最近の酸化チタンの展望

吉 川 克 爾*

1. は じ め に

酸化チタンの製法に硫酸法と塩素法があることは周知のことであるが、60年の歴史を持つ硫酸法も1970年代に入り生産規模の拡大とともに、公害防止の問題とこれに伴い発生する大量の廃棄物の処理が問題となって、大きな曲角に差しかかっている。

硫酸法においては、製品1tに対し3tの硫酸と2tのイルメナイトを使用するため、排水、排気、廃棄固形物ともに処理する大量の廃棄物を発生する。とりわけ公害規制のきびしいわが国においては、メーカーは製品供給と環境保全の2つの社会的責任を両立して果たすために、全精力を傾けて暇がないのが現状である。このため公害防止関係の設備費が全設備費の1/3、公害防止関係比例費が全比例費の1/4を占め、しかもこの比率は年々高騰を続け、深刻なコスト・アップを招いている。

欧米におけるこの間の事情は、わが国に比べて数年の遅れはあるが、河川、海洋の汚染等公害問題が徐々にクローズアップしつつあり、ECでは域内の酸化チタンメーカーに対して、1978年までに廃棄硫酸の30%、1985年までに95%を減少させるよう要請し、規制が強化されつつある。

このため硫酸法メーカーでは原料をイルメナイトから、比較的副産物の少ないチタンスラグに切り替える等の努力は払われつつあるが、廃棄物問題を根本的に解決する決め手にはならず、今や先進工業国では硫酸法による酸化チタンの増設はきわめて困難な状況になっている。

一方、酸化チタンの生産量は1973年まで年平均8%の割合で伸び続けて来たが、オイルショック以後世界的な需要後退で生産能力の70%台まで落ち込み(表-1)、現在なお低迷が続けているが、当面酸化チタンに置き替

え可能な白色顔料は見当たらず、景気の回復とともに再び確実にその需要は伸びて行くこととなる。

1959年 Du Pont によって開発された塩素法は、当初そのすぐれた白さ、光沢および着色力のために注目を浴びたが、やがて硫酸法においてもこれに対抗して品質の改良が行なわれ、最近では品質面から見る限り塩素法と硫酸法は一長一短と見る事が出来る。しかし塩素法においては塩素が循環使用され、廃棄物と公害対策費が少なくすむところから、硫酸法の公害問題がクローズアップされるに伴い再び注目を浴びようになり、現在主要国における酸化チタンの増設計画のほとんどは塩素法によるものである。

現在世界の酸化チタン生産能力は2,365千トン/年で、この内塩素法は561千トン/年、23.7%であるが、アメリカだけをとって見ると900千トン/年の生産能力の約

表-1 わが国酸化チタン生産量推移
(日本無機薬品協会資料による)

会計年度	生産量(t)	会計年度	生産量(t)
1966	103,201	1971	155,469
1967	113,112	1972	175,719
1968	131,981	1973	179,633
1969	152,244	1974	147,202
1970	166,814	1975	133,312

表-2 昭和50年度用途別酸化チタン販売量
(日本無機薬品協会資料による)

	A	R	計
塗料	7,277	49,741	57,018
印刷インキ	4,093	11,107	15,201
製紙	7,516	2,682	10,199
合成樹脂	2,818	3,897	6,715
化学繊維	5,447	26	5,472
ゴム	3,428	219	3,647
アスタイル・レザクロス	1,023	854	1,877
その他	4,653	2,341	6,993
内 需 計	36,255	70,867	107,122

昭和52.5.2 受理
Recent Aspect of Titanium Dioxide
Katsuji YOSHIKAWA

* 帝国化工株式会社
岡山市西幸西 1072 (〒701-41)

50% が塩素法であって、今後景気回復とともに先進工業国では塩素法の比率が急激に増加してゆくことになる。

このように酸化チタンが様変わりしたこの 10 年間、酸化チタンの最大の需要先である塗料工業 (表-2) においても酸化チタン以上の変容をとげ、なお変容は続いている。有機溶剤型合成樹脂塗料が中心であった塗料の構成は、エマルジョン塗料、電着塗料、水溶性樹脂塗料等と有機溶剤から水へと溶剤の転換が進む一方で、ハイソリッド塗料、粉体塗料へと高濃度化が進み、低公害から無公害への転換が進められて来た。

