ヘテロ凝集と色分かれ

佐藤 忠 明*・中戸川 由 美*

ま え が き

塗料の機能が保護と美粧であることは、いまさら強調するまでもないことであるが、ここに紹介する色分かれは美粧機能に関連した重要課題であり、古くから種々の苦心がはらわれている。しかしながら、この技術の背景であるコロイド化学が古いにしてはそれほど進歩していない事実を考えれば、理解できるように、コントロール対象が表面であり、多成分系（微量成分もこの分野では主体成分となり得る）であるために、現象の因果関係を明確に定めることができず、理論的な進歩に比して実験的（技術的）進歩の遅れている分野である。卒直にいうと、現象の整理さえも十分とはいえないのが現状である。そこで、われわれは、数年以前からコロイドの安定性理論から予測される事実を利用して、日常悩まされている顔料分散安定性に関連した現象を整理し、問題点が何であるかを明らかにすることを目的として、顔料の荷電、樹脂吸着量および分散度（粒子径）と実際の諸問

題との関連性について検討している。その結果、非水系においては顔料のヘテロ凝集が塗料の顔料分散におけるキーポイントであるとの結論に達したで、その検討経過について紹介することとする。

1. 色 分 か れ

厳密な定義に従えば、色分かれとは、塗料の色と塗膜の色とがことなることの総称であり、広範な現象を含み、きわめて抽象的である。そこで、実際の例を引用して、色分かれと総称されている現象を分類したのが表-1である。

表-1 から理解できるように、特殊な場合を除けば、色分かれは顔料の分散安定性の改良あるいはコントロールにより解決できる。したがって、対策的には色分かれ防止、すなわち顔料分散コントロール技術と考えられる。

2. 顔料の分散安定性

先にも述べたように、色分かれは顔料の分散安定性に

表-1 色 分 か れ

	具 体 的 な 現 象	原 因	対 策
1. 浮 き 色	1-1 色分かれ：塗装時にかかるシェアーの不均一によって色が異なる現象 ① 般用塗料でのハケ塗り塗面の色ムラ ② 静電塗装とスプレー塗装での色ちがい	顔料凝集	分散安定化 (一般には顔料の凝集を防止する)
	1-2 色うき：塗膜表面と表面下との色が異なる現象 ① 補修塗装時の色ちがい ② 般用塗料での塗りつき性	塗料中での顔料の流体力学的な粒度の不均一（顔料の分離）	顔料形状 分散粒子径の調節
2. 浮きまだら	2-1 色むらり：塗膜表面に色むらができる現象	溶剤蒸発によるうず対流の発生	界面活性剤の使用
3. メタルむら	3-1 メタルむら：メタリック塗装で良好なメタリック感がでない	アルミが配向しない	塗着塗料の粘度調節 (Vortexの調節)
4. 経 時 変 化	4-1 色ちがい：調色時の色と使用時の色が異なる現象	顔料の凝集状態の変化	凝集状態変化の阻止

昭和 51.9.17 受理

The Heterocoagulation of Pigments and the Flooding, Floating in Paints

Tadaaki SATO and Yumi NAKATOGAWA

* 関西ペイント（株）技術研究所
平塚市東八幡 4-17-1

関連した問題であり、その対策は顔料分散安定性をコントロールすることにより達せられる。そこで、顔料の分散安定性に関連した基礎的な結論と実際の塗料系での対応について述べる。

2.1 顔料分散安定性に関連して考慮しなければならない問題

塗料（非水系）における顔料分散安定性を考える場合には、コロイド化学的な安定性のみならず、塗料としての特殊性を考慮しなければならない。問題点を整理したのが表-2 である。

2.2 顔料分散安定性に関する基礎的事項

2.2.1 顔料分散安定性に関する一般的事項

顔料のような粒子径の小さい、したがって、表面積の大きい状態が安定な状態として存在するのはなぜかという疑問が、コロイドの安定性に関する科学の出発点となる。コロイド物質を形成する粒子、たとえば、フタロンアニンプールの塊を粉碎して、コロイド粒子を作成した場合のエネルギー収支について考えたのが表-3 である。Case 1 の場合は実際には起こり得ない過程であるが、Case 2 と対比するために掲げた。摩砕により系に加え

られる機械的エネルギーは、熱として逃散するエネルギーを除けば、表面エネルギーとして表面に貯蔵され、粉体系（コロイド）は表面エネルギーだけ不安定化し、凝集して安定系に復帰しようとする。現実系である Case 2

