バインダー礎基講座 (第 IX 講)

色材, 65 (6), 378-385 (1992)

エ マ ル シ ョ ン

中 山 雍 晴*

1. は じ め に

エマルションは紙加工, 繊維加工, 接着剤, 塗料, セメント混和用等に多量に使用されている。色材関連では圧倒的に塗料に多く使用されているので, この講座では塗料用に使用されるエマルションについて実用的に必要な基礎知識について解説する。なお, 本講では水系のエマルションを主体とするが, 有機溶剤型についても 1 章をもうける。

2. エマルションの概要

辞書に書かれているエマルション (Emulsion) の日本語訳は乳濁液でありその定義は, 「液体中にこれに溶解しない他の液体を分散したもの」とある。ここでいうエマルションはポリマーが微細な粒子となって水中に分散したものであるから, エマルションという言葉を使うのには多少問題がある。しかし, 塗料業界では古くからこれをエマルション, さらにこれをバインダーとする塗料をエマルション塗料といい習わしている。その他同じ意味でよく使用されている言葉に, ポリマーエマルション (Polymer Emulsion), エマルジョン (Emulsion), ディスパーション (Dispersion), ラテックス (Latex), ポリマーラテックス (Polymer Latex) 等がある。特に注意を用するのはディスパーションである。文献¹⁾によっては高分子化合物を水中に強制分散したものをエマルションといい, エマルション重合で作ったものをジスパーションと区別している場合もある。また有機溶剤中にポリマー粒子が分散している, いわゆる NAD は Non Aqueous Dispersion の略で習慣としてエマルションとはいわない。

エマルション粒子の大きさは, 直径がおおよそ 0.1~

1.0 μ と考えるのが妥当と思われる²⁾。実際によく使用されているのは 0.1~0.3 μ のものである。これより小さいものは学問的にはコロイドディスパーションと呼ばれるが, 0.1 μ 以下のものも実際にはエマルションといわれている。ミニエマルション (Miniemulsion), または, ミクロエマルション (Microemulsion) という場合もあるが, この言葉には単に小さいという意味だけではなく特定の合成法により作ったという意味が含まれる場合がある³⁾⁴⁾⁵⁾。1 μ 以上のものは不安定なものが多く塗料のように長期安定性を必要とするものには使用しない。

3. 製 造 方 法

エマルションを作る方法には大きくわけて二つある。一つは, いわゆるエマルション重合により合成するもので, 低分子のモノマーから粒子のなかで高分子にするものである。いま一つは, 高分子化合物を機械的に溶媒中に分散してエマルションにするものである。以下前者を重合型エマルション, 後者を分散型エマルションと必要に応じて区別する。

3.1.1 エマルション重合

3.1.1 エマルション重合に必要な素材

エマルション重合では, ポリマーを構成するモノマー, 媒体である水, 粒子界面にあって凝集を防ぐ界面活性剤またはそれに準ずるもの, 重合開始剤, 水の pH をコントロールする緩衝剤が必要である。

使用可能なモノマーの条件は, a) ラジカル重合が可能であること, b) 適度の水溶性を有することである。エマルション重合の媒体は水であるから水によって阻害されないラジカル重合により行われる。ポリマーが水に溶けてしまえば粒子はできない。またモノマーは水の中を拡散して重合の場である粒子に至るのであるから, 水にまったく溶けないものは使用できない。モノマーの拡散速度はかなり速く, 非親水性モノマーといわれるスチレンでも十分に使用できる。しかし, メタクリル酸エ

平成 3.5.8 受理

"Emulsion"

