実験ノート

エマルション塗料のハケ塗り作業性 (その1) ^{UDC 667.633.263.3'12.62-404.8}

市販エマルション塗料のハケ塗り作業性の評価

Workability of Emulsion Paint (1)

Evaluation of Workability of Emulsion Paints Available in Market

室井宗一*・酒井昭二*・渡部一孝*

MUROI Soichi, SAKAI Shoji, WATABE Kazutaka

要 旨

エマルション塗料の作業性を定量的に評価する方法を確立することを主目的として、市販エマルション塗料の流動挙動を調べ、熟練した塗装職人による塗装評価と対比した。

ハケさばきは、吸水性の大きい下地に対する塗装のときには、流動性と関係づけることは困難であったが、比較的吸水性の低い下地の場合には、高ズリ速度下におけるズリ応力の小さい塗料はどすぐれたハケさばきを示した。

レベリング性はズリチキソトロピー性に関係し、ズリ速度流動化傾向が大きいかつヒズミ除去後の構造復元速度のおそい塗料はどすぐれたレベリング性を示した。さらにレベリング性はその簡易測定を目的として試作したレベリングテスターによっても定量的に評価し得ることが示された。

他方、塗装時のタレは塗装適正粘度範囲内ではほとんど問題にはならなかった。

1. 緒 言

塗料は最終製品ではなく、塗装されて始めて性能を発揮するので、その評価は塗膜性能の面からのみならず、塗りやすさ（ハケさばき性）およびハケ目の消えやすさ（レベリング性）など、作業性の面からも行なわれる必要がある。過去油性塗料の作業性に関する研究は比較的多いが¹⁻⁶⁾、エマルション塗料に関しては必ずしも十分とはいえず⁷⁻¹⁰⁾、どのような因子がどの程度作業性に寄与するのかわかりまだ満足に解明されていないのが現状である。本研究はエマルション塗料の作業性に影響する諸因子の解明を目的としたが、そのためにはまず作業性を定量的に評価する必要がある。そこで本報においては、まず市販エマルション塗料を供試体として、各種機器に

よる作業性の評価結果と熟練職人によるそれとを比較し、市販エマルション塗料の評価を行なうとともに、機器による作業性評価の適否を検討した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試エマルション塗料

試料に用いたエマルション塗料は、比較的著名な銘柄を9種選んで市場より入手した。試料の諸性質を表-1に示す。これら供試エマルション塗料のうち、No. 1, No. 7 および No. 8 は特に高い真空乾燥減量を示すが、このことはこれらの塗料が特に多量の成膜助剤や不凍液などの高沸点成分を含んでいることを意味する。またすべての供試エマルション塗料からの熱湯抽出分についてビュレット反応を行なったが、No. 2 からの抽出分のみが明らかにタンパク質の存在を示した。このことから、No. 2 にはおそらくカゼインが増粘剤に使用されて

昭 42. 2. 23 受理

* 旭化成工業(株)商品開発研究所
東京都板橋区中台3丁目 27-36.

表-1 供試エマルジョン塗料の諸性質

試料 No.	赤外吸収スペクトルから求めた ポリマー組成	適用対象	固形分 (%)	見掛け粘 度*1 (cps)	真空乾燥 減量*2 (%)	増 粘 剤
1	酢酸ビニル-アクリル	内 部	55.3	5,700	7.3	メチルセルロース
2	"	"	61.0	11,300	1.1	カゼイン
3	スチレン-アクリル	外 部	53.8	7,400	3.1	—
4	ア ク リ ル	"	58.0	5,500	—	—
5	酢酸ビニル-アクリル	"	59.8	23,500	4.8	—
6	アクリル+酢酸ビニル(ブレンド)	"	56.2	8,100	1.6	ヒドロキシエチルセルロース
7	ア ク リ ル	"	53.0	21,500	6.2	—
8	ア ク リ ル	"	63.6	16,700	5.8	—
9	酢 酸 ビ ニ ル	内 部	61.2	9,100	—	—

*1 B型粘度計 (12 rpm),

*2 100 (室温 180 min 乾燥後の重量-真空乾燥後の重量)/(室温 180 min 乾燥後の重量)

