総 説

無機顔料の表面処理(II)

鶴 田 栄 一*

目 次

〔第1報〕

1. 緒言
2. 特許公報に掲載された顔料の表面処理
3. 顔料の表面処理効果 (目的)
 - 3.1 酸化チタンの表面活性
 - 3.2 分散性向上
 - 3.3 表面処理と耐久性
 - 3.4 耐光性を目的とした表面処理
 - 3.5 耐薬品性
 - 3.6 耐熱性の向上
 - 3.7 変色性の防止
 - 3.8 その他

4. 顔料の表面処理方法

顔料は無機、有機と、きわめて種類が多く、表面処理方法は被表面処理物、表面処理剤、表面処理の目的等によりそれぞれ異なり、きわめて多岐にわたる。同一構造をもつ顔料であっても製造方法の相違により、その表面処理法もまたその効果も異なり、また同一処理剤を同じ顔料について使用しても処理の方法により、顔料の表面の性質は異なり処理効果も相違する等、顔料の表面処理はきわめて複雑である。同一の顔料でも親油性にもなるし、また親水性に仕上げることも出来るなど、市販の顔料は同一構造をもつものでも表面処理等により粉体工学的物性、あるいは溶液系に使用する場合の界面化学的性質など大いに異なるのが実情である。顔料の表面処理は複雑であるが以下述べるような処理方法が、あるいはそれらの組み合わせなどが現在行なわれている。

4.1 湿式処理

- 4.1.1 スラリー系で顔料粒子表面に沈着させる方法
実際行なわれている顔料の表面処理法の大部分は 3.5

項で述べたようなこの湿式処理法によるものであり、被表面処理顔料のスラリーを調製しておき、これに表面処理剤を溶液の状態で添加し、被処理顔料に吸着させるか、あるいは 3.5 項の例のように被表面処理顔料の表面に化学反応により、目的に応じて一種または二種以上の処理剤の層を沈着させる方法がとられている。

工業的一例を酸化チタンについて述べると⁶¹⁾、遠心ローラミル (主として Raymond Mill) で粉砕された焙焼物 (TiO_2) は更に湿式ボールミル、あるいは振動ミルにかけられ、連続式横型遠心分離機を使用した分級が行なわれ、粗大粒子を除去した適正粒子について 3.5 項で述べたような方法で Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 等の含水性や媒体への親和性などを考慮した有機物で酸化チタン粒子の表面をかきまぜ機付の処理槽で被覆する。反応により生成した不用の塩類などが出来上った製品中に残存しないように十分水洗し、ロータリーフィルター、あるいはフィルタープレスで汙過し、バンド乾燥機等で乾燥し、更にエネルギーミルで仕上げの微粉碎を行なう方法がとられている。

有機重合体物質の溶液中に顔料粒子を分散させておき、この溶液の極性を変化させることにより重合体成分を顔料粒子上に沈殿させ被覆する方法⁶²⁾が発表されている。たとえば非極性のポリブタジエン成分に対して該成分から分岐した極性の側鎖として、メチルメタクリレート/メタクリル酸ランダム共重合体成分を結合してなるグラフト共重合体の溶液と、酸化チタンをベブルミルで混合粉碎する。次に取り出して高速混合器に入れミネラルスピリットを添加すると、グラフト共重合体成分は酸化チタン粒子の表面に沈着し被覆する。この方法で黒色顔料、黄色顔料、アルミニウム等の実施例が述べられている。

分散性、粒子の大きさのコントロールを目的としたアゾ顔料、フタロシアニン顔料等に一般的に行なわれているロジン処理方法も前記方法に類似している。すなわち中性ないしアルカリ性懸濁液にロジンのアルカリ水溶液を加え、これに塩化カルシウム、塩化バリウムなどの金

前報 色材, 49 [1], 2~21 (1976)

昭和 50. 6. 27 受理

Some Description on Surface Treatment of
Inorganic Pigments (II)

Eiichi TSURUTA

* 古河鉱業(株)大阪工場

大阪市西淀川区大野 3 丁目 7 番 196 号

属塩水溶液を加えることにより、ロジンのカルシウム塩、バリウム塩などの金属塩として沈殿させ表面処理を行なうものである。またこのロジン処理に他の界面活性剤を併用することなども行なわれている。

4.1.2 高温高压下で溶解度差により顔料表面に沈着させる方法

信岡氏⁶⁵⁾のケイ酸で顔料粒子の表面処理をする方法として次のものがある。顔料を水または弱アルカリ性水溶液中に分散させ、粒径 2~3 mm ケイ砂を適量添加する。それをオートクレーブ中で 150~200°C において水熱処理を行なう。そうすると添加されたケイ砂は温度の上昇に伴って、溶解度を増し熱水に溶解する。所定温度に達した後放冷する。この水熱処理によって次のような溶解析出反応が生起する。高温熱水に溶出したケイ酸塩は最高温度において飽和状態であるが、冷却に伴って溶解度が減少し余分のケイ酸が徐々に析出して来る。この析出するケイ酸は、顔料粒子の表面に薄層として析出する。このようにして表面処理されるというもので、ベンガラ、酸化チタン、マンガン紫、カドミウム黄、黄酸化鉄などの実施例が述べられている。この表面処理により耐久性、耐薬品性、変色性などが改良されることを述べている。

通常 Al_2O_3 、 SiO_2 等の湿式表面処理は常圧で行なわれ、顔料粒子の表面を含水物の状態で被覆しているが、久保氏ら⁴⁸⁾は顔料を熱水中、水可溶性の金属化合物と共に加熱加圧かきまぜ処理することにより、顔料の粒子表面が金属化合物から誘導される金属酸化物の薄膜で被覆され、きわめて耐光性、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性等の諸堅牢性に優れ、また分散性、着色力等においても優れた顔料を製造し得ることを述べている。

