テーマ資料

(色材, 61 [9] 494-509, 1988)

中空樹脂粒子の性質と応用

財 部 邦 英*

1. はじめに

「中空樹脂粒子」とは、内部に小孔を有する樹脂粒子の総称である。通称「プラスチックビグメント」と呼ばれている高分子ミクロスフィア(図-1)¹⁾の1形態で、内部に小孔を有するものをご認識いただきたい。発泡粒子などもこの範疇に入ると考えられるが、ここではその粒径が $100\mu\text{m}$ 以下の微小なものに限定して述べることにする。

最近では超電導ブームもあり金属アルコキシド法や金属塩化物法を用いた数 nm~数十 nm の無機質超微粒子が脚光をあびているが、中空樹脂粒子の分野でもサブミクロンオーダーの超微粒子に非常に興味ある性質がみつかってきている^{2~4)}。

例えば、大日本インキ化学工業(株)で開発した中空樹

脂粒子, 'Grandoll シリーズ' は電子顕微鏡写真(写真-1, 写真-2)に示すように、直径 $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ のほぼ真球状の粒子で内部の中空径が $0.30\sim 0.35\mu\text{m}$ であることが確認された。殻を構成する樹脂粒子の屈折率は 1.4

写真-1 中空樹脂粒子(大日本インキ化学工業製)の走査型電子顕微鏡写真(表面)

図-1 特徴をもつ高分子ミクロスフィア

昭和 63.5.27 受理
The Natures and Applications of Polymer Particles with Voids

Kunihide TAKARABE

* 大日本インキ化学工業(株)
高石市高砂 1-3 (〒592)

〔氏名〕 たからべ く に ひ で
〔現職〕 大日本インキ化学工業(株) 〔趣味〕 テニス
〔経歴〕 昭和48年九州大学理学研究科修士課程修了。同年、九州大学工学部助手。昭和55年、工学博士。同年、大日本インキ化学工業(株)入社、現在に至る。

0.2 μ m

写真-2 中空樹脂粒子（大日本インキ化学工業製）の透過型電子顕微鏡写真（断面）

～1.6 で中空部分の空気の屈折率は 1.0 であるので、この中空樹脂粒子は効率良く、光を散乱し白色顔料として作用し得る。その他興味ある性質が多々見つかっており、基本物性、応用物性について順次述べていきたい。

2. 中空樹脂粒子の物理的性質

2.1 形 状

中空樹脂粒子の製法⁵⁾については、紙面の都合上、ここでは触れないが、乳化分散重合法やポリマーの熔融温度や溶媒に対する溶解度差を利用した複合エマルジョン法や揮発溶剤含有法等がある。従ってこれらの方法により調製した粒子は、エントロピー的に安定な球形となりやすい。

2.2 粒子サイズ

粒子直径や内部の中空径は製法に応じて変化する。本稿で取上げている粒子直径は、表面エネルギーの大きなサブミクロンオーダーから 100 μ m 程度で、その内部の中空径は粒子直径の 1/10 から 3/4 程度である。粒子は粒子径が異なるだけで、それを構成する物質が同一であっても、違った性質を示す。小石⁶⁾によると粉粒体の定義は図-2 のようになっており、本稿では中空樹脂粒子の中で 100 μ m 以下の微粒子および超微粒子について言及する。

図-2 粒子径による粒子の分類

図-3 ポリマー粒子の重合方法と得られる粒子径

表-1 中空樹脂粒子の製法・一般性状³⁾

製 造 方 法	粒 子 径	機 械 強 度
複合粒子エマルジョン法	1~50 μm	△
異相構造粒子エマルジョン法	0.1~2 μm	○
揮発性成分含有法	5~100 μm	△

図-4 中空樹脂粒子エマルジョン (大日本インキ化学工業) の粒度分布 (COULTER N 4)

2.3 粒子径分布

粒子径分布は粒子径同様、中空樹脂粒子の物性に重要な影響を及ぼす。最近、これまで合成が困難であった粒子径分布のそろった単分散ポリマー粒子 (Monodispersed Polymer Particles, 以下 MPP と略す) が種々の方法で調製されている⁷⁾ (図-3)。中空樹脂粒子の粒子径分布は製法により異なるが (表-1)、塗料、紙をはじめ、スプレー、潤滑剤等の応用物性、分散性等の観点から

図-5 中空樹脂粒子の中空部分の模式図

しても分布は狭い方が好ましい。図-4 に粒子径の良くそろった中空エマルジョン粒子の粒度分布例を示す。

2.4 中空粒子の内部構造

写真-2 に示すような粒子 1 個当り 1 個の中空を有する単一中空型と粒子 1 個当り複数の中空を有する多中空型 (図-5) がある。これは粒子径とも密接な関係があり、粒子径が小さなサブミクロンオーダーの超微粒子の場合には単一中空型に、1 μm 以上の微粒子の場合には多中空型になりやすい。

