報 文

有機ベントナイト配合塗料の研究(第1報)^{UDC}
667.633.41:679.861.16
667.612.32

顔料の沈降性

Studies on paint containing organic bentonite
settling of pigments

築 坂 亮 吾*・相 沢 久 弘*

TUKISAKA Ryôgo AIZAWA Hisahiro

要 旨

ケーキングあるいは色分れの原因となるビシクル中の顔料の沈降が沈降防止剤である有機ベントナイトによってどのように変わるか、希薄な溶液系を用いて検討した。顔料としては比重差の大きい鉛丹、酸化チタン、グンジョウを用いたが、いずれも有機ベントナイトの配合量を増すにつれてその沈降容積が増加し、また樹脂の配合割合の多い系ではその沈降容積の増加率が小さくなった。ミネラルスピリット、キシレン溶媒系では後者のキシレンの方がいずれの顔料も沈降容積が高く、顔料の比重差による沈降容積の変化はあまり認められなかった。

沈降物の流動性質を平行板スプレッドメーターで測定した結果、截片 (Intercept) については有機ベントナイト配合量と有意な相関関係を認めることはできなかったが、傾斜 (Slope) は有機ベントナイトを増すと小さくなり、また溶媒としてはキシレン溶媒系における方が小さい値を示した。

1. 緒 言

塗料が貯蔵中に顔料を含んだ硬い沈殿物をつくったり、また色分れを起こしたりすることはよく知られている。このような現象は合成樹脂塗料の発達やいろいろなタイプの塗料が製造されるにつれていろいろ複雑な要素がからまり、その予防法には高度な配合技術を必要とするようになってきている¹⁾。

従来顔料の沈降防止剤には界面活性剤、シリコン類、あるいは微粉無水ケイ酸、ステアリン酸塩などが使用されている²⁾が、最近ベントナイトを有機物で変性したいわゆる有機ベントナイト (Organic Bentonite) が使用される³⁾ようになった。

本報では塗料に有機ベントナイトを配合した場合、顔料の沈降にどのような影響を与えるか、また他の沈降防止剤に比べてどの程度効果があるか、希薄な溶液中に懸濁させた二、三の顔料について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

I) 沈降防止剤

供試沈降防止剤の一般性質は表 1 のとおりである。

表 1 沈 降 防 止 剤

		有機ベン トナイト	無水ケ イ 酸
商 品 名		オルペン	Aerosil
組 成		Bt-ODA ^{注1)}	SiO ₂
比 重 (d_4^{30})		1.5	2.2
見掛比容(cc/g)		1.6	17.0
pH		7.5	4.5
形 状		極微粉末	極微粉末
色 調		淡いクリーム色	白 色

注 I) Octadecyl ammonium 塩でカチオン交換したベントナイト

II) 顔料

供試顔料の一般性質は表 2 のとおりである。

昭 37.12.17 受理

* 白石工業株式会社

表 2 顔 料

	鉛 丹	酸化チタン	グンジョウ
組 成	Pb ₃ O ₄	TiO ₂ (ルチル形)	2(Al ₂ Na ₂ Si ₃ O ₁₀)Na ₂ S ₄
比 重(d_4^{30})	8.9	4.2	2.4
見掛け容(cc/g)	0.37	1.4	1.4
粒子径(電顕, μ)	0.3~1.5	0.2~0.6	0.5~1.5
吸油量(JIS)	5	26	33
pH	7.2	6.8	8.0

Ⅲ) 樹 脂

大豆油変性アルキド樹脂

商 品 名	ベッコゾール 1331
油 長	57%
無水フタル酸	21%

Ⅳ) 溶 媒

エチルアルコール (JIS K 8101), テレピン油, ベンゼン, キシレン, トルエン, アセトン, メチルエチルケトン, 酢酸エチルはいずれも試薬 1 級, ミネラルスピリットは工業用 b. p. 140~180°C, プロピレンカーボネートは試薬 b. p. 242°C をそれぞれ使用した。