表-2 塗料における顔料分散安定性

1. 分散安定性に組成的に関連する事項

①多成分系である。

溶剤・樹脂・顔料ともに一成分であることはまずない。

②水も一成分と考える必要がある。

③チクソトロピック剤

一般塗料には、顔料沈降・ダレ防止剤として、チクソトロピック剤が配合されており、チクソトロピック剤には、凝集形と膨潤形がある。

2. 塗料における分散安定性の特殊性

①コロイド化学的に問題はあっても、塗料として問題がなければよい。

②したがって、顔料の分散安定性がよく、凝集していないことが最良ではない。

③コロイド化学的にコントロール可能であっても、特殊化された条件での顔料の分散安定化は、技術としては問題がある。

表-3 顔料分散安定化に関連した一般的事項

Case

エネルギー対応図

1. Case. 1 (粉体表面が汚染されない場合)

分散質質量

m

m

m

表面積

S_0

S

S_0

表面エネルギー密度

r_0

r_0

r_0

全エネルギー

$m\mu_0 + S_0 r_0$

$m\mu_0 + S r_0$

$m\mu_0 + S_0 r_0$

$(S \gg S_0)$

2. Case. 2 (粉体表面が汚染される場合)

分散質質量

m

m

m

m

表面積

S_0

S

S

S_0

表面エネルギー密度

r_0

r_c

r_0

r_0

全エネルギー

$m\mu_0 + S_0 r_0$

$m\mu_0 + S_0 r_0$

$m\mu_0 + S_0 r_0$

$m\mu_0 + S_0 r_0$

$(S \gg S_0) \quad (r_0 > r)$

については、砕砕により新しく形成された表面に周囲の環境に存在している成分、すなわち、イオン、水および有機物が吸着する。吸着による汚染が生じると、一般には表面エネルギーが低下し、系のエネルギーは ΔF_1 だけ低下し安定化する。そのような状態のコロイド粒子が凝集しようとする、この表面吸着物質を除去しなければならないから、コロイド系のエネルギーは $(\Delta F - \Delta F_1)$ の状態から ΔF の状態に上昇しなければならない（凝集する粒子に着目すれば）。すなわち、 ΔF_1 だけのエネルギーレベルを持つ準安定状態、すなわちコロイド分散系が出現する。このような系の安定性はエネルギー差 ΔF_1 が大きければ大きいほど、すなわち、汚染物質が表面に強く吸着していればいるほど、大となる。

コロイドの安定機構に関する議論のうち、イオンの吸着（表面官能基の解離も含めて）に力点を置いて構成されているのが、静電反発力による安定化理論であり、有機質などの中性物質の吸着に力点を置いて構成されているのが立体障害による安定化理論である。前者は Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek により D. L. V. O

理論²⁾として定形化され、後者は J. Vold³⁾, L. A. Romo⁴⁾ により Steric Repulsion, Entropic Repulsion 機構へと発展している。

2.2.2 コロイド分散系の安定化機構

理論の詳細な紹介は省略することにし、前記機構（理論）の結果とそれから得られる結論について紹介する。理論的結果を表示したのが表-4⁵⁾である。

ここで大切なことは、これらの理論から得られる結果である。表-5⁶⁾は、粒子径と表面荷電のコロイド安定性におよぼす効果について検討したものである。粒子径が 1μ 程度の粒子では、表面荷電により十分に安定化されるが、粒子径が 0.1μ 程度と小さくなれば荷電による安定化だけでは十分に安定化されるとはいえない。また、Overbeek は粒子間距離を $40\text{\AA}$ とした場合に、Van der Waals 吸引エネルギーがどの程度になるかを、表-4の(2)式により勘定した。その結果が表-6である。粒子径が 0.01μ 程度にまで小さくなると ($A=10^{-12}$, 水), E_a は問題になくとも良いことを示し、逆説的ではあるが、粒子径が小さい場合〔吸着層の厚さと粒子径

表-4 コロイド分散系の安定化理論⁵⁾

1. D. L. V. O 理論 ⁴⁾ (荷電安定化)	2. II 立体障害機構 ⁵⁾ (樹脂吸着)
<p>1.1 Model</p> <p> R: 粒子中心間距離 r: 粒子径 δ: イオン雰囲気厚さ ξ: セーター電位 </p> $S = R/r \quad \tau = r/S$ <p> $E = E_r + E_a \dots\dots$ (大きくなるほど安定?) E_r: 反発エネルギー E_a: Van der Waals 凝集エネルギー </p> $E_r = \epsilon r \xi^2 \frac{e}{S} - \tau(S-2) \dots\dots\dots (1)$ $E_a = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{S^2-4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2-4}{S^2} \right] \dots\dots\dots (2)$ <p> ϵ: 誘電率 A: Harmaker 定数 </p>	<p>2.1 Model</p> <p> N^s: 吸着分子数 molecules/cm² r: 粒子径 k: Boltzman 定数 T: 温度 δ: 吸着層の厚さ X: 係数 (≈ 0.2) </p> $-\Delta F = X N^s k T \dots\dots\dots (3)$ <p> $-\Delta F$ が大なるほど安定 意外に大きい </p>

表-5 イオンによる安定化の程度⁶⁾

ζ	$V_{\max}/kT$		
	$r=10^{-4}$ cm	$r=10^{-5}$ cm	$r=10^{-6}$ cm
25 mV	13	—	—
35	26	1	—
50	62	4	—
75	152	11	—
100	286	20	—
150	662	54	4

注) ζ : ゼータ電位 r : 粒子径 $V_{\max}/kT$: コロイドの安定性を示す尺度
15 以上で安定系とみなす

表-6 Van der Waals の凝集エネルギーと粒子径*

A	$E_A(kT)$		
	$r=10^{-4}$ cm	$r=10^{-5}$ cm	$r=10^{-6}$ cm
10^{-12}	510.0	42.0	1.2
10^{-13}	51.0	4.2	0.1
10^{-14}	5.1	0.4	0.01

注) A : Hamaker 定数凝集力に関係した定数で、水で約 10^{-12} r : 粒子径*: 粒子間距離を $40\text{\AA}$ 一定した場合の計算値

が対応するとき (粒子間距離 $40\text{\AA}$, 粒子径 $10^{-6}\text{cm}=10\text{\AA}$) には、吸着のみで十分に安定化されることを示した。すなわち, Steric Mechanism による安定化は、粒子径が小さい場合に有効である。以上の考察から明らかのように、非水系における顔料分散安定性を考えるには、つぎの3項目に留意すればよい。すなわち、

1. 顔料の塗料中での分散度 (つぶれ度合)
2. イオン吸着に関連した顔料の表面荷電 (ζ 電位)
3. 顔料表面への樹脂吸着量と吸着状態

2.3 基礎的な結論の塗料への適用

2.3.1 樹脂吸着と顔料分散安定性

顔料表面への樹脂吸着と分散安定性を実験的に関連づける現象は図-1 である。すなわち、分散媒中の樹脂濃度を変化させ、その分散媒中での顔料の分散安定性を検定すると、樹脂濃度がある値 (10mg/ml) 以上になると顔料の分散安定性が急激に向上する。すなわち、顔料の分散安定性は樹脂吸着により向上する。しかしながら、樹脂吸着による分散安定化の詳細については不明点が多い。しかし、多少の実験的事実^{9)~12)}は得られており、粉体表面での①吸着層の厚さ、②吸着樹脂の表面濃度、