この間、無極性溶剤から極性溶剤への転換、ビヒクルの高濃度化、更にこれに伴う塗料製造工程および塗装工程の変換によって、塗料の主原料の 1 つである酸化チタンについても、その適用性に関しそれまで表面化しなかった幾つかの新しい問題がクローズアップして来たが、顔料、樹脂の両面からの検討によって問題点が解決され、転換への道が開かれて来た。

もとよりこれら塗料技術の革新は、未だ進行の過程にあって帰すも定まっていないうし、複雑な因子のからむ塗料の使用特性や物性に対する酸化チタンの影響を簡単な法則に帰納して説明できるものでもない。ケース・バイ・ケースに問題を解決しているのが現状であり、未解決の問題も多いのであるが、酸化チタンの側における品質設計の考え方をまとめて見れば、各用途における問題解決の参考になると考えられるので、以下にはそのような観点から最近の酸化チタンを概観した。

2. 酸化チタンの表面処理

酸化チタン顔料は粒径およそ $0.2 \sim 0.3 \mu$ の TiO_2 の結晶を、 ZnO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 または TiO_2 の含水酸化物によってコーティングされた粉体である。

酸化チタンが工業化されてから既に 60 年になるが、この間酸化チタンの商品形態は一貫してこの形がとられ、今日酸化チタンメーカー各社はそれぞれ十指に余る銘柄を取りそろえて多様化する用途に対応しているが、そのほとんどがこの単純な形式を出るものでなく、新しい物質によるコーティングや粉体以外の商品形態は一般に行なわれていない。

これは酸化チタンの用途が多様であり、また一つの銘柄が多目的に用いられる基礎産業物質的性格を持っていることが第一の理由であるが、同時にコーティング物質の主体をなす Al_2O_3 と SiO_2 はそれぞれ弱塩基性、あるいは弱酸性の物質であるために、その組合わせとバランスによって、酸化チタンの表面にさまざまな界面化学

的性質を付与する事ができるので、このような商品形態を可能にして来たものと考えられる。

ZnO は酸化チタン素材の焼成工程で添加される。硫酸法によるルチル顔料は、焼成工程でアナタス構造からルチル構造に転移させることによって得られるが、 ZnO が添加される目的はこの結晶転移を促進し、また得られたルチルの結晶構造を安定化させ、格子欠陥をなくすることによって、白色度と耐候性を改良することにある。この場合添加された ZnO の一部は TiO_2 結晶中に固溶して光化学的安定化に関与し、残部は後処理の時一旦溶解した後 TiO_2 粒子表面に反応性のある ZnO としてコーティングされ、分散性に関与する。

Al_2O_3 と SiO_2 は、 TiO_2 の懸濁液にこれら物質の水可溶性塩類、すなわち硫酸アルミニウム、ケイ酸ソーダ等を添加し、中和することによってコーティングされる。酸化チタンに Al_2O_3 や SiO_2 処理が施された当初の目的は、酸化チタンの耐候性や耐変色性を改良することと同時に、着色力や光沢を向上させる事であった。

このようにして結晶構造の安定化と表面処理とによって、 ZnO 1%, Al_2O_3 2%, SiO_2 1% を含むいわゆるノンチョーキング (NC) 型ルチル顔料が成立し、このタイプはルチル顔料初期の一つの完成したモデルとして長く愛好されて来た。多様なルチル銘柄が市場に出回っている今日なお、このタイプの銘柄が最も多量にかつ広範囲に使用されているのは、このタイプが ZnO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 処理によって植物油変性合成樹脂塗料に分散しやすく、かつ耐チョーキング性、光沢、着色力等顔料として必要な特性のバランスがよくとれていて使いやすいことと、植物油変性合成樹脂塗料が今日なお塗料の中では大きなウェイトを占めていることによるものと思われる。

第 4 のコーティング物質 TiO_2 は一般にカタログ上では後処理の仕様として表面には出て来ないが、高分散型顔料の後処理には広く適用されている。これは水溶性チタニウム塩の中和によってコーティングされる無定形 TiO_2 であって、分散性と耐候性の向上に有効である。

