エ マ ル ジ ョ ン 塗 料

本 山 卓 彦*

Emulsion Paints.

Takuhiko MOTOYAMA

I. 合成樹脂エマルジョン

天然ラテックスのように水中にポリマーが分散した液をつくらうとする試みから出発して、1927年 I.G と、Goodyear はブタジエンの乳化剤分散液を加熱してラテックスをつくることを見出し、特許を請求した。^{1,2)} 実施例としては 2000 部のブタジエンを 250 部の脂肪酸アンモンを溶解した 4000 部の水中に乳化し、20 部のゼラチンを加えて加圧下に 50°C 1 週間かかって重合しラテックスよう物質が得られる。

同じような試みがビニルモノマーについても行なわれ、1930年代からビニル樹脂のエマルジョンが市販された。用途は主として接着用と塗料用、コーティング用であったが、欧米においては塗料の比重が高まっている。ビニルモノマーとしては酢酸ビニル、アクリル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸エステル、スチレンなどにおよんでいる。これらのうちエマルジョン塗料として市販されているのは、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、プロピオン酸ビニルである。

我国においては昭和24年頃から酢酸ビニル系エマルジ

ョン塗料が市販され、アクリル系エマルジョン塗料も昭和32年頃から生れている。その後エマルジョン塗料の生産は年毎にのびており、図1に示すように塗料の中でも大きい分野を占めるに至った。

II. 塗料用エマルジョンの特徴

塗料ビヒクルとしての合成樹脂エマルジョンの特徴は次のようである。この長所をのばし、欠点を補うために種々の添加物が加えられる。

- 長所：(1) 水性であって、水で自由にうすめられ、はけ、容器の洗浄は水で行なわれる。
 (2) 糸引き性がなく、スプレー適性にすぐれている。
 (3) 粘度が増粘剤によって自由に変えられる。
 (4) モルタルのような吸湿性の面に塗布しやすい。
 (5) 価格が安い。

- 短所：(1) エマルジョンからの皮膜形成は、その樹脂独自の最低皮膜形成温度以上でなければ起らない。そのため、塗料化に際し皮膜形成助剤を添加して皮膜をつくりやすくする。
 (2) エマルジョンは多くのものは一度凍結すると温度をあげてももとにもどらず破壊される。これはエチレングリコールのような凍結安定剤の添加、親水モノマーの共重合によって安定化される。
 (3) 水性であるためカビが生えやすい。これはスズ化合物の添加などで防止できる。
 (4) エマルジョンは泡立ちが多く、塗装後に「魚の眼」をつくる原因となる。これは消泡剤の添加である程度防止できる。

図1 わが国の全塗料とエマルジョン塗料の生産量

* 高分子化学工業株式会社 (大阪府寝屋川市仁和寺)

(5) 金属に塗布したときさびが発生しやすい。
クロム塩などにより少くはなるが完全には
防止できない。

(6) 光沢が乏しく、半光沢またはマットであ
る。今のところ配合を考えても強光沢は得
られない。

塗料用合成樹脂エマルジョンが接着用のような他の用
途のエマルジョンとちがっている点は次のようである。

- (1) 接着剤としては構造粘性の少ないエマルジョンが
初期接着力にすぐれているが、塗料用エマルジョン
としてはある程度の構造粘性をもつものがはけさば
き等ですぐれている。
- (2) 塗料は必ず顔料を混和し、しかも顔料の分散がよ
いことが要望されるので、混和に際しては強い応力
がかかる。したがって混和性、機械的安定性のすぐ
れたエマルジョンが必要である。
- (3) メチルセルローズ、ポリビニルアルコール、ヒド
ロキシエチルセルローズなどの増粘剤との混和性が
よいことが必要である。
- (4) 造皮膜性がよく、塗膜は耐水、耐アルカリ、耐摩
耗性にすぐれていること。(後述のようにエマルジ
ョン単独皮膜の性質と塗料の皮膜の性質とは平行性
がないことが多い)

III. エマルジョン塗料の配合例

エマルジョン塗料は主体となる合成樹脂エマルジョン
と顔料のほかに種々の添加物が加えられる。事例につい
て説明しよう。

1. 酢酸ビニルエマルジョン塗料³⁾(屋内塗料)