2.5 中空粒子の微細構造

中空樹脂粒子は 1 種の微小容器と考えられる。従って粒子の微細構造とは微小容器の緻密性、多孔性の有無であり、その制御はその機能発現上極めて重要である。当然中空樹脂粒子の調製方法によって多孔性の程度は制御できる。多孔性の支配的因子としては、第一に重合反応時に重合に関与しない溶媒やフリーの乳化剤・分散剤等であり、第二には重合反応におけるポリマーの収縮が考えられる。後者の場合には同一粒子径であれば架橋密度が大きいほど、同一架橋密度であれば粒子径が大きいほど、多孔性は大きくなると考えられる。中空樹脂粒子の多孔性の程度を図-6 に模式的に示す。写真-3 よりも明

図-6 中空樹脂粒子の微細構造の模式図

写真-3 粗多孔性型懸濁粒子の光学顕微鏡写真

らかなように懸濁重合法により作成した粗大粒子の場合には、粗多孔性型でその細孔径は数百から数千オングストロームと大きいので光学顕微鏡で容易に観察できる。しかしながら、エマルジョン重合法で作成したサブミクロンオーダーの超微粒子の場合には、微多孔性型または非多孔性型で細孔径は極端に小さくなるため電子顕微鏡でも写真-1のように直接観察は困難である。微小細孔

の測定はかなり困難であるが、水銀圧入法を用いると測定可能である。例えばスプレッドライ法によって得られた中空樹脂粒子の細孔分布曲線は図-7 になる。中空樹脂粒子の粒子径、中空径、多孔度の違いによって細孔分布曲線は大きく異なる。必ずしも、粒子の細孔体積と圧入された水銀の体積は比例関係にあるとはいえないが、表-2 に示すように、中空樹脂粒子の粒子径がA, B, C, Dと大きくなるに従って、多孔度すなわち全細孔体積は大きくなり、嵩比重は小さくなっている。

2.6 中空粒子の粉流性およびその他の諸物性

粉流性は粒子径、表面の物理化学的な性質の影響が強く現われる。例えば、表-3 に示すように一次粒子がサブミクロンオーダーと小さい粒子Bの場合には流動性、噴流性ともに良好であり、その10倍程度の粒子径のミクロンオーダーの粒子Dの場合には、流動性、噴流性ともに低下する。

また表-4 に耐熱性、耐溶剤性、吸油量、帯電量等を示しているが、耐熱性、耐溶剤性は構成ポリマーの架橋密度と吸油量、帯電量は表面の物理化学的な性質に強く依存している。エマルジョン重合法で作成した中空樹脂粒子Aの帯電量は通常のプラスチック粉に比べて2オーダーほど低く、電気伝導性が高い。また分散の際に重要な要素となる機械強度は超微粒子の場合には非常に安定で通常の分散（ロールミル、サンドミル、ディスパー等）では破壊されない。しかしながら10 μm以上の粒子の場合には、ポリマー組成、ポリマーの架橋密度にもよるが、一般に粒子径が大きいほど機械的強度は弱く、破壊

図-7 中空樹脂粒子（大日本インキ化学工業製）の細孔分布曲線

表-2 細孔分布測定結果

	中空樹脂粒子*			
	A	B	C	D
全細孔体積, cc/g	1.19	1.59	1.86	2.06
全細孔表面積, m ² /g	91.1	109.7	174.3	60.8
中央細孔直径 (体積), μm	3.44	11.0	3.53	6.04
中央細孔直径 (表面積), μm	0.0082	0.0044	0.0056	0.0048
平均細孔直径 (4V/A), μm	0.0523	0.0579	0.0428	0.1358
嵩比重, g/cc	0.478	0.401	0.395	0.360
真比重, g/cc	1.11	1.11	1.50	1.40

* 大日本インキ化学工業(株)製

表-3 中空樹脂粒子の粉流性

	B	D
ゆるめ(g/cc)	0.47	0.23
固め(g/cc)	0.58	0.40
圧縮度(%)	15.5	42.5
安息角(度)	29	53
スパチュラ角(度)	54.5	62
凝集度(%)	2.1	57.8
流動性	良好 (指数 82.5)	不良 (指数 28)
崩壊角(度)	15	44
差角(度)	14	9
分散度(%)	80	42.9
噴流性の程度	非常に強い (指数 88.5)	傾向がある (指数 49)