Yasuharu NAKAYAMA

* 関西ペイント技術研究所

神奈川県平塚市東八幡 4-17-1 〒254

ステルなどで枝の炭素数が 12 以上にもなると困難になる。

普通の水は多くの雑イオンを含みこれがイオン系の界面活性剤の効力を弱めるので脱イオン水を使用する。

界面活性剤は、一方が親水性他方が親油性の性質を持つ鎖状化合物であり、水と粒子ポリマーの間に位置し粒子の凝集を防ぐ。親水性部分はアニオン、カチオン、両性のイオンまたはノニオン系のポリオキシエチレンである。親油性部分は炭素数が 12~30 程度のアルキル基かアルキルフェノール基である。イオン系のは、電気的な反発により凝集を防ぐ。ノニオン系のは、粒子が接近すると両方の表面に存在するノニオン界面活性剤の水溶性部分がかさなり圧縮されるために、これを元へ戻そうとするエントロピー的反発が起り凝集が防がれる。イオンは親水性が非常に強く、またポリマーとは相容しないので常に水中に位置するから、親油性部分が適当に大きく、ポリマーとなじめば必ず粒子表面につくことができる。しかしノニオン系の親水部であるポリオキシエチレンの場合、親水性はそれほど強くなく分子量により異なる。またポリマーともなじむ場合が多い。そのためどのポリマーにはどのようなものを使用するのがよいかをきめる必要があり、親水性部分と非親水性部分とのバランスを示す尺度が必要になる。これが H. L. B. (Hydrophile-Lipophile Balance) であり、アトラス社が定めた次の式で計算する。

$$H. L. B. = \frac{\text{界面活性剤中の親水性部分の分子量}}{\text{界面活性剤の分子量}} \times \frac{100}{5}$$

HLB の数値は 0~20 の値をとり、数値が大きいほど親水性が強いことを示す。アクリル系のモノマーの場合には 12~15、酢酸ビニルのように親水性の場合には 14~18 程度のものが使用される。イオン系のもので表示されているのは、ノニオン系のものとの対応で実験的にきめたものである。

界面活性剤 (Surfactant) は石ケン (Soap)、乳化剤 (Emulsifying Agents)、洗剤 (Detergent)、分散剤 (Dispersant) 等の名前で呼ばれる場合もある。エマルジョン重合では普通はイオンノニオンの混合で、エマルジョン固形分の 1~5% 程度が使われる。これより多いと耐水性等の塗料性能が悪くなり少ないと安定性がよくない。界面活性剤以外で界面を保護するものとしては、親水性部分と親油性部分を持ったグラフトポリマーとか、ポリマーに組み込まれた (共重合した) 水溶性モノマー部分等があり、これらは粒子表面にあって粒子の安定化に寄与する。

重合開始剤は水溶性のものをを使うのが普通であり、水

図-1 エマルジョン粒子生成過程

：界面活性剤，a：ミセル，b：モノマーを含んだミセル，c：モノマードロプレット，d：ポリマー粒子，M：モノマー，R・：開始剤ラジカル，P：ポリマー，P・：ポリマーラジカル

の沸点が 100℃ と比較的低く、また低温の方が安定性のよい場合もあるので 60~80℃ の比較的低温でラジカルを発生する、パーオキサイドとロングリット ($\text{CH}_2\text{OH SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) や亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) 等の還元剤を同時に加えるレドックス系を利用する場合が多い。過硫酸アンモニウムのような酸を発生する開始剤を使用すると pH が下がり不安定となるので重炭酸ナトリウム等の緩衝剤を加える。

3.1.2 エマルジョン重合理論

エマルジョン重合によってポリマー粒子が形成する過程を図-1 に示した。水に臨界活性剤濃度 (CMC) 以上の界面活性剤を加えると A) に示すようにおよそ $10 \sim 10^2$ 個の界面活性剤が集ってミセル a を形成する。これにモノマーを加えて攪拌すると、プレエマルジョンと呼ばれる白濁した液となる。この内部には B) に示すようにモノマーを含んだミセル b と、ミセルに取りこまれなかった残りのモノマーが作る直径数 μ から 10μ のモノマードロプレット c が存在する。b は c より 10^{-8} 倍程度多く存在するといわれている。モノマーと界面活性剤は自由に水を通して拡散し平衡状態を保っており、数時間のオーダーであれば静置しても分離することはない。これに開始剤を加え熱すればラジカルが発生する。ラジカルは、C) に示すように圧倒的に多いモノマー含有ミセルに取りこまれ、モノマードロプレットに入るものは無視できる。ラジカルが入るとミセル内はただちに重合しポリマーとなる。ポリマーは水中に出ることができないので、重合が始まったミセルは、拡散してきたモノマーを一方的に取り込み大きくなってポリマー粒子 d