4.2 乾式表面処理方法

4.2.1 顔料の乾燥時または粉碎時に処理剤を添加する方法

一例⁵⁶⁾を述べると酸化チタンに湿潤性を与える方法として、対酸化チタンで 0.1~1.0% のスチレン無水マレイン酸共重合体で表面処理を行なう方法に、スチームマイクロナイザーに移動するベルト上で所望の適量をスプリンクラーで顔料に供給し、次いでスチームマイクロナイザーにかける。あるいは乾燥機から出て来た処理前の顔料に所望の適量の表面処理剤を分散させ、20~30 分間ドラムローラーで混合し、スチームマイクロナイザーにかけ粉碎を行なうものである。この処理の効果は貯蔵中に形成される凝集体の数が少なくなる事及び凝集力が小さくなることから認められている。

4.2.2 高温で表面処理剤を蒸気の状態で添加する方法

塩素法酸化チタン、あるいは噴霧乾燥のような粉体の流動工程を経るものについては、この方法は工業的に取り組みやすい方法である。一例⁶⁶⁾を述べると四ハロゲンチタニウムを反応帯中で酸化ガスを用いて気相酸化する二酸化チタン顔料を製造する方法において、二酸化チタン顔料を含有するガス状流出物を気相反応帯から取り出し、これにカリウム、ナトリウム、リチウム、セシウム、ルビジウム、バリウム、カルジウム、ストロンチウム、マグネシウム、亜鉛等蒸気金属イオンを供給する物質を添加して接触させて生成した顔料の表面処理を行ない、顔料の表面エネルギーを減少させるものである。また 100~600°C の流動層反応器に酸化チタンを流動させておき、これに空気+水蒸気を送り込み、次いで空気を次に金属および非金属ハロゲン化物の蒸気を送り込み、このサイクルを繰返し、金属および非金属ハロゲン化物の加水分解により顔料表面に被覆膜を形成するものもある⁶⁷⁾。このように交互処理で得られた被覆は 4.1.1 で述べたような湿式法で表面処理を施した場合よりも著しく厚く、かつ強固であり、耐候性試験においても優れた結果が得られたが、これは湿式表面処理法に比して酸化物の水和物被覆の構造がち密であることに基因するものと述べられている。

4.3 混練する方法

Al_2O_3 、 SiO_2 等の含水物による顔料の表面処理は溶液系から顔料表面に反応析出させる方法をとっているが、表面処理剤、被処理顔料およびその目的などによっては機械的に混練する方法などによっても効果を期待することが出来る。丸茂氏⁶⁸⁾は表-2 に記載 (特公昭 48-39213) の表面処理剤とグンジョウを混合し、溶解混練して表面処理顔料を調整している。これはポリスチレンの押出成形品でよい分散状態を示している。また慶野氏ら⁶⁹⁾は塗料や印刷インキ用金色顔料の製造において、平均粒子径 50μ の銅または銅合金粉末に、ニトロ基、ハロゲン基またはアルコキシ基置換ベンゾトリアゾールの微粉末を混合かきまぜ処理することによって、防蝕防錆性および耐熱性を付与している。

4.4 固体表面 (顔料表面) における化学反応により処理する方法

これは従来行なわれている顔料の表面処理と方法論において異なり、ミクロな表面の物理化学的性質を積極的に生かし、固体表面に化学的に他の物質を反応させ結合させて行くところに興味があり、今後の研究が期待される。

4.4.1 R. Kroker 等の総説⁷⁰⁾

R. Kroker らは顔料表面における重合反応についての総説を発表している。この総説から若干ピックアップしてみる。

(1) 顔料表面が反応開始剤になる重合反応

顔料表面に反応開始を促進するグループがあるとポリマーがグラフトする。

SiO₂ 表面の反応は、

これはスチレン、アクリル酸、アクリルアミンやビニルピリジンなどのグラフトが可能であることを示している。

(2) 顔料表面の重合可能基のホモまたは共重合

粉体表面における一般的反応パターンとしては次のようになる。

TiO₂ にアクリル酸またはメタアクリル酸を吸着させると、その一部は不可逆層の形で表面に残る。この処理顔料をスチレン中に分散して、BPO を開始剤として重合するとポリスチレンができるが、同時に顔料表面に強く結合したポリマー（アクリル酸/スチレン共重合体）も得られる。その他いくつかの例が紹介されている。

(3) メカノケミカル過程による固体表面における重合反応

重合能力のあるモノマー中で顔料を練磨すると、生成した顔料表面のラジカル位置で重合が開始する。例として、窒素中でスチレンとシリカをボールミル中で練磨した。そしてシリカ表面に残った非抽出性ポリマーは1%のオーダーであり、そのシリカは強い親油性を示した。同様な反応が α -メチルスチレン、アクリルニトリル、ブタジエン、クロロブレンで認められている。その他酸化チタン、ペントナイト、炭酸カルシウムなども同様な研究が紹介されている。しかし、今までのところメカノケ

ミカル反応の立証はあまり明確でないが、長期間貯蔵後も反応活性を示すことがメカノケミカル過程支持の論拠となっている。

(4) 高エネルギーによる固体表面での重合反応の開始

シリカや活性炭の表面の炭化水素を β および γ 線で重合し、ポリプロピレンが表面に単分子層から多分子層吸着をしていることを認めている。これは沸騰キシレンで抽出しても2~4%のポリプロピレンが残っている。同様な実験をカーボンブラックや酸化マグネシウムの表面に高エネルギー電子線で、塩化ビニル、メチルメタクリレート、アクリルニトリルが生成する。その他の報告が紹介されている。

