報 文

有機ベントナイト配合塗料の研究 (第2報)*

UDC
667.629.94:679.861.16
:667.633.69'33.263.3
:678.674

常温乾燥形アルキド樹脂塗料における二、三の効果

Studies on paint containing organophilic bentonite. II.

Some effects on air-drying alkyd resin paint

近 藤 三 二**・金 口 年 男**

KONDÔ Mitsuzi

KANAGUTI Tosio

要 旨

常温乾燥形アルキド樹脂塗料における有機ベントナイトの配合効果を、コンシステンシー、ハケ捌き、タルミ、顔料沈殿、乾燥時間、耐屈曲性および耐候性について検討した。その結果、有機ベントナイトは

(1) ハケ捌きを重くすることなく見掛け粘度を増大し塗料のコンシステンシーを向上させる。

(2) 塗料のコンシステンシー経時変化を小さくし安定化する。

(3) すぐれたタルミ防止効果を示す。これは主としてその増粘作用に基づくが、さらに有機ベントナイトの板状粒子が膜面と平行に配列し膜面方向のずれを拘束してタルミ防止に寄与することが推定された。

(4) 顔料沈降容積を大きくし、再分散しやすい膨潤した顔料層を形成させるので顔料沈降防止剤としてもすぐれている。

(5) 乾燥塗膜の耐屈曲性を幾分高める。

(6) 乾燥時間および耐候性にほとんど影響を及ぼさない。

1. 緒 言

著者らは先きに有機ベントナイトを含む塗料ビヒクル系は、有機ベントナイトがビヒクルと溶媒和しチクソトロピックな塑性流動性質を顕著に示すことから、流れ止剤や顔料沈降防止剤など塗料の流動性質を改良する目的に応用し得ることを示唆^{1,2)}したが、本報では塗料の作業性に及ぼす有機ベントナイトの影響について具体的なデータをを得るため、常温乾燥形アルキド樹脂塗料を選びその乾燥速度、コンシステンシー、タルミおよび顔料沈降性に及ぼす配合効果を従来これらの目的に用いられているステアリン酸アルミニウムおよび微粉無水ケイ酸の配合効果と比較検討した。なおこれら流れ止剤配合塗膜の耐候性および耐屈曲性についても試験した。

2. 実験および考察

1. 試 料

各種流れ止剤の一般性質を表-1に示す。またその他の顔料、ビヒクル、溶剤およびドライヤーは市販品をそのまま使用した。

表-1 各種流れ止剤の一般性質

	有機ベントナイト (I)	有機ベントナイト (II)	ステアリン酸アルミニウム	微粉無水ケイ酸
商品名	オルベン	オルベンA	—	エロジール
化学組成	モンモリロナイトの有機複合体*	モンモリロナイトの有機複合体*	ジステアリン酸アルミニウム	SiO ₂
形状	微粉末	微粉末	微粉末	微粉末
融点(°C)	ナシ	ナシ	114~116	ナシ
pH	7.5	7.5	5.6	4.5
粒子径	厚み 20Å 径 0.05 ~1.0μ	厚み 20Å 径 0.05 ~1.0μ	—	0.01~ 0.02μ

* 近似的に次式で表示する。

昭 38. 12. 23 受理

* 第1報 本誌-36 [5] 217~224 (1963)

** 白石工業(株)本社研究所

2. 実験方法

2.1 流れ止剤の使用法および塗料の調製方法

磁製ボールミルに所定の配合となるよう顔料, 流れ止剤, ビヒクル, 溶剤およびドライヤーを仕込み40時間回転させて塗料 2.5~3 kg を調製した。流れ止剤の使用法は有機ペントナイトの場合のみあらかじめミネラルスピリットと溶媒和させたプレゲルとして用い, その他の流れ止剤は粉末のまま使用した。有機ペントナイト・プ