2.2 有機ベントナイトの膨潤度測定法

有機ベントナイト (商品名オルベン) はベントナイト中の交換性塩基をオクタデシルアンモニウム塩で交換した有機変性ベントナイトで, 見掛け容 1.6cc/g の微粉末であるが, これを有機溶媒に浸すと徐々に膨潤し, もとの容積の数倍ないし数十倍になる。その膨潤容積は溶媒の種類, あるいは温度によってかなり異なるが, 混合方法による差は膨潤速度に影響するだけで最終の膨潤容積にはあまり影響がない。

有機溶媒中における有機ベントナイトの膨潤度測定法は第七改正日本薬局方ベントナイトの純度試験 (2) 膨潤力試験法に準じて行なった。すなわち有機ベントナイト 2g を, 有機溶媒 100cc を入れた 100cc の内径 27 mm 共せんシリンダーに数回に分けて加える。このとき前の添加物が一応沈着してからつぎの添加を行なう。24時間放置するとき, 器底の塊が膨潤した見掛けの容積 cc をその溶媒中における膨潤度とした。

2.3 配 合

i) 配合割合

沈降容積試験に供する試料の配合割合は表 3~5 に重量で示し, いずれも容積の総計が 100.0 となるようにミネラルスピリット, キシレンをそれぞれ添加した。

酸化チタン, グンジョウの配合割合は表 3 における鉛丹 8.9 をそれぞれ酸化チタン 4.2, グンジョウ 2.4 に置きかえればよい。表 4 には鉛丹配合 RO-24, RA-24 をそれぞれ酸化チタン, およびグンジョウ配合になおした

配合例を示した。

表 3 鉛丹配合割合(有機ベントナイト)

記 号	RO-1~6	RO-7~12
鉛 丹	8.9	8.9
アルキド樹脂	0	2.5
有機ベントナイト	0~2.0注2)	0~2.0
アセトン	0~3.0注2)	0~3.0
ミネラルスピリット (またはキシレン)	79.2~75.2 (86.1~81.7)	77.0~72.9 (83.7~79.3)
計	88.1~89.1 (95.0~95.6)	88.4~89.3 (95.1~95.7)
PVC%	100.0	42.7~66.5

記 号	RO-13~18	RO-19~24
鉛 丹	8.9	8.9
アルキド樹脂	5.0	10.0
有機ベントナイト	0~2.0	0~2.0
アセトン	0~3.0	0~3.0
ミネラルスピリット (またはキシレン)	74.8~70.7 (81.3~77.0)	70.3~66.2 (76.5~72.0)
計	88.7~89.6 (95.2~95.9)	89.2~90.1 (95.4~95.9)
PVC%	29.9~49.8	17.6~33.3

注 2) 配合割合の変化はつぎのとおりである。

記 号	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6
有機ベントナイト (または無水ケイ酸)	0	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
アセトン	0	0.3	0.75	1.5	2.25	3.0

表 4 鉛丹配合割合(無水ケイ酸)

記 号	RA-1~6	RA-7~12
鉛 丹	8.9	8.9
アルキド樹脂	0	2.5
無 水 ケ イ 酸	0~2.0注2)	0~2.0
ミネラルスピリット (またはキシレン)	79.2~78.5 (86.1~85.3)	77.0~76.2 (83.7~82.9)
計	88.1~89.4 (95.0~96.2)	88.4~89.6 (95.1~96.3)
PVC %	100.0	46.1~62.0

記 号	RA-13~18	RA-19~24
鉛 丹	8.9	8.9
アルキド樹脂	5.0	10.0
無 水 ケ イ 酸	0~2.0	0~2.0
ミネラルスピリット (またはキシレン)	74.8~74.0 (81.3~80.5)	70.3~69.6 (76.5~75.7)
計	88.7~89.9 (95.2~96.4)	89.2~90.5 (95.4~96.6)
PVC%	29.9~44.9	17.6~29.0

ii) 配合方法

A)

ただし MS, XY はそれぞれミネラルスピリット, キシレンを表わす。

B)

C)