図-2 エマルジョン重合系の模式図

a : ミセル, b : モノードロプレット
c : ポリマー-モノマー粒子

となってゆく。図-2⁶⁾は、これら粒子間の実際の大きさの比較である。しばらくは三者が共存するD)の状態が続くが、やがてラジカルを取り込めなかったミセルは、成長するポリマー粒子にモノマーと同時に界面活性剤も取られ消滅する。始めに存在したミセルのうち、成長できるのは1万個に1個ぐらいの確率になる。ミセルがなくなると、ポリマー粒子とモノードロプレットのみのE)の状態になる。この状態からは、ミセルがないので新粒子は発生せず、モノードロプレットからモノマーをもらってポリマー粒子の成長のみが起こる。やがてモノードロプレットもなくなると、粒子内に残っているモノマーが重合するF)の状態になり完結する。E)、F)の状態になっても、ラジカルは順次発生し続けていて成長しているポリマー粒子にも入る。そうすると、狭い粒子内に二つのラジカルは存在できずただちに結合して重合は停止する。停止しているポリマー粒子にラジカルが入ると重合が始まり成長する。このことは、ポリマー粒子の半数は成長し、半数は停止していることを示している。以上のようなイメージから導き出されたのがSmith-Evertのエマルジョン重合理論であり、スチレンのような非親水性のモノマーについては重合の初期においてよく一致する。酢酸ビニルのように親水性の大きなものは、水中でも重合も起こるので一致しない。また、重合後期では粒子が大きくなること、また粒子内のモノマーに対するポリマー量が増し粘度が高くなることなどから、一つの粒子内に二つ以上のラジカルが共存できるようにするために理論からはずれる。

3.1.3 エマルジョン製造の実際

工業的に製造する場合には、重合熱を吸収するために反応釜を冷却しながらモノマーを徐々に加えてゆかなければ

ならない。これにはa)プレエマルジョン滴下法、b)モノマー滴下法の二つがある。前者の方法は、水の一部を反応釜に入れ加熱しておく。これとは別の槽でモノマー、水、界面活性剤を混合攪拌して図-1のB)の状態のプレエマルジョンを作る。これを反応釜に開始剤と並行して反応釜の冷却能力に見合う量ずつ加えてゆく。最初に滴下されたプレエマルジョンはただちに重合を開始して図-1のE)の状態に至る。普通の工業的な反応条件ではD)の状態は非常にみじかい。後から徐々に加えられるプレエマルジョン中にあるモノマー含有ミセルは、釜中に存在する成長ポリマー粒子にモノマーおよび界面活性剤を取られ消滅する。したがってプレエマルジョン滴下中の大部分の時間はE)の状態が続いているので新粒子の発生はなく粒子が大きくなるのみで数は増えない。しかし、粒子が大きくなってくると、相対的に粒子表面積が小さくなり界面活性剤があまり出し、ミセルが存在するようになるために、ある時点で第2の粒子群が発生する。この繰り返しの結果、最終的に得られたエマルジョンの粒子径分布は、製造条件によって、モノピークからバイモダル、トリモダルといろいろのものができる。図-3には、典型的な例を示した。粒子数は最初にポリマー粒子が発生する時のミセル濃度できまるので、重合前に釜に入れておく界面活性剤の量でコントロールできる⁷⁾。分子量は連鎖移動剤、開始剤量でコントロールできる。アクリル、スチレン系のエマルジョンのほとんどはこの方法で製造されている。

一方、モノマー滴下法は酢酸ビニル系エマルジョンの製造に主として適用される。酢酸ビニル系エマルジョンの粒子の安定剤としては界面活性剤も並用されるが、主としてポリビニルアルコールのような水溶性樹脂を水に溶かしたコロイドが使用される場合が多い。このような水溶性ポリマーはそれ自体界面活性剤効果はなく、プレエマルジョンを作ることはできないが、このポリマー水

図-3 粒子径分布

製造法: プレエマルジョン滴下法
測定法: Joyce-Loebl

溶液の中に酢酸ビニルのような親水性で反応性の高いラジカルを発生するモノマーを加え重合すると、水中での重合およびグラフト反応が起こり、水溶性部分（ポリビニルアルコール）と親水性であるが非水溶性部分（ポリ酢酸ビニル）が結合したグラフトポリマーができる。このグラフトポリマーは、非水溶性部分を中心にし、回りを水溶性部分で囲まれた安定な微粒子を作る。あとから加えられるモノマーは、微粒子中に入って重合し、粒子を成長させてエマルジョン粒子となる。この方法で作られるエマルジョンは一般に高粘度で粒子径は大きい。またこのエマルジョンは界面活性剤すなわちソープを使用していないのでソープフリーエマルジョンといえる。