測定方法: パウダーテスター

されやすい。

3. 中空樹脂粒子の機能

前節に示したような物理的性質をもつ中空樹脂粒子は一般にポリマー T_g が高く、常温ではフィルムを形成しない非造膜性のものが多い。そこで造膜性成分と中空樹脂粒子をブレンドしてフィルムを作成し中空樹脂粒子の機能評価を行った。

3.1 白色度、隠ぺい性

隠ぺい性は下地を隠す能力で、ピグメントとポリマーの屈折率の差に依存している。次式に塗膜の隠ぺい性の一次近似である Fresnel 式を示す⁹⁾。

$$F = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (1)$$

F : 反射率, n_1 : 顔料の屈折率, n_2 : ポリマーの屈折率

上式で n_1 を中空樹脂顔料の屈折率, n_2 をバインダーポリマーの屈折率として考えてみよう。 n_1 が一定であ

表-4 中空樹脂粒子の一般性状

	B	D
外觀	白色微粉末	白色微粉末
形状	真球状粉末	真球状粉末
主成分	アクリル-スチレン	スチレン
平均粒子径(μ)	0.3	3
残留水分(%)	1	1.1
不揮発分(%)	99	98.9
かさ比重	0.4~0.5	0.3~0.4
熱分解温度(°C)	367	349
軟化点(°C)	なし	300
耐溶剤性(ゲル分率%)		
トルエン(%)	不溶 (100)	不溶 (100)
T H F(%)	不溶 (98)	不溶 (100)
B C S(%)	不溶 (100)	不溶 (100)
酢酸ブチル(%)	不溶 (100)	不溶 (100)
n-ブタノール(%)	不溶 (100)	不溶 (100)
M I B K(%)	不溶 (98)	不溶 (100)
キシレン(%)	不溶 (100)	不溶 (100)
吸油量(ml/100g)	102	73
帯電量(μq/g)	5.6×10^{-7}	2.4×10^{-7}

る場合には n_1 と n_2 との差が大きくなるほど、 F は大きくなり隠ぺい性がでてくる。市販ポリマーの屈折率は 1.3~1.7 の範囲、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチル等の 1.6 の範囲でそれほど差がない¹⁰⁾。従って通常のポリマーの組合わせだけでは隠ぺい性のある塗膜が得られない。空気の屈折率は 1 であるので空気を顔料として用いることができればかなり大きな隠ぺい性が得られる。そこで屈折率が 1.0 の空気をカプセル化した中空樹脂粒子は白色顔料として機能し得る。2 節でも示したように、エマルジョン重合、異相構造粒子エマルジョン法で作成した中空樹脂粒子の場合には粒子径、中空径の制御が容易で一次粒子径で 0.1 μm~0.8 μm のものが得

図-8 塗膜中の中空粒子における光の反射と屈折
ビニクル, シェルポリマーの屈折率 約 1.5
空気の屈折率 約 1.0

(a) (b)

写真-4 中空樹脂粒子エマルジョンの単独隠ぺい性
(a): 中空樹脂粒子エマルジョン (大日本インキ化学工業)

(b): ポリスチレン系非中空樹脂エマルジョン
ビグメント/バインダー=2/1 (重量比)

塗膜厚: 0.05 mm (dry)

図-9 PWCと塗膜隠ぺい率との関係

られる。フィルム中の中空樹脂粒子の光散乱挙動は、可視光線の波長の半波長分の中空径があれば、図-8のように可視光線の反射および屈折を助長し白色顔料として機能する。例えば写真-4に示すように同一粒子径で比較すると、中空の方が非中空のものより圧倒的に隠ぺい性、白色度が良好である。図-9に顔料重量濃度(PWC)と隠ぺい性の関係を示すが同じ中空樹脂粒子でも前述したように、粒子径と中空粒子径に大きく左右される。中空径の大きなCの方が小さいA, Bよりも隠ぺい性が高い。またDのように 3μ と粒子径が大きい場合には、中空径が大きくても塗膜としての光の散乱屈折効率は小さくなるので隠ぺい性はCの場合よりも低下する。しかしながら、屈折率が2.6と大きな酸化チタンはCよりもさらに大きな隠ぺい性を示す。一方、後述するように酸化チタンと中空樹脂粒子とを併用した場合の共同効果の発現により、白色顔料の代表格である酸化チタンの一部代替としての用途展開が可能となる。