60%ポリ酢酸ビニルエマ ルジョン	(可塑剤含有)(樹脂)	33部
ヘキサメタリン酸ソーダ (10%水溶液)	〔分散剤〕	1部
チタン白(ルチル)	〔白色顔料〕	18部
炭酸カルシウム	〔体質顔料〕	6部
クレー	〔体質顔料〕	15部
ペンタクロルフエノール ソーダ(5%水溶液)	〔防腐剤〕	1.2部
メチルセルローズ(5% 水溶液)	〔増粘剤〕	0.8部
エチレングリコール	〔凍結安定剤〕	2.5部
水		25部

上記処方のうち、ヘキサメタリン酸ソーダは顔料の分
散助剤で、場合によっては界面活性剤と併用して使われ
る。チタン白は白色顔料で、昔はルチル、アナダーゼ併
用が多かったが、最近ではチョーキング防止のため、ルチ
ル単独でつかわれることが多い。炭酸カルシウムやクレ

ーなどの体質顔料は隠ぺい力を増し、かさをふやすもの
で、炭酸カルシウムはエマルジョン中の酸分(主として
酢酸)を除々に中和する作用がある。防腐剤、防カビ剤
としてはペンタクロルフエノールソーダのほかに、ジブ
チルスズホスフェートや水銀化合物も加えられる。エマ
ルジョンは種々の細菌で分解し粘度が低下し、悪臭を放
つ⁴⁾。これは酢酸ビニルでもアクリル系でも問題である
が、特にアクリル系がひどい。増粘剤としてはメチルセ
ルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、デンプン誘導
体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸などが使わ
れているが、増粘剤はチクソトロピック性を与えるほ
か、塗膜の色調に大きい影響を与える。凍結安定剤とし
てはエチレングリコール、ポリエチレングリコールなど
が有効であり、これらはエマルジョン粒子に吸着されて
凍結してももとにもどる作用をする。エチレングリコー
ルはいずれの樹脂エマルジョンに対しても凍結安定効果
がある。以上の処方のほか皮膜形成助剤としてブチルカ
ービトールアセテートなどを加えることがある⁵⁾。これ
を加えると低温における皮膜形成が良好となり、耐磨耗
性がすぐれる。表1に種々の添加物を加えたエマルジ
ョンの塗膜形成作用を示す。ブチルカービトールアセテ
ートは水に数パーセントとけ、これが皮膜形成能増進の一
因になっていると云われている。

表 1 38°F の皮膜形成に及ぼす添加物の影響

皮 膜 形 成 助 剤	水に対 する溶 解度 (%)	No. 1 PV. AC 塗 料		No. 2 PV. AC 塗 料	
		ガラス 板上	アスベ スト上	ガラス 板上	アスベ スト上
セロソルブ	無限	F	F	F	F
カービトール	"	F	F	F	F
カービトールアセテート	"	P	F	P	F
ヘキシレングリコール	"	P	F	P	F
ブチルカービトール	"	P	F	P	F
ブチルセロソルブアセテ ート	1.1%	P	P	P	P
ブチルカービトールアセテ ート	6.5%	P	P	P	P

Fはクラックがゆき不合格 Pは合格

エマルジョン塗料でしばしばエフロレセンスが問題に
なる。エフロレセンスというのはエマルジョン中の塩分
や、モルタルに塗布したときにモルタル中の水溶性塩分
が塗膜をマイグレートして塗膜表面にでてきて、膜面が
不均一に白化する現象で、塗膜が完全に形成している
ときには見られない。たとえば酢酸ビニル塗料では顔料と
樹脂との比が 1:1 ではエフロレセンスは起らないが、
1.5:1 ではやや起り、3:1 ではいちじるしく起るとい
う実験例がある⁶⁾。

2. アクリルエマルジョン塗料⁷⁾ (屋外建築用塗料)

アクリルエマルジョン (46~48%)	395部
メチルセルローズ 400 CPS	4部
テトラピロリン酸ソーダ	4部
チタン白 (ルチル)	150部
チタン白 (アナターゼ)	100部
クレー	60部
ケイ酸マグネシウム	300部
防腐剤	5部
界面活性剤	9部
水	259部
全量	1407部