なお、その他の報告がされているが結論として、顔料表面における重合の反応機構は未だ十分解明されていないが、このように顔料表面をポリマーで処理したものの物性を、未処理顔料と対比して詳細に研究することは実用上きわめて有意義であるとしている。

4.4.2 堀内氏の研究^{71) 72) 73)}

堀内氏は顔料の分散性、耐摩擦、堅牢度等の向上を目的として樹脂と色原体とを化学的に結合させることを考え、銅フタロシアニン系顔料について一連の報告をしている。その一例をあげると銅フタロシアニン顔料あるいは低塩素化銅フタロシアニンのニトロ誘導体を合成し、これを還元してアミノ銅フタロシアニンとし、さらにジアゾ化し、そのジアゾ化合物をビニル単量体の存在下で分解させることにより生じた銅フタロシアニンあるいは低塩素化フタロシアニンラジカルが、ビニル単量体に重合開始剤として作用し、これらの顔料色原体と結合した有色重合物を得た。この有色重合物は抽出や分別沈殿を行なっても分離することがなく、X線回折、電子顕微鏡、紫外、可視吸収スペクトルなどでその性質を調べ、その結果初期の目的の樹脂と色原体とを化学的に結合させた新しい銅フタロシアニン系の顔料であることを認めている。これも類似点のある興味ある研究である。

4.4.3 その他

岡崎氏⁷⁴⁾は含水酸化チタン、アナタース形市販品をメタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、および*n*-オクタノールとオートグレーブ中で230°C~280°Cで反応させ、表面エステル化反応の進行度およびその効果を調べている。その結果エステル化することにより親油性を増し、長鎖アルコールほど表面被覆効果がすぐれ、したがって親油性が大きくなることを認めている。

また宇津木氏⁷⁵⁾は直鎖飽和アルコール、芳香族アルコール、不飽和結合を有するアルコールおよび2価アル

コールのヘキサン溶液にシリカゲルを浸せきし、オートグレーブ中高温高圧下で反応し、ヘキサンの臨界点付近で排気し、ついでアルコールまたはベンゼンおよびヘキサンで洗浄することにより、シリカゲルの表面処理を行なった。その結果処理されたものは、

(1) 2価アルコールおよびtertアルコール処理を除き親油性である。

(2) 元素分析およびアルゴン表面積とから付着基はアルコキシ基であること、および不飽和結合を有するアルコール処理の場合も付着基の二重結合はそのままである。

(3) 2価アルコールは一個の水酸基が表面シラノールと反応し Si-O-ROH の結合を示し、処理シリカ表面が水酸基でおおわれるので親水性を示すこと。

(4) 第三級アルコールは表面シラノールとは反応しない。

(5) 表面処理後のアルゴン表面積の減少は、表面基でおおわれたミクロ孔の存在にあるとして説明している。

5. 顔料の表面処理と物理化学的性質

顔料は前にも述べた通り、顔料本来の目的で使用される場合には塗料、インキ、樹脂加工品(成型品)等いずれも他の媒体中に分散させて使用するものであり、顔料媒体系の相互作用についての界面化学的知見は、生産工学面における実用的な見地からも重要であり、理論的にも興味ある問題である。今塗料の製造を例にとると、まずビヒクル中に顔料を投入して分散させるが、まず顔料がそのビヒクルにぬれやすいことが作業性(作業能率)を左右するし、次の段階として顔料が塗料として要求される粒度まで分散することが必要であり、出来上った塗料は貯蔵安定性などが要求される。また使用される段階、すなわち塗装時にハケさばきなどレオロジカルな性質が適正であることが要求される。また溶液系の塗料、インキは塗膜の乾燥過程において時々刻々と溶液系の組成は変化し、最終的には乾燥した塗膜になるが、wetからdryのその過程で顔料は安定した分散状態を維持することが必要である。これら界面化学的問題は基本的には次のことに要約される。

(1) 顔料の分散媒に対する“ぬれ”の問題。

(2) 分散媒中における顔料表面の荷電。

(3) 顔料固体表面における溶媒、溶質等の相互関係、すなわち吸着現象など。

等があげられるが、これらの得られた情報を一つ一つ解析することにより、塗料、インキ等の溶液系における諸

特性を解明する手がかりが得られ、積極的に品質設計などに意味があるものと思われる。

「顔料の表面処理と物理化学的性質」という大きなテーマについて、筆者のよく述べてくせるものではないが、顔料の表面処理について積極的展開を考える場合、きわめて大事な基礎的問題であり、顔料工学的に有意義であり技術的に興味ある問題である。幾つかの事例をあげてその意義を考えてみたいと思う。

5.1 表面処理と表面積

表面処理をすることにより、顔料の粉体物性、溶液系における界面化学的性質等が大きく変化することはこれから述べるが、これらの現象は表面積の大きさが関与することを無視出来ない。また表面積は確かに一面において粉体の活性度の尺度である。一般に無機顔料の表面積は $1\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ であり、有機顔料では $10\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ である。カーボンブラックは $1,000\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のものもある。無機顔料においては一般に Al_2O_3 、 SiO_2 等の含水物で表面処理を施すことにより表面積は大きく増加の傾向を示すが、一、二の例を表-6⁴⁴⁾、表-7⁶⁾に示す。表-6は酸化チタンについて TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の含水物により表面処理を行なったものの処理前後の表面積を示しており、大きな相違が認められる。D. Urwin⁴⁴⁾ は表面処理層の厚さは $50\text{ \AA}$ 程度であるから、顔料粒子径の大きさは $100\text{ \AA}$ の増加であり、これから表-6 のような表面積の増加は考えられず、表面処理層は多孔質であることを述べている。しかし、厳密には処理前後の両者の表面