レゲルの調製方法は有機ペントナイト 20 部とミネラルスピリット 72 部をカキマゼてスラリーとなし, カキマゼを続けながらこれに溶媒和促進剤としてアセトン 8 部(またはメタノールでもよい)を加えてゲル化させた。以上の実験方法を図-1 に示す。得られた塗料は直ちに広口の 500 cc ビンに入れ密栓して貯蔵し試験に供した。

2.2 塗料の配合

低 PVC の光沢エナメルに準ずる配合を塗料 A とし, 中 PVC の半光沢に準ずる配合を塗料 B としてその組成を表-2 に示す。

2.3 試験方法

乾燥時間: 150 mm × 340 mm × 5 mm の磨きガラス板上に塗料 1 cc を注射器を用いて取り,

図-1 流れ止剤使用方法および塗料の調製方法

図-2 タルミ試験パネル略図

表-2 塗料配合の分類

	A	B
	重量部	重量部
酸化チタン(ルチル)	220.0	183.0
酸化亜鉛(1号)	30.0	25.0
炭酸カルシウム(重質)	—	236.0
流れ止剤	変量(0~10.0)	変量(0~10.0)
大豆変性長油アルキド樹脂*(70%)	472.0	394.0
ミネラルスピリット**	216.7	152.5
テルペン油	50.0	—
ナフテン酸 Co (8%)	3.1	2.6
ナフテン酸 Pb (20%)	8.2	6.9
合計	1,000.0~1,010.0	1,000.0~1,010.0
固形分中の顔料容積濃度(%)	16	34
塗料中の固形分容積濃度(%)	41	52

* 大豆油 65%, 無水フタル酸 24%

** 有機ペントナイト・プレゲル調製に用いた少量のアセトンはミネラルスピリットとして計算した。

アプリケーションター 3 mil を用いて塗膜をつくり指触法³⁾により set-to-touch, dried-hard および dry-handle に要する乾燥時間を測定した。

Krebs Unit⁴⁾ 上島製作所製 ストーマー粘度計により恒温槽中 25±0.5°C に保った試料について測定した。以下 KU と略記する。

粘度: 東京計器製作所製 B-M 形粘度計により 25±0.5°C に保った試料について見掛け粘度を測定した。

タルミ⁵⁾: 試験パネルとして磨き黒曜石板 (250 mm × 340 mm × 17 mm) を用い, その表面を n-ヘキサンで清浄にし油溶性染料溶液 (補充用マジックインキ, 青色) をもって図-2 に示すように 4 本の青色線を描き, 3 分間放置して乾燥させたのちパネルを正しく水平に置く。注射器を用いて塗料 1.0 cc をパネル上に取り, 直ちにアプリケーションター 3 mil を用いて塗膜を引く。0.4 mm 厚みのパッキングを周囲に張ったガラス板でシールし 90 秒間放置したのち垂直に保ち 10 分間放置する。タルミの読みはパネル上の染料線下端から塗膜に移った染料線の下端までの長さ(mm)を測定する。別に水平位置で 10 分間放置した場合の染料線の広がりからニジミを測定し

表-3 タルミ試験に用いるパネルの比較

パネ ル	実験 No.	タルミ (mm/10分, 3 mil)				
		1	2	3	4	平均
並ガラス板	1	16	16	23	13	—
	2	54	50	36	18	—
	3	42	43	50	42	—
磨き黒曜 石板	1	11	11	11	10	11
	2	11	12	11	11	11
	3	11	12	10	10	11

タルミ測定値を補正した。本実験ではニジミはいずれも約1mmであった。なお本実験法による再現性は表-3のとおりで表面の平滑な磨き黒曜石板を試験パネルとして用いることにより十分な精度の測定がなされることがわかつた。並ガラス板では表面の凹凸のため信頼し得る結果が得られない。

顔料沈降容積：調製直後の試料 500 cc を直径 80 mm, 深さ 130 mm のガラスビンに入れ 密栓して 暗所に静置し 90 日後の顔料層の容積を測定した。