PVC 50%, PH 9.0~9.5, 粘度 68~72KU

3. プロピオン酸ビニル塗料 (屋外塗料)⁸⁾

プロピオン酸ビニルエマルジョン	410部
酸化鉄 (赤)	307.5部
タルク	307.5部
ヘキサメタリン酸ソーダ	2.5部
アンモニア	4.1部
界面活性剤	1.6部
水	287部
全量	1320部

PVC=47.5%

4. 酢酸ビニル, アクリル共重合塗料⁷⁾ (屋内外壁塗料)

コポリマーエマルジョン	350部
チタン白 (ルチル)	200部
マイカ	25部
セライト	25部
タルク	135部
メチルセルローズ 3%溶液	140部
ポリエチレングリコール	2部
エチレングリコール	40部
カービトールアセテート	15部
フェニルマーキュリックボレート	0.2部
界面活性剤	4部
水	185.6部
全量	1127.8部

PVC=43.6%, 粘度: 85 ± 4 KU

IV. ポリマーの種類と塗料の性能

合成樹脂エマルジョン塗料はビニルの合成樹脂の相異によって性質がかなり変化する。今塗料用として実用化されているポリマーエマルジョンの性能と塗料の性質との関係を示すと表2のようである。

表 2

	酢酸ビニル	アクリル酸エステル	プロピオン酸ビニル	ステレンブタジエン
塗料の貯蔵性	○	○	○	○
刷毛塗り性	○	○	○	○
塗膜の鮮明度	○	○	○	×
塗膜の光沢	△	○	○	○
塗膜の耐水性	△	○	○	○
塗膜の耐光性	○	○	○	×
塗膜の耐洗浄性	△	○	○	○
塗膜の耐候性	△	○	○	×
価格の優位性	○	×	△	△

1. 酢酸ビニルエマルジョン塗料 屋内および屋外塗料

としてポリ酢酸ビニルエマルジョン塗料は大きい発展をして、わが国においても全エマルジョン塗料の80%程度が酢酸ビニルで占められている。塗料用酢酸ビニルはポリビニルアルコールまたは繊維素誘導体を保護コロイドとして乳化重合したもので50~60%濃度のものが市販されている。粒子の大きさの細かいものは接着性や皮膜形成作用は良好であり、粗いものは被塗面への透過が少ないという長所があるので普通0.05~0.3 μ 直径のエマルジョンが用いられている。酢酸ビニル樹脂は接着性、耐光性にすぐれ、価格面で有利であるのでコンクリート、モルタル、木部塗料として広く用いられている。一方かくような条件でばくろされる屋外塗料には耐候、耐水、耐アルカリ性のすぐれたアクリルやプロピオン酸ビニル塗料が用いられる。

塗膜としての性質とエマルジョン単独でつくった皮膜との性質が平行しないことを一つの例をあげて説明しよう。このことから塗料用エマルジョンの不適合は塗料をつくってみてからでなければわからず、かつ塗料としての性能は塗料処方に大きく依存する。一例として種々の酢

図 2 ポリ酢酸ビニルエマルジョン単独皮膜とそれから製造した塗料の塗膜の耐アルカリ性の比較

酢ビニルエマルジョン単独皮膜の耐アルカリ性（苛性ソーダ水溶液への溶解性）とこれらからつくった塗料の塗膜の耐アルカリ性（塗板をカセイソーダ水溶液へ浸漬したときの塗膜の剝離，溶解状態）を示す。結果は点数で示し，もっとも優秀なものを5点とした。図のように両者の耐アルカリ性には平行性が見られない。

2. アクリルエマルジョン アクリル系の塗料用エマルジョンとして市販されているものは，アクリルエステル—メタクリルエステル—酸，アクリルエステル—スチレン—酸などのターポリマー，4成分共重合体などが多く，米国においていちじるしい発展をした。アクリル樹脂は酢酸ビニル樹脂に比して耐候性，耐水性，耐アルカリ性において一段とすぐれているため屋外塗料ことにプラスター塗料として適当している。もっとも酢酸ビニル塗料でもかなりの耐候性をもっているが（適当な条件ではわが国の気候でも数年間のぼくろに耐える）アクリルエマルジョン塗料はかこな条件で塗布し，ぼくろしても数年は十分である。

