Award Lecture Article

Development of Spatter-Less Waterborne Paint for Roller-Coating on the Basis of Rheological Analysis

Satoshi ISHIDA^{*†}, Shinya KAWAKAMI^{**}, and Akihiro KUBO^{**}

^{*}Future Technology Laboratory, Research & Development, Nippon Paint Holdings Co., Ltd.,
1-15-4, Minamishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo 140-8675, Japan

^{**}Technology Management, Technical, Nippon Paint Co., Ltd.,
1-15-4, Minamishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo 140-8675, Japan

Coating workability is one of the most important requirements for paints. Namely, paints are demanded to exhibit no sagging after the coating process thereby allowing an easy operation to achieve good appearance of the paint films. Nevertheless, paints tend to exhibit a spatter in a fast roller-coating process, which requires a huge effort of protecting walls and floors with cover sheets and disturbs the easy operation. This spatter can be suppressed if paints are highly viscous, but the fast and easy operation is difficult for such paints. With this background, this study attempted to develop, from a rheological viewpoint, a high-performance paint free from this difficulty. Visual observation of the roller-coating process revealed that a paint thread formed between the roller and a substrate is stretched and then fragmented into droplets thereby giving rise to the spatter. Rheological analyses suggested that material parameters other than the viscosity, namely the storage modulus and first normal stress difference governing the elasticity of the thread, can be tuned to suppress the thread fragmentation and spatter without disturbing the easy operation. This rheological knowledge enabled development of spatter-less waterborne paints through a choice of additives optimizing the viscous and elastic properties of the paints.

Key Words: Spatter-less paint / Easy operation / First normal stress difference / Storage modulus / Shear rate dependence of viscosity

レオロジー解析に基づくローラー塗装用飛散抑制型水性塗料の開発

石田 聡^{*†}, 川上 晋也^{**}, 久保 聡宏^{**}

(原稿受理: 2020 年 9 月 23 日)

1. 緒 言

塗料は社会に美観^{1,2)}, 保護²⁾などを提供しており, その役割を果たす塗膜は塗装によって形成される. その際, たれない, 簡易に塗装できるなどさまざまな塗装作業性が要求される.

また塗料は, 建築物, 自動車, 船舶などさまざまなものに塗装されており, 市場規模は大きく, 今後もさらなる成長が見込まれている. その中でも, 建築用塗料は規模が大きく, 塗料業界全体の約 40% を占めるとも言われている. その建築用塗料の主な塗装方法の一つであるローラー塗装の作業性に関する研究報告例は非常に少なく, 感覚やノウハウに依存した塗料開発が行われてきた. しかし昨今では, 環境負荷低減^{3,4)}, 塗装職人の減少などの社会課題の解決に対する要求

が高まっており, これまで以上に効率的かつ高度な技術が必要となっている.

これまでの塗料開発が感覚やノウハウに依存してきた主な理由の一つとして, 塗料が複雑系であることが挙げられる. 塗料が樹脂, 顔料, 添加剤, 溶媒という多くの成分で構成されており, 塗装作業性に対する各成分の寄与を先験的に予想することが困難なためである. さらに, 環境負荷低減のため溶剤塗料から水性塗料への置換が促進されているが⁵⁾, 溶解力が低い水を溶媒とすることにより, 塗料の複雑化が加速し, 塗料設計がさらに難しくなっている. そこで, 本研究では, 塗料全体を粘弾性体として捉えて, そのレオロジー特性と塗装性の関連を検討した. また, 塗装過程で起こる現象(塗料液滴の形成)を, 感覚ではなく, 事実に基づいて検証するために, この過程の可視化に取り組んだ. さらに, この現象と塗料のレオロジーパラメータの関連を明らかにし, その結果に基づいた材料設計を行うことにより, 簡易にローラー塗装が可能な水性塗料開発に成功した. 以下では, この研究・開発の詳細について説明する.

† E-mail : satoshi.ishida@nipponpaint.jp,
Tel : +81-3-3740-1142

* 日本ペイントホールディングス株式会社
〒140-8675 東京都品川区南品川4-1-15

** 日本ペイント株式会社
〒140-8675 東京都品川区南品川4-1-15

2. 塗料飛散について

Fig. 1 に示すように、ローラー塗装の際には塗料が飛散するため、周囲が汚れる。それを防止するため行う養生（床や窓をシートで覆うこと、Fig. 2 参照）には多くの工程が必要である（全塗装工程の約 1/3 を占めるとも言われている）。