促進耐候試験：200 mm×50 mm×1mm の冷間圧延鋼板を 240 番研摩紙で磨き、ベンゼン・エタノール等量混合液で洗浄したのち、市販の鉛丹ジンクロメートペイント (JIS K 5628) を 2 回ハケ塗りしてさび止を行い、この上に試料エナメルを 2 回ハケ塗りし、5 日間乾燥したのち次の条件で促進耐候試験を行なった。なお試験塗料の乾燥塗膜の厚みは約 0.1~0.13mm, 平均 0.12mm である。

装置 東洋理化製自動万能老化試験機

光源 Twin arc

温度 60±2°C

人工降雨 120 分中 18 分降雨サイクル

時間 1,000 時間

耐屈曲性：JIS K 5572 フタル酸樹脂エナメルおよび JIS K 5573 ツヤ無しフタル酸樹脂エナメルの耐屈曲性試験法に準じて行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 塗料中における有機ベントナイトとドライヤーとの相互影響

塗料のコンシステンシーに及ぼす有機ベントナイトの効果が共存するドライヤーによつてどのような影響を受

表-5 塗料中における有機ベントナイトとドライヤーとの相互影響 (乾燥時間およびコンシステンシー)

塗料の種類	乾燥時間 (hrs)			コンシ ステンシー	
	set-to- touch	dried- hard	dry- handle	KU	粘度 CPS/ 12rpm
a ドライヤー有 機ベントナイト 無配合	—	—	—	59	100
b Co-Pb 配合	2.0	2.5~3.0	4.0	61	160
c Co-Pb・有機 ベントナイト (I)配合	2.0	2.5~3.0	4.0	62	300
d Co-Pb・有機 ベントナイト (II)配合	2.0	2.5~3.0	4.0	61	290
e Mn-Pb 配合	2.5	3.5~4.0	5.0	61	130
f Mn-Pb・有機 ベントナイト (I)配合	2.5	3.5~4.0	5.0	61	250
g Mn-Pb・有機 ベントナイト (II)配合	2.5	3.5~4.0	5.0	61	300
h 有機ベントナ イト(I)配合	—	—	—	60	130
i 有機ベントナ イト(II)配合	—	—	—	60	150

表-4 塗料中における有機ベントナイトとドライヤーとの相互影響：試験塗料の配合 (重量部)

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
酸 化 チ タ ン (ルチル)	220.0	220.0	220.0	220.0	220.0	220.0	220.0	220.0	220.0
酸 化 亜 鉛 (1号)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
有 機 ベ ン ト ナ イ ト (I)	—	—	4.0	—	—	4.0	—	4.0	—
有 機 ベ ン ト ナ イ ト (II)	—	—	—	4.0	—	—	4.0	—	4.0
大豆変性長油アルキド樹脂(70%)	472.0	472.0	472.0	472.0	472.0	472.0	472.0	472.0	472.0
ミネラルスピリット	216.7	216.7	216.7	216.7	216.7	216.7	216.7	216.7	216.7
テ ル ペ ン 油	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
ナ フ テ ン 酸 Co (8%)	—	3.1	3.1	3.1	—	—	—	—	—
ナ フ テ ン 酸 Mn (4%)	—	—	—	—	8.2	8.2	8.2	—	—
ナ フ テ ン 酸 Pb (20%)	—	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	—	—

アルキド樹脂に対するドライヤー添加率 Co : 0.075%, Mn : 0.10%, Pb : 0.50%
アルキド樹脂に対する有機ベントナイト添加率 1.2%

けるか、またドライヤーの乾燥作用が有機ベントナイトによってどのように影響されるかについてまず検討することにした。ドライヤーとしては Co-Pb および Mn-Pb を選び、表-2 に示した塗料Aを基礎として表-4 の配合に示す各塗料の乾燥時間およびコンシステンシーを測定した結果を表-5 に示す。