3.2 光沢

図-10に示すように、当然ながら中空樹脂粒子のPWCが大きくなるほど光沢は低下する。また中空樹脂粒子の粒子径の比較では粒子径が大きくなるほど艶消し効果が大きくなる。光沢はものの表面に当たった光が、どれだけ反射されるか、反射される光の方向が一方に集中するか多方向に分散するかによって異なる値を示す。光沢の測定は入射角と反射角が等しい場合の反射率を測定することによって求めることができる。通常、その角度が 60° の場合の反射率を基準値と比較して求めた百分率が光沢として最も一般的に用いられている。従って塗膜表面の平滑性が低いほど、塗膜の屈折率が小さいほど反射

図-10 PWCと塗膜光沢との関係 (ケント紙に塗布)

率は小さくなり艶消し塗膜を得ることができる。従って同じ樹脂組成であれば粒子径が大きいほど塗膜表面の平滑性は低くなり光沢は低下する。

図-11 PWC と塗膜 SR 硬度の関係

図-12 PWC と耐ブロッキング性の関係

図-13 中空樹脂粒添加塗膜と Ac/st 系バインダーとのブロッキング性の比較

3.3 表面硬度と耐ブロッキング性

バインダー成分として計算 T_g : -25°C という非常に柔らかいポリマーを用いてる為、中空粒子を含まない塗膜の表面硬度を示す SR 硬度は 0 である。当然中空樹脂粒子の添加により図-11 に示すように塗膜は硬くなるが、それほど劇的には変化しない。これに比べて塗膜の耐ブロッキング性は中空樹脂粒子の添加により劇的に改良され、室温時と加熱時の差があまりないのは特筆に値する (図-12)。また図-13 に示すように同じ硬さのバインダーフィルムに比べて耐ブロッキング性はかなり改良される。このように耐ブロッキング性は中空粒子の粒子径による差よりも粒子表面の物理化学的な性質に影響されやすい。

3.4 潤滑性

図-14 に示すように塗膜の動摩擦係数は中空樹脂粒子の添加により低減される。また同一添加量 (PWC 33, 50%) のところでは粒子径が大きいものほど摩擦係数は小さくなる。この摩擦係数の低減は粒子の形状や表面の

化学組成と密接な関係があり中空の有無とは無関係である。化学組成が同一であれば、粒子径が大きいほど接触面積が少なくなり摩擦抵抗は小さくなる。しかしながら粒子径が臨界粒子径よりも大きくなると、指触でざらつきがでてきて感触が悪くなる。

3.5 水蒸気透過性

エマルジョン重合法で合成した中空樹脂粒子の外殻は乳化剤等を使う関係上微多孔質構造を形成しやすい。重

合方法にもよるが、前節にも示したように微多孔質の細孔直径は $50\sim 100\text{\AA}$ 程度で水滴のサイズ $1\sim 10\mu\text{m}$ よりもはるかに小さいので、水滴は通さないが、水蒸気の透過性はかなり良好である。図-15 にも示すように中空樹脂粒子を入れるほど水蒸気透過性は向上するが、粒子径の大小による透湿性の差異は認められなかった。

4. 中空樹脂粒子の応用展開

4.1 塗料

4.1.1 水系塗料

塗料にはコンクリート、モルタル、木部、金属等の下地の保護および美粧性の付与等の役割が求められている。下地を隠ぺいすることも大事な機能の一つで、白色顔料としての機能を有する中空樹脂粒子は塗料顔料としての展開が可能となる。中空樹脂粒子を酸化チタンと併用すると、図-16 に示すようなスペーサー効果により酸化チタンの一次粒子の共凝集を抑制し、光散乱効果が助長される。スペーサー効果の発現はスペースされる粒子とスペースする粒子との粒子径の差異、形状などが支配的因子となる。すなわち、粒子径の差がほとんどないほど、形状が真球状であるほど、スペーサー効果はより効率よく発現できる。

例えば光沢塗料では図-17、-18 に示すように、同等の隠ぺい性が得られるだけでなく、塗膜の光沢はむしろ向上する。また塗膜の耐水性、耐アルカリ性も中空樹脂粒子の基本的物性、機能に基づき改良される。例えば耐水性に関しては写真-5 に示すように、中空粒子添加系の方がプリスタ等の発生が少なくなる。外装塗料で重要な耐候性に関しても、図-19 に示すようにコントロール