少量の界面活性剤は塗膜性能にほとんど影響をおよぼさないが、多量にあると耐水性、付着性等が悪くなる。この改良方法としてモノマーにアクリル酸のような水溶性モノマーを1~2% 共重合することが行われる。共重合した水溶性モノマーセグメントは、粒子の表面に位置して界面活性剤の役割をするので、粒子が成長するにしたがって増加する表面積をおおうために加えられる界面活性剤にかえることができる。ただし、これらモノマーはミセルを造らず、重合前は界面活性能力もないので、粒子の発生およびプレエマルジョンの作成能力はなく、あくまでも界面活性剤を少なくする補助手段として使われる。現在市販されているスチレン、アクリル系エマルジョンの多くは、少量の水溶性モノマーを共重合したこのタイプのものである。

コアシェルエマルジョンは、粒子の内核と外核でポリマー組成が異なるものをいう。これは滴下するモノマーの組成を途中で変えることによりできる。しかし、先に加えたモノマーが必ずコアに位置し、後に加えたものがシェルに位置するかどうかはいろいろの因子があり必ずしも明らかではない。モノマーの組成を連続的に変えて、いろいろの組成のポリマーが混在するようにするのはパワーフィード法と呼ばれる。また、非常に小粒子のエマルジョンを作っておき、これにモノマーを徐々に加え粒子数を増加せずに粒子径のみ大きくする方法は、シード法といわれ、粒子の揃った粒子を作るのに利用される。

3.2 ポリマーの分散によるエマルジョンの製造方法

ポリマーの分散をするのに二つの方法がある。a) 一つは界面活性剤を加え強制分散するもの、b) もう一つは自己乳化と呼ばれるもので、ポリマー自体が安定剤となる部分を内蔵しているものである。

a) は普通、ポリマーと界面活性剤を混合しておき攪拌下にこれに水を徐々に加えてゆき、まず W/O エマル

図-4 アルキドエマルジョンの粒子径分布

ジョンとしたあと、さらに水を加え相反転により O/W 型エマルジョンとする方法で作られる。しかし、少量の界面活性剤の使用で貯蔵性のよいエマルジョンを作ることとはきわめて困難である。アルキド樹脂のように Tg が低く分子量も小さいものでも図-4⁹⁾ に示すように粒子径が大きく分布の広いものしかできない。粒子径を小さくするには多くの界面活性剤が必要で、これを単独で使用する性能が悪い。それでもこのタイプのエマルジョンが多く研究されているのは、アメリカなどでは、チーキング面に対する付着を改良するためにエマルジョン塗料に5~20% 程度加えて使用しているためである。また、この種のエマルジョンの製造方法は化粧品品の製造に広く使われている⁹⁾。

b) のタイプのエマルジョンも a) と同様水の滴下で作られるが、できたものがエマルジョンに分類されるのか水溶性に分類されるのか区別があいまいである。たと

図-5 COULTER N4 によるアルキドエマルジョンの粒子径分布

SIZE (NM)	S. P. (NM)	AMOUNT
164	15	100

例えば、酸価 50 のアルキド樹脂を中和し、水に分散すると白濁した状態になる。しかし、この粒子径分布を見ると非常に広く多くの部分は溶解しており、白濁した粒子になっているのはその一部にすぎない。したがって、粘度も高くエマルジョンとはいえない。同じアルキド樹脂でも水溶性部分と非水溶性部分が結合したグラフトタイプのものは、より低い酸価で十分に水に分散し、図-5 に示すような小粒子で粒子径の揃ったエマルジョンになる。これは、有機溶剤のまったくない系で、固形分が 50% 以上、粘度は 5 ポイズ以下と重合型のエマルジョンと同じような粘度挙動をする¹⁰⁾。工業塗料分野で使用されているものでも、たとえばエポキシ樹脂に水溶性アクリルをグラフトしたタイプの樹脂はエマルジョンとなる¹¹⁾。しかし、普通に工業用に使用されているアクリル樹脂、ポリエステル樹脂の大部分は、たとえ白濁していてもエマルジョン塗料とはいわず水性塗料とあいまいに表現される場合が多い。