ところで、酸化チタンの表面処理に用いられるこれらの成分は

の順に等電点が高く、塩基性が強い。 ZnO はビヒクル中の酸性成分と容易に金属石けんを作って分散を助ける反面、ビヒクルの種類によってはシーディング、増粘あるいは光沢不良等の欠陥を伴う。このため最近新しく開発される銘柄は ZnO を含まないものが多く、 Al_2O_3 と SiO_2 の組合わせと処理量によって種々の顔料適性が付

表-3 ルチル型酸化チタンの分類

タイプ	コーティング	用途・適性	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZnO
1	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZnO-TiO ₂	汎用, 屋外用 高光沢, 高耐候性	2~4	0~1.0	0~1.5	0.5~1
2	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	汎用, エナメル用 高光沢, 高耐候性	2~4	—	0~1.5	—
3	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	汎用	2~3	0.5~1	0~1.5	—
4	Al ₂ O ₃ -高密度 SiO ₂	高耐候性	2~3	3~7	—	—
5	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	中濃度エマルジョン用	2~4	2~4	—	—
		高濃度エマルジョン用	2~4	5~8	—	—

与されている。

今日一般に行なわれている酸化チタンの表面処理を類型的に大別すると表-3 のようになる。もちろんこれは1つの類型であって、各社各様の品質設計の中には、これに当てはまらない銘柄も沢山あることをお断りしておく。

ここで SiO₂ コーティングの2つの型について述べる。SiO₂ のコーティングはケイ酸ソーダを酸で中和することによって行なわれるが、通常の条件で中和した時の SiO₂ は重合が急速に進行して、カサの高いいわゆるポーラス・シリカがコーティングされ、この場合は SiO₂ のコート量に応じて吸油量が上昇する。在来の酸化チタンにコートされている SiO₂ はすべてこのタイプであって、特にエマルジョン塗料用酸化チタンの場合は、最高8%のポーラスシリカ多量処理が施されている。

これに対し表-3 のタイプ4にある高密度 SiO₂ は、酸化チタン表面に緻密に形成された高密度の SiO₂ 層である。R. K. Iler¹⁾ はケイ酸ソーダ水溶液を pH 8~10、温度 80~100°C に保つと活性な α-SiO₂ モノマーを生じ、このものを物体の表面に徐々に析出させると、無定形 SiO₂ の緻密な層が均一に形成されることを見いだした。この高密度 SiO₂ 層を酸化チタンにコーティングすると結晶表面とバインダー相とを隔離するので、酸化チタン結晶表面における光化学的酸化はバインダーに及ばず、この塗膜の耐候性は効果的に改良されるというものである。

以上は酸化チタン表面の含水酸化物による処理について述べたが、この他酸化チタンは少量の有機物質によって処理されている場合がある。その量は酸化チタンに対して通常0.5%以内であって、コーティング工程またはスチーム・エネルギー・ミル粉碎の時添加され、酸化チタンの分散に有効である。特許に表われた有機添加剤は

ポリオール類²⁾、アルカノールアミン類³⁾、アミン類⁴⁾、シロキサン類⁵⁾、エステル類⁶⁾、ケトン類⁷⁾、脂肪酸類⁸⁾、高分子化合物⁹⁾ 等と多彩である。

3. 顔料界面の反応

酸化チタンを Al₂O₃ 処理することによって、隠ぺい力や光沢が向上する理由として Alpert ら¹⁰⁾ は Al₂O₃ とビヒクル中の酸性官能基との反応による塩類形成による分散モデルを提唱した。すなわちアルキッド樹脂中の遊離の酸性官能基はフタル酸モノエステルに相当する酸強度を有しており、含水アルミナと反応してアルミニウム塩を形成する。この場合 Al³⁺ は酸化チタン表面に吸着されているので、少量の吸着水の存在で Al 塩は解離して界面電気二重層を形成し、酸化チタン粒子は正に帯電する(図-1)。また Al 塩の形成は酸化チタン表面への