いるものと思われる。他方、任意に選んだ試料エマルジョン塗料, No. 1 および No. 6 からの抽出物の赤外吸収スペクトルは, それらにはそれぞれメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロースが増粘剤に使用されていることを示した。他の供試塗料については調べなかったが, おそらく同じような増粘剤が用いられているものと思われる。

2.2 流動挙動の測定

エマルジョン塗料の流動挙動は2種のグリーン型粘度計を用いて測定した。そのうちの1種(高粘度用回転粘度計, 柴山化学)は高ズリ速度における測定に使用し, 他(レオゴニオメーター, 岩本製作所)は低ズリ速度における測定に使用した。流動挙動の測定にさき立って, エマルジョン塗料の粘度はB型粘度計(東京計器)を用いて所定の水準に調整した。レオゴニオメーターはズリ速度 $5 \sim 430 \text{ sec}^{-1}$, 高粘度用粘度計は約 $200 \sim 1,700 \text{ sec}^{-1}$ の範囲内での測定が可能であった。流動挙動の測定に2種の粘度計を使用したのは, 1種ではあまり広範囲の流動挙動が測定できないという理由による。なお, B型粘度計に No. 2 のローターを使用したときのズリ速度は, 末端効果を無視し, かつ外筒半径を無限大と考えた場合, 12 rpm で 2.5 sec^{-1} , 6 rpm で 1.25 sec^{-1} と

なる。流動挙動の測定はすべて室温で行なったが, 温度は $20^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$ の範囲内にあった。また流動挙動測定中の昇温はいずれも 1.5°C 以下にとどまった。

2.3 レベリング性の測定

エマルジョン塗料のレベリング性は, この測定のために特に試作したステンレス製のレベリングテストターを用いて評価した。レベリングテストターの形状を図-1に示す。テストターのブレードには図-1に拡大して示したように規則的なきざみ目が付けられている。このブレードは, 図-1に示したように, 左右で異なる厚みのフィルムを与えるように傾斜させ, 間隔 130 mm の2個のブロックに固定してある。

このテストターを用いてガラス板上に塗膜を流涎すると, 波状の表面を有しかつ左右で厚みの異なるフィルムが形成されるが, 時間の経過とともに厚い方から次第に波形が消失して乾燥する。レベリング性の著しくすぐれた塗料では, まったく平滑な乾燥塗膜が得られるが, レベリング性の低下とともに波形の消失する位置は次第に膜厚の厚い方に移動する。そこでレベリング性は, 完全に平滑な乾燥塗膜の得られる場合を100として, 厚い方の膜端から波形が消失するまでの距離の比で表わした。

レベリング性測定のためのテストターは図-1に示した形状に到達するまでに数種試作したが, 他の形状のきざみ目および傾斜を有するテストターでは, いずれも十分に満足すべき結果は得られなかった。

3. 実験結果

3.1 流動挙動

エマルジョン塗料のハケ塗り作業性は主としてハケさばき, レベリング性およびタレに分けられる。これらの作業性はすべて塗料の流動性に関係するので, その評価

図-1 レベリングテストター

に際しては、まずハケによる塗りごろの粘度がどの程度であるかを知る必要がある。そこで、各種供試エマルジョン塗料を塗装職人によって塗りごろまでうすめさせ、その見掛け粘度 (B型粘度計, 12 rpm) を測定したところ、いずれも 2,500~3,000 cps の範囲内にはいることが明らかとなった。この結果に基づいて、以下の実験においては、主として見掛け粘度 3,000 cps にうすめたエマルジョン塗料を試料に用いることとした。

図-2 見掛け粘度 3,000 cps に調整した 9 種のエマルジョン塗料の流動曲線を示す。なお図中の矢印は測定順序を示している。ズリ応力値はいずれも一定ズリ速度において平衡に達してから読みとった。ズリ応力が平衡に達する値は、エマルジョン塗料の種類およびズリ速度でそれぞれ異なったが、ズリ速度上昇過程では約 30 秒、下降過程では約 5 秒であった。図-2 には 2 種の流動曲線が描かれているが、それぞれ 2 種の粘度計によって得られた曲線である。この 2 種の曲線は完全ではないが、一応連結し得るほどには一致している。