図-14 PWC と塗膜動摩擦係数との関係

図-15 PWC 60% での水蒸気透過性

図-16 中空樹脂粒子/TiO₂ 混合配合時のスペーサー効果の模式図

○ : TiO₂   ● : 中空樹脂粒子

図-17 中空樹脂粒子エマルジョンの光学特性：隠ぺい率

写真-5 グロス塗膜における中空樹脂粒子添加効果：耐水性の改質
試験条件：スレート板塗膜を室温水に 15 日間浸漬後観察

図-18 中空樹脂粒子エマルジョンの光学特性：光沢

図-19 促進耐候性を行った場合のスレート板塗膜の
グロス保持率の経時変化

に比べて向上する。これは TiO_2 の 1 次粒子を中空粒子で保護することにより、 TiO_2 に基因するペルオキシラ

図-20 プラスチックピグメントを使用した場合に塗料のコストダウンが計れる仕組み（容積だての場合）

ジカルが発生が抑制されたためと考えられる。これらの塗膜の性能維持、改良効果に加えて、さらに、コストダウン効果が期待される。すなわち図-20 に模式的に示すように軽比重の中空樹脂粒子で酸化チタンを 20% 置換することは、両者の比重の差異により重量では、(3) の塗料配合においてはコントロール配合 (1) からの TiO_2 減少分の約 1/4 重量分だけ中空樹脂粒子を添加すればよいこととなり、一定容積の塗料を得る場合に、体積当りのコストは中空樹脂粒子の方が安くつくので、塗料の原料費のコストダウン効果ももたらされる⁸⁾。

近年、毎年 130% 程度の伸びを示している単層弾性塗料の分野でも中空樹脂粒子は有用である。単層弾性塗料とは下地のモルタルやコンクリートにクラックが発生しても、その上に塗装されている塗膜がこれに追従し割れることがないように弾性を付与しているタイプのワンコート用の塗料をさす。1984 年 11 月に JIS が改正され、JIS-A-6910 伸長型が制定され、 -10°C における伸びが 20% 以上でかつ耐汚染性が良好な塗膜が要求されるようになってきた。例えば表-5 に示すような配合で、 TiO_2

表-5 単層弾性塗料の基本配合例

TiO ₂ ペースト	wt.
タイペーク R-930	1000.0
5% トリポリリン酸カリ	20.0
クイーンフロー 540 (40%)	7.5
ノイゲン EA-120	10.0
SN デフォーマー 121	10.0
安水 (28%)	10.0
水	260.8
	1318.3
NV%	76.9

	base
TiO ₂ ペースト	131.8
VONCOAT E (55%)	447.9
テキサノール	9.8
エチレングリコール	10.0
ブチルセロソルブ	11.8
ハイメトローズ	2.2
90 SH-15000 アデカノール UH-420	4.0
(NV : 30%)	
安水 (28%)	1.0
SN デフォーマー 121	5.0
	623.5
NV%	56.3
PVC%	10.0

図-21 中空樹脂粒子の添加量と塗膜光沢との関係

固形分に対して中空樹脂粒子を重量で 10, 20, 30 重量部後添加すると図-21, -22, -23 に示すように塗膜光沢, 低温伸度をほとんど低下させることなく耐汚染性の改良が可能となる。また図-24 より明らかなように, 中空樹脂粒子含有塗膜は低温ではブランクと同様の柔らかい柔軟性のある塗膜, 高温ではブロッキングの少ない汚

図-22 中空樹脂粒子の添加量と塗膜低温強伸度との関係

図-23 中空樹脂粒子の添加量と耐汚染性との関係

図-24 単層弾性塗膜のねじれ自由減衰型粘弾性測定

れにくい塗膜を形成する。従って温度による影響が少なくなり, 低感温性化が中空樹脂粒子添加によりもたらさ

写真-6 単層弾性塗膜における中空樹脂粒子添加効果：
耐アルカリ性の改質
試験条件：Ca(OH)₂ 飽和水溶液に室温、8日間
浸漬後観察

れる。またこれに加えて、耐水・耐アルカリ等の耐久性の著しい向上も認められる（写真-6）。但し図-24 よりも明らかなように、コントロール配合に中空樹脂粒子を添加することにより、塗膜の常用温度範囲内（図-24 で点線で囲んだ範囲内：-20°C~40°C）の低温側の -10°C 付近ではベース塗膜よりは幾分弾性率が大きくなり伸度が少し低下してしまう（図-22）。したがって中空樹脂粒子添加により改質を図る場合には、コントロール塗膜の低温伸度に余裕がある場合が好ましい。また当然、この手の塗料でも TiO₂ の中空樹脂粒子による 2 割程度の体積置換は可能である。

フラット塗料は前記グロスおよび弾性塗料がスプレーで吹付ける外装が主体であるのに対し、内装が主体でローラー、刷毛等で塗装される。代表的なフラット塗料の配合例を表-6 に示すが顔料体積濃度 (PVC) は前記塗料よりも大幅に高い。従って価格的にはかなり厳しい状況にあり、各塗料メーカーとも性能的な向上よりもむしろコストダウンの方を強く指向している。この用途に用いられる中空樹脂粒子としては艶消し効果の大きい 1 μm 以上のものが好ましい。例えばコア部に酸化チタンを含み、その表面を小孔を有するポリマーで被覆した形の 9~12 μm の粒子径の中空樹脂粒子（以下中空ビードと呼ぶ）が市販されている（図-25）。酸化チタンとポリマー中の小孔の効果により前掲の（1）式でも明かなように光の散乱、屈折効果が向上し、隠ぺい性の良好な白色艶消し塗膜が形成できる。クレール配合（コントロール配合）塗料の臨界顔料容積濃度 (CPVC) は体質顔料容積