写真-4 表面処理なしのルチル形酸化チタン

写真-5 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ の表面処理を施したルチル形酸化チタン

表-6 酸化チタンの表面処理による表面積の変化

顔 料	粒 子 径 (μ)	表 面 積 (計 算) (m^2/g^{-1})	表 面 積 (B. E. T)	
			未 処 理 (m^2/g^{-1})	処 理 (m^2/g^{-1})
1	0.21	6.8	7.2	13.8
2	0.17	8.5	9.0	13.2
3	0.22	6.5	7.1	14.2
4	0.26	5.5	6.2	11.4

積の相違は、真に酸化チタン粒子の周囲に密着した処理層が形成されたために増加したもののみか疑問はある。実際表面処理したものを電子顕微鏡で観察すると、写真-5のように酸化チタン粒子の表面に処理剤の強固な被覆層を認めるが、遊離の処理剤のゲル状に存在するものも認められる(処理条件などによりこの状態は異なる)。従って、それらが処理された酸化チタン顔料中にブレンドされたような状態になっている。耐薬品性の項でも述べたように、処理条件により被覆膜の状態も異なり、顔

表-7 ルチル形酸化チタンの表面処理と表面積

顔 料	TiO_2	処 理 剤 (%)		表 面 積 m^2/g^{-1} BET (N_2)	水分の吸着 $\text{NoOH}/100\text{ \AA}^2$	表 面 積	
		SiO_2	Al_2O_3			$\text{S}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{S}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{S}_{\text{N}_2}$
A 硫酸法	99.9	0.044	0.014	5.6	1.45	4.49	0.76
B " Aをベースとして処理	99.4	0.12	0.4	6.5	7.59	4.93	0.76
C " "	97.1	0.04	2.5	13.1	11.15	11.53	0.88
D " "	96.8	0.9	2.3	10.6	13.94	10.58	0.99
E " "	92.8	5.4	2.3	31.3	8.53	16.45	0.53
F 塩素法	96.1	0.1	3.8	13.9	9.95	11.93	0.86

料工学的に興味ある問題である。遊離状態にあるゲル状処理剤は顔料の表面処理の面のみから考えれば良い状態ではないが、ゲル状に存在するものの含有量が多く、集合体としての顔料の物性を大きく変える場合もあり、また商品としての評価を向上させることもある。

5.2 表面処理と湿潤熱

うどんやパンを作る場合にまず小麦粉を水で練るが、これは小麦粉と空気との固気界面が次第に消滅して、新たに小麦粉と水の界面(固液界面)が生じる現象である。小麦粉は始めのうちはなかなかぬれにくく水が玉になってしまう。塗料、インキ等はいずれも同じ現象であり、顔料はその分散させる媒体にまずぬれやすいことが顔料工学的に強く要求される。ぬれやすさ等固体表面の状態を知る一つの情報源として湿潤熱があげられる。固体表面の状態が不均一であっても表面の性質をよく描写してくれるという意味で、湿潤熱のもつ物理化学的意味は大きいと思われる。1940年代に W. D. Hakins らによって測定が行なわれ、1950～1960年代に A. C. Zettlemoyer らの多くの研究が発表されている。この方面に関して、森本氏⁷⁷⁾、宮田氏⁷⁸⁾、角田氏⁷⁹⁾らの総説が発表されている。

A. C. Zettlemoyer⁴⁵⁾ らはルチル形酸化チタンの表面処理をシリカで行ない、表面処理のシリカ量と湿潤熱の関係等について研究し、シリカの処理量により顕著な変化のある図-7 の関係を得ている。 N_2 面積を用いた場合と H_2O 面積を用いた場合では、湿潤熱の値に大きな変動を認めている。図-7 からシリカ処理 15% では水蒸気に対してポーラスであるが、窒素に対してはポーラスでないこと、またシリカ処理 0% では逆の関係にあることが理解出来る。

図-7 酸化チタンの SiO_2 処理量と潤熱

図-8 酸化チタンの表面処理と湿潤熱の関係

K. P. Herrington⁷⁶⁾ らは表-7に示したようなルチル形酸化チタンの表面処理を行い、湿潤熱の測定を行なっている。脱ガス温度を変化させ湿潤熱を測定すると、図-8に示すように Al_2O_3 単独処理のものは単純に増加の傾向を示しているが、 $SiO_2 + Al_2O_3$ 処理のものは $200^\circ C$ 付近に最大値を示し、 $300^\circ C$ 、 $400^\circ C$ と減少している。これは Al_2O_3 、 SiO_2 の含水物の系で反応が起こり、 $Si-O-Al$ 結合が生成するためであろうと説明している。これは表面処理剤の熱的变化を示すものとして、物性と関連して興味ある問題である。

表面処理を行なった酸化チタンの粒子表面は物性的に最早酸化チタンではなく、処理された新たな表面としての物理化学的性質を示すものである。塩素法、硫酸法いずれの方法によって調製された酸化チタンであっても、同一処理を施されたものは類似した物理化学的性質を示すことが、湿潤熱の測定から云われている。もともと酸化チタンなど金属酸化物の粒子表面は通常単分子の水酸化物層でおおわれており、湿潤熱の測定から高温で脱気した粒子表面にも OH 基が存在しており、 $350^\circ C$ で脱気したものであっても吸着した水が検出されている。表面処理により試料表面の OH 数は変化するが、ぬれに対する顔料表面の OH グループの影響は処理剤の種類には無関係である。それは図-9に示したように OH グループ数に対する湿潤熱をプロットすれば直線関係にある事実⁸⁰⁾から