アクリルエマルジョン塗料と酢酸ビニルエマルジョン塗料の性能を比較すると表3のようである。

表3 アクリルエマルジョン塗料と酢酸ビニルエマルジョン塗料の性能の一例

	アクリル	酢酸ビニル
耐洗浄性	70,000回 OK	2,000回 OK
耐水性（1ヵ月浸漬）	異常なし	膨潤
耐アルカリ性 （2% NaOH, Ca(OH) ₂ 飽和）	異常なし	溶出
耐候性（ウエザオメーター）	800 hrs 以下	300 hrs 以下

3. 酢ビ，アクリル共重合塗料 価格を酢酸ビニルに近く，性能をアクリルに近く向上させて屋外塗料に使うために，共重合塗料が研究され，実用化されている。アクリルエステル数十パーセントの共重合により，耐洗浄性，耐アルカリ性が向上している。米国においてこの種の塗料が広く使用されている。

4. プロピオン酸ビニル塗料 現在ドイツにおいて屋外塗料の約90%はプロピオン酸ビニルを主体としたエマルジョン塗料であるといわれている。性能はアクリル塗料とほとんど同じであり，価格はアクリルより安い。ことにタッチアップのよいことが特色であるといわれている。今までプロピオン酸が国産で得られなかったが，最近得られるようになったため，国産のプロピオン酸ビニルを用いたエマルジョンが近く製造市販されるはずである。プロピオン酸ビニルエマルジョン塗料は性能がほとんどアクリルと同じであり，二三の点ではアクリ

ル以上のメリットもあるので，将来大いに期待されている。

5. 熱硬化アクリルエマルジョン塗料 以上の熱可塑性エマルジョン塗料に加えて最近では熱硬化性アクリルエマルジョン塗料が登場した。用途は金属塗装で下塗塗料，上塗塗料として塗装後焼付操作で架橋反応を起させ，硬度，密着性，耐水性，耐溶剤性を向上したものである。この種アクリル樹脂はアクリル樹脂のベースポリマーに共重合で導入された反応性グループ（ペンダントグループといわれる）が加熱によって相互に反応し架橋して三次元構造をとるものである。ペンダントグループには次のモノマーが用いられる。

アクリルアמיד，メチロールアクリルアמיד，メタクリルアמיד，メチロールメタクリルアמיד，アクリル酸，メタクリル酸，クロトン酸，イタコン酸，グリシジルメタクリレート，*ε*-ブチルアクリレート， β -ヒドロキシビニルエーテル，エチレングリコールモノアクリレート，アクリル酸アミノエチル等たとえばアルリル酸とグリシジルメタクリレートを共重合させたポリマーは鉍酸の触媒下 130°C 30 min¹⁾の加熱で次の如く反応し，塗膜は十分な硬度，密着性，耐溶剤性をもつようになる。

V. エマルジョン塗料試験法

エマルジョン塗料の試験法のうち，粘度，安定性，塗膜の耐磨耗性，硬度，光沢，均一性等は他の塗料の試験法と一致している点が多いので，エマルジョン塗料の試験法としては特定の項目だけに規定しているものが多い。

1. JIS K-5663 合成樹脂エマルジョンペイント

作業性 フレキシブル板（2×200×500 mm）に適当にうすめた塗料 15～20 g 塗布して 24 hr 放置し，さらにその上にうすめた塗料 15 g を塗布する。このときはけさばきが困難でないこと。

低温安定性 試料を－10～－12°C で 3 hr 凍結し室温で融解する。これを3サイクルくりかえし作業性をしらべる。はけさばきよく塗膜が均一であること。

乾燥時間 うすめた試料をガラス板に 1.5g/dm² に塗

布し塗面を上向きにして水平におく。1 hr 後塗面に傷がつかないこと。

耐アルカリ性 うすめた塗料をフレキシブル板に 1.5 g/dm² の割合で塗り、6 hr 後さらに1回塗って5日間乾燥する。板の周辺をパラフィンで封じ、水酸化カルシウムの飽和溶液に深さ 100 mm まで浸す。18 hr 後取出して流水で洗い、室温に 2 hr おいて塗面をしらべる。浸した部分と浸さない部分とで差がないこと。