表-6 通常の塗料とビード配合塗料の組成例と性質¹¹⁾

	通常の塗料 (g/l)	ビード配合 塗料 (g/l)
組 成		
アクリルエマルジョン (50% 固形分) ^a	438	296
体質顔料（シリカ/シリケート）	180	—
二酸化チタン ^b	310	207
小孔含有顔料化ビードスラリー （不揮発分 29%） ^c	—	386
添 加 剤	71	71
水	366	254
	1,365	1,214
性 質		
PVC (%)	43	65
固体分容積 (%)	34	38
比 重	1.365	1.214
ビード容積濃度 (%)	—	50
TiO ₂ 濃度 (g/l)	310	255
散乱係数 (mm ⁻¹)	90	102
散乱効率 (m ² /g)	0.29	0.40
85° 光沢	1.3	1.4
200 回乾燥摩擦後の光沢	1.5	1.3
耐洗浄性 (ASTM 2486)	480	510
多孔度 (反射率の減少)	15.1	11.3
汚れ除去	非常に良	非常に良
われ抵抗性	良	良

a: Rhoplex, b: Tioxide R-XL, c: Spindrift

図-25 フラット塗料用中空樹脂粒子

濃度でおよそ 55% (PVC 65%) と大幅に高くなる¹¹⁾。通常の艶消しエマルジョン塗料とビード配合塗料の組成の一例とその性質を表-6 に示す。どちらの配合とも PVC は CPVC に近いところであるが、ビード配合塗料は酸化チタン濃度が低いにもかかわらず、散乱係数、散乱効率が高く、塗膜の機械的性質がほぼ同じであることから 10% 程度のコストダウンが可能となる。図-26 に乾燥塗膜の体積組成と原料コストの比較を示すが、ビード配合塗料は通常の塗料の体質顔料をビードで置換しただけのものではなく、体質顔料の全部と TiO₂ およびバインダ

図-26 光学的、物理的性質の等しい通常の塗料とビード配合塗料の皮膜組成と原料コストの比較⁽¹⁾

ーの一部がビードで置換されているからである。

4.1.2 溶剤系塗料

溶剤系塗料の場合は耐溶剤性、場合によっては耐熱性が必要なことから、高架橋型中空樹脂粒子が必要である。現在のところ製造コストが高くつくため、酸化チタンの代替用途としては不適である。しかしながら、軽量艶消し剤、タレ止め剤、ブロッキング改良剤、潤滑剤等の少量で高機能を付与できる高付加価値の用途には適していると考えられる。

例えばプラスチック用ラッカーと焼付けアクリルで艶消し剤としての性能評価を行ったところ図-27、-28に示すように、同程度の添加量ではシロイドとほぼ同等の効果が認められた。この他、自動車内装用や木部の艶消しとしても効果がある。中空樹脂粒子の有利な点としてはまず第1に分散が容易であること、第2に有機質であるので塗膜の柔軟性を阻害しないこと、第3にシロイドよりも機械的に安定であることである。問題点としては一次粒子が小さい場合には、中空樹脂粒子の吸油量が大きくなりPWC 20%以上では練肉が困難である点がある。この点に関しても1 μ m以上のMPPでは吸油量がサブミクロン粒子の約3/4程度（表-4）になるため、PWC 20%以上でも練肉が可能となる。

4.2 紙

プラスチックパウダーの使用は紙の分野では歴史が古く1970年頃からエマルジョンタイプの非中空樹脂粒子

図-27 中空樹脂粒子の艶消し剤としての応用（プラスチック用ラッカーへの応用）

塗料配合（固形分換算、PWC 5%）

アクリデック A-166 90 部

1/4 秒ニトロセルロース 10 部

カーボンブラック 5.26 部

乾燥条件 室温乾燥 3日間

図-28 中空樹脂粒子の艶消し剤としての応用（一般焼付塗料への応用）

塗料配合（固形分換算、PWC 50%）

アクリデック 52-101 70 部

スーパーベッカミン G-821 20 部

エピクロン 1050 10 部

タイペック R-580 100 部

焼付条件 150°C/20 分

が用いられている。それらは内添用とコーティング用に大別され、前者よりも後者の検討の方が先行して行われている。例えば非中空樹脂粒子をクレア、炭酸カルシウムの一部と置換して用いることによりコート紙の白紙光沢および印刷適性、特に印刷時のインキの光沢アップが実現できる^{13,14)}。現象的に良く解明されていないところも多いが、白紙表面の散乱強度および光沢は樹脂粒子の粒