図-9 酸化チタンの表面の OH の数と湿潤熱

も理解出来る。

5.3 分散媒中における顔料表面の荷電

塗料, インキ等の溶液系における顔料の分散, 凝集等を考える場合に顔料粒子の荷電を無視することの出来ないことは良く知られている。H. Koelmans ら⁸¹⁾によれば非極性液体中での分散が荷電によらず, 吸着分子層の保護作用で安定化するのはい径 $100\text{\AA}$ 以下の微粒子であり, $500\text{\AA}$ 以上の粒子では分散に荷電を必要とする。分散粒子の荷電を考慮なしに溶液系における分散, 浮き, 色分け等の諸問題を論ずることは出来ない。非水系における粒子の分散, 凝集, 荷電の諸問題については北原氏^{82) 83) 84)}の解説がある。

表面処理と荷電の問題及び実際面における二, 三の例を拾ってみることとする。M. J. B. Franklin^{85), 86)}は酸化チタンについて Al_2O_3 あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (いずれも含水物) の表面処理を処理量と変化させて行ない, アルキド樹脂塗料を調製し, 表面処理とポテンシャル, 塗膜のいんぺい力の関係等の研究を行なっている。 Al_2O_3 の処理量とポテンシャルの関係については図-10 の結果を得ており, Al_2O_3 処理量の増加につれてポテンシャルは十側に増大しており, これは樹脂の性質の変化に関係なく同じ傾向を示している。ポテンシャルと塗膜のいんぺい力の関係については, 図-11 の強い相関のある結果を得ている。

清野氏⁸⁷⁾によれば酸化チタンの水中における荷電の定性的関係は表-8, 表-9 の通りである。 TiO_2 含水物処理

表-8 酸化チタン顔料の水中の荷電

酸化チタンの表面処理	荷電
処理なし	—
Al 処理	+
Si 処理	---
Ti 処理	-

図-10 酸化チタンの Al_2O_3 処理量と界面電位の関係

図-11 界面電位といんぺい力の関係

は水中荷電にはほとんど無関係であるが, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の等電点は 9.1 付近といわれており, そのため Al_2O_3 含水物処理により酸化チタンは pH の高い方向に等電点が移行した。逆に $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の等電点は 2.5 あるいは 3.7 であり SiO_2 含水物処理により, 顔料の等電点を pH

表-9 酸化チタン顔料の荷電

酸化チタンの 表面処理	アクリル 塗料中	水 中		
		pH=5 (酢酸)	pH=7	pH=9 (アンモニア)
処理なし	±	±	---	---
Al・Ti 処理	++	++	±	± ~ -
Al・Si・Ti 処理	+	+	-	-
Al・Si 処理	+	+	-	-
Al・Si・Ti 処理	-	+	-	----

S: Si 処理量が多いことを示す。

の低い方向に移行させている。このように顔料の表面処理により荷電のコントロールの出来ることは、顔料工学的に意義の大きいことで興味のある問題である。エマルジョン塗料用酸化チタンは SiO_2 含水物の処理量を多くして pH 7~9 の範囲における水中分散性を向上させるように製造されているものもある。

塗料における色分け現象について分散系中の顔料粒子の荷電の影響の大きいことも理解出来る。橋爪氏⁸⁹⁾は表-10 に示したような各種のアルキドメラミン塗料中におけるフタロシアニンプールと酸化チタンの色分け性と荷電の関係について研究しているが、次のような明白な結果が得られている。すなわち各樹脂共通に荷電の大きいものが荷電の符号に関係なく、色分け性が良好である。

G. D. Parfitt⁸⁹⁾ らは表-11 のような Zn フリーの Al_2O_3 , SiO_2 表面処理の酸化チタンを調製し、電気泳動を利用して表面処理の程度による PZC(Point of Zero Charge) の変化を検討した。図-12 は試料 2 についての電気泳動の測定例であり、pH に対する電気泳動移動度のプロットの形は粒子に関連した電気二重層の特性を現しており、明らかに PZZ (Point of Zero Zeta Potential) が

表-11 酸化チタンの表面処理と表面積

顔料 (酸化チタン)	表面処理量 (%)		表面処理 Al_2O_3 の割合	表面積 m^2g^{-1}
	Al_2O_3	SiO_2		
1	0.55	1.88	0.23	8.4
2	0.97	1.86	0.34	8.5
3	1.75	1.84	0.49	10.4
4	2.16	1.84	0.54	11.7
5	2.18	0.98	0.69	10.9
6	2.14	0.56	0.80	9.3
7	2.20	0.15	0.90	9.2

図-12 酸化チタンの pH による電気泳動移動度の変化

表-10 各種アルキドメラミン塗料中におけるフタロシアニンプールと酸化チタンとの色分け性と荷電

		市販混合 クリアーA		市販混合 クリアーB		市販混合 クリアーC		133-60+J-820				1307+J-820			
		アルキド先練		混合練		アルキド先練		混合練		アルキド先練		混合練		アルキド先練	
		荷電	色分け性	荷電	色分け性	荷電	色分け性	荷電	色分け性	荷電	色分け性	荷電	色分け性	荷電	色分け性
TiO ₂ (R形)		+		-		++		+		+		+		+	
フタロシアニン	α ₁	+	3	+	3	+++	5	+++	3	+++	3	++	3	+++	3
	α ₂ -P	++	5	++	1	+++	5	+++	5	+++	5	+++	5	+++	5
	α ₃ -N	-	1	-	5	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1
	β ₁	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1	+	1
	β ₂ -P	++	5	++	1	+++	5	+++	5	+++	5	+++	5	+++	5
	β ₃ -N	-	1	---	5	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1

