

カプセル化技術を利用した新規着色粒子の開発と水性多彩模様塗料への応用

Encapsulated Colored Particles and Their Application in Multicolored Pattern Coatings



CM 研究所
第3 研究部
井上 剛
Takeshi
Inoue



CM 研究所
第3 研究部
森みどり
Midori
Mori

1. はじめに

建築仕上げ塗材に求められる性能・機能は、ますます多様化・高度化してきている¹⁾。最近では、商業ビル・店舗等の施設だけでなく、戸建住宅においてもコテ等で仕上げるデザイン性の高い塗材が用いられる機会が増加しており²⁾、高意匠への関心が高まっている。しかしながら、リシンに類似した着色骨材の入った仕上げ塗材は、1) 塗材そのものが重く、独特の塗装技術が必要である、2) 色のバリエーションが少ない、等の課題が内在している。

そこで、今回、これらの課題を解決し、且つ壁紙やサイディング外壁にはない当社独自のオリジナリティーの高い意匠が表現できる塗材の設計に向け、着色された樹脂粒子（以下着色粒子と称する）に関する検討を行った。検討は、地球環境への負荷低減や人体への影響を考慮し、VOC（沸点50～260℃の揮発性有機化合物）を削減した水系であることを前提に行った。

その結果、我々は昆布等から抽出される天然物由来のアルギン酸とカルシウムイオンによるゲル化反応を利用したカ

プセル化³⁾が有用であることを見出した。本手法を用いて開発した着色粒子は、水中で安定であるため、水性塗料への適用が可能である。また、種々の顔料をカプセル化できるため、色のバリエーションも豊富であるという特徴を有する。

本稿では、この着色粒子の開発と水性多彩模様塗料への応用について紹介する。

2. 着色粒子の調製方法

今回、開発した着色粒子は、アルギン酸とカルシウムイオンによるゲル化反応を利用したカプセル化により調製される。本手法は、人工イクラの製造⁴⁾にも利用されるほど安全性の高いものであり、**図1**に示すように、カルシウムイオンを含む水溶液にアルギン酸を含む水溶液を滴下すれば、アルギン酸カルシウムを被覆膜とするカプセル（＝着色粒子）が容易に得られる。この調製方法は、1) 乳化重合法や懸濁重合法に比べ、粒子径および粒子形状の自由度が大きい、2) 寒天に比べ、熱に対するゲルの安定性が優れている、等の特徴を有している（**表1**）。

3. アルギン酸の特徴とゲル化反応

ここで、着色粒子を形成するのに重要な成分であるアルギン酸とそのゲル化反応について述べる。アルギン酸は、昆布、ワカメに代表される褐藻類に特有の成分であり、その構造は、D-マンヌロン酸（以下Mと称する）およびL-グルロン酸（以下Gと称する）が、前者は β - (1-4)、後者は α - (1-4)-グリコシド結合により結合した直鎖状多糖類である⁵⁾。さらに、それらは、Mのみから成るMブロック、Gのみから成るGブロック、MとGがランダムに配列したランダムブロックが共存したブロックヘテロポリマーの形をとっている⁶⁾（**図2**）。

アルギン酸の特徴^{7), 8)}を以下に示す。

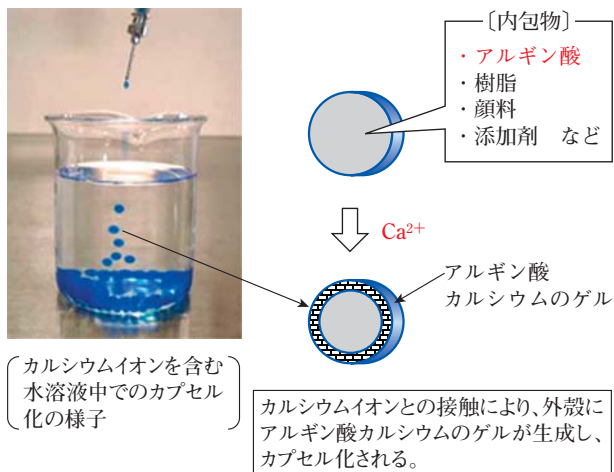


図1 着色粒子の調製方法

表1 着色粒子調製方法の特徴

	乳化重合法	懸濁重合法	寒天による調製	アルギン酸とカルシウムイオンによるカプセル化
適用可能な粒子径	小	小～中	小～大	小～大
粒子形状	球形	球形	球形～不定形まで自由に調製可能	球形～不定形まで自由に調製可能
ゲルの安定性	—	—	融解温度約90℃	融解温度100℃以上