図-1 樹脂吸着と分散安定性¹²⁾

顔料: ルチル型酸化チタン

樹脂: ヤシ油変性アルキド樹脂

溶剤: キシレン

温度: 20°C 図-2 アルキド樹脂の顔料への吸着¹³⁾

顔料: ルチル型酸化チタン

樹脂: ヤシ油変性アルキド樹脂

溶剤: X...キシレン

O...キシレン/ブタノール=1/1混合溶液

温度: 30°C

③吸着樹脂の溶媒和が重要であることが知られている。それでは、実際の塗料においては、顔料にどの程度の樹脂が吸着し、吸着相の構造はどのようになるのであろうか?。アルキド樹脂¹³⁾, メラミン樹脂¹⁴⁾, および塩化ビニル樹脂¹⁵⁾の吸着等温曲線は図-2, -3, -4 である。図から、塗料用樹脂は顔料に吸着するといえる。しかしながら、この結果の弱点は平衡樹脂濃度が塗料のそれに比

図-3 ブチル化メラミン樹脂の顔料への吸着¹⁴⁾

樹脂: ブチル化メラミン樹脂

顔料: ルチル型酸化チタン

溶剤: ×…キシレン

○…キシレン/ブタノール=1/1混合溶剤

測定温度: 30°C

図-4 塩化ビニル樹脂の顔料への吸着¹⁵⁾

顔料: ○…ルチル型酸化チタン

□…カーボンブラック

△…黄色酸化鉄

×…ベンガラ

溶剤: キシレン/エチルセロソルブ=1/1混合溶剤

温度: 25°C

較して非常に小さいことである。そこで、高濃度域での測定を実施した1例が図-5¹⁶⁾である。ポリエステル樹脂のベンゼン溶液から顔料表面への吸着である。問題は、末端基が OH/OH である樹脂Cについて顕著なように、高濃度側で樹脂吸着量が減少していることである。

塗料における顔料分散安定性が複雑であり、一つの原理原則のもとに整理できにくいこともあって、この分野

図-5 アナターゼによるポリエステル樹脂の吸着¹⁶⁾ベンゼン溶液

A: 末端基 COOH/COOH 酸価 18.7, OH 価 1.6

B: 末端基 OH/COOH 酸価 27.3, OH 価 12.7

C: 末端基 OH/OH 酸価<0.3, OH 価 100.7

M. W., 2,000~5,000

図-6 酸化チタンへのアルキド樹脂の吸着¹⁷⁾

酸化チタン: Titanweiß R-KB-D, Bayer 社製品

品アルキド樹脂: ヒマシ油変性アルキド樹脂

(油長 45%)

溶媒: キシレン

A_b: 23 mg/g, C_a: 38 g/100g

に興味を持つ研究者達はこの現象に強い関心を持ち、活発な研究がなされている。K. Reháček¹⁷⁾ は、油および油変性アルキド樹脂の沈降性硫酸バリウム、ベンガラおよび酸化チタンへの吸着量を測定し、図-5 に示した測定結果が、図-6 に示すように、一般的な現象であることを明らかにしている。更に、彼は測定手順を再検討し図-6 の吸着等温曲線が示すように、高濃度側において見かけの樹脂吸着量が低下するのは、顔料表面に樹脂が吸着しなくなるためではなく、ある樹脂濃度において、顔料表面に一定組成の樹脂飽和吸着相が形成されるためであると示した。また、実験値から求めた吸着層の厚さは

表-7 種々の顔料に対するアルキド樹脂の吸着量¹⁷⁾

測定条件および吸着特性値	沈降性 酸 バリウム	ペンガラ ^{*4}					酸化チタン ^{*2} A	酸化チタン ^{*3} B
		9	15	20	25	30	9~39	9~35
サスペンション中の顔料容積濃度 ^{*1} (vol. %)	9~43	9	15	20	25	30	9~39	9~35
飽和吸着量 $A_b = M_a C_a$ (mg/g)	9.3	21	21	20	20	19	20	23
吸着相中の樹脂濃度 C_a (g/100g)	26	25	28	32	35	39	38	38
吸着相として固定される樹脂溶剂量 M_a (mg/g)	36	84	75	62	57	50	53	59
樹脂吸着量 A^* (mg/m ²)	2.9	3.0	3.0	2.8	2.8	2.8	2.6	2.7
吸着層の厚 δ (nm)	12	13	12	9	9	8	7.3	7.3

*1 吸着実験を行なった時の分散液中の顔料濃度

*2 未処理の酸化チタン (アナターゼ, Bayer 社製品 Titanweiß A)

*3 処理した酸化チタン (ルチル, Bayer 社製品 Titanweiß R-KB-D)

*4 ペンガラ (Bayer 社製品 Eisenoxidrot 130FB)

*5 樹脂: ヒマン油変性アルキド樹脂 (油表 45%) 溶媒はキシレン使用

*6 E. C. Rothstein の測定値は, アルキド樹脂で 10~40nm

表-7 に例示するような値となり, E. C. Rothstein¹⁸⁾ の流体力学的な測定値と一致することも明らかにしている。

すなわち, 吸着実験に関与する量の間にはつぎのような関係が成立する。すなわち, 見かけの吸着量 A と平衡

$$A = M_1(C_1 - C_2) \quad (1)$$

$$M_1 = M_a + M_2 \quad (2)$$

$$M_1 \cdot C_1 = M_a \cdot C_a + M_2 \cdot C_2 \quad (3)$$

$$A = M_a \cdot C_a - M_a \cdot C_2 \quad (4)$$

A : 見かけの吸着量

C_1 : 原樹脂溶液中の樹脂濃度

C_2 : 平衡溶液中の樹脂濃度

C_a : 吸着相中の樹脂濃度

M_1 : 顔料 1g あたりの樹脂溶剂量 (g)

M_a : 吸着相として固定される樹脂溶剂量 (g)