図-29 非中空樹脂粒子添加量と粒子径の白紙光沢におよぼす効果¹³⁾

図-30 粒子径と散乱係数 (ポリステレン)¹⁴⁾

表-7 モデル配合と予想物性¹⁴⁾

	標準塗膜	中空粒子混合塗膜
配合条件		
クレー, % dry wt.	80	80.5
炭酸カルシウム, % dry wt.	10	10
中空樹脂粒子, % dry wt.	0	2.5
TiO ₂ , % dry wt.	10	7
バインダー	17	15
カレンダー圧, pli	1,600	1,400
予想性能		
光沢, %	66.5	66.6
隠ぺい率, %	96.0	96.0

子径が大きくなるほど向上し、0.5~0.6 μ m付近で極大となる(図-29, -30)。従って中空樹脂粒子はこの程度の粒子径のものが好ましく、その構造からくる不透明性および低比重である等の特徴を活かし、酸化チタンの代替材料として用いることが可能である。例えば表-7, -8に示すように紙の白色度、不透明性を維持した状態で光沢アップが可能となる。表-8では中空樹脂粒子の優位性が認められているが、写真-7に示すようにここで用いた中空樹脂粒子はカレンダーの前後で破壊されたり変形したりしていない。

表-8 コート板紙用途への応用¹⁵⁾

	中空樹脂粒子 (大日本インキ化学)	非中空樹脂粒子 (他社品)	フランク (カオリンのみ)
カラー物性			
濃度 (%)	40.8	40.4	40.2
粘度 cps (30°C, 60 rpm)	76.0	84.0	86.0
塗工紙物性			
塗工量 g/m ²	14.9	14.6	15.3
ハンター白色度 (%)	86.5	86.3	85.9
色相 (b 値)	3.94	3.97	4.13
75° 光沢 (%)	54.0	50.8	47.8
*平滑度 (mmHg)	99	129	122
RI Dry pick (5 点法)	4.5	4.5	4.5
RI Wet pick (5 点法)	3.5	3.5	3.8
60° 印刷光沢 (%) (藍)	51.2	48.0	45.8
K & N インキ吸収 (%)	10.2	9.9	7.2
糊付適性	○	○	○

カラー処方: ビグメント/バインダー = 100/20

カゼイン/SBRラテックス = 8/12

濃度 = 40%

ビグメント配合: カオリンは No. 1 高白色度品 HYD RAFINE-90 (J. M. HUBER社)

中空樹脂粒子配合率: HYDRAFINE-90/PP=95/5

* スムースター使用値が低いほど平滑性良好

塗工条件: コーティングロッド No. 14

カレンダー条件: グロスカレンダー 160~165°C

2 nip ドライ仕上げ

写真-7 カレンダー後中空樹脂粒子含有コート紙表面の走査型電子顕微鏡写真

紙の分野における中空樹脂粒子の応用はまだ始まったばかりであるが、非中空に比べ隠ぺい性、光沢ばかりではなくK & Nや耐ブリスタ性の向上等の特徴を活かし、軽量コート紙・板紙・高級紙等の外填用途、それに内填関係でも情報記録紙等の高級分野における展開が今後ま

すまず促進されるであろう。

4.3 繊維

繊維工業においては酸化チタン等の無機顔料の消費量は少ないため、現在のところ中空樹脂粒子はそれほど用いられていない。しかしながら中空樹脂粒子による無機顔料の一部代替によって分散安定性の向上、作業性の改善等の効果が一部認められてきている。またその他、繊維や織物の風合を変化せずに透気性（透湿性）を向上させる効果も認められている。この分野でも今後このような中空多孔質構造に基づく機能を活かした用途展開が主体となるであろう。

4.4 接着

接着剤には木工用、化粧合板用、紙工用、ラミネート用、建材用等種々の用途があるが、この中で化粧合板用では場合により、接着剤層に隠ぺい性が必要で、酸化チタン等の白色顔料を配合したものも使用されている。従ってこのような接着剤には中空樹脂粒子をその一部代替材料として用いることが可能である。また、これら木工、合板用途において用いられているエマルジョンバインダーは主として酢酸ビニル系ポリマーで耐水性に劣るため、中空樹脂粒子を混合配合することにより、耐水性、耐沸水性の向上も期待される。