表-5 の結果からドライヤーのみ配合した塗料の乾燥時間とドライヤーおよび有機ベントナイトの両者を含む塗料の乾燥時間はほとんど一致しており、有機ベントナイトはドライヤーの乾燥作用にほとんど影響を及ぼしていないものと考えられる。塗料のコンシステンシーについて検討してみると、ドライヤーおよび有機ベントナイトを添加せずに単に顔料だけをビシクル中に分散させた配合 a では KU および粘度が最も低い値を示しており、ドライヤーを添加した配合 b および e はいずれも KU および粘度が増大している。この原因としてはおそらくボールミルにより 40 時間練和を行なった際に塗料中に空気が混入しドライヤーの作用によってアルキド樹脂の重合がある程度生じるためであろう。次にドライヤーを含まない有機ベントナイトのみを添加した配合 h および i は a に比べて KU および粘度が増大していることは当然である。そしてドライヤーおよび有機ベントナイトの両者を添加した配合 c, d, f および g は最も高いコンシステンシー値を示しているが、ドライヤー配合塗料の粘度

(η_D) に対するドライヤー・有機ベントナイト配合塗料の粘度 (η_{D-Bt}) の相対値およびドライヤー・有機ベントナイト無配合塗料の粘度 (η_0) に対する有機ベントナイト

表-6 調製 1 日後のコンシステンシー測定結果

流れ止剤配合率 %	塗料 A		塗料 B	
	KU	粘度 cps/6rpm	KU	粘度 cps/6rpm
ブランク(流れ止剤無配合)	63	205	75	800
有機ベントナイト(I)	0.2	63	77	1,360
	0.4	63	83	1,660
	0.6	63	85	2,100
	0.8	64	91	2,640
	1.0	67	93	3,080
有機ベントナイト(II)	0.2	63	83	1,470
	0.4	63	85	1,870
	0.6	63	90	2,530
	0.8	64	94	3,430
	1.0	67	112	8,500
微粉無水ケイ酸	0.2	63	79	1,140
	0.4	63	82	1,400
	0.6	63	82	1,600
	0.8	63	83	1,700
	1.0	63	83	2,000
ステアリン酸 アルミニウム	0.2	63	78	1,440
	0.4	63	78	1,520
	0.6	63	79	1,600
	0.8	63	81	1,660
	1.0	63	83	1,940

表-7 塗料Bのコンシステンシー経時変化

流れ止剤配合率 %	KU				粘度 cps/6 rpm				放置粘度/初期粘度比			
	1日	10日	30日	90日	1日	10日	30日	90日	1日	10日	30日	90日
ブランク(流れ止剤無配合)	75	80	80	80	800	1,020	1,220	1,340	1	1.28	1.53	1.68
有機ベントナイト(I)	0.2	77	86	88	1,360	1,590	1,960	2,125	1	1.17	1.44	1.56
	0.4	83	87	89	1,660	1,920	2,140	2,500	1	1.16	1.29	1.50
	0.6	85	88	90	2,100	2,330	2,760	2,820	1	1.11	1.32	1.34
	0.8	91	94	96	2,640	3,110	3,640	3,620	1	1.18	1.38	1.37
	1.0	93	98	99	3,080	3,630	4,660	4,480	1	1.18	1.51	1.45
有機ベントナイト(II)	0.2	83	83	83	1,470	1,640	1,850	2,340	1	1.12	1.26	1.59
	0.4	85	85	86	1,870	2,200	3,040	2,500	1	1.18	1.63	1.33
	0.6	90	90	90	2,530	3,160	3,400	3,600	1	1.25	1.34	1.42
	0.8	94	94	94	3,430	4,020	4,760	6,000	1	1.17	1.39	1.74
	1.0	112	112	120	8,500	11,240	13,540	15,100	1	1.32	1.59	1.77
微粉無水ケイ酸	0.2	79	79	83	1,140	1,340	1,560	1,880	1	1.18	1.37	1.64
	0.4	82	82	83	1,400	1,760	1,900	2,000	1	1.26	1.36	1.42
	0.6	82	82	83	1,600	1,800	2,100	2,100	1	1.13	1.31	1.31
	0.8	83	83	85	1,700	1,960	2,180	2,220	1	1.15	1.28	1.30
	1.0	83	83	86	2,000	2,200	2,540	2,540	1	1.10	1.27	1.27
ステアリン酸 アルミニウム	0.2	78	81	83	1,440	2,040	2,320	2,100	1	1.42	1.61	1.45
	0.4	78	81	83	1,520	2,040	2,320	2,400	1	1.34	1.53	1.57
	0.6	79	83	87	1,600	2,660	3,000	3,200	1	1.66	1.88	2.00
	0.8	81	84	88	1,660	2,840	3,600	3,500	1	1.71	2.17	2.10
	1.0	83	89	92	1,940	3,440	4,300	4,000	1	1.77	2.22	2.06