M_2 : 吸着平衡後に溶液相を形成する樹脂溶剂量 (g)

樹脂濃度との間には (4) 式が成立し, M_a , C_a , すなわち吸着相の量と組成が一定であれば, 見かけの吸着量 A は平衡樹脂濃度と共に減少する。この考察結果は, 見かけの吸着量 A と平衡樹脂濃度に関する実測値と一致する。K. Reháček は, 平衡吸着等温曲線において, 初期の吸着量の増加は顔料表面に一定組成の飽和吸着相が形成される過程であり, 見かけの吸着量 A が極大になって以後減少する領域は (4) 式が成立する領域で, この樹脂濃度範囲では, 吸着相の量 (M_a) および相内の樹脂濃度 (C_a) は一定であると結論した。なお, $M_a C_a$ (真の飽和吸着量) は図-6 に示すように直線と y 軸との交点から, また C_a は x 軸と直線との交点から求めている。1m² あたりの樹脂吸着量 A^* および吸着層の厚さ δ は次式により求めている。

$$A^* = A_b / S_m \quad (5)$$

$$\delta = \frac{M_a}{\rho \cdot S_m} \quad (6)$$

A_b : 飽和吸着量 (mg/g)

S_m : 顔料の比表面積

ρ : 濃度 C_a の樹脂溶液の比重

前述の K. Řeháček の結論からも明らかのように, 塗料用樹脂は顔料に吸着し, 顔料は妥当な条件において使用されるかぎり, 樹脂吸着により十分に安定化され得るものと考えられる。留意されなければならないことは, 樹脂の大きさと溶媒の選択およびビヒクル液を顔料と十分に接触させる (ぬれ, 分散) ことである。

2.3.2 塗料中での顔料の分散度と分散安定性

つぎに, 分散度 (粒子径) と分散安定性であるが, W. Carr¹⁹⁾ は, 有機顔料 6 種類について分散度と分散安定性との間に明確な関連性があり, 適度の分散度が分散安定性には必要なことを明らかにしている。われわれも, 塩化ビニル系の塗料で同様な経験をしたので, その

表-8 塩化ビニル系塗料での樹脂吸着量と ζ 電位²⁰⁾

顔料名	ζ 電位		吸着量		
	ϵ	ζ (mV)	表面積 m ² /g	吸着量 mg/g	吸着密度 mg/m ²
酸化チタン	6.2	-6.9	11.4	32	2.8
カーボンブラック	5.6	-6.4	102	125	1.2
黄色酸化鉄	6.1	-9.3	20.4	60	2.9
フタロシアニンブルー	5.5	-6.4	—	—	—
ペンガラ			6.9	27	3.9

注) ϵ : 溶媒の誘電率

(20°C)

ζ : ゼーター電位, 界面移動法により測定

表面積: BET 法により N₂ で測定

吸着量: Langmuir Type の飽和吸着を仮定すれば理論的には, 酸化チタンで 1mg/m²

表-9 分散度と分散安定性²⁰⁾
(塩化ビニル樹脂塗料)

顔 料	分散 時間 貯蔵 期間	時間							
		1/4	1	1.5	3	3.5	6	7	8
カーボン ブラック	分散直後	57	74		84			91	
	1 カ月	33	74		82			87	
ベンガラ	分散直後	68		80		86	84		59
	1 カ月	56		80		86	72		52

注 1) 分散はガラスビーズを使用してペイントコンディショナーで行なった。

注 2) 数値は、塗膜の 60° 鏡面光沢

結果²⁰⁾について紹介する。

表-8 は、この系での顔料の樹脂吸着量と ζ 電位の測定値であり、既述の議論からは十分に安定な塗料が得られるはずである。しかしながら、この系の塗料の顔料分散安定性は表-9 に示すように、分散条件により極端に変動する。表-9 では分散度を初期鏡面光沢 (60°) で表現しているが、適度の分散度が顔料分散安定性に必要なことを示している。参考までに図-7 に分散時間と分散顔料の粒子径分布との関係を示す。

2.3.3 荷電量と分散安定性

非水溶媒中での分散粒子の安定性は、表-10²¹⁾ に示すように樹脂状高分子および溶媒の吸着により十分に安定化され、単独顔料 (1 種類の顔料を含む塗料系) での分散安定性には荷電、すなわち ζ 電位はそれほど影響しないものと考えられている。

2.4 混色安定性

これまでの議論は、単一顔料系 (1 種類の顔料を含む塗料) での結果であり、2 種類以上の顔料を含む塗料、

図-7 分散時間と粒子径分布
分散方法: スチールボールミル
分散時間: 時間

表-11 調色前後での塗料の粘度²²⁾

塗 料	粘 度 (poise)				ζ 電位
	rpm 6	12	30	60	
1	1.81	1.95	1.91	1.93	24mV
2	1.50	1.65	1.52	1.52	-20
調色エナメル	15.0	10.2	6.8	5.2	

*1) 調色エナメル: 原色エナメル 1.2 を混合して作成した。

*2) 粘度: B 形粘度計を使用して 20°C で測定。
調色エナメルの粘度作成後 1 時間後の粘度。

*3) 塗料: アミノ-アルキド樹脂系塗料

*4) 1: 顔料は酸化チタン

2: 顔料はカーボンブラック

表-10 非水溶媒系で分散安定性と ζ 電位²¹⁾

顔料の種類 ^{*1)}	分 散 媒	分散系の安定性	電 気 的 反 発 力		安 定 化 機 構
			ζ 電 位	電氣的反発力 E_r	
DP-C	n-ブチルアルコール	やや不良	77.5mV	94 kT	静電反発力
DP-T	n-ブチルアルコール	良 好	84.0	110	"
DP-C	n-ブチルアミン	不 良	-12.7	1	—
DP-T	n-ブチルアミン	良 好	-79.0	42	静電反発力
DP-C	メラミン-キシレン	良 好	-13.4	<1	立 体 障 害
DP-T	メラミン-キシレン	良 好	-12.0	<1	立 体 障 害
DP-C	BQ-1 Oil-キシレン	良 好	0	0	立 体 障 害
DP-T	BQ-1 Oil-キシレン	良 好	-5.2	<1	立 体 障 害