表 5 酸化チタン, グンジョウ配合割合

記 号	TO-24	TA-24	UO-24	UA-24
酸化チタン	4.2	4.2	—	—
グンジョウ	—	—	2.4	2.4
アルキド樹脂	10.0	10.0	10.0	10.0
有機ベントナイト	2.0	—	2.0	—
アセトン	3.0	—	3.0	—
無水ケイ酸	—	2.0	—	2.0
ミネラルスピリット (またはキシレン)	66.2 (72.0)	69.6 (75.7)	66.2 (72.0)	69.6 (75.7)
計	85.4	85.8	83.6	84.0
PVC%	33.3	29.0	33.3	29.0

PVC: 不揮発分中に占める顔料容積百分率

配合方法の相違による顔料の沈降容積の変化については (A), (B), (C) の各方法について行ない, 顔料の種類, 溶媒の差などについては (B) の方法を用いて検討した。

2.4 沈降容積試験

ボールミルで混合した配合試料を内径 27 mm の 100 cc 共せんシリンダーに採り, 室温 (15~25°C) にて 20 日間放置後の顔料沈降容積を測定した。

3. 結果および考察

3.1 有機ベントナイトの膨潤度

各種有機溶媒中における有機ベントナイトの膨潤度は図 1 に示した。

図1 各種有機溶媒中における有機ペントナイトの膨潤度

25°Cにおける有機ペントナイトの膨潤度はエチルアルコール、ミネラルスピリット、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどの脂肪族系溶媒の場合に小さく、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族系溶媒の場合に大きい値を示す。

しかし温度を 25°C から 70°C に上げるといづれの溶媒中でも有機ペントナイトの膨潤度は上昇する。この場合上昇率は芳香族系より脂肪族系溶媒の方が大きく、とくにミネラルスピリット、酢酸エチルが著しい。

プロピレンカーボネート中の 25°C での有機ペントナイトの膨潤度はきわめて小さく、エチルアルコール 20 容量%を混合した系でも 27cc 程度の膨潤度を示すにすぎないが、温度を 70°C に上げると膨潤度は 90cc と著しく上昇し、どの溶媒中におけるよりも大きい値を示す。

つぎにミネラルスピリット、あるいはキシレンなどに極性の強い溶媒を加えた系では有機ペントナイトの膨潤度が上昇する。図 2、および 図 3 はミネラルスピリット、キシレンにそれぞれエチルアルコール、アセトン、酢酸エチルを添加した系での有機ペントナイトの膨潤度を測定した結果である。

ミネラルスピリット単独中での有機ペントナイトの膨潤度は 8cc ときわめて小さいが、これにエチルアルコール

図2 ミネラルスピリットに極性溶媒を添加した場合の有機ペントナイトの膨潤度の影響(25°C)

図3 キシレンに極性溶媒を添加した場合の有機ペントナイトの膨潤度の影響(25°C)

を 5 容量%添加した混合溶媒系では 58cc という高い膨潤度を示す。またミネラルスピリットにアセトンを 13 容量%添加した混合系では 75cc というさらに高い膨潤度を示す。

キシレン—極性溶媒系での有機ペントナイトの膨潤度はミネラルスピリット—極性溶媒系におけるよりも極性溶媒の少ないところで最高の膨潤度を示すが、極性溶媒添加による膨潤度の増加はミネラルスピリットの場合より小さい。

3.2 放置時間による影響

顔料懸濁液を放置すると顔料の沈降が始まり、その沈降容積は低下する。その速度は顔料の種類、樹脂の配合割合などによって異なるが、大体 10 日以後になると沈降速度がきわめて遅くなり、20 日頃ではほとんど変わらないとみてよい。

そこで顔料の沈降は 20 日放置後の数値を用いて比較検討した。

3.3 顔料沈降容積に及ぼす配合方法の影響

ビヒクルに懸濁させた顔料の沈降容積は顔料の分散方法によって異なってくる。そこで顔料の分散方法として配合方法 A), B), C) を用いそれぞれの場合の顔料沈降容積を測定した。(図 4)

図 4 から明らかなように配合方法による顔料の沈降容積は添加した沈降防止剤である有機ペントナイトと無水ケイ酸によって異なる。

すなわち、沈降防止剤に有機ペントナイトを使った場合、各顔料とも B) の場合よりも A) の方が高い沈降容積を示した。しかし沈降防止剤に無水ケイ酸を使った場合、有機ペントナイトと逆の傾向を示し、A) より B) の方が高い沈降容積を示した。