塗料の粘度を高くすると飛散量を抑制できることが知られている⁶⁾が、高粘度の塗料では塗装感が低下する^{7,8)}ため現実的ではない（ローラーを転がすために大きな力が必要となり、大面積の塗装が困難になる）。つまり、飛散抑制と塗装感がトレードオフの関係であることが、大きな課題となっている。本研究は、この課題に取り組むものである。

3. 実験

3.1 塗料飛散発生過程の観察

スレート板上にローラー塗装している様子を、ハイスピードカメラ FAST CAM Mini AX（フォトン社製）を用いて撮影速度 = 2000 fps にて撮影した^{6,9)}。内装水性塗料（白色、固形分濃度 = 約 60%）をウーローラー B（大塚刷毛社製）にて塗装した場合の撮影結果を Fig. 3 に示す。

他の塗料についても同様の撮影を行なった。

3.2 飛散量測定

塗料を所定の手順で塗装した場合の飛散物を、スレート板のもとに設置した黒紙上に捕捉し、飛散物の面積を 2 値化により算出して塗料飛散量とした^{6,9)} (Fig. 4)。

3.3 レオロジー測定

レオロジー測定には、応力制御型レオメーター MCR302（アントンパール社製）、パラレルプレート（直径 = 50 mm, Gap = 0.5 mm）を用いた。顔料粒子の大きさなどを考慮して、非線形測定にもパラレルプレートを用いた。

4. 結果と考察

4.1 塗料飛散発生過程の観察

ハイスピードカメラによる観察から、Fig. 5 に模式的に示す過程 1-4 が順次起こることで飛散が発生することを見出した。

- （過程 1）ローラーの転がりに伴って吐出された塗料が、ローラーと基材の間に液膜を形成する。
- （過程 2）形成した液膜が伸長され、ローラーと基材をつなぐ塗料糸になる。
- （過程 3）さらに塗料糸が伸長され、塗料糸に数か所のくびれが生じる。
- （過程 4）この数か所のくびれが同時に破断して塗料液滴が形成され飛散する。

4.2 塗料飛散抑制の検討

Fig. 5 に示す過程の中で、過程 4 が塗料飛散に対して最も重要な寄与を持ち、この過程を制御すれば飛散低減が可能となると考えられる。塗料糸の実画像 (Fig. 6) を参照すれば、以下の推測が可能となる。すなわち、破断前の塗料糸の各部分は同一の張力を示しているので、くびれ部分の伸長応力

Fig. 1 Image of paint spatter in roller-coating.

Fig. 2 Image of floor/window covered with protective sheet.

Fig. 3 Method of observation of paint spattering process on roller-coating.

Fig. 4 Method of measurement of spattered paint amount.

Fig. 5 Schematic illustration of paint spattering process.

Fig. 6 Observation of necking and fragmentation of paint thread in process 4 depicted in Fig. 5.

(単位断面積あたりの張力)はその他の部分の応力より大きい。このため、塗料の伸長粘度 η_E の流動軟化性(伸長速度の増加に伴う η_E の低下)が強いと、くびれが速く成長して塗料糸の切断が促進されるものと推測される。塗料の η_E とせん断粘度 η の流動軟化性に大差はないであろう¹⁰⁾から、実際の塗装過程に対応するせん断速度 $\kappa = 10\text{--}1000\text{ s}^{-1}$ の範囲で η の流動軟化性を抑制すれば、くびれの成長を抑制できるという仮説に到達した。

Fig. 7に示すように、実際の塗料のせん断粘度 η の流動軟化性は $\eta \propto \kappa^{-a}$ というべき乗則でよく表現できる¹¹⁻¹⁴⁾。このことを踏まえて、流動軟化のべき指数 a が異なる5つの塗料について塗装実験を行い、塗料糸1本から飛散した液滴数を求めることで、上記の仮説を検証した。この液滴数は、Fig. 3と同様に、ハイスピードカメラで撮影した動画像より求めた。 a と液滴数の関係をFig. 8に示す。 a が大きいほど、すなわち流動軟化性が強いほど多数の液滴が確認され、仮説の妥当性が実証された。

しかし、塗料の流動軟化性を低下させると塗料糸が切断されにくくなり、塗装が困難になる。そこで、塗料の貯蔵弾性率 G' を増加させて、伸長された塗料糸に弾性破断を起こさせれば塗装性が維持できると考えた¹⁵⁾。試験塗装から、角周波数 $\omega = 100\text{ s}^{-1}$ における G' を300 Pa以上にすれば、塗料糸

Fig. 7 Power-law type shear thinning behavior of waterborne interior paint.

 Fig. 8 Dependence of average number of droplets created from paint thread on power-law thinning index a .