*1) 顔料はいずれも酸化チタンであって、CとTでは表面処理がことなる

*2) メラミン: ブチル化メラミン樹脂 BQ-1 Oil: 加工油 (スタンド油)

すなわち調色エナメルには、厳密な意味では適用できない。しかしながら、混合される顔料の荷電の極性が同一であれば、一般性を持っていると考えられる。しかし、混合顔料の荷電の符号が異なると、分散安定性は荷電により大きな影響を受け、同時に樹脂の吸着、分散度も微妙な影響を分散安定性におよぼすようになる。これらの影響は複雑で、完全に整理できるまでには至っていないが、得られた結果を以下に現象的に紹介する。

2.4.1 ζ電位と共凝集

異符号荷電の顔料をアミノアルキド系樹脂ビヒクル中に分散し、それぞれ原色エナメルとしたのち、混合す

図-8 試料用顔料のζ電位—pH 関係²³⁾

*1. COS: 表面処理として、Cab-O-Sil の表面を部分メチル化したもの。

図-9 混合系の分散安定性と pH²³⁾ (顔料濃度 0.67wt%)

*1. KCl 濃度: $2 \times 10^{-3} \text{ M}$

*2. Cab-O-Sil 単独の場合は pH 全領域で沈降容積は 0 であった。

表-12 混合容積比と分散安定性²³⁾

混合粉体種	粒子径 (μ)	臨 界 容 積 比*	
		実 験	計 算 値
COS L 5/Alon	1.7	57, 0.79	37, 0.21
RF.1 Rutile/Alon	5.5	1,000, 10	550, 1.6

注) * この値より、以上または以下で安定性良好

ると異種類の顔料間に凝集 (共凝集) が起こることを例示したのが表-11²²⁾ である。すなわち、原色エナメルでは 2 poise 前後、ニュートン流動を示したものが、混合して 1 時間もすると 10 poise 前後に増粘し、チクリトロピックになる。すなわち、凝集が急激に起こる。このように、多種類の顔料を含むエナメルでの顔料分散安定性には荷電の符号が重要な働きをする。

水系におけるこのような現象については、Harding²³⁾ が詳細に検討している。彼は多成分コロイドの分散安定性には、荷電の符号と混合する分散粒子の容積比が重要であることを示した。すなわち、図-8 は試料として使用したシリカ系の顔料 Cab. O. Sil と Alon (アルミナ) の pH と ζ 電位との関係を示したもので、Cab. O. Sil の等電点は 2.5, Alon の等電点は 9 である。したがって、Alon と Cab. O. Sil とを混合して、pH を調節することによって、同符号荷電同志の混合分散系および異符号荷電の混合分散系が得られるという考えである。結果が図-9 であり、分散安定性を沈降容積 (大きいほど分散安定性が悪い) で評価している。図から明らかなように、異符号で、その荷電量がある値以上であれば急激な共凝集が生じ、同符号の系では安定である。すなわち、Alon が (+) に荷電する pH 9 と Cab. O. Sil の ζ 電位がある値まで減少する pH=5 の範囲、すなわち、pH=5~9 の領域で急激な凝集が生じている。また、表-12 は、この

図-10 混色系で混合比率と分散安定性

塗料: アミノアルキド樹脂系

顔料: フタロシアニンブルー A: ζ 電位 57.6mV

B: ζ 電位 -69.5mV

ような異符号混合系の外見上の分散安定性は、混合粒子の容積比と粒子径比によって変化することを示している。Harding は、このような現象には、混合粒子の荷電の等量関係が重要なのではなく、幾何学的な配置関係が重要であると述べてある。同様の事実を非水系で確認したのが図-10 である。この混合比によって外見上の分散安定性が変化することについては、Harding²³⁾ は図-11 のように理解している。すなわち、一方の粒子が完全に、他方の粒子で包まれるような容積比では、凝集粒子が安定粒子として挙動するために外見上分散系は安定化する。しかし、中途半端な容積比領域では凝集する。

2.4.2 エナメル系での共凝集

前述のように顔料の共凝集に対しては、粒子の荷電の正負が重要な働きをしていることは明らかであり、

$$\text{粒子径 } r_A > r_B$$

図-11 共凝集と混合容積比²³⁾

Harding が水系で確認した諸法則も非水系で成立することを支持する実験事実もある。そこで、実際の塗料系（アミノアルキド樹脂）での顔料分散安定性を、このような法則で整理することを試みたのでその結果²⁴⁾について紹介する。アミノアルキド樹脂系エナメルについて顔料の ζ 電位を測定した結果が表-13 である。測定法は界面移動法である。表から明らかなことは、実際の塗料では顔料の大部分は負に荷電しているが、正に荷電している顔料もある。また、さらに重要なことは主体顔料である酸化チタン、フタロシアニン系顔料、酸化鉄およびカーボンが互に異符号の荷電を有することである。そこで、このような顔料を組合せた場合に、その分散安定性がどうかを次の手順に従って評価した。すなわち、Stokes の法則 (7) から明かなように分散粒子径 r は、分散媒粘度が一定の場合は、(7) 式で定義される粒子径

$$r^2 = \frac{9\eta}{2g} \cdot \frac{v_0}{(\rho - \rho_0)} = \frac{9\eta}{2g} v^* \quad (7)$$