色分け性 5: 完全分散 3: やや色分けあり 1: 色分け顕著

図-13 酸化チタン処理剤中のアルミナ含量と P. Z. Z. での pH 変化との関係

示されている。また図-13からは表面処理酸化物の PZC が、表面処理剤中の Al_2O_3 量に直接関連することが理解出来る。

5.4 顔料固体表面における溶質の吸着現象

塗料、インキ等の顔料分散の溶液系における顔料の分散安定性は前にも触れたように、界面電位と顔料表面における樹脂等の吸着層の立体障害効果の二者が大きく関与することはよく知られている。この問題だけでなく、被塗物への密着性、塗膜中の分散性、塗膜の機械的諸物性への影響、あるいは電着塗装における樹脂と顔料の共通性、塗料の色分け現象など顔料工学的実際面からきわめて大事なことであり、また溶液系において固体表面と溶媒や溶質との間に働く相互作用はどんな性質のものか。しかも顔料の表面処理と吸着の関係は変化に富み、物理化学的にも興味のある問題であり多くの研究がなされている。

A. F. Sherwood ら⁹⁰⁾はアルキド樹脂の官能基を代表する純粋化合物（ステアリン酸、ステアリルアルコール、オレイン酸等）の酸化チタンへの吸着を等温線の型および顔料—吸着質複合体の赤外線分光分析により調べている。図-14 は酸化チタンの表面処理の有無と酸化チタンの乾燥度合と、ベンゼン溶液中におけるステアリン酸の吸着を示したものである。Zn, Al, Si の表面処理を行なったものは乾燥度合により大きな吸着量の相違を示すが、未処理のものは乾燥度合に関係なく同一の吸着量を示している。また図-15 はステアリン酸を吸着した酸化チタンの赤外線分析の結果であるが、表面処理の有無による吸着機構の相違が現れている。Al, Si, Zn 処理を施したものは振動数 1,540 に、未処理のものは 1,700 に強い吸収がある。前者は Zn, Al と COOH 基のイオン結合であり、後者は酸化チタン表面の OH 基と

図-14 TiO_2 におけるステアリン酸の吸着 (ベンゼン溶液)

図-15 酸化チタンにおけるステアリン酸の吸着の赤外線吸収スペクトル

ステアリン酸の COOH 基との水素結合である。このように同ビステアリン酸の吸着でも表面処理の有無により、吸着機構の異なることはまことに興味ある現象である。この例のように赤外線分光分析による顔料の表面状態の観察は有効な手段であり、顔料と媒体との相互作用の情報を得ることが出来、媒体に対する顔料表面のあり方についての知見を得ることが出来る。このような吸着機構の解明は顔料表面処理を積極的に進める参考となる。

表-12 樹脂と溶剤の吸着

顔料	樹脂の吸着 mg/g TiO_2	溶剤の吸着 mg/g TiO_2	顔料の表面積 m^2/g	樹脂の吸着 mg/m^2	吸着層における 溶剤/樹脂
A	27.6	152.0	16.5	1.67	5.5
B	23.3	48.9	11.5	2.01	2.1
C	13.1	—	17.3	0.76	—

顔料の表面処理

A : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (主) + $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ B : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (主) + $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ C : $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

表-13 いんぺい力とζ電位との関係 (顔料B)

樹脂	酸価	いんぺい力 H_3 に対する減少値	ζ電位 mV
H ₁	19.7	18%	77.6
H ₂	9.4	6%	70.8
H ₃	3.8		66.1

K. Goldsbrough ら⁹¹⁾は表面処理の異なる酸化チタンを調製し、樹脂、溶剤の吸着測定やリノレン酸を使用し、油長 70%、無水フタル酸 19.9% のアルキド樹脂を合成し、塗料を調製し、いんぺい力とζポテンシャルの関係を測定している。表-12、表-13 にそれぞれの結果を示す。これによれば樹脂、溶剤 (白灯油) の吸着量は明らかに表面処理により異なり、 TiO_2 g 当たりでは Al_2O_3 含水を主としたものと (A, B) SiO_2 含水を主としたもの (C) とは大きく異なるが、表面積は A, C が大きい。しかし、処理剤の定量的表現がなく厳密な検討が出来ない。顔料Bについての酸価を変化させてのζポテンシャルについては、酸価と相関があり、酸価の大きいものほどζポテンシャルが大きい。いんぺい力は酸価の大きいものほど小さい傾向を示している。顔料に対する樹脂の吸着量の測定は C^{14} ラベルのリノレン酸を使用したアルキド樹脂を合成して、放射線トレーサー法を使用した。その結果を図-16 に示すが表面処理剤の相違により、明らかに吸着量の変化が現れている。

酸化チタンは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理することにより、アルキド樹脂中の分散性がよくなるが、これについて M. B. Alpert ら⁹²⁾は図-17 のような機構によるとしている。すなわち酸化チタンに表面処理した $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が、アルキド樹脂中の有機残基と反応して Al 塩を作り、電離して酸化チタン表面に電気二重層を形成し、酸化チタンに⊕の界面電位を生じ分散性がよくなるといわれている。この実験において塗膜の光沢に対する顔料の水分効果について試験し、水分の多い場合に光沢のよいことを確かめている。また表面処理したものを熱処理す