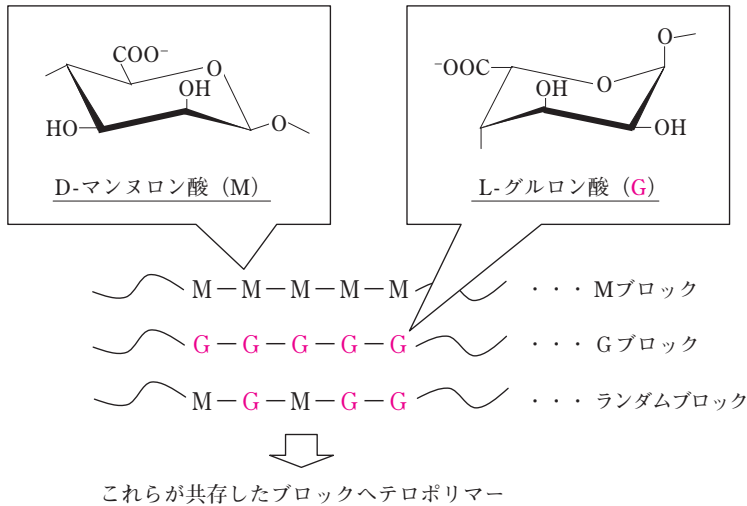


図2 アルギン酸の構造

アルギン酸とカルシウムイオンによるゲル化反応を利用したカプセル化を応用するにあたり、内包物の選択およびカプセルの安定性の確保（貯蔵や輸送等で、粒子の崩壊および内包物の漏出がないこと）が今回の開発のポイントであった。

4.2 内包物の選択

着色粒子を塗料に適用する際、塗膜性能を低下させないこと、視認性があること、高意匠を発現すること、等が重要機能目標となり、それらを考慮した内包物の選択が必要である。着色粒子を構成する樹脂として、耐水性、耐久性に優れた高分子量のアクリルエマルションを使用した。さらに、種々の顔料、添加剤とアルギン酸を含む水溶液とを混合し、カルシウムイオンによりカプセル化することで、写真1に示すような着色粒子を得た。

新技術

【アルギン酸の特徴】

- (1) 褐藻類の細胞間充填物質で、藻体からの収率が比較的良好である。
- (2) 分子中にカルボキシル基を有し、マグネシウム、水銀以外の二価以上の金属イオンとキレート構造を形成し、ゲル化する。
- (3) アルギン酸およびその塩は、ほとんどの有機溶剤に対して不溶性である。
- (4) 架橋度を制御することでソフト～ハードゲルまでゲル強度を調整できる。
- (5) 親水性の高分子で、人体に無害である。

(2)に記したように、アルギン酸は、マグネシウム、水銀以外の二価以上の金属イオンとの反応により、ゲル化するという特徴を有するが、今回、塗膜性能や扱い易さを考慮し、金属イオンとしてカルシウムイオンを選定した。その際のゲル化反応は、比較的平坦な線状構造を有しているMブロックではなく、捻じれた構造を有するGブロックのポケットにカルシウムイオンが侵入して、エッグボックスに例えられるキレート構造を形成することで、進行すると考えられている⁷⁾ (図3)。

4. 着色粒子の開発

4.1 開発のポイント

着色粒子は、模様（意匠）を形成する重要な成分である。

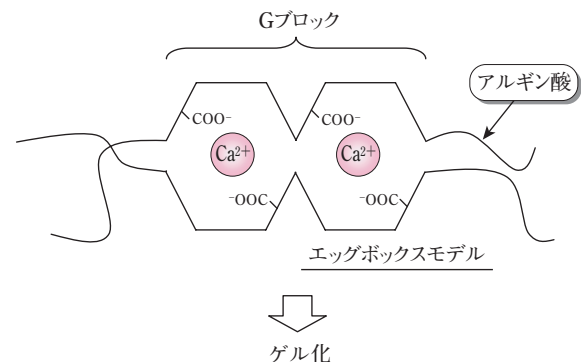
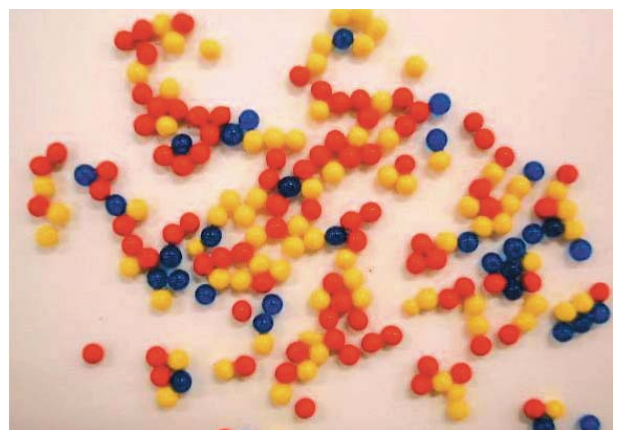