有機ペントナイトを使った場合、A) の場合の方が沈降容積が高くなるのは、よく分散された顔料粒子の表面に付着した有機ペントナイトの保護被膜的作用が、顔料粒子間の結合を防ぎ、凝集沈殿を起こしにくくしているためと考えられる。

配合割合 (g/100cc)

顔料 *
アルキド樹脂(AR) 10
沈降防止剤 1.5
キシレン **

* 鉛丹 8.9g, 酸化チタン 4.2g, グンジョウ 2.4g
** 全量が 100cc になるようにキシレンを添加する

図4 配合方法による顔料沈降容積の変化

3.4 顔料の沈降容積におよぼす有機ペントナイトの影響

ビヒクル溶液中における顔料の沈降容積はビヒクル溶液中において有機ペントナイトがどの程度の膨潤性を示すかによって決まる。そこで変性アルキド樹脂の溶解したキシレン, およびミネラルスピリット溶液中における有機ペントナイトの膨潤容積を測定した(図5, 6)。この場合, 図1~3の膨潤度測定法と違って, まず有機ペントナイトゲルをつくり, これを溶媒, または溶媒-樹脂混合液に添加, ボールミル混合して測定した。有機ペントナイトのキシレン溶媒中における膨潤容積はアルキド樹脂を多くしていってもあまり低下しないが, ミネラルスピリット中においてはかなり低下する。しかし, ミネラルスピリットでも有機ペントナイトの配合量が多い場合にはさほど低下しない。

有機ペントナイトと比較するために無水ケイ酸についても同じ試験を行なった。(図7および図8)有機ペントナイトの場合と同様無水ケイ酸の場合も, キシレン-

配合割合 (g/100cc)

アルキド樹脂(AR) 図示
有機ペントナイト 図示
ミネラルスピリット 変量

図5 ミネラルスピリット-アルキド樹脂系における有機ペントナイトの膨潤度

配合割合 (g/100cc)

アルキド樹脂(AR) 図示
有機ペントナイト 図示
キシレン 変量

図6 キシレン-アルキド樹脂系における有機ペントナイトの膨潤度

配合割合 (g/100cc)

アルキド樹脂(AR) 図示
無水ケイ酸 図示
ミネラルスピリット 変量

図7 ミネラルスピリット-アルキド樹脂系における沈降容積

配合割合 (g/100cc)

アルキド樹脂(AR) 図示
無水ケイ酸 図示
キシレン 変量

図8 キシレン-アルキド樹脂系における無水ケイ酸の沈降容積

アルキド樹脂系の方がミネラルスピリット-アルキド樹脂系におけるよりも沈降容積^{注3)}がやや大きい。しかしいずれの場合も有機ペントナイトの膨潤容積^{注3)}に比べるとはかに小さい。

注3) 無水ケイ酸の場合は沈降容積, 有機ペントナイトの場合は膨潤容積なる名称を用いたのは一方が分散状態から沈降状態に, 他方が主として結晶間隔の拡がり, すなわち膨潤(Swelling)という過程をへていることに由来した。

つぎにビキル溶液中における各種顔料の沈降容積が沈降防止剤によってどのように変わるかを図9~16)に示した。

まず有機ベントナイトの沈降防止剤としての効果は無水ケイ酸よりはるかに大きいことがわかる。

配合割合 (g/100cc)

鉛丹 8.9
アルキド樹脂(AR) 図示
有機ベントナイト 図示
ミネラルスピリット 変量

図9 ミネラルスピリットビキル中における鉛丹の沈降容積

配合割合 (g/100cc)

酸化チタン 4.2
アルキド樹脂(AR) 図示
有機ベントナイト 図示
ミネラルスピリット 変量

図10 ミネラルスピリットビキル中における酸化チタンの沈降容積

配合割合 (g/100cc)