図-1 アルキッド中における分散のモデル

樹脂の吸着を意味するものであるので、樹脂吸着層の保護作用によって顔料粒子の分散が安定する。

このようなメカニズムであるので、含水アルミナはその処理時の pH や温度の経歴が異なれば、生成物の反応性と形態が異なるので分散性に影響するところは大きい。アルミナ処理をした酸化チタンを加熱する時、熱処理温度が高くなるほどアルキッド樹脂中での光沢は低下すると Alpert ら¹⁰⁾は報告している。

Rechmann¹¹⁾は Al_2O_3 - SiO_2 処理した一連の酸化チタンの光沢、着色力の研究から、複合処理系において顔料の界面化学的性質を決定するのは、 Al_2O_3 または SiO_2 の処理量ではなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の比率であるとし、 $V = \left(-\log \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \right)$ なる係数を提唱した。

清野¹²⁾は無処理、 Al_2O_3 - TiO_2 処理、 Al_2O_3 - SiO_2 処理、 Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 処理の酸化チタンの、アクリル樹脂塗料および水中における電気泳動の方向と速度の測定から、酸化チタンの非水系および水系における電荷を調査

表-4 アクリル塗料中の酸化チタン顔料の電荷

酸化チタンの処理	電 荷
処 理 な し	±
Al_2O_3 - TiO_2 処 理	++
Al_2O_3 - SiO_2 処 理	+
Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 処 理	+
Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 処 理	-

SiO_2 は SiO_2 多量処理

表-5 水中における酸化チタン顔料の電荷

酸化チタンの処理	pH=5 (酢酸)	pH=7	pH=9 (アンモニア)
処 理 な し	±	---	---
Al_2O_3 - TiO_2 処 理	++	±	±~-
Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 処 理	+	-	-
Al_2O_3 - SiO_2 処 理	+	-	-
Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 処 理	+	-	---

SiO_2 は SiO_2 多量処理

表-6 ベッコゾール TD-140 中における酸化チタンの樹脂吸着量

酸化チタンの処理	樹脂吸着量
無 処 理	1.4 %
Al_2O_3 処 理	4.4
SiO_2 処 理	1.6
TiO_2 処 理	2.2
Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 処 理	3.5
Al_2O_3 - TiO_2 処 理	4.7

して表-4 および表-5 の結果を得た。

この結果は、 Al_2O_3 処理は酸化チタンにプラスの電荷を与え、 SiO_2 処理はマイナスの電荷を与えるか、あるいはプラスの電荷を減少させる効果を有することを示している。これに対し TiO_2 処理は酸化チタンの電荷にはほとんど影響を与えないが、表-6 に示されるように TiO_2 処理によって樹脂の吸着量は大きくなる。この事は TiO_2 処理によって酸化チタンの分散性がよくなる事と関連している。

また、これらの事実は Al_2O_3 の等電点が pH 9.1 で弱塩基性、 TiO_2 の等電点は pH 6.6 で中性ないし両性、 SiO_2 は pH 4~5 に等電点を有する弱酸性物質であることに対応している。

これに関連して近年、顔料のバインダー・溶剤系中における分散の問題を、酸-塩基相互反応によって系統的に説明しようとする試みが行なわれているので、これを紹介する。

Vinter¹³⁾らは顔料が溶剤中で示す電荷を、顔料の構造による酸-塩基性によって説明し、Pimentel¹⁴⁾らは溶剤を酸-塩基の概念に従って分類した。

P. Sorensen¹⁵⁾は更に顔料-樹脂-溶剤系に酸-塩基の概念を適用し、塗料・インキにおいて顔料が示す着色力、光沢、透明性等分散に関する特性を、顔料と樹脂の酸-塩基相互作用によって説明を試みた。

彼は代表的酸性（電子受容性）バインダーとしてポリ塩化ビニルを、また代表的塩基性（プロトン受容性）バインダーとしてポリアミドを選び、115 種の顔料をこれらバインダーと混練した時のインキの光沢、透明性および着色力の測定した結果から、顔料を酸性、塩基性、両性および不活性の 4 つに分類した。

更に彼は、代表的な酸性および塩基性顔料を、39 種のバインダーに混練した印刷インキの光沢、透明性および着色力の測定結果から、バインダーを塩基性、酸性、中性および両性の 4 つに分類した。