$$r = k\sqrt{v^*}$$

r : 分散粒子の粒子径

η : 分散媒の粘度

ρ : 顔料の密度

ρ_0 : 分散媒の密度

v_0 : 沈降速度

v^* : 粒子径還元沈降速度

表-13 アミノアルキド樹脂系ワニス中における顔料の ζ 電位 (市販品)²⁴⁾

No.	顔料の種類	銘柄	分散媒特数		ζ 電位	No.	顔料の種類	銘柄	分散媒特数		ζ 電位
			η^{*1}	ϵ^{*2}					η	ϵ	
1	酸化チタン	A	c. p. 2.24	1.83	mV 20.6	14	カーボンブラック	A	c. p. 2.80	1.92	-53.9
2		B	2.25	1.83	27.7	15		B	2.56	1.83	-81.2
3		C	2.22	1.83	6.7	16		C	2.58	1.86	-42.1
4	オキシドイエロー	A	2.24	1.75	23.6	17		D	2.55	1.77	-69.2
5		B	2.15	1.90	-52.6	18	キナクリドン系	A	1.93	1.88	71.6
6	ベンガラ	A	2.67	1.92	-42.2	19	ベリレン系	A	1.71	1.75	-81.6
7		B	2.64	1.92	-55.2	20	イソインドリノン系	A	2.06	1.89	-88.4
8	銅フタロシアニンブルー	A	1.86	1.86	57.6	21		B	2.04	1.89	—
9		B	1.88	1.88	-69.5	22	アンスラピリミジン系	A	2.09	1.78	-48.6
10		C	1.88	1.88	58.6	23	チオインジゴ系	A	2.25	1.86	-73.5
11	銅フタロシアニングリーン	A	1.83	1.83	-46.2	24	ジオキサゼン系	A	1.98	1.89	74.4
12		B	1.86	1.86	-131.0						
13		C	1.86	1.86	-38.7						

*1. η' : ζ 電位測定時の分散媒の粘度

*2. ϵ : ζ 電位測定時の分散触誘電率

*3. アミノ樹脂: プチル化メラミン樹脂 アルキド樹脂: 短油性アルキド樹脂

*4. 樹脂濃度 10 wt %, 顔料濃度 0.1~1.0 wt %

還元沈降速度 v^* の平方根に比例する。したがって、混合しようとする顔料の単色系での粒子還元沈降速度 (v_{01}^* , v_{02}^*) と混合系での粒子還元沈降速度 (v_{c0}^*) との比の平方根は、混合系の凝集程度を表現するとの考えから、混合系の凝集程度を (8) 式で定義される凝集指数 D で評価した。

$$D = \sqrt{v_{c0}^*/v_{10}^*} \quad (\text{但し, } v_{01}^* \geq v_{02}^*) \quad (8)$$

なお、測定条件はつぎのようであった。

1. 分散媒 15 wt % 樹脂溶液
(溶媒：キシロール)
(樹脂：ブチル化メラミン樹脂/短油性アルキド
樹脂=3/7)
2. 顔料容積濃度：1 vol. %
3. 測定；高さ 50 cm, $\phi=10\text{mm}$ の目盛付ガラス管
を使用して 20°C で測定した。

図-9 に示すように外見上の凝集程度は混合顔料容積比によって変化するので、分散安定性評価は、最も凝集の激しく起こる混合比でおこなった。すなわち、A, B の顔料を混合する場合に、それぞれの顔料を ζ 電位で特性化し、A と B との顔料の ζ 電位で表示した座標点に、A, B 混合系の凝集程度を $\circ$, $\times$ 印で標示した。結果が図-12, -13, -14, -15 である。これらの結果が示すことは以下である。

1. 粒子荷電が同符号である顔料を混合しても、共凝集は生じない。
 2. 粒子荷電が異符号である顔料を混合した場合
- 2.1 無機系顔料同志の混合では、2～3 の例を除い

図-12 混合安定性と ζ 電位²⁴⁾

同符号荷電の場合

($\circ$: $\log D < 1$, $\times$: $\log D \geq 1$)

て激しい凝集は起こらなかった。

- 2.2 有機系, 有機-無機系顔料の混合では、いずれも激しく凝集した。

- 2.3 図-13 から明らかなように、2.2 の場合においても、一方の顔料の ζ 電位の絶対値が小さければそれほど激しい凝集は起こさないこともある。

以上から、2.1 に示す結果の理由は明らかではないが、多成分コロイド系における分散安定性には、系を構成してコロイド粒子の荷電の正負が重要な役割を果たし

図-13 混色安定性と ζ 電位²⁴⁾

異符号荷電, 無機-無機顔料

($\circ$: $\log D < 1$, $\times$: $\log D \geq 1$)

図-14 混合安定性と ζ 電位²⁴⁾

異符号荷電, 無機-有機顔料

($\circ$: $\log D < 1$, $\times$: $\log D \geq 1$)

図-15 混合安定性と ζ 電位²⁴⁾
異符号荷電, 有機-有機顔料
(○: $\log D < 1$, ×: $\log D \geq 1$)

図-16 塗装方法と経時変色²⁵⁾

塗料: アミノ-アルキド樹脂系エナメル
顔料組成: ルチル型酸化チタン, フタロシアニン
ブルー, 黄色酸化鉄, カーボンブラック
○: スプレー塗装, ×: 刷毛塗り, ●: 流し塗り

ていると言える。

3. 色分かれと凝集

表-1に分類される色分かれの中で, 1-1の色分かれは顔料の凝集による現象で, これまでに述べた結果とチクソトロピック剤の適用を誤らなければ溶剤使用型の塗料では問題はない。

また, 色むらについては, 筆者¹⁾の報告にもあるように, 適切な界面活性剤を使用することにより解決できる。残された問題は 1-2; 色うき, 3-1; メタルムラお

図-17 経時変化と貯蔵温度²⁵⁾

塗料: アミノ-アルキド樹脂系塗料エナメル
顔料: ルチル型酸化チタン, フタロシアニン
ブルー, 黄色酸化鉄, カーボンブラック

図-18 貯蔵前後における顔料の分散状態²⁵⁾

(塗料および使用顔料は図-16に同じ)

写真左…混色直後 (×900)