グンジョウ 2.4
アルキド樹脂(AR) 図示
有機ベントナイト 図示
ミネラルスピリット 変量

図11 ミネラルスピリットビキル中におけるグンジョウの沈降容積

つぎに有機ベントナイトだけについて考察すると、いずれの顔料の場合もキシレン溶媒系の方がミネラルスピリット溶媒系より大きい。これは、有機ベントナイトの各溶媒に対する膨潤度の差のためと考えられる。一方、有機ベントナイトの沈降防止効果は、樹脂の添加量が増

配合割合 (g/100cc)

鉛丹 8.9
アルキド樹脂(AR) 図示
有機ベントナイト 図示
キシレン 変量

図12 キシレンビキル中における鉛丹の沈降容積

配合割合 (g/100cc)

酸化チタン 4.2
アルキド樹脂(AR) 図示
有機ベントナイト 図示
キシレン 変量

図13 キシレンビキル中における酸化チタンの沈降容積

配合割合 (g/100cc)

グンジョウ 2.4
アルキド樹脂(AR) 図示
有機ベントナイト 図示
キシレン 変量

図14 キシレンビキル中におけるグンジョウの沈降容積

配合割合 (g/100cc)
酸化チタン 4.2
アルキド樹脂(AR) 図示
無水ケイ酸 図示
ミネラルスピリット 変量

図 15 ミネラルスピリットビヒクル中における酸化チタンの沈降容積

配合割合 (g/100cc)
酸化チタン 4.2
アルキド樹脂(AR) 図示
無水ケイ酸 図示
キシレン 変量

図 16 キシレンビヒクル中における酸化チタンの沈降容積

すほど低下する。これは樹脂を溶した溶媒系における有機ペントナイトの膨潤度を示した図5,6からみても当然といえる。しかし、キシレン溶媒系に樹脂 10.0g/100cc 添加した系での顔料の沈降容積はいずれも有機ペントナイト配合量の 1.0g/100cc あたりから急激に増加している。このような特異な現象はいまのところどのような原因によっているか明らかでない。

顔料の種類によって有機ペントナイトの沈降防止効果がどのように変わるか、とくに顔料の比重差による変化をみるために鉛丹比重 8.9, 酸化チタン比重 4.2, およびグンジョウ比重 2.4 の3つの顔料を用いて実験を行った。結果はかならずしも比重の大きい顔料が小さい顔料より低い沈降容積を示すとはいえない。顔料の種類による沈降容積の差は、比重よりもっと他の性質、たとえばその溶媒系における顔料の界面性質などに大きく影響されるのではないかと考えられる。

3.5 顔料沈殿物の性質

顔料沈殿物の性質が沈降防止剤を添加することによってどのように変わるかを平行板スプレッドメーターを用

いて測定した。結果として截片 (Intercept) および傾斜

表 6 平行板スプレッドメーターによる
顔料沈殿物の性質

顔料 (溶媒)	アルキド樹脂 (g/100cc)	截片 (mm)				傾斜			
		有機ペントナイト (g/100cc)				有機ペントナイト (g/100cc)			
		0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0
鉛丹 (ミネラル スピリット)	2.5	18	17	11	5	50	52	55	57
	5.0	18	16	14	6	46	44	45	45
	10.0	25	24	17	17	43	41	45	43
鉛丹 (キシレン)	2.5	7	5	5	4	55	51	44	42
	5.0	9	7	4	5	56	49	45	45
	10.0	9	7	6	3	48	46	43	50
酸化チタン (ミネラル スピリット)	2.5	15	11	8	5	55	53	55	45
	5.0	20	15	13	8	40	45	52	50
	10.0	21	27	29	10	60	55	45	50
酸化チタン (キシレン)	2.5	11	9	7	5	51	55	54	59
	5.0	14	4	5	3	58	53	51	48
	10.0	18	17	15	10	50	51	53	52
グンジョウ (ミネラル スピリット)	2.5	16	20	19	15	50	49	52	50
	5.0	23	17	15	10	43	45	40	45
	10.0	27	25	25	21	43	46	41	45
グンジョウ (キシレン)	2.5	5	4	5	3	58	60	61	54
	5.0	7	5	6	4	63	57	50	57
	10.0	16	22	18	23	53	49	56	57