配合塗料の粘度(η_{Bt})の相対値を求め比較してみると次のようになる。

$$\begin{aligned} \eta_{D-Bt}/\eta_D & \quad \eta_{Bt}/\eta_0 \\ c/b=1.88 & > h/a=1.30 \\ d/b=1.81 & > i/a=1.50 \\ f/e=1.92 & > h/a=1.30 \\ g/e=2.31 & > i/a=1.50 \end{aligned}$$

この比較結果から有機ペントナイトの増粘作用はドライヤーによってなんら低下していないことが認められる。

3.2 コンシステンシーに及ぼす影響

塗料Aおよび塗料Bの調製1日後のKUおよび粘度を表-6に示す。また塗料Bの経時変化の測定結果を表-7に示す。

流れ止剤配合率に応ずるKUおよび粘度の変化を図-3および図-4に示す。塗料AのKUは流れ止剤の添加による影響が少なく、有機ペントナイトが0.8%以上配合された場合にはじめて増大が認められる。しかし粘度は流れ止め剤の添加によってほぼ直線的に増大し、そのコウ配は各流れ止剤の増粘作用の強さを現わすものと考えられる。塗料Bの固形分およびPVCは塗料Aのそれよりも高いので blanks の KU および粘度は塗料Aよりも著しく高い値を示しており、各流れ止剤配合により KU にも顕著な変化が現われている。そして有機ペントナイト(II)を除いて他の流れ止剤配合塗料の KU および粘度

図-3 塗料(A)のコンシステンシーに及ぼす各種流れ止剤の影響

図-4 塗料(B)のコンシステンシーに及ぼす各種流れ止剤の影響

は配合率の増加と共に直線的に増大している。有機ペントナイト(II)の場合は0.8%配合まではKUおよび粘度とも直線的であるが1.0%配合では急激な上昇が現われている。図-3および図-4の粘度のプロットから直線部分の大概のコウ配を求め流れ止剤の増粘作用の強さを比較すると表-8のとおりである。固形分濃度の低い塗料Aでは有機ペントナイトの増粘作用はステアリン酸アルミニウムの5~7倍という高い値となるにもかかわらず、0.6%以下の配合率ではKUにほとんど変化を与えていないことは、塗料のハケ拭きを重くすることなく微小なせん断速度での粘度を高めることになり、後で述べるタルミの防止として有効に作用するものと考えられる。また固形分濃度の高い塗料BはいずれもKUが75以上で、ハケ拭きに適するコンシステンシーとしてはKUが70以下に希釈されて用いられる⁹⁾から、そのような固形分

表-8 流れ止剤の増粘作用の比較

流れ止剤の種類	塗料 A		塗料 B	
	コウ配 cps/%	コウ* 配相対値	コウ配 cps/%	コウ* 配相対値
有機ペントナイト(I)	473	5.5	2,340	1.7
有機ペントナイト(II)	602	6.9	3,040	2.2
微粉無水ケイ酸	186	2.1	1,340	1.0
ステアリン酸アルミニウム	87	1.0	1,370	1.0