一連の実験の結果から Sorensen は顔料、樹脂、溶剤の相互関係は、それらの酸-塩基性によって決定され、与えられた酸性または塩基性の顔料に対しては、反対の塩基性または酸性のバインダーを使用すれば分散性がよく、溶剤は顔料と同じ酸-塩基性のものを使用すれば、顔料と樹脂の親和性がよくなり分散が安定するとしている。

Sorensen の分類によると、酸化チタンは両性と言うことになっており、事実 TiO_2 は pH 6.6 の両性物質であるが、 Al_2O_3 、 SiO_2 で処理された酸化チタンは、前述のように $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ のバランスによって多少とも酸

性または塩基性を有しており、これが分散媒中での分散性に影響を持っている。たとえば酸性バインダーに属する溶剤型アクリル樹脂塗料中では Al_2O_3 処理した酸化チタンが分散、光沢がよく、 Al_2O_3 - SiO_2 処理の酸化チタンは光沢が出にくい。

4. 耐 候 性

白色顔料としては他の物質で置換えることの出来ないすぐれた隠ぺい力、分散性を有する酸化チタンであるが、結晶の光化学活性の故にチョーキングを起こしやすいと言う点が、酸化チタンの欠点であり、この問題の克服は酸化チタン顔料が始まって以来のテーマであり、今日なお多くの研究者によってこの問題解決の努力がなされている。

酸化チタンがチョーキングを起こすメカニズムについて、初期には酸化チタン結晶中の酸素が脱離しやすいところより、格子中の O^{2+} は紫外線の照射によって電子を放出し、原子状酸素となってバインダーを酸化すると説明されていた¹⁶⁾。

しかし、このモデルでは

- 1) 水の存在しない時チョーキングは起こらない。
- 2) 顔料/水の系に紫外線を照射するとき、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルが検出される。

等の事実の説明がつかず、実態はもう少し複雑のようである。

最近の研究の結果から Völz ら¹⁷⁾は、次のような酸化機構のモデルを提唱している。

酸化チタンは n 型半導体として扱えることが出来るが、ルチルのバンドモデルを図示すると図-2 のようになる。ルチルの禁制バンドの幅は 3.05 eV で、光吸収端約 415 nm に相当するので、3.05 eV (415 nm) 以上のエネルギーの光量子を吸収すると $2p^6$ の充满バンドにある電子は励起されて $3d^0$ の伝導バンドに移る。この結果、充满バンドにおける正孔 p と伝導バンドにおける電子 e のペアが生じる。

図-2 ルチル TiO_2 のバンドモデル

生成した $e-p$ 対の内正孔 p は結晶表面の OH^- を酸化して $\cdot\text{OH}$ ラジカルを生じ、また電子 e は Ti^{4+} を還元して Ti^{3+} を生ずる。

Ti^{4+} と結合して Ti^{3+} の $3d^1$ 単位にとどまった e は、結晶表面に吸着された O_2 に移行して $\text{O}_2^{\cdot-}$ を生じ、

更に $\text{O}_2^{\cdot-}$ は、水の解離で生じた H^+ と反応して $\text{HO}_2^{\cdot}$ を生成する。

(1)式で生じた $\cdot\text{OH}$ と(4)式で生じた $\text{HO}_2^{\cdot}$ は共にマトリックスの酸化分解に関与する。

また(3)式の OH^- は TiO_2 表面にとどまり、チョーキングのサイクルが完結される。

これら一連の反応を図で示すと図-3 のようになり、結局全反応を要約すると

となる。

以上がルチルによる光化学的酸化のメカニズムであるが、この反応は現実には結晶中の格子欠陥や夾雑不純物の影響によって増幅される。また実際の塗膜をばく露した時のチョーキングを律するものは、単に酸化チタンの光化学的活性度のみではなく、顔料の分散状態、樹脂の光化学的安定性等のからんだ複雑な要因があることを留意しなければならない。

酸化チタンの耐候性を改良する方法は文献・特許等に数多く見受けられるが、これを集約すると次のようになる。

a) Al_2O_3 , SiO_2 のコーティング

図-3 光化学酸化のメカニズム

前述のように Al_2O_3 , SiO_2 のコーティングは酸化チタンの界面化学的性質を改良するのに有効であるが、同時に耐候性の改良にも不可欠である。

Al_2O_3 , SiO_2 は単にコーティングするだけでも耐候性改良に有効であるが、コーティングの温度、pH の経歴その他に起因するコート層の形態のわずかな差によってもその効果が異なるので、その具体的な方法・内容はメーカーの最も苦心する所であるが、特許には更にコーティングの方式が幾つか発表されている。すなわち、たとえば次のような方法がある。