顔料 (容媒)	アルキド樹脂 (g/100cc)	截片 (mm)				傾斜			
		無水ケイ酸 (g/100cc)				無水ケイ酸 (g/100cc)			
		0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0
鉛丹 (ミネラル スピリット)	2.5	—	55	50	57	—	15	20	21
	5.0	—	48	49	38	—	29	21	22
	10.0	—	56	56	45	—	23	13	24
鉛丹 (キシレン)	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	5.0	—	49	48	44	—	18	15	14
	10.0	—	45	48	43	—	19	20	16
酸化チタン (ミネラル スピリット)	2.5	—	50	41	44	—	20	18	14
	5.0	—	58	48	45	—	13	11	10
	10.0	—	40	35	36	—	18	7	5
酸化チタン (キシレン)	2.5	—	50	46	40	—	11	7	3
	5.0	—	46	47	48	—	7	3	3
	10.0	—	35	34	30	—	12	10	10
グンジョウ (ミネラル スピリット)	2.5	—	56	53	50	—	20	21	18
	5.0	—	45	41	40	—	16	17	15
	10.0	—	40	41	44	—	16	17	8
グンジョウ (キシレン)	2.5	—	50	51	43	—	19	13	19
	5.0	—	51	46	47	—	18	13	8
	10.0	—	43	47	50	—	7	3	3

温度 20°C

傾斜(Slope)を表6に示した。

平行板スプレッドメーターでえられた沈殿物の流動性のうち、粘度に関係しているといわれる截片と沈降防止剤との間にはなんらの相関関係もえられなかったが、ヒキに関係しているといわれる傾斜は、有機ベントナイトの配合量を増すといずれの顔料の場合も小さくなる傾向が認められ、またミネラルスピリット溶媒系よりキシレン溶媒系の方が小さい数値を示した。このように傾斜の小さくなるのはチキソトロピー性が強く現われるためではないかと考えられる。

無水ケイ酸を配合した顔料の沈殿物は有機ベントナイトの場合と同様キシレン溶媒系の方が傾斜が小さく現われるが、無水ケイ酸の配合量変化による傾斜は有機ベントナイトの場合ほどはっきりした傾向が認められなかった。

4. 結 語

有機ベントナイトを塗料に応用すると、その増粘性あるいはチキソトロピー性のために、タレあるいは顔料沈殿物の少ない、ハケサバキの良好な塗料が得られる。

ここでは有機ベントナイト、オルペンの顔料沈殿防止について、希薄な溶液系における、二、三の顔料の沈降容積からその効果を検討した。

文 献

- 1) K. Hamann : 顔料, 6, 715 (1962)
- 2) W. A. Riese : Farbe und Lack, 67, 27 (1961).
R. Haug : Farbe und Lack, 66, 679 (1960).
- 3) National Lead Co. : Bentone hand book for paint, plastics, mastic compound and adhesive industries.
F. V. Becker and N. S. Estrada : Official Digest, 34, 953 (1962).
L. Graubart : SPE Journal, 16, 1317 (1960).

(昭 37. 11. 16 関西秋季研究会において発表)

色 材 協 会 誌 第 36 卷 第 6 号 (予告)

報 文

- 混合顔料の隠ぺイ力……………金広忠雄, 長江 明, 岡田繁雄 (大阪工業技術試験所)
リン酸塩化皮膜の加熱変化について……………菅谷一郎, 近藤周二 (関西ペイント(株))

資 料

- 最近の自動車用塗料について……………美濃地 惇, 礪原隆男 (大日本塗料(株))
塗膜の応力-ひずみ特性……………今井丈夫 (鉄道技術研究所)
フタロシアニン系顔料 (Ⅱ) ……………橋爪 清, 熊野勇夫, 他 4 名 (東洋インキ製造(株))
塗料用合成樹脂の最近の動向……………植木憲二 (大日本インキ化学工業(株))

実験ノート

- 使用面から見た不飽和ポリエステル樹脂パテ……………村木昌一郎 (日本車輛製造(株))

文献, 特許抄録, 業界ニュース