4. エマルジョンの特性因子

エマルジョンの特性を表わす因子として、次のような項目が測定され表示されている。

4.1 固形分

市販のエマルジョンは 40~70% の固形分を有し、そのほとんどは 50% 近辺である。65% 以上のものをハイソリッドエマルジョンという。固形分は高いほど乾燥が速く、表面がなめらかで光沢ある塗面となりやすい。固形分を高くできるのがエマルジョンの一つの重要な特色である。

4.2 pH

pH が低いと体質顔料の炭酸カルシウムと反応し炭酸ガスを発する。また高すぎると、酢酸ビニルポリマーなどは加水分解されるのでアンモニアで中和し、中性付近で使用される。

4.3 粘度

エマルジョンの粘度は、粒子内のポリマーの分子量とは関係がない。したがって、非常に高分子のポリマーを低粘度で、かつ高濃度で使用できる。粒子径の小さいもの、安定剤にコロイドを使用したもの、多くの水溶性モノマーを共重合したものは粘度が高くなる。塗装の作業性にかかわるような粘度挙動は、塗料化時に加える増粘剤で調整するが、増粘剤のききかたはエマルジョンによって異なる。ブルックフィールド (Brookfield) 粘度計で測定する。チクソ性があるので回転数を変えて数点はかる。

4.4 機械安定性

エマルジョンの送り、塗料製造時に重要であるばかりでなく、ハケ塗り、ローラ塗り等の塗装作業時のシャワーに耐えるものでなければならない。安定剤を多くするか、粒子径を大きくして、表面積に対する安定剤量を相対的に多くすることで改良される。測定は、一定時間高速ジスパーにかけ、エマルジョンの増粘、あるいは発生した凝集物の量を測定する方法により行われる。

4.5 熱安定性

エマルジョンは不均一系であるために一般の溶剤型と比較すると熱に対して弱い場合が多い。粘度変化、pH 変化、相分離等の現象として現われる。常温で 1 年安定なものが、60℃ では数日で相分離を起こす場合もあるので、高温促進試験は注意が必要である。

4.6 凍結安定性

凍結と融解を繰り返し、エマルジョンの増粘および凝集を調べる。5 回以上安定なものがよいと判断される。機械安定性とパラレルの関係にある。ただし、エチレングリコールの添加で凍結安定性は改良されるが、機械安定性は改良されない。

4.7 相溶性

異なるエマルジョンを混合することは安定性をそのような場合が多く望ましくない。相溶性の判定は、混合エマルジョンを薄膜のフィルムにして透明性を見る。加熱、伸張によっても濁りが出なければ相溶性はよい。

4.8 粒子径および分布¹²⁾

エマルジョンの粒子径と分布は特性把握の上で最も重要な因子である。重合型エマルジョンは 0.1~0.3 μ のシャープな分布を持っている。界面活性剤の種類と量によってもコントロールできるが、重合方法 (前出) によっても変えられる。

粒子径を測定する方法としては、電子顕微鏡写真法、石ケン滴定法、光散乱法等多くあるが、我々が現在多用している方法は次のようなものである。

定められた濃度のエマルジョンの濁度を測定し、あらかじめ用意された換算表に照し合せて粒子径をきめるのが濁度法である。この方法は簡単であるが各ポリマーにより異なるので、そのつど換算表を作る必要がある。簡便法として、粒子径が小さいほど波長の長い光を通しやすくなることを利用して、二つの異なった波長での測定値の比をとり、あらかじめ用意された換算グラフより読みとる方法がある¹³⁾。この換算グラフは幅広いポリマーに適用できるが、粒子径が 0.1~0.25 μ の間でないと誤差が大きくなる。分布も知るためには遠心力を利用した遠心沈降法 (Joyce Loebli 社) あるいはドップラー効果を利用した動的光散乱法 (Coulter 社、大塚電子社) なら

どがある。しかし、以上はすべて希釈状態で測定であり、使用時の状態をとらえているのではない。最近ではエマルジョンを瞬間的に凍結して、その切断面を顕微鏡で見ることも行われている。