* ステアリン酸アルミニウムのコウ配を1.0とする。

図5 塗料(B)のコンシステンシー経時変化に及ぼす各種流れ止剤の影響

濃度では塗料Aにおいて認められた有機ペントナイトのコンシステンシーに及ぼす特徴が後述するように KU を一定にした場合の見掛け粘度の増大として顕著に現われてくることになる。

塗料Bについて放置粘度/初期粘度比と放置日数との関係を図-5に示す。この図から有機ペントナイト配合塗料の粘度経時変化は流れ止剤無配合塗料よりも低目ないし同程度と考えてよいであろう。微粉無水ケイ酸もまた粘度の経時変化を小さくしているが、ステアリン酸アルミニウム配合塗料の粘度経時変化は著しい増大を示す傾向のあることが認められる。

3.3 タルミに及ぼす影響

塗料Aについてはその KU から判断して調製した塗料そのままを用い、塗料Bについてはミネラルスピリットを加えて KU をほぼ 70 に希釈したのちタルミ測定を行なった。測定結果を表-9に示す。各流れ止剤添加率とタルミとの関係を示すと図-6および図-7のとおりである。なおデータに幾分バラツキが認められるのはアプリケーションで得られる塗膜厚みにバラツキができるためであろう。

図-6および図-7から有機ペントナイトのタルミ防止作用は他の流れ止剤に比べて強力であることが認められる。とくに PVC が高密度の大きい塗料Bにおいては微粉無水ケイ酸のタルミ防止効果は認められない。粘度の対数 ($\log \eta$) とタルミとの関係をプロットしてみると図-8および図-9のようになり直線的な関係が現われる

図-6 塗料(A)のタルミに及ぼす各種流れ止剤の影響

図-7 塗料の(B)タルミに及ぼす各種流れ止剤の影響

ことは、タルミは粘度の函数であることを示すものであるが、興味あることは塗料Bについての $\log \eta$ -タルミ関係を示す図-9では流れ止剤別に直線が別れていることである。このことは同一粘度においても流れ止剤によってタルミ防止効果が異なることを示し、有機ペントナイト>ステアリン酸アルミニウム>微粉無水ケイ酸の順に効果が小さくなっている。この解釈としては、有機ペントナイトの粒子はきわめて薄い板状であるため塗膜をつくる際に膜面と平行な方向に板状粒子が配列⁷⁾し、しかも積み重なった板状結晶層間におけるビヒクルとの溶媒和によって膜面方向のずれを拘束する作用が強く現われてくる。一方、ステアリン酸アルミニウムについては繊維状集合体が想定されており⁸⁾、その繊維はやはり膜面方向に配向するであろう⁹⁾が、有機ペントナイトの平面的な構造に比べて線状であるため膜面方向のずれを拘束する作用は弱いと考えられる。微粉無水ケイ酸の場合は

表-9 塗料のタルミに及ぼす各種流れ止剤の影響

流れ止剤配合率 %	塗料 A		塗料 B			
	タルミ mm/ 10分	タルミ mm/ 10分	KU	粘度 cps	溶剤添 加量 g/500g	
ブランク (流れ止 剤無配合)	15.2	33.0	71	750	25	
有機ベントナ イト(I)	0.2	12.2	26.0	72	1,000	30
	0.4	6.2	11.2	70	1,100	30
	0.6	4.5	10.0	70	1,100	35
	0.8	3.9	2.2	70	1,100	40
	1.0	0	0	70	1,340	50
有機ベントナ イト(II)	0.2	7.5	23.7	69	875	30
	0.4	6.2	10.0	70	1,300	35
	0.6	2.0	2.0	70	1,300	40
	0.8	0	0	70	1,480	45
	1.0	0	0	70	1,840	70
微粉無水ケイ 酸	0.2	17.0	34.0	69	750	25
	0.4	11.5	31.0	69	880	30
	0.6	10.7	31.0	69	950	30
	0.8	6.5	29.0	70	1,000	30
	1.0	7.5	28.0	70	1,160	30
ステアリン酸 アルミニウム	0.2	10.5	23.0	68	1,140	30
	0.4	10.1	18.0	68	1,140	30
	0.6	10.7	15.0	68	1,340	35
	0.8	9.2	10.0	68	1,340	40
	1.0	8.0	10.0	68	1,420	45