ズリチキソトロピーを示すエマルジョン塗料においては、上昇曲線と下降曲線は一致せず、ヒステリシスループが観察される。このループの大きさは一応エマルジョン塗料のズリチキソトロピー性の目安となる。いま各供試エマルジョン塗料をヒステリシスループの大きさに分けると、No. 1≧No. 2≧No. 7≧No. 9≧No. 3>No. 4>No. 5>No. 6≧No. 8 の順序となる。最後の 2 種はほとんどヒステリシスループを示さない。塗装時のハケさばきが塗料のズリ速度流動性に関係することはすでに明らかにされている^{1,2)}。すなわちハケ塗りの場合には、塗視時塗料に非常に高いズリ速度 ($12 \times 10^3 \sim 35 \times 10^3$ または $4 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$)^{1,2)} が与えられるので、ハケさばきの容易さは、このような高いズリ速度におけるズリ応力 (または見掛け粘度) の大きさを目安とすることができる。表-2 に本実験に使用した回転粘度計で与え得る最高のズリ速度、 $1.7 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ における見掛け粘度、ならびに図-2 の外挿によって求めた 10^4 sec^{-1} における見掛け粘度を示す。

図-2 エマルジョン塗料のズリ応力-ズリ速度曲線

表-2 高ズリ速度下における見掛け粘度

試料 No.	見 掛 け 粘 度 (cps)	
	$1.7 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$	10^4 sec^{-1} *
1	170	120
2	48	30
3	89	40
4	60	20
5	87	50
6	69	35
7	106	35
8	56	25
9	125	67

* 図-2 における外挿値

高ズリ速度下での見掛け粘度は、必ずしもヒステリシスループの大きさには関係せず、No. 8などはほとんどヒステリシスループを持たないにもかかわらず、比較的大きいズリ速度流動化を示している。逆に No. 1には大きなヒステリシスループが観察されるが、そのズリ速度流動化は他のものに比べて小さい。このことは高ズリ速度下において破壊された内部構造の復元速度が塗料によって著しく異なることを示している。

3.2 破壊された内部構造の復元速度
エマルジョン塗料は高ズリ速度下において塗装されるので、この間にその内部構造は一度破壊されるが、ヒズミ除去後直ちに構造の復元が行なわれるであろうから、ハケ目の均一化性などは当然この復元速度に依存するであろうことは容易に推測される。事実 Mc-Millen^{11,12)} は塗料を激しくかきまぜた後、低いズリ

速度 (10^{-6} sec^{-1}) で見掛け粘度の時間的変化を追跡し、レベリング性の良好な塗料ほど粘度の復元速度がおそいが、その反面あまりおそすぎるとタレを生ずることを示している。

このように破壊された内部構造の復元速度は、エマルジョン塗料の作業性にきわめて密接に関係すると考えられるので、見掛け粘度 3,000 cps に調整した塗料を内容積 200 ml のトルビーカーに 150 ml いれ、ホモミキサー (2,200 rpm) で 1 分間激しくかきまぜて内部構造の破壊を行なった後、その粘度の時間的変化を B 型粘度計 (6rpm, ズリ速度 1.25 sec^{-1}) で測定してみた。なお、ホモミキサーによるかきまぜの際には気泡の混入はほとんど認められなかった。

図-3 破壊された内部構造の復元速度

図-3 に各エマルジョン塗料の見掛け粘度の復元速度を示す。この方法では、かきまぜを停止してから粘度を測定するまでに約 30 秒要したので、この時間内における粘度変化は不明である。おおかたのエマルジョン塗料に関しては、粘度はほぼ放置時間の対数に比例して増大するが、No. 5 および No. 6 のみは放置の初期において、より顕著な粘度変化を示している。しかし、他の試料エマルジョン塗料においても、30 秒以内に同様に顕著な粘度変化が起きているのかも知れない。さらに、当然のことではあるが、かきまぜによる粘度の低下度合と粘度の復元速度との間にはなんら関連性はない。