4.9 塩安定性

塗料の製造にあたっては、顔料、体質顔料、増粘剤、顔料分散剤等多くの添加物が加えられるので、夾雑イオンが持ちこまれる可能性があり、塩安定性は必要な性能である。市販のエマルジョンは普通ノニオン界面活性剤が入っているので問題はないが、新規なエマルジョンの使用には注意が必要である。塩化カルシウム等の水溶液を攪拌下に滴下し、凝集物が発生するまでに加えた量で表示する。

4.10 分子量

エマルジョン重合で得られるポリマーの分子量は非常に大きい。塗料用では、ある程度以上の分子量があれば性能的には問題はないので、分子量を規格に入れることは少ない。原理的には、分子量が高ければ高いほど十分融合すれば性能はよくなるが、半面分子量が高いと融合は困難になる。使用目的によっては分子量を規定する場合もある。分散型エマルジョンの場合は、分子量の大きいものは分散できないので、分子量は小さく融合は完全に行えるが、そのままでは性能が出ないので架橋性のあるポリマーを使う。

4.11 M.F.T. (Minimum Film-Forming Temperature)

エマルジョンを乾燥して連続フィルムにできる最低の温度である。粒子が結合して連続フィルムになるためには粒子の変形が必要であり、そのためにはポリマーの T_g 点以上でなければならない。理論的には T_g と M.F.T. は一致するはずであるが、実際には変形が水の蒸発する時間内に起こらなければならないので、M.F.T. は T_g よりも数度から十数度高い値である。ただし、酢酸ビニルポリマーのように親水性の強いものは水が可塑剤として働くために、M.F.T. が T_g より低い値が出ることもある。汎用塗料として実際に使用する場合、冬の低温乾燥の環境を考えると T_g はかなり低く設定しなければならない。しかし、そのような塗料は夏場には表面がべとつき汚れやすくなる。この対策として、ポリマーの T_g は $10\sim 20^\circ\text{C}$ にしておいて、造膜助剤あるいは可塑剤を加えて、M.F.T. を下げる方法がとられる。測定は薄い金属板の上にエマルジョンを細長く塗装し、この板を温度傾斜のあるプレート上に密着し、連続フィルムができる最低温度を見る温度勾配板法で測定される¹⁴⁾。

4.12 残存モノマー

最近の無公害化の傾向は、エマルジョン塗料に残存するモノマーによる臭気をも問題にする場合も出てきた。残存モノマー量は滴定またはガスクロマトグラフィーで定量できる。モノマー種を選択しておけば水蒸気蒸溜により除くこともできる。

4.13 C.P.V.C. (Critical Pigment Volume Concentration)

エマルジョンに加える顔料の量をだんだんふやしてゆくと、ある点で急に強度、耐水性等の塗膜性能が悪くなる点があらわれる。これはこれ以上では連続フィルムができなくなる点で、これを C.P.V.C. という。エマルジョン粒子の小さいものほど有利である。

4.14 起泡性

界面活性剤の種類と量により決まる。消泡剤はハジキの原因となるので、できるだけ少なくするためにもエマルジョン自体の低泡性が重要である。メスシリンダーに一定量入れ、よく振とうして泡の高さ、消える時間を観察する。

4.15 防 腐

エマルジョンは貯蔵中に腐って変色したり、臭気を発することがある。適量の防腐剤を入れ、常に細菌数の検査が必要である。工場ラインは年数回の殺菌を行わなければならない。

5. 造 膜^{15), 16)}

粒子からどのように連続フィルムに変わってゆくかについては、必ずしもはっきりとわかっているわけではないが、一般に受け入れられている考えは次のようなものである。

水が蒸発し、粒子が互いに接するようになると、その隙間にキャピラリーのような水の相ができる。そうになると、水と空気間の表面張力による毛細管圧によって、粒子同士は押しつけられ変形する（毛細管圧理論）。そのような状態では界面活性剤は表面から離れるか、あるいは粒子内に浸透するかし、いずれにしても粒子の表面を保護しなくなるので粒子同士が接触しはじめる。そうすると粒子と水間の界面張力が、さらに表面積を少なくするように働くようになる（湿潤シンタリング理論）。膜の表面では粒子と空気間の表面張力がこれにかわる（乾燥シンタリング理論）。表面に連続皮膜ができると、これが半透明膜となり、これを通して水が表面に拡散することにより内部に浸透圧を与えることになる（拡散理論）。このような力によって、30分～1時間の乾燥でできた透明膜は、まだはっきりした粒子界面を残していて