図3 アルギン酸とカルシウムイオンによるゲル化反応



10mm

写真1 着色粒子

4.3 カプセルの安定性の確保

カプセルの安定性は、すなわち着色粒子の安定性と言い換えることができる。着色粒子は、貯蔵や輸送等で、崩壊および内包物の漏出がないことが必要である。そこで、写真2に示すように、着色粒子を水中に入れ、一定期間放置することで安定性の確認を行った。その結果、着色粒子の安定性には、アルギン酸のカルボキシル基に対するカルシウムイオンの当量比が大きく寄与していることが判った。カルシウムイオン当量比が高くなるにつれて、着色粒子の安定性のレベルが上がっていることがわかる。ただし、カルシウムイオン当量比が高過ぎる場合は、塗膜性能に悪影響を及ぼすため、開発した着色粒子は、粒子の安定性と塗膜性能が両立可能な当量比を選定している。



写真2 水中での着色粒子の安定性(20℃×1week浸漬)

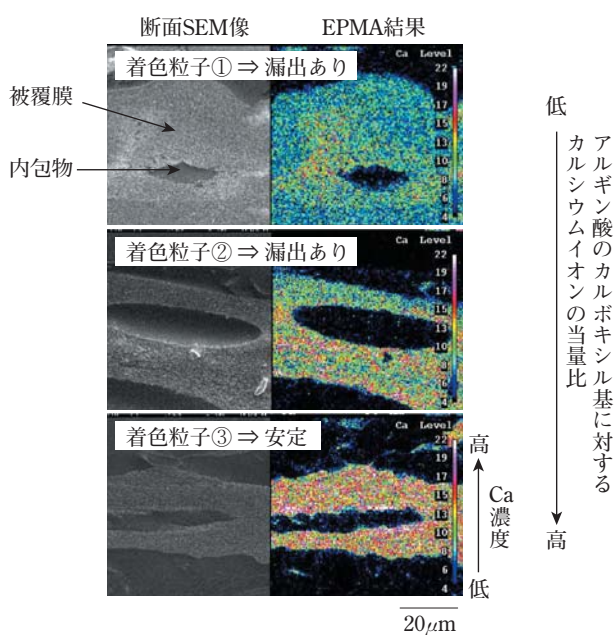


図4 着色粒子中のカルシウム濃度の分析

次いで、着色粒子の断面SEM像とそのEPMA(電子線マイクロアナライザー)結果から、カルシウムイオンによる架橋度の推定を行った(図4)。着色粒子①、②は、崩壊はしないが、漏出がある着色粒子であり、着色粒子③は崩壊および漏出がない安定な着色粒子である。図4から、それぞれ粒子を被覆している膜(アルギン酸カルシウムのゲル)中のカルシウム濃度が異なることがわかる。安定な着色粒子③は、被覆膜に赤い部分が多く、カルシウムイオンによる架橋度が高いことが示唆される。

以下に、開発した着色粒子の応用例の一つとして、水性多彩模様塗料へ適用した結果について述べる。

5. 水性多彩模様塗料への応用

一回の塗装で二色以上の多彩な模様が得られる塗料は、「多彩模様塗料」として知られており(JIS K 5667)、商業施設や店舗などでよく使用されている。当社では、「ゾラコート」⁹⁾「ミロ」¹⁰⁾などを市場に提供してきたが、これらは溶剤ベースの着色粒子を使用した水中油型の多彩模様塗料であったため、着色粒子由来のVOCを多量に含有していた。VOCを削減するためには、図5に示すような水中水型の多彩模様塗料(=水性多彩模様塗料)とすることが必要であるが、これまで着色粒子の水性化が技術課題であった。