図-8 塗料(A)の $\log \eta$ -タルミ関係

球状粒子であるから前者のような粒子の配列効果はかなり小さくなり、タルミ防止効果が最も弱く現われているものと推定される。

図-9 塗料(B)の $\log \eta$ -タルミ関係

3.4 顔料の沈降に及ぼす影響

塗料Aおよび塗料Bの90日貯蔵後の顔料沈降容積測定結果を表-10に示す。流れ止剤配合率と顔料沈降容積

表-10 塗料中における顔料沈降容積測定結果(90日)

流れ止剤配 合率 %	塗料 A cc/ 500cc	塗料 B cc/ 500cc
ブランク (流れ止剤 無配合)	境界* 不明	452*
有機ベン トナイト (I)	0.2	205
	0.4	251
	0.6	296
	0.8	305
	1.0	410
有機ベン トナイト (II)	0.2	228
	0.4	296
	0.6	328
	0.8	374
	1.0	455
微粉無水 ケイ酸	0.2	228
	0.4	205
	0.6	230
	0.8	230
	1.0	230
ステアリ ン酸アル ミニウム	0.2	228
	0.4	228
	0.6	251
	0.8	251
	1.0	296

* 底部にケーキを認めた。

塗料Bについてはこの傾

図-10 塗料(A)の顔料沈降容積(90日)

図-11 塗料(B)の顔料沈降容積(90日)

図-12 顔料の分散状態と塗料の性質

向が顕著に認められ、有機ベントナイトが0.2%の付近に幅せまい極小ピークを示し、次いで添加量の増大とともに沈降容積が増大しているのに比べ、微粉無水ケイ酸およびステアリン酸アルミニウムは幅広い極小ピークを示している。図-12は一般に想定されている顔料の分散

状態と塗料の性質のモデル^{10,11)}であるが、まず流れ止剤無添加の場合は dispersed 形の分散状態に近いと考えられる。これに流れ止剤が添加されるとある添加率に達するまでは分散顔料粒子に作用してフロキュレーションを生じさせソフトケーキを形成する。さらに添加量が増加すると流れ止剤の溶媒和構造がビヒクル中に十分発達してくるので顔料粒子のフロキュレーションに対して妨害的な役割を演じ、より一層再分散しやすい膨潤した顔料層をつくるようになるものと考えられる。そして流れ止剤を応用する場合は顔料沈降容積の極小点を越える添加量を用いることが望ましく、有機ベントナイトが微粉無水ケイ酸やステアリン酸アルミニウムに比較して沈降容積の極小を示す添加率が極く低いところにあること、極小点における沈降容積が大きいこと、および沈降容積の極小点からの立ち上がりが顕著であるから、再分散しやすい膨潤した顔料沈殿層をつくる効果が大きく顔料沈降防止剤としての作用もすぐれていることがうかがえる。