十分な性能を出せない。さらに、1週間から1カ月放置すると界面のポリマーが相互に拡散して平衡状態に達する。したがって、エマルジョン塗料は、乾燥が速いのが特徴ではあるが、性能試験は少なくとも1週間後でないと十分な性能は出ない。

6. 用 途

エマルジョン塗料の特色は、普通に溶剤に溶けた状態では粘度が高く使用できないような高分子化合物を使っている点にある。したがって、粒子が融合し、ポリマーがからみ合えばすべし何ら化学的反應なしに、十分な塗膜性能をすみやかに出すことができる。そのために、架橋反應をとまなう合成調合ペイントとは異なり、化学反應をを害するような外因に対する抵抗力が強い。一方では、融合を害する温度のような外因に弱い。特に、汎用塗料では冬の低温での塗装が可能で、夏の高温でも塗膜がべとつかない必要があるために、ポリマーの T_g は限定され、融合は十分ではない。少量の高沸点有機溶剤（造膜助剤）を加え、造膜時の粒子の変形を容易にすることにより、硬度の高い連続被膜を得る手段も一般的に用いられるが、それでも有機溶剤型塗料の塗膜と比較すれば緻密性に欠ける。

汎用分野の用途で日本に多いセメント、モルタル面は、アルカリ性が強く、酸化架橋反應で膜を作る合成調合ペイントは反應が害されるので使用できない。エマルジョン塗料はセメント、モルタル面を中心に木部にも使用されている。代表的な汎用エマルジョン塗料の特色と用途を表-1に示した。一般のエマルジョン塗料は緻密性に欠けるために防錆を要する鉄部には塗らない。この

表-1

エマルジョンの種類	特徴と用途
アクリル	高価であるが、高度の耐候性が必要な場合に使用される。
スチレンアクリル	スチレンの多い場合黄変する欠点はあるが、耐候性等の他の性能は良く、価額も比較的安価であるので、内外部用汎用品として最も多く使用されている。
酢ビ-アクリル	耐候性に問題はあるが、安価であり、主として内部用の汎用品として多量に使用されている。
酢ビ-エチレン	伸びにすぐれ、セメント混和用、リシン、天井用等フィラーの多いものに主として使用される。
酢ビ-ベオバ	耐水性が良く、外部に使用される。

点を補うために、特殊なソープフリーエマルジョンに水溶性樹脂を混合した、融合よりも架橋反應を主体としたエマルジョン-水溶性折衷塗料は、溶剤型アルキド塗料もエマルジョン塗料も塗れないトタン板に塗られている¹⁷⁾¹⁸⁾。また、アルキド樹脂を分散した水性アルキドエマルジョン塗料は、溶剤型アルキド塗料と同じ用途に使用できる¹⁹⁾。その他多くの架橋タイプの重合型エマルジョンが発売され始め、現在使用されている溶剤型汎用塗料の大部分が、技術的には水系に変えることが可能になった。

一方、工業分野ではエマルジョンを単独バインダーとして使用することは少ない。それは焼付型ではワキがあり、エマルジョンからなめらかな連続皮膜ができにくいためである。したがって、現在急速に進められている水性化の主体となるのはコロイド状の水溶性樹脂である。それでもエポキシ樹脂に水溶性アクリルをグラフトしたタイプのエマルジョンが汎用塗料に使用されているのは、不均一系であるために高分子量ポリマーが使えるので、塗膜物性がよくなるという利点があるためである。

7. NAD (Non Aqueous Dispersion)²⁰⁾

NADには二つのタイプがある。一つはメタノールのような親水性有機溶剤を水のかわりに使用するもので、水性エマルジョンの延長上にあるもの、もう一つは、溶媒として極端に非親水性で、SP値の小さな炭化水素系溶剤を使用するもので、水性エマルジョンの場合とは逆の関係で溶解せず粒子状態を維持するものである。塗料用として一般に使用されるのは後者で、工業用塗料を中心に使用されてきたが、今日では汎用分野にも使用されるようになってきた。