右…混色後<40°Cで2日間貯蔵(×900)>

図-19 降伏値の経時変化²⁵⁾

塗料: アミノ-アルキド樹脂塗料
顔料: ルチル型酸化チタン, フタロシアニンブルー,
黄色酸化鉄, カーボンブラック

図-20 部分補修塗装作業性検定法²⁸⁾表-14 原色エナメルの部分補修性と顔料特性²⁸⁾

No.	顔 料 の 種 類		補修性 評 価	原料エナメル分散特性			顔 料 特 性			
				希 釈 安定性	分 散 度		結 晶 形	粒 径 分布幅	粒 子 径	
	類 別	銘 柄			$\bar{r}$	σ			$\bar{r}$	σ
1	黄 鉛	A	◎	△	0.59 μ	0.13 μ	板 状	狭 い	0.38 μ	0.12 μ
2		B	◎	◎	0.74	0.19	"	普 通	0.40	0.16
3		C	◎	◎	0.52	0.15	"	普 通	0.29	0.10
4		D	◎	◎	0.60	0.15	六角板状	狭 い	0.15	0.09
5		E	△	△	0.53	0.32	板 状	狭 い	0.43	0.17
6	酸 化 チ タ ン	A	◎	◎	0.51	0.16	"	普 通	0.20	0.14
7		B	◎	◎	0.73	0.20	"	狭 い	0.39	0.24
8	フ タ ロ シ ア ニ ッ プ ル ー	A	○	◎			針 状	広 い	0.80	0.08
9		B	○	◎			"	広 い	0.10	0.05
10		C	×	◎			"	広 い	0.10	0.05
11	酸 化 鉄	A	×	◎	0.27	0.18	板 状	広 い	0.17	0.09
12		B	×	◎	0.52	0.22	"	広 い	0.18	0.12
13		C	×	◎	0.23	0.12	針 状	広 い	0.30	0.12
14	カ ー ボ ン	A	△	◎			球 (鎖状)		0.016	≒0

注 *1) 使用塗料: アミノアルキド樹脂系塗料

*2) 分散度で $\bar{r}$: 平均粒子径 σ : 粒子径の分散

よび4-1の経時変色である。これらの現象については不明な点が多く、完全なる対策、理解は明らかでない。そこで、筆者達が経験した範囲で紹介することとする。

3.1 経時変色

経時変色とは、塗料の貯蔵中での一種の色分かれであり、原色エナメルより調色エナメルを作成する場合に、色合わせ終了後塗色が変化し、使用時には色見本とはいちじるしく異なった塗色となる現象であり、色ちがいクレームの原因となる場合が多い。

この現象については、筆者²⁵⁾らの検討結果では、その原因は、調色後の異種顔料間の共凝集状態が時間と共に変化することであり、その対策としては2項で述べた結果を利用して、共凝集状態の変化を阻止すれば解決することが明らかになっている。(ただし、すべての塗色が顔料分散安定性の観点のみから設計できるわけではない。)

すなわち、経時変色は図-16に示すように、対象とする塗料と塗装法によっても異なる。また、図-17に示すように温度依存性を示し、明確なる物理化学的な原因を持っていることが知られる。その物理化学的な過程とは、図-18の変色前後の顔料分散状態を示す顕微鏡写真からも明かなように、顔料凝集(共凝集)に関係した現象である。図-17の変色量と時間との関係から明かなように、一度変色が終了した状態を基準とすれば、それ以後の変色は観察されないことから凝集自体が原因ではあり得ず、凝集状態の経時変化が原因である。そこで、凝集状態は塗料の降伏値(構造形成の程度)に現われるとの観点から、降伏値の経時変化を追跡した結果が図-19であり、明らかに凝集状態が時間とともに変化している。

3.2 色うき(部分補修塗装作業性)

色うきが、塗料中の調色顔料の運動性が顔料の種類に

よって異なることにより生ずることは、V. T. Croul²⁶⁾, S. H. Bell²⁷⁾の文献を引用するまでもなく明らかなことである。しかし、その対策となると複雑であり、一般性のある方策はなく、混乱している。このような状況の下で、色うきについて十分な解説することは困難であるが、問題提示の意味で、具体例²⁸⁾(部分補修性)について紹介する。

3.2.1 部分補修塗装作業性

部分補修塗装作業性とは、自動車補修工場での補修塗装、あるいは工業用ラインでの塗装欠陥の補修塗装作業において経験される現象で、作業能率を考えれば塗料の重要品質である。この現象は、図-20に示すように一種の色うきであり、塗膜表面とその下層との色がことなることによって生じる色分かれである。不完全な顔料(粒子径分布が広い)であるベンガラなどでは、原色エナメルでさえも観察される現象である。そのコントロール技術については、整理された体系は残念ながら、現在までに得られた知見によれば表-14に示すように、顔料の結晶形、大きさ、粒度分布および分散状態の影響が見られ、粒子が大きく、粒度分布が狭く、結晶の軸比が小さい顔料で起こりにくく、また塗料中での分散状態では表-15に示すように、共凝集状態でのほうが好ましいことが知られている。この領域での問題解決策はほとんど理解されておらず、今後に残された一大領域である。また、この領域の解明、解決はペイントメーカーと顔料メーカーとの密接な協力関係がなければ進展しないものとも考えられる。

4. お わ り に

以上、顔料分散安定性に関連した塗料の諸問題を体系的に整理しようとしたわれわれの初歩的な結果を紹介し

表-15 2色混合系の補修性(凝集と補修性)²⁸⁾

No.	group 1		group 2		最強凝集組成	配 合 (I)		配 合 (II)	
	顔料名	ζ 電 位	顔 料 名	ζ 電 位		配 合	補修性	配 合	補修性
1	黄色酸化鉄	30.5mV	フタロシアニンブルーA	-69.5mV	8/2~5/5	2/8	×	7/3	×
2			フタロシアニングリーンA	-46.2	9/1~7/3	4/6	×	9/1	○
3			フタロシアニングリーンB	-131.0	9/1	4/6	×	9/1	×
4			フタロシアニングリーンC	-38.2	8/2~6/4	3/7	×	8/2	×
5			カーボンブラック	-81.2	9/1	5/5	○	9/1	×
6			ペリレン系	-81.6	8/2~5/5	2/8	×	7/3	○
7			イソインドリノン系A	-88.4	6/4~2/8	9/1	×	5/5	○
8			チオインジゴ系A	-73.5	8/2~6/4	2/8	×	8/2	○