4.5 化粧品

化粧品用粉体が具備すべき条件として、安全無害であり、触感が良く、粒度が200メッシュより小さい（77 μm 以下）ことが日本薬学会協定香粧品試験法に定められている。これらの性質に加えて、肌のしみやそばかす等を隠す被膜性、スムーズに皮膚上に広がり、滑らかな感触を与える展延性、皮膚に付着して長時間保つための付着性、汗や油を吸着する吸着性、肌になじみ滑らかでベルベットのよう仕上がり感を与えるブルーミング性等が要求される。このような性能をバランスよく処方化したものとしてナイロン、ポリエチレン、アクリル、セルロース等の樹脂球状粉体または無機や着色顔料との複合粉体が最近用いられるようになってきた。こうした中で、粒子内部を中空にすることにより、伸びが軽く、広がりやすく、かつ皮脂分泌、発汗などの皮膚生理を妨げないメーク素材が実現できる¹²⁾。また中空樹脂粒子の一次粒子構造ばかりでなく二次粒子構造を図-31、写真-8のように制御し二重中空構造をとることにより、空気担持による保温効果の高い材料や中空樹脂粒子中に保湿効果を有するバイオヒアルロン酸を埋込むことにより、皮膚のうるおいを長時間保つメーク素材等も開発されている¹⁶⁾。

これらの機能の発現は、すべて中空樹脂粒子の基本形

図-31 二重中空樹脂粒子の模式図

×500

×6,200

写真-8 二重中空樹脂粒子の表面（上）と切断面（下）の電子顕微鏡写真

態に帰因する適度な隠ぺい性、調湿性、高流動性、保温性、吸油性などの基本物性に基いている。

4.6 成型品

成型品の軽量化、収縮防止に通常、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン等の無機の中空顔料粒子が用いられている。しかしながら、無機質であるがために樹脂との親和性が低いとか感触、風合いが硬い等の

欠点を有する。これに対し有機中空樹脂粒子, 特に揮発性の有機溶剤を内包した膨張性中空樹脂粒子の場合には成型品の強度を損なうことなく軽量化が可能となる¹⁷⁾。

4.7 マイクロカプセル

中空樹脂粒子に機能性物質等の薬剤を封入することにより, これらの機能をさらに高めることができる⁴⁾。また市販のマイクロカプセルよりも1オーダー〜2オーダー小さいナノカプセルの開発もさかんに行われており, 徐放性のコントロール技術はかなり精密に制御できるようになりつつある¹⁸⁾。この分野は中空樹脂粒子の最も得意とするところであるが, 別紙⁴⁾に詳説されているのでここでは割愛する。

5. お わ り に

本特集テーマであるプラスチックパウダーの中で中空樹脂粒子は今後エレクトロニクス, バイオ等の先端技術の発展の中でミクロな部分の制御に必要欠くべからざる新素材として展開が期待される。

引用文献

- 1) 川口: 高分子加工, 33 (No. 10), 477 (1984)
- 2) 財部邦英: 日工マテリアル, 3, No. 5, 32 (1985)
- 3) 財部邦英: 「最新顔料応用技術」中空樹脂顔料 p. 135 (1986) CMC
- 4) 財部邦英: 「最新マイクロカプセル化技術」3. 塗料, p. 129 (1987) 総合技術センター
- 5) 財部邦英: 「中空樹脂顔料の機能と応用展開」表面, 投稿中
- 6) 小石真純: 「微粒子設計」第2章 設計法と微粒子 工業調査会 (1987)
- 7) 笠井 澄, 服部雅幸: 合成ゴム, No. 94, 11 (1986)
- 8) 吉野文夫: 「コロイド化学の進歩と実際」第8章 乳化重合, 日光ケミカルズ(株), 日本サーファクタント工業(株) (S 62. 5)
- 9) Steig, F. B., and Ensminger, R. I.: *Off. Dig.*, 33, 792 (1961)
- 10) 大塚保治: 高分子, 27, 90 (1978)
- 11) R. Hislop, et al.: *J. Coatings Technology*, 50, No. 642, 69 (1978)
- 12) 永井昌義: 粉体生成技術の今後の用途展開, 日刊工業新聞 S 60. 9. 1
- 13) B. Alince, et al.: *Tappi*, 63 (No. 5), 49 (1980)
- 14) J. Hagymassy, et al.: *Tappi*, 60 (No. 7), 126 (1977)
- 15) 大日本インキ化学工業(株), 日成共益(株), 共同実験データ
- 16) 特許出願中: 大日本インキ化学工業(株), 日本メナード化粧品(株)
- 17) 特公昭 59-53290: ケマ・ノーベル社
- 18) 大日本インキ化学工業(株)技術資料