- i) Al_2O_3 , SiO_2 を半量ずつ2回に分けてコーティングする方法¹⁸⁾
- ii) Al_2O_3 , SiO_2 をコーティングした後、一旦 500°C ~ 700°C で焼鈍した後、更にコーティングする方法¹⁹⁾。
- iii) TiO_2 を気流中に懸濁させながら、 AlCl_3 や SiCl_4 を気相加水分解してコーティングする方法²⁰⁾。
- iv) SiO_2 については、前述のように高密度非晶質 SiO_2 をコーティングする方法が有効である²¹⁾。

b) その他物質のコーティング

実用化されているものは少ないようであるが、 Al_2O_3 , SiO_2 に併用して、これら以外の物質をコーティングして耐候性を改良する特許は数多く見られる。

たとえば ZrO_2 ²²⁾, Cr_2O_3 ²³⁾, SnO_2 ²⁴⁾, Sb_2O_3 ²⁵⁾, Ba 塩²⁶⁾, リン酸ジルコニウム²⁷⁾等

c) TiO_2 結晶の光化学的安定化

現実の TiO_2 結晶は塩素法、硫酸法とも格子欠陥や夾雑元素によって光化学活性が大きいく。酸素欠陥に対しては酸素気流中で焼鈍することにより結晶は安定化され、また夾雑元素の影響に対しては、格子点に入った夾雑元素による電荷のアンバランスを補償するよう、微量元素によりドーピングする方法が有効である。

d) 分散の影響

バインダー中での顔料の分散がよいと、塗膜形成時塗膜の表面に透明な樹脂層が形成される²⁸⁾。樹脂層の形成によりばく露に当たって、光沢低下の始まるまでのいわゆる誘導期間が長くなり、塗膜の耐候性は向上する。

以上のような耐候性改良手法の積み重ねによって、ルチル顔料の耐候性は著しく改良された。 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 処理型ルチルが“non-chalking”と銘を打って世に出た頃の水準に比べると、最近のトップクラスの高耐候性ルチルは2~3倍の耐候性を有していると見て差しつかえない。

またかつては ZnO を含むことが高耐候性の保証のように考えられたこともあったが、現在では ZnO を含ま

ずトップクラスの耐候性を有するルチル顔料も普通となっている。

また高光沢高分散の顔料は必ずしも高耐候性とは限らないが、高耐候性ルチル顔料は一般に高光沢・高分散顔料である。これは前記耐候性改良手法の内 a) および d) 項は顔料の分散性改良の手法と共通する点が多いためによるものである。

5. エマルション塗料用酸化チタン

通常の酸化チタンの表面処理は、もっぱら顔料の界面化学的、光化学的性質の改質を目的として行なわれるが、多量の SiO_2 と Al_2O_3 で処理されたエマルション塗料用酸化チタンは、高 PVC で酸化チタンの光散乱力が発揮されるように設計されたもので、むしろコンボジットの性格の顔料である。

これは通常エマルション塗料では多量の体質顔料が併用されるが、このため塗膜の乾燥に当たって酸化チタンは樹脂粒子と体質顔料粒子の間の狭い空間に押しやられ、密集することになるので、密集によって酸化チタンの光散乱力が減殺されないよう、 TiO_2 粒子を多量の SiO_2 , Al_2O_3 層によって包み、高い隠ぺい力、着色力を保持しようとするものである。

従ってエマルション塗料中での TiO_2 および体質顔料の PVC によって、 SiO_2 , Al_2O_3 の最適処理量は変わってくるので、一般には目的とする塗料の PVC に応じて高濃度エマルション塗料用と中濃度エマルション塗料用の2種類がある。