製造は、エマルジョン重合で作られる。媒体と粒子内ポリマーとの間には、水系の場合のようにはっきりした相溶性の差はないので、界面活性剤のような低分子では表面に定着し、界面を保護することはできない。ここに使用される界面活性にかわるものは、媒体と粒子双方に十分な相溶性を持つ二種のポリマー鎖が結合してできたグラフトまたはブロックポリマーである。このようなポリマーを媒体に溶かすと、媒体に溶けない部分を内部にして、ミセルのような状態で溶ける。これにモノマーを加えて重合すると、モノマーは相溶性のあるブロックポリマー内部に侵入して重合し、粒子が成長する。0.1～0.7 μ の粒子径のものが得られるが、水系のような低分子のミセルから成長するものではないので、一般的に言えば粒子径は大きいものが多い。より小さな0.05～0.15 μ の粒子径のものを作りたい時には水系で作り、内

部をゲル化し、融合しない状態にした後、水を除いて溶媒変換して製造する。

使用目的は、a) 高固形分にする。b) 内部応力が少なく硬度と強度の高い塗膜物性にすぐれたものにする。c) 塗装作業性を改良する。d) 高価なポリマーを有効に使用する等である。一般的に溶液型バインダーと混ぜて使用するが、その塗膜は均一膜になるのではなく、粒子はそのまま塗膜中に存在して架橋により一体化し性能に寄与している。主として工業用焼付塗料に a) b) c) を目的に使用されてきたが、最近では a) d) を目的に汎用常乾塗料にも使用されつつある。

8. おわりに

工業用塗料の分野では確実に水性化が進んでいる。汎用塗料の分野でも、技術的には主たる塗膜はすべて完全水性のエマルジョンで置き変えることは可能だが、ドライビングホースとなるような法的規制もないことから、塗料はシンナーで塗るものという古い習慣がこれを止めている。一日も早い塗料界の脱皮が期待される。

文 献

- 1) A. Noomer : *Progress in Organic Coatings*, 17, 27 (1989)
- 2) Paul Becher : "Emulsions : Theory and Practice" P.50, American Chemical Society Monograph Series No.162 (1965)
- 3) 阿部正彦, 荻野圭三 : 色材, 60[2], 100 (1987)
- 4) Joaquin Delgado, Mohamed S. El-Aasser and John W. Vanderhoff : *J. Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 24, 861 (1986)
- 5) François Ballet and Françoise Candau : *J. Polymer Sci., Polymer Chemistry Edition*, 21, 155 (1983)
- 6) V. I. Eliseeva, S. S. Ivanchev, S. I. Kuchanov and A. V. Lebedev : "Emulsion Polymerization and its Application in Industry" p.14 Consultants Bureau, New York (1981)
- 7) Jaromir Šnupárek : *J. Applied Polymer Science*, 24, 909 (1979)
- 8) T. Fieldhërg : *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 70[10], 278 (1987)
- 9) 岩淵久男 : 色材, 63[4], 226 (1990).
- 10) 中山雅晴 : 色材, 63[2], 82 (1990).
- 11) 富永 章 : 色材, 63[2], 77 (1990).
- 12) Edward, A. Collins, John A. Davidson and Charles A. Daniels : *J. Paint Technology*, 47, [604], 35 (1975)
- 13) Ichiro Sakurada, Masao Hosono and Shu Tamamura : *Bull. Inst. Chem. Research (Kyoto Univ.)*, 42[2-3], 145 (1964)
- 14) Thomas F. Protzman, and George, L. Brown : *J. Appl. Polymer Sci.*, 4, 81 (1960)
- 15) 室井宗一 : 「高分子ラテックスの化学」, p.235, 高分子刊行会 (1970).
- 16) J. W. Nicholson : *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 72[12], 475 (1989)
- 17) Y. Nakayama, T. Watanabe and I. Toyomoto : *J. Coat. Tehnol.*, 56[716], 73 (1984)
- 18) 山下茂支, 仲埜康平 : 塗料の研究, 94[8], 12 (1975).
- 19) 沢田憲正 : 塗料の研究, No.117, 62 (1989).
- 20) 戴田元志 : 色材, 63[4], 209 (1990).