3.3 レベリングテスターによるレベリング性の評価

まず試作レベリングテスターの性能を知るために、表-1 のうちから任意に選んだ 4 種の塗料について、レベリング値を測定し、検定を行なってみた。実験は、 $H_{4,16}$ の直交配列表に基づいて行なった。要因としては、塗料の種類、調整粘度、およびホモミキサーによるかきまぜの有無を考えた。測定結果を表-3 に、F 検定結果を表-

4 に示す。表-4 からわかるように、塗料の種類は水準で有意 1% である。この要因について平均した結果を表-5 に示すが、レベリング値は塗料の種類によってかなり大幅に変化している。調整粘度およびかきまぜにつ

表-3 レベリングテスターによるレベリング性の測定結果

実験 No.	要因			レベリング値
	塗料の種類	調整粘度 (cps)	かきまぜの有無	
11	1	1,000	有	70
12	2		無	75
13	6		有	56
14	3		無	70
15	1	1,500	無	57
16	2		有	77
17	6		無	20
18	3		有	85
19	1	2,000	有	58
20	2		無	67
21	6		有	12
22	3		無	58
23	1	3,000	無	50
24	2		有	74
25	6		無	2
26	3		有	61

表-4 レベリング値の F 検定

要因	F_0
塗料の種類	25.90**
調整粘度	4.75*
かきまぜ	6.77*

** 1% 水準で有意

* 5% 水準で有意

表-5 レベリング値の平均

塗料の種類	レベリング値
1	59
2	73
3	69
6	23

図-4 調整粘度とレベリング値の関係

いてはともに5%水準で有意である。塗料のレベリング値は、粘度に対してレベリング値を平均した図-4から知られるように、調整粘度が高くなるとともに低下する。また塗料はかきまぜた方が高いレベリング値を示す。

このようにレベリングテスターによる測定値は、明らかに塗料の種類、調整粘度およびかきまぜ条件などの相違に対して、それぞれ有意差を示す。レベリング値と実際塗装におけるレベリング性の評価結果との関連性についてはあとで詳細に論ずるが、かなりよい相関関係がみられる。そこで、ここでは一応上記の結果および実際にエマルジョン塗料がハケ塗りされるときには一度高ブリ速度下において内部構造が破壊されるという事実を考慮して、各試料のレベリング値は、まず見掛け粘度 3,000 cps に調整した後、ホモミキサーで激しくかきまぜてから測定した。結果を表-6 に示す。

表-6 レベリングテスターによるレベリング性の測定値

試料 No.	レベリング値	試料 No.	レベリング値
1	30	6	16
2	74	7	72
3	63	8	20
4	30	9	24
5	60		

3.4 熟練した塗装職人による作業性の評価

垂直に立てた 60×90 cm のスレート板に、適当にうすめたエマルジョン塗料を、塗装職人が幅 10 cm の平バケで塗装して、作業性の評価を行なった結果を表-7 に示す。塗装試験に際しては、職人の先入観念を避けるために、塗料の商品名はふせ実験順序もランダムに行なった。

ハケさばきは、大体1度目の塗装のときよりも2度目のときの方がよいが、No. 1 および No. 9 のみはこの関係が逆になっている。またハケさばきは、塗料粘度の低下とともに向上している。

レベリング性は2度塗装してから肉眼でハケ目の目立ち方から判定した。レベリング性は、おおかたの試料については、図-4 のレベリング値と同様に、粘度の低下とともにやや向上する傾向がみられるが、著しく隠ぺい力の低い No. 5 において、明らかにこの関係が逆転している。これは隠ぺい力が低いために、実際よりもハケ目が目立つためであることはいうまでもない。