エマルション塗料の PVC とこれに適する酸化チタン

図-4 エマルション塗料における濃度別酸化チタン適用範囲

のタイプは、大よそ図-4 のような関係になる。

但し、この図で TiO_2 -PVC, Total-PVC とは次の通りである。

$$\text{TiO}_2\text{-PVC} = \frac{\text{TiO}_2 \text{ 容積}}{\text{TiO}_2 \text{ 容積} + \text{樹脂容積}} \times 100$$

Total-PVC =

$$\frac{\text{TiO}_2 \text{ 容積} + \text{体質顔料容積}}{\text{TiO}_2 \text{ 容積} + \text{体質顔料容積} + \text{樹脂容積}} \times 100$$

6. 粉体塗料における酸化チタン

樹脂と顔料とを高温練合する点で粉体塗料はプラスチックと共通しているが、顔料濃度がただか数%のプラスチックに対し、粉体塗料では 30~50% の顔料が配合されるので、顔料—樹脂界面の反応が練合物のレオロジカルな特性に影響する所が大きい。とりわけ練合物を粉体化の後、融解造膜する段階は、溶剤型塗料のように溶剤による弛緩効果もなく、顔料—樹脂練合物の加熱時の流動特性のみによって光沢、平滑性、つき回り性等の造膜特性が決る。従って主要成分である酸化チタンの適不適がはっきりと表われるので、その選択は重要である。

図-5 メラミン・アルキッド塗料中での酸化チタンの表面電荷とアクリル粉体塗料の塗膜平滑性、光沢の関係

実験の結果から 1 例を挙げれば、アクリル粉体塗料では SiO_2 処理をした酸化チタンは表面平滑性および光沢が良いが、 SiO_2 を含まず Al_2O_3 , TiO_2 だけで処理した酸化チタンでは平滑性と光沢がきわめて出にくい。そこで Al_2O_3 - SiO_2 の比率を変えた一連の酸化チタンについて、塗料中での電気泳動速度と塗膜の平滑性、光沢との関係を調査したところが図-5 a, b のようになった。すなわちアクリル粉体塗料では負の電荷の大きいもの、すなわち酸性度の高い表面を有する酸化チタンが平滑性、光沢がすぐれている事がわかる。

これと全く逆に、ポリエステル粉体塗料では Al_2O_3 , TiO_2 で処理した酸化チタン、すなわち、塩基性表面を有する酸化チタンで平滑性、光沢がよく、 SiO_2 処理を施した酸化チタンではよい平滑性が得られない。

7. 水希釈型塗料

水希釈型塗料は水溶性樹脂塗料、マイクロエマルジョン塗料、電着塗料等樹脂の種類、組成、構造の異なるものを包含し、また溶剤型塗料に対しては溶剤の極性や官能基が異なるが、一般的に水希釈型塗料における顔料の挙動や適性については溶剤型塗料と同様の考え方で取扱うことが出来る。ただ樹脂が比較的不安定であるために、 SiO_2 や ZnO を含む酸化チタンは増粘、ゲル化あるいは光沢不良等の障害を起こしやすいので、 Al_2O_3 - TiO_2 処理の銘柄が最も癖が少なく使いやすいので推奨できる。

電着塗料においては顔料と樹脂の電着速度が異なると、電着浴組成が経時的に変化することになるので、この意味から最も樹脂吸着の大きい Al_2O_3 - TiO_2 処理の顔料が適しているが、更にアニオン電着塗料では微量存在する無機アニオン、たとえば SO_4^{2-} は陽極における水の電解の原因となり、このためクーロン効率や電着量の低下、あるいは塗膜光沢、白色度、耐候性の低下を招く²⁹⁾。しかも無機アニオンは系外に持出されないで、長期運転中には浴中に蓄積することになるので、極力 SO_4^{2-} の少ない酸化チタンを使用することが必要である。

8. おわりに

酸化チタンの品質設計ないし適用性に関して、今日までの報告と所見を紹介しつつ最近の酸化チタンの展望を試みたが、非力のため十分意を尽くし得なかったことをおわびする。また最後の部分では最近の無公害塗料に対する酸化チタン使用上の参考事項をまとめる積りであったが、われわれが日常狭い範囲内で遭遇する側面のみから把えたもので、普遍性の少ないものであったことを危