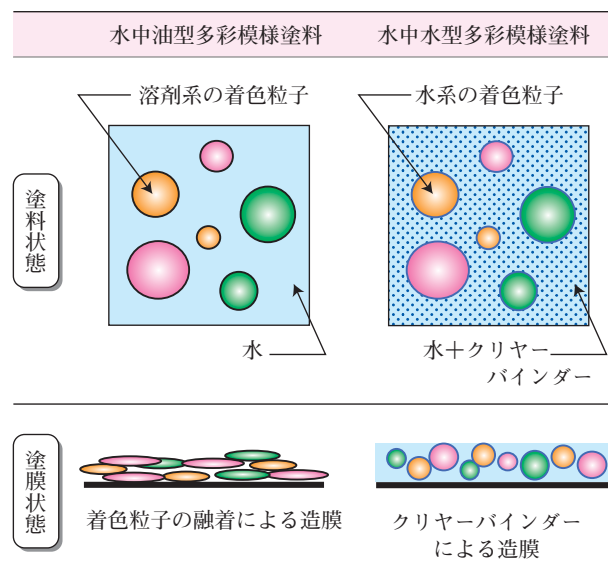


図5 多彩模様塗料の形態の違い

今回、我々は新規に開発した水性の着色粒子により、上記課題解決の可能性を見出すことができた。ただし、水中水型の多彩模様塗料の場合、水中油型の多彩模様塗料とは異なり、着色粒子はそれ自身で融着、造膜をしないため、連続塗膜を形成できるバインダーが必要である。バインダーは、多彩模様を鮮やかに色発現させる必要があるため、クリヤーまたはツヤ消しクリヤーが適していると考えられる。

表2 塗膜性能 (JIS K5667)

項目	要求条件	試験結果
容器の中での状態	かき混ぜたとき、堅い塊がなくて一様になること	○
塗装作業性	スプレー塗装で支障がないこと	○
乾燥時間	常温で24時間以内	○
塗膜の外観	正常であること	○
耐光性(水銀ランプ法)	変色の程度が大きくないこと	○
耐アルカリ性	飽和水酸化カルシウム水溶液18時間浸漬で異常のないこと	○
耐洗浄性	100回の洗浄に耐えること	○

そこで、アクリルエマルションを基体樹脂とするクリヤーバインダーに開発した着色粒子を混合し、水性多彩模様塗料を試作した。JISに準じた方法で塗装を行い、性能確認を行った結果を表2に示す。試作品は、臭気がほとんどない上、塗膜性能も良好であり、開発した着色粒子の有用性が確認できた。

また、この着色粒子は、塗装シェアによる混ざり合いがないため、デザイン設計の幅も広いと考えられる。写真3にデザインの一例を示す。着色粒子は、特殊な分散機で、粉碎したものを用いている。[A]は、戸建内装などの落ち着いた意匠、[B]は、飲食店などのアクセントの意匠、[C]は、マンションのエントランスなど重厚感のある意匠を意識して設計したものである。

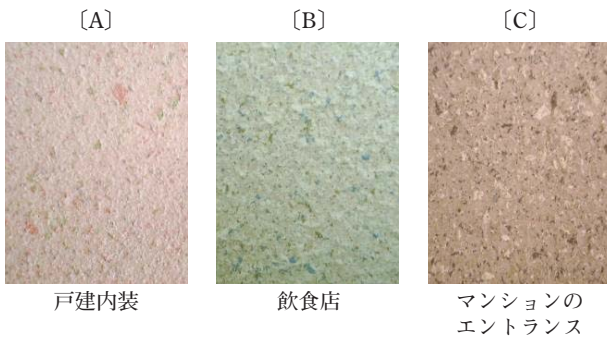


写真3 デザイン一例

6. おわりに

アルギン酸とカルシウムイオンによるゲル化反応を利用したカプセル化を基盤技術とし、新規な水性の着色粒子を開発することができた。この技術は、様々な機能性材料をカプセル化できるため、着色粒子の新たな付加価値創出への有効な手段になり得ると考えられる。例えば、光輝性顔料をカプセル化し、着色粒子にキラキラ感を与えることで、高級感のある意匠が表現可能になることが期待される。今後、この着色粒子のさらなる高意匠化、高機能化について検討を行い、塗料への展開を図っていききたい。

参考文献

- 1) “2005年版 機能性塗料・コーティングの現状と将来展望”、株式会社富士キメラ総研 (2005)
- 2) 特集高意匠外装用塗材の差別化、月刊建築仕上技術、**30**、35-65(2004)
- 3) 近藤保、小石真純：“新版 マイクロカプセル その製法・性質・応用”、三共出版 (1995)
- 4) 紙尾康作：化学、**39**、35 (1984)
- 5) E.Hirst, D.A.Rees：J.Chem.Soc., 1182(1965)
- 6) A.Haug, B.Larsen, O.Smidsrod：Acta.Chem.Scand., **21**、691 (1967)
- 7) 佐藤貴哉、寺松泰英、中根俊彦：繊維学会誌、**52** (1)、20-26 (1995)
- 8) 中村亦夫：“水溶性高分子”、p.25-41、化学工業社 (1990)
- 9) 菅原芳蔵：塗料の研究、**22**、11 (1955)
- 10) 高野亮、杉島正見、長島清二：塗料の研究、**126**、15 (1996)