注) * 最強凝集組成: この組成範囲では、2種類の顔料が、たがいに非常に強く凝集する。
表示は、原色エナメルの重量比で示している (group 1/group 2)

たが、紹介者の非力なために、十分な解説が出来なかったことをおわびするとともに、今後の精進によりなんとかが整理し、コントロール技術を確立したいと考えるので、諸賢のご助言の程を切望する次第である。

文 献

- 1) 佐藤, 高野: 色材, 45 [7], 9 (1972)
- 2) E. J. W. Verwey, J. Th. Gverbeek: "Lyophobic Colloid," Elsevier (1948)
- 3) M. J. Vold: *J. Colloid Sci.*, 16, 1 (1961)
- 4) L. A. Romo: *J. Physical Chem.*, 67, 386 (1963)
- 5) *ibid.*
- 6) H. Koelmane, J. Th. Overbeek: *Dis. Faraday Soc.*, 18, 52 (1954)
- 7) *Ibid.*
- 8) 佐藤, 中戸川: 塗料の研究 [92], Nov. (1974)
- 9) Van der Waarden: *J. Colloid Sci.*, 5, 317 (1950)
- 10) A. Droszkowski: Preprints of 5th International Congress of Surface Active Agents, page 9~13 (1963)
- 11) G. D. Parfitt: *J. Paint Technology*, 42 [551], 740 (1970)
- 12) V. T. Crowl: *J. O. C. C. A.*, 46 [3], 169 (1963)
- 13) 佐藤, 中戸川: 塗料の研究, [92], Nov. (1974)
- 14) *ibid.*
- 15) *ibid.*
- 16) V. T. Crowl, M. A. Malati: *Dis. Faraday Soc.*, 42, 301 (1966)
- 17) K. Řeháček: *Farbe und Lack*, 76, 656 (1970)
- 18) E. C. Rothstein: *Official Dig.*, 16 [479], 1448 (1964)
- 19) W. Carr: *J. O. C. C. A.*, 54, 1093~1127 (1971)
- 20) 佐藤, 中戸川: 塗料の研究, [92], Nov. (1974)
- 21) L. A. Romo: *J. Phy. Chem.*, 67, 386 (1963)
- 22) 佐藤, 中戸川: 塗料の研究, [92], Nov. (1974)
- 23) R. D. Harding: *J. Colloid & Interface Sci.*, 40, 164 (1972)
- 24) 佐藤, 中戸川: 未発表
- 25) 佐藤, 中戸川: 昭和 49 年度色材協会研究発表会講演要旨集
- 26) V. T. Crowl: *J. O. C. C. A.*, 50 [11], 1023 (1967)
- 27) S. H. Bell: *J. O. C. C. A.*, 35, 373 (1952)
- 28) 佐藤, 中戸川: 塗料の研究, [92], Nov. (1974)

新 刊 紹 介

Microencapsulation

J. R. Nixon 編

23.0×16.0cm, 215頁

1976 年刊

7,210円 Marcel Dekker Inc.

(取扱書店) 海外出版貿易(株)

東京都千代田区神田司町 2-21

TEL 292-4271 (代表)

マイクロカプセルは、微小容器・微小コンテナなどと呼ばれる 5~200 μ 径のカプセルである。

感圧複写紙が商品化されてからは、接着剤・液晶・医薬品・香料・飼料・農薬など多くのマイクロカプセル化が話題となり、かつ商品化されている。その他、人工臓器への活用・人工赤血球の作成など話題も広い。

第1回の国際マイクロカプセル化シンポジウムが、1973年1月15日~16日に、アメリカのジョージア大学で開催されてから、この方面の関心がさらに高まった。第2回のシンポジウムは、1974年9月23日~24日に、イギリスのロンドン、チェルシヤ薬科大学で開催された。

本書は、この第2回の講演論文集である。主催者である、ニクソン教授が編集している。

主な論文を整理すると以下ようになる。

- コアセルベーション, スプレーカプセル化およびナノカプセル化法によるマイクロカプセルの調製法
- 人工細胞としての半透過性マイクロカプセルの生医学

応用

- 持続放出投薬形としてのマイクロカプセル化薬剤系の in vitro 評価
 - 診断および末梢導管病の治療におけるカプセル化液晶 (E. L. C.) サーモグラフィ
 - 富士写真フイルム(株)におけるカプセル化技術と応用
 - マイクロカプセル化における酵素不活性化
 - 含ヘモグロビン poly (phthalryl L-lysine) マイクロカプセル: 人工赤血球
 - U S 政府のカプセル化家畜病治療製品への関心
 - ゼラチンコアセルベートマイクロカプセルの表面特性
 - 人工腎臓機能の増進のためのマイクロカプセル
 - 医学応用目的のためのマイクロカプセル
 - 走査型電子顕微鏡によるゼラチンコアセルベートマイクロカプセルの表面特性の観察
 - マイクロカプセルからの拡散に関する物理化学的検討
- 以上のことから研究の方向性が分かるが、どちらかというと生化学・薬学・医学分野の色彩が濃い。しかし、これらの各製法における技法は、前述のような分野だけでなく広く利用できる。界面重合法, コアセルベーションを利用した相分離法, 界面濃縮法などと共に、ナノカプセル, スプレーカプセルなどの技法は、最近の新しい技法であるから検討しておくことが望ましい。

本書には、走査型電子顕微鏡写真も多数掲載されていて、マイクロカプセルの表面物性の理解には大いに参考となるであろう。

なお、本書は "Drugs and the Pharmaceutical Sciences" シリーズの第3巻として刊行されている。

(小石)