エマルジョン塗料においては、下地の吸水性が大きく、たとえ2度目の塗装のときでも最初の塗膜がかなり

表-7 実際塗装によるハケ塗り作業性の評価

試料 No.	調整粘度 (cps)	水の添加量 (%)	ハケさばき		レベリング性	タレ	クリプトメーターによる隠ぺい力 (m ² /l)
			1度目	2度目			
1	3,300	5	B	D	C	なし	10.0
	2,000	8	B	D	B		
	1,900	13	B	B	B		
	1,350	19	A	A	B		
2	3,700	6	D	B	B	なし	11.8
	2,150	9	B	B	B		
	2,000	10	B	A	C		
3	3,100	4	B	B	B	なし	10.5
	2,000	6	A	A	B		
	600	10	B	B	A		
4	2,950	9	A	A	D	なし	10.5
	1,700	13	B	B	D		
	1,500	15	A	A	C		
5	3,800	13	D	B	B	なし	5.3
	2,900	19	D	D	C		
	2,300	24	D	B	C		
	1,350	25	D	A	D		
6	2,850	11	B	B	D	なし	9.5
	2,050	15	B	B	B		
	1,900	16	B	B	C		
	1,120	28	A	A	C		
7	2,850	10	D	B	A	なし	11.8
	1,700	12	D	B	B		
	900	25	B	B	B		
	600	27	B	B	B		
8	4,200	13	B	B	D	なし	6.1
	2,050	19	B	A	D		
	1,200	26	B	B	D		
9	2,500	16	B	D	D	なし	7.4
	1,600	19	B	D	C		
	750	24	B	B	B		

A>B>C>D>

容易に水を通すので、特に著しく低い粘度に調整されないかぎりタレは問題とならない。本実験に関するかぎり、1度目の塗装ではかなり低い粘度でもタレは問題にはならず、2度目の塗装のときには1,000 cps 以下に粘度が調整されたときのみタレが起きている。

4. 考 察

すでに述べたように、塗料のハケさばきは $4 \times 10^3 \sim$

$3.5 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の高ズリ速度下におけるズリ応力 (または見掛け粘度) の大きさによって決定されるといわれているが^{1,2)}、表-2 と表-6 を比較すれば明らかなように、エマルジョン塗料においては、1 度目の塗装のときには、それらの間には必ずしも相関性はみられない。これは多分 1 度目の塗装の場合には下地の水の吸い込み量が多いために、ハケさばきはむしろ塗装中の塗料の固形分-粘度の関係によって決定されるためであろう。しかしながら、すでに 1 度塗装して吸水性の低下した下地の場合には、図-5 に示すように、高ズリ速度 (10^4 sec^{-1}) 下に

図-5 高ズリ速度下における見掛け粘度とハケさばきの関係

における見掛け粘度と実際のハケさばきの間には明らかに負の相関性がみられ、見掛け粘度が低くなるほどハケさばきは向上している。なお、同図におけるハケさばきの実際塗装における評価値には調整粘度 2,000~3,000 cps の値を採用してある。2,000~3,000 cps の間に 2 個以上の測定値がある場合にはそれらの平均値を示してある。 10^4 sec^{-1} における見掛け粘度は外挿値なので、図-5 には実測最高ズリ速度 $1.7 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ における見掛け粘

図-6 レベリングテスターによるレベリング性の測定値と実際塗装による評価との関係

度に対しても実際のハケさばきをプロットしたが、相関性はむしろ外挿値に対する方が高い。

図-6 に、レベリングテスターによるレベリングの測定値と実際塗装における評価結果の相関性を示す。なお、同図における実際塗装によるレベリング性の評価値は、図-5 の場合と同様に、調整粘度 2,000~3,000 cps における値を採用した。両者の間にはかなりよい正の相関性がみられる。実際塗装においては塗装面を肉眼で観察してその平坦性を段階的に評価しているため、図-6 に示された程度であればきわめてよい相関性であるといわなければならない。この結果から、試作したレベリングテスターはエマルジョン塗料のレベリング性を評価する上においてきわめて有効であるといえる。

レベリング性はハケ塗りの過程において高ズリ速度下において流動化した塗料が、表面張力の働きによってハケ目を均一化する性質と解釈されている¹³⁾。エマルジョン塗料の表面張力をそのまま測定することはきわめて困難であるが、この場合には相対的な値のみを問題にすればよいと考えられるので、エマルジョン塗料を 2 倍にうすめてから、du Nöuy 表面張力計でその表面張力を測定してみると、測定値はほぼ 40~48 dyne/cm の範囲内に入り、あまり大きな相違はみられない。したがって、レベリング性は塗料の流動挙動によってのみ決定されると結論される。