図-16 酸化チタンの表面処理とアルキド樹脂の吸着

図-17 アルキド樹脂中の酸化チタン粒子

ると、表面処理アルミナ水和物の活性を減じ、光沢のレベルは順次減少する結果を得ている。この例でも顔料の表面状態と物性のデリケートな関係が理解出来る。

5.5 表面処理とその他の諸物性

本田氏⁹³⁾は酸化チタンについて、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 の含合物による表面処理と電着塗装の関係について次のように述べている。アクリル樹脂 (特性の樹脂) のビヒクル中での分散は $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ や $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理は分散性を良くするが、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理のものは電着量が少なく且つ塗膜の光沢も低く、ユズ肌になった。 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理のものは電着量も多く、塗膜は高い光沢を示した。電着塗料用として $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理はあまり望ましくない。 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理も $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理に比較的類似した挙動を示しており、電着性、塗膜性能の面から制限されるとしている。 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理は電着性と塗膜状態が良いが、塗料中の分散性がよくない。また沈降ケーキは多いが再分散は比較的容易である。このように電着塗料においては酸化チタンの表面処理組成によって支配されることが多いが、一方樹脂の組成によっても

表-14 酸化チタンの表面処理と分散性 (非水系)

表面処理 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	非水系媒体 (分散度%)								
	キシロール	CCl_4	酢酸エチル	n-ブタノール	アセトン	DMF	メタノール	エチレングリコール	DMSO
0.3	0	0	0	50	72	85	70	95	80
0.4	0	0	0	0	20	90	65	95	80
0.8	0	0	0	80	0	80	95	95	85

表-15 酸化チタンの表面処理と分散性 (水)

pH 表面処理	分散度										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al_2O_3	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	◎	◎	◎
$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	◎	◎	◎
$\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$	×	×	△~○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

◎: 分散度 ○: 分散やや良 △: 分散不十分 ×: 分散しない

図-19 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ と吸油量および吸水量

1. 全処理量 1% 2. 全処理量 3%
3. 全処理量 6% 4. " 1%
5. " 3~6%

—— 吸水量 ----- 吸油量

著しく影響をうけるため、実際の場合には可成りの選択のむずかしさがある。

非水系媒体中の分散に関しては⁹⁴⁾, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ の比が表-14 に示したように、キシロール, CCl_4 , 酢酸エチルはこれの比に関係なく分散不良であるが、n-ブタノール, アセトンはこれの比により大きく変化する。また DMF, メタノール, エチレングリコール, DMSO はいずれもこれの比に大きく関係はなく、よい分散を示している。

水分散性は pH により大きく変化するが, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

の処理量が $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 処理量より多いものは分散性の良好な pH 領域が広い。この関係を表-15 に示す。

また吸油量, 吸水量の関係については図-18 に示したように明らかに、この比の変化に対して互に相反する傾向を示している。

このように表面処理剤の種類による効果の相違のあることは明らかであるが、また表面処理剤を組み合わせ使用した場合、処理剤それぞれの比率によって物性の变化することも見のがせない。H. Rechmann⁶⁴⁾ は表面処理の異なる種々な酸化チタンについて、種々の溶剤中及び水溶性樹脂中での挙動について研究を行なった。その結果顔料の泳動特性は酸化チタンの結晶形でなく、表面処理の影響が支配であることを示し、しかも表面処理剤の絶対量に基づくものではなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の比、すなわち

$$V = \log \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ は含水物で TiO_2 に対する重量百分率)

の V によるものであることを述べている。

表面積が増大し、しかも親水性物質で表面処理を行った場合には、顔料の水分の増加することがしばしばある。たまたま手もとにある A. S. T. M. のルチル形酸化チタンの水分 (厳密には 100~105°C での減量で水分と他の揮発性物質) についての規格では、表面処理なしのものはいずれも上限が 0.5% (1948), 0.7% (1968), 0.7% (1970) になっているが、表面処理を施したものでは 0.5% (1948), 1.25% (1968), 1.5% (1970) と変遷しており、酸化チタンの製造技術の進歩と品質の向上とともに増大しているのは一見皮肉な現象である。し

かし、これらの水分は新たな分野（エマルジョン塗料）への銘柄の開発も理由としてあげられるが、一般に分散性、耐久性等の品質向上を図った結果の二次的現象であり、塗料、インキ等の実用面においては支障のない数値である。

6. 表面処理における問題点

表面処理についていろいろ述べて来たように多くのメリットがあり、広い角度から取り上げられているが、実際行なうについてはいくつかの問題点もある。

(1) 顔料の種類が多く、顔料の使用面が広く、また表面処理の目的がバラエティに富み、また塗料、インキ等その一つ一つを取り上げてもその内容がきわめて多岐にわたるために、顔料の表面処理に厳密には普遍性がなく、ケースバイケースで最も適切な表面処理方法を設計する必要がある。多面的な表面処理は実際問題として場合により困難である。

(2) 顔料は複雑な多成分系で使用される場合が多く、表面処理剤から思わぬトラブルを招来することもあり、使用面から広範囲に使用適性の確認が必要である。場合により使用面で選択性の生ずることは表面処理を行なった場合の欠点と云えよう。使用される条件と表面処理された顔料との相互作用について、あらかじめ十分な知見を得ておくことが必要と考えられる。特に表面活性剤の類を使用する場合には、選択性の点について十分な検討が必要である。

(3) 湿式で表面処理を行なう場合には3.5で述べたように同じ処理剤を使用しても、その処理方法によって処理された顔料のミクロな表面状態は大いに変化があり、その効果は顕著に相違するものである。単に経験にのみ頼ることなく積極的に進めるためには顔料表面における物理化学的なミクロな思考が必要である。