耐洗浄性 ガラス板上にフタル酸エナメルを 1 g/dm² の割合で吹付け、4 日以上乾燥する。この上にうすめたエマルジョン塗料を 1.5 g/dm² の割合で塗布し5日間乾燥したのち洗浄試験機にかける。試料は 0.5% のせんたく石ケン液で常にぬらしておく。100 回往復したのち塗膜が破れたり磨耗したりしてフタル酸エナメル面が見えるときには不合格である。

耐屈曲性 うすめた試料をブリキ板の片面に 1 g/dm² の割合で塗布し 24 hr 乾燥する。20°C に保った塩化カルシウムデシケーターに 1 hr 入れたのちただちに塗面を外にして径 10 mm の棒のまわりに 1 sec かかって 180 度折りまげる。肉眼で塗膜にワレを認めないときは合格とする。

2. ASTM ASTM には塗料共通の試験法が詳細に規定されているが、エマルジョン塗料を特に対象としたものは少ない。

ASTM D 1849-63 貯蔵安定性 包装して貯蔵中の重量損失、粘度変化、粗粒子の生成、容器のフタをあけたときの圧力、臭気等をしらべる。

ASTM D 1911-63 塗装試験用アスベスト板 エマルジョンペイントを塗装して試験するアスベスト板の規格で、アスベストとポर्टランドセメントの配合が適当なこと、色は白ないしグレーのこと、厚さ 0.150 インチのこと、吸水量 21% 以下のこと、一面は平滑で他面はフェルトまたは網目のこと、比重 100 lb/ft³ 以上のこと。

ASTM D 1736-62 屋内塗料のエフロレセンス この試験法はエマルジョンペイント皮膜から可溶性の塩類が表面に移行する傾向のみを表している。予めシエラックで下塗した板にエマルジョン塗料を塗り 4°F 80% RH の室内で冷し、ついで水蒸気にあて、再び冷却する。8 サイクルくりかえして表面のエフロレセンスの状態を Heavy Efflorescence>

Medium Efflorescence> Fine Efflorescence> Flattening or Glossing で分ける。

ASTM D 1848-63 屋外塗料の損傷 ウェザーテストをした塗膜の損傷の表示法で、エフロレセンス、Mottling (Blotching) (色、光沢の不均一部分の生成)、ウオータースポット、Crawling (クラックやはがれ)、ピンホール、Mud-Cracking (クラックの一面発生) など。

3. Federal Specification TT-P-0019a 屋外モルタル面のアクリルエマルジョン塗料

内容物の状態 容器を開いたとき内容物は均一であって、かたまり、臭気、さび等異常のないこと。

凍結安定性 O°F で 16 hr 凍結、室温で 8 hr 融解操作を 4 サイクルくりかえしても沈殿が生ぜず、かつ耐摩耗性が低下しないこと。

高温安定性 塗料を密栓して 140°F に 1 週間保ち、沈殿、変色、いちじるしい粘度上昇のないこと。

貯蔵安定性 特別な容器に 30 日間保存して異状のないこと。

はけさばき 塗料のはけさばきが容易で、レベリング、のび、流れがよいこと。

重ね塗り 一度塗布した面へ再び塗り、異常なく均一に塗布できること。

耐候性 塗り板を 300 hr ウェザオメーターにかけ、いちじるしいチョーキングなく、塗膜に損傷を認めないこと。白色ペイントは黄変状態について、着色ペイントは変色状態について限界を規定している。

(昭和 39 年 7 月 8 日受理)

文 献

- 1) I.G., *DRP* 558,890 (1932)
- 2) Goodyear, *USP* 1,732,795 (1929)
- 3) 桜田篇, 酢酸ビニル樹脂 P. 192 (1962), (高分子化学刊行会)
- 4) R.T. Ross, S.J. Buckman, *Ind. Eng. Chem.* **51** 116 (1959)
- 5) C.O. Schwahn, W.M. Sullivan, *Official Digest* **30** 1122 (1958)
- 6) W.G. Vannoy *ibid.*, **33** 807 (1961)
- 7) H.F. Payne "Organic coating Technology" vol II Wiley (1961)
- 8) BASF カタログ