Rowe ら⁷⁾ によれば、塗装されたエマルジョン塗料のハケ目はハケを離れてから約 30 秒前後までの間の流動性によって決定されるという。したがって、高ズリ速度下における流動化が大きく、かつヒズミ除去後ハケ目が均一化されるまで粘度が低く保たれる塗料ほどすぐれたレベリング性を示すと考えられる。この両方の因子を含んだ目安としては、激しくかきまぜたエマルジョン塗料のかきまぜ停止約 30 秒後の見掛け粘度が考えられるので、図-7 にこの見掛け粘度をレベリング値に対してブ

図-7 レベリング値と高速かきまぜ-復元 30 秒後の見掛け粘度の関係

ロットしてみた。予想されたように、両者の間にはかなりよい相関性がみられる。この事実は逆にレベリングテスターによる測定値の妥当性を支持している。レベリング値が高ズリ速度下における流動化の大きさのみ関係しないことは、激しくかきまぜた塗料のかきまぜ停止後約 30 秒の見掛け粘度と高ズリ速度下における見掛け粘度との間に相関性がみられないことから明白である (表-2 および表-3)。

従来グリコール類の単独添加または成膜助剤と組合せての添加はエマルジョン塗料のレベリング性を改良する上できわめて有効であるといわれているが¹⁴⁾、本研究に関するかぎり、それらの影響は明らかではない。すなわち、表-1 において高い真空乾燥減量を示す試料エマルジョン塗料は必ずしもすぐれたレベリング性を示さない。

塗装時のタレは、実用エマルジョン塗料に関するかぎり、著しく低い粘度に調整された場合は例外として、あまり問題にはならない。したがって、ハケさばきおよびレベリング性のみを考慮して、ズリ流動化が大きくかつ構造の復元速度のおそい塗料を製造するように努力すれ

ば、一応ハケ塗り作業性の点においては十分な満足が得られるといえる。

文 献

- 1) W.K. Asbeck et al., *J. Colloid Sci.*, 7, 306 (1952).
- 2) R.J. Blackinton, *Official Digest*, 25, 205 (1953).
- 3) D.J. Doherty, R. Hurd, *J. Oil & Color Chem. Assoc.*, 41, No. 1, 42 (1958).
- 4) L. Dintenfass, *ibid*, 41, No. 2, 125 (1958).
- 5) W.K. Asbeck, *Official Digest*, 33, 65 (1961).
- 6) H.E. Weisberg, *Official Digest*, 36, 1261 (1964).
- 7) S.R. Rowe, D.A. Bixler, *Official Digest*, 25, 701 (1953).
- 8) R.W. Kreider, *Official Digest*, 36, 1243 (1964).
- 9) G.L. Weidner, *Official Digest*, 37, 1351 (1965).
- 10) H.L. Beeferman, D.A. Bergren, *J. Paint Technology*, 38, No. 492, 9 (1966).
- 11) E.L. McMillen, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 676 (1931).
- 12) E.L. McMillen, *J. Rheology*, 3, 163 (1932).
- 13) R.K. Waring, *J. Rheology*, 2, 307 (1931).
- 14) H.D. Cogan, *Official Digest*, 32, 1216 (1960).

色 材 協 会 誌 40 巻 7 号 (予告)

報 文

遠心分離法による顔料のかさ比容と吸液量

.....見城 一敏, 飯田 章一
(株)高橋東洋堂)

実験ノート

ジフェノール酸コエステル樹脂塗料

.....吉田豊彦, 疋田 淳, 仲沢 一宏
(日本油脂(株)戸塚工場)

資 料

接着のレオロジー.....井本 立也
(大阪市立大学)

講 座

有機顔料講座 (2).....橋爪 清 (東洋インキ製造(株))

色材サロン

第8回 FATEPEC 参加の記.....能勢 義雄 (中国塗料(株))

抄 訳 文 献 特許抄録