(4) 塗料、インキ等の溶液系においては顔料表面における溶質の吸着現象などは、表面処理剤の相違により異なり、貯蔵安定性などレオロジカルな性質の変動の起こることもある。また界面電位、湿潤熱等基礎的な物理化学的なミクロな思考の導入が期待されるが、実際面においては余りにも多成分系で扱われる場合が多く、きわめて複雑な問題であり経験的に取扱われているのが実情であろう。ある与えられた特定の系における諸現象について、これら基礎的思考に基づいて分析的に解明することは出来ても、普遍性を求めて解明してゆくことはきわめて難解な分野であるように思われるが、今後の究明が期待されるし、そうあることを願うものである。

(5) 表面処理はその方法により経済的に可成りのコ

ストアップになる。酸化チタンの湿式法による表面処理では、まず粉碎—分級—表面処理—洗浄—汙過—乾燥—微粉碎—製品と云った長い工程となり、設備的にも顔料製造の全工程からみて可成り大きなものとなり、またランニングコストも安くはない、従って十分に表面処理効果の期待出来る方法を選ばなければならない。またその効果と経済性について十分考える必要がある。

7. 結 び

顔料の表面処理は以上述べて来たようにきわめて多岐にわたり、その全貌を述べることは、はなはだ困難であるが表面処理により表-3に述べたような、いろいろな角度からの顔料性の改質が可能であり、顔料工学的に大きなメリットが期待され、また技術的にも物理化学的にもはなはだ興味のある問題である。顔料関係の技術的動向は特許などの情報でみる限り新規顔料の開発は少なく、表面処理等により更に既存顔料に高度の顔料性を開発しようとする動きがあり、顔料界の一つの技術的動向ということが出来よう。また現在顔料は已にそうした表面処理を施すことが常識化して来ているような技術レベルに到達しているということが出来よう。しかし現在実際の表面処理技術は経験的手法に従っているものが多く、ミクロな基礎的思考に基づいて開発されているものは少ないのが実情であろう。6項で述べたような難解な問題点もあるが、これからの顔料の表面処理を進展させるためには、顔料固体表面の物性、溶液系における顔料固体表面における溶質の吸着、界面電位、あるいはぬれの問題等物理化学的基礎知識の総合的な解明が強く要望されるものと思われる。未だ摸索の段階で前途ほど遠しの感頻りなるものがあるが、個々のデーターの集積はやがて境界領域の問題も埋められて、個々の要素で構成された総合的な美花の咲き初める日を期待することが出来るものと思われる。

文 献 (II)

- 61) 最新粉粒体プロセス技術集成, プロセス編 p. 229, (株)産業技術センター (昭 49)
- 62) 特公昭 40-9129
- 63) 特公昭 48-29528
- 64) H. Rechmann: *J. O. C. C. A.*, 48, 837 (1965)
- 65) 特公昭 47-25130
- 66) 特公昭 48-12853
- 67) 特公昭 47-11587
- 68) 特公昭 48-39213
- 69) 特公昭 48-23178
- 70) R. Kroker, M. Schenider, K. Hamann: *Progress in Organic Coating*, 1, 23 (1972)
- 71) 堀内正二郎: 色材, 38, 100 (1965)

- 72) " : " , 38, 110 (1965)
 73) " : " , 38, 117 (1965)
 74) 岡崎 進, 菅野隆: 日化, 1285 (1973)
 75) 宇津木弘, 西村成興, 加藤哲郎: 日化, 1557 (1972)
 76) K. D. Herrington, Y. K. Lui: *J. Coll. Interface Sci.*, 34, 447 (1970)
 77) 森本哲雄: 色材, 37, 264 (1964)
 78) 宮田謙一: 色材, 40, 223 (1967)
 79) 角田光雄: 色材, 36, 489 (1963)
 80) F. B. Stieg: *J. Paint Tech.*, 43, No. 561, 36 (1971)
 81) K. Koelmans, J. H. G. Overbeek: *Discussion of Faraday Soc.*, 18, 52 (1954)
 82) 北原文雄: 色材, 37, 10 (1964)
 83) " : " , 38, 541 (1965)
 84) " : " , 39, 465 (1966)
 85) M. J. B. Franklin: *J. O. C. C. A.*, 51, 499 (1968)
 86) M. J. B. Franklin, K. Galdsbrough, G. D. Parfitt, J. Peacock: *J. Paint Tech.*, 42, 740 (1970)
 87) 清野 学: 色材, 40, 163 (1967)
 88) 橋爪 清: 塗装技術, 6月増刊号 (1966)
 89) G. D. Parfitt, J. Ramsbotham: *J. O. C. C. A.*, 54, 356 (1971)
 90) A. F. Sherwood, S. M. Rybicka: *J. O. C. C. A.*, 49, 648 (1966)
 91) K. Goldsbroogh, J. Peacock: *J. O. C. C. A.*, 54, 506 (1971)
 92) M. B. Alpert, A. E. Jacobsen, P. B. Mitton: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 2, 264 (1963)
 93) 本田敬夫: 塗装と塗料, p. 33 (1969)
 94) 石原産業株式会社型録

色 材 協 会 誌 Vol. 49 No. 3 (予告)

報 文

- ポリハロゲン化有機顔料のハロゲン化度の低下を計る試み……………大阪府立大学 松 岡 賢他
 アゾ基を有するフタロン系顔料の研究……………大日本インキ化学工業(株) 高 木 邦 彦他
 塗装現場において自然乾燥型塗膜の乾燥硬化状態を測定する装置の開発
 ……………日本ペイント(株) 山 本 隆他

テ ー マ 資 料 (色材と表面処理)

- 表面処理剤の動向……………日本ペイント(株) 渡 辺 ともみ
 表面処理鋼板……………新日本製鉄(株) 田 中 忠
 アルミニウム及びアルミニウム合金と表面処理……………三菱アルミニウム(株) 丸 山 礼二郎