惧する。しかし、何分無公害塗料は未だ開発の途上であり、酸化チタンの performance に関する体系的なまとめは今後のことに属すると思われるので、管見にご容赦願いたい。ただ本稿が酸化チタン配合上のご参考になればと願うのみである。

最後に本稿執筆に当たってご協力頂いた各位に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) U. S. P. 2, 885, 366
- 2) 特公昭 38-4672
- 3) B. P. 1, 133, 278
- 4) U. S. P. 3, 573, 081
- 5) 特公昭 31-4535
- 6) 特公昭 40-4142
- 7) B. P. 1, 357, 319
- 8) U. S. P. 2, 068, 066
- 9) 特公昭 47-25130
- 10) M. B. Alpert, A. E. Jacobsen, P. B. Mitton : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 2, 264 (1963)
- 11) H. Rechmann : *Farbe Lack*, 70, 861 (1964)
- 12) 清野 学 : 色材, 40, 163 (1967)
- 13) A. Vinther, P. Sorensen : *Farbe Lack*, 77, 317 (1971)
- 14) G. C. Pimentel, A. I. McClellan : "The Hydrogen Bond" W. H. Freeman and Co., San Francisco 1960.
- 15) P. Sorensen : *J. Paint Technol.*, 47 [602], 31 (1975)
- 16) W. A. Wyle, T. Förland : *Ind. Eng. Chem.*, 42, 257 (1950)
- 17) H. G. Völz, G. Kämpf, A. Klaeren : *Farbe Lack* 82, 805 (1976)
- 18) U. S. P. 3, 251, 705
- 19) 特公昭 49-41086
- 20) U. S. P. 3, 552, 995
- 21) U. S. P. 3, 437, 502
- 22) U. S. P. 3, 383, 231
- 23) U. S. P. 2, 346, 322
- 24) B. P. 1, 365, 999
- 25) Dutch P. 148, 354
- 26) U. S. P. 2, 296, 618
- 27) 特公昭 40-7669
- 28) 川端 旭 : 色材, 41, 72 (1968), 41, 99 (1968)
- 29) 清野 学, 西原正躬, 太田 豊 : 色材, 41, 334 (1968)

刊行物紹介

化学工学の進歩 6

—— 汚過工学 ——

化学工学協会編
 槇書店発行
 14.5×20.5cm 280頁
 3,000円

1974年9月20日発行

汚過の装置には、1789年に開発された上水道用の砂層重力汚過器、1844年の下水汚過用のフィルター・プレスなど知られており、その歴史は古い。

汚過が工学の新しい一分野として研究されはじめたのは19世紀初頭からである。以来、比較的濃厚なスラリーを対象とするケーキ汚過、希薄スラリーの清澄汚過、極微粒子の分離を目的とする精密汚過や限外汚過、難汚過性物質の前処理、汚材・汚過助剤の開発、水処理技術における汚過装置の選定・設計・運転などの基礎的事項の検討、などが研究されている。

本書は、上述のような現状を考慮して、汚過の工学を整理したものである。

各章の内容を簡単に紹介すると以下ようになる。

第1章：固液界面現象・凝集理論と装置（界面化学・コロイド化学の立場よりスラリー粒子の凝集と分散現象が述べられている。界面電気現象，London-van der Waals力など詳述されている。）

第2章：沈降分離の理論と装置（清澄・沈降濃縮）

第3章：浮選分離の理論と装置（固/固，固/液，液/液，溶質などの分離浮選）

第4章：汚材と汚過助材（汚材の空隙，ブリコート材）

第5章：汚過の理論と装置（ケーキ汚過理論，洗浄）

第6章：圧搾の理論と装置（定圧・定速・変圧変速などの圧搾，バッチ式プレス，連続式プレス）

第7章：清澄汚過の理論と装置（粒状層汚過）

第8章：遠心分離の理論と装置（遠心汚過・沈降・脱水，分離機の型式と選定）

第9章：膜分離の理論と装置（精密・限外汚過法）

第10章：工場排水の処理技術（活性スラッジ法，メタン発酵，生物的脱N法，各種工場排水処理の概要）

以上，各章の内容は汚過および関連分野における理論的・技術的研究の集積である。

本書は，教科書的な特長を有しているので，必要に応じて各章を通読し参考にすればよいだろう。

（小石真純）