3.5 乾燥塗膜の耐屈曲性に及ぼす影響

表-11 乾燥塗膜の耐屈曲性試験結果

流れ止剤配合率%	塗料 A		塗料 B	
	3 mm	2 mm	8 mm	6 mm
折り曲げ直径				
ブランク(流れ止剤無配合)	○	○	++	++
有機ベントナイト(I)	0.2	○	○	++
	0.4	○	○	++
	0.6	○	○	++
	0.8	○	○	++
	1.0	○	○	+
有機ベントナイト(II)	0.2	○	○	+
	0.4	○	○	++
	0.6	○	○	+
	0.8	○	○	++
	1.0	○	○	++
微粉無水ケイ酸	0.2	○	○	+
	0.4	○	○	+
	0.6	○	○	+
	0.8	○	+	++
	1.0	○	+	++
ステアリン酸アルミニウム	0.2	○	○	++
	0.4	○	○	++
	0.6	○	+	++
	0.8	○	+	++
	1.0	○	+	++

○：ワレを認めず，＋：ごくわずかにワレを認む，
++：明らかにワレを認む。

塗料Aおよび塗料Bの乾燥塗膜の機械的強度に及ぼす各種流れ止剤の影響を調べるため耐屈曲性について試験した結果を表-11に示す。この結果からこれら流れ止剤の耐屈曲性に及ぼす影響は配合量が少ないため明確な変化は認めにくい、有機ベントナイト配合塗膜は無配合塗膜よりもわずかに良好な結果が得られていることは、タルミ試験で想定した板状結晶粒子の膜面方向の配列に基づく効果が寄与しているのであろう。ステアリン酸アルミニウムの場合、無配合のものよりも幾分低目の結果となっているのは、本試験法が120°Cで1時間加熱した塗膜について折り曲げるため、ステアリン酸アルミニウムの融点以上に加熱処理されることに劣化原因があるのではないかと考えられる。

3.6 促進耐候試験結果

塗料Aについて促進耐候試験1,000時間を実施した結果、いずれの流れ止剤配合塗膜についても肉眼観察ではワレ、フクレ、ハガレ、サビは認められず優劣の判定は困難であった。(本研究は昭38.11.20, 色材協会, 日本化学会共催, 1963年度関西支部研究発表会にて発表した。)

文 献

- 1) 長谷川, 近藤: 工化, 61, 1243~6 (1958)
- 2) 築坂, 相沢: 色材, 36, 217~224 (1963)
- 3) Gardner, H.A. and G.G. Sward, Physical and Chemical Examination Paints, varnishes, Lacquers and Colors, 12, 113, Gardner Laboratory (1962)
- 4) 同上, 178~179.
- 5) 同上, 201.
- 6) Gordon, P.L. and R. Gordon, Paint and Varnish Manual Formulation and Testing, 141, Interscience Publishers (1955)
- 7) 井上: 工化, 59, 124~127 (1956)
- 8) Payne, H.F., Organic Coating Technology II, Pigments and Pigmented Coatings, 939, John Wiley & Sons (1961)
- 9) 小口, 鈴木: 油化学, 7, 474~481 (1958)
- 10) Payne, H.F., Organic Coating Technology II, Pigments and Pigmented Coatings, 732, John Wiley & Sons (1961)
- 11) Ensminger, R.I., Official Digest, 35, 72 (1963)

色 材 協 会 誌 37 卷 5 号 (予 告)

報 文

不飽和ポリエステル樹脂皮膜の粘弾性……………高 橋 誠 一
(大日本インキ化学工業(株))

メタクリル酸, グリシジルのホモポリマーおよびコポリマーの熱硬化反応
……………野 間 夫 之, 四十宮 竜 徳 他2名
(京都大学, 高分子化学工業(株))

塗料用ポリエステル樹脂に関する研究(第9報): ……野 間 夫 之, 四十宮 竜 徳
(京都大学, 高分子化学工業(株))

資 料

溶解パラメーターの意味……………目 黒 謙 次 郎
(東京理科大学)

実験ノート

さび止め塗料の膜厚……………吉 田 真 一, 橋 本 達 知
(鉄道技術研究所)

技術ノート

電気を使わない液面, 容量, 濃度などの制御……………鈴 木 成 一
(鈴木成一事務所)

文 献