の弾性破断が促進され塗装性は良好に保たれることが見出された。しかし、1ヶ所で弾性破断を示した塗料糸の収縮が遅いと、収縮過程において塗料糸にくびれが生じ、液滴飛散を誘起することも確認された。このくびれを解消するためには、弾性破断後の塗料糸がローラーまたは塗装基材まで速やかに収縮すればよい。そこで、この収縮をもたらす弾性力を支配する第一法線応力差 N_1 に着目し、実際の塗装過程に対応する $\kappa = 100\text{ s}^{-1}$ における塗料の N_1 を増加させることで塗装性を維持したまま液滴飛散を抑制できると考えた。この考えに基づき、 $\eta (= 1.5\text{--}2\text{ Pa}\cdot\text{s})$ は同程度であるが、異なる N_1 ($= 0, 180\text{ Pa}$)を示す2種の塗料に対して、弾性破断後の塗料糸の長さを時間の関数として測定した。各塗料について、3本の塗料糸に対して長さを測定した結果をFig. 9に示す。 $N_1 = 180\text{ Pa}$ の塗料糸は0.7 mm/ms程度の速さで収縮し、初期長が2 mm程度以下であれば数msで収縮が完了している。一方、 $N_1 = 0\text{ Pa}$ の塗料糸については、収縮がほとんど起こらず、1-2 msの時間の経過した後に、くびれ成長に由来する破断・液滴形成が観察された。この実験結果は、上記の考え(N_1 の制御による収縮促進)を支持するものである。また、従来の知見より、 $\kappa = 100\text{ s}^{-1}$ における η を1-2 Pa sに保てば、 N_1 の変化は塗装感にあまり影響しないこともわかっている。

上記の結果を総合すれば、(i) $\kappa = 100\text{ s}^{-1}$ における η を適正值(1-2 Pa s)に保ちながら、(ii) $\omega = 100\text{ s}^{-1}$ における G' を300 Pa以上まで増加させ、(iii) $\kappa = 10\text{--}1000\text{ s}^{-1}$ における η の流動軟化性を抑制し(流動軟化のべき指数 a を減少させ)、(iv) $\kappa = 100\text{ s}^{-1}$ における N_1 を増加させることで、塗装感を低下させずに塗料飛散を抑制することが可能となる。Fig. 10は $G' = 350\text{--}400\text{ Pa}$ 、 $\eta = 1.5\text{--}2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である塗料に対する a 、 N_1 と塗料飛散量の関係を示す。飛散量は既存品を1としたときの相対値である。 $N_1 \geq 50\text{ Pa}$ とし、 a を小さくすれば、既存

Fig. 9 Changes of paint thread length with time after thread scission examined for two paints having similar η ($= 1.5\text{--}2\text{ Pa s}$) but different N_1 ($= 0$ and 180 Pa).

Fig. 10 Changes of paint spatter amount with rheological parameters a and N_1 observed for samples having similar G' ($= 350\text{--}400\text{ Pa}$).

品に比べて飛散量を大幅に減少できることが確認できた。

実際の塗料製品では、塗装後の塗膜品質を維持するために、塗料中の含有率が高い樹脂、顔料などの主成分ではなく、含有率が低い粘性剤を用いて上記 (ii)～(iv) のレオロジー制御を行う必要がある。上記 (i) のように、塗装感に寄与する η を適正值に保つ必要があるため、過剰に粘性剤を添加することはできない。種々の粘性剤を検討した結果、付録に記載のように、両末端の疎水基が短く、その疎水性が弱い Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR)、硬い構造を持つセルロース系粘性剤 (Ce)、分子量が大きいアルカリ膨潤型粘性剤 (ASE) を用いれば、 η を適正值に維持したままで (ii)～(iv) のレオロジー制御が効率よく行えることを見出した。これらの粘性剤を用いて設計した開発品の品質を、Table I に示す。

この開発品に対する市場テストでは、塗料飛散が十分に抑制されて塗装時の養生が簡易になる、顔や手などが汚れないため快適に塗装作業ができるという高評価が得られている。

5. まとめ

本研究では、ローラーの転がりに伴い生じる塗料糸のくびれが塗料飛散の発生要因であることを明らかにした。また、塗料のレオロジーパラメータ (粘度 η 、貯蔵弾性率 G' 、第一法線応力差 N_1) を適正值に設定することにより、飛散抑制と塗装感を両立できることを見出した。これらの知見に基づいて開発した塗料は、市場テストで高評価を得ている。

本研究の骨子は、複雑系である塗料を一つの粘弾性体として取り扱い、そのレオロジーパラメータと塗布性の相関を解析・考察した点にある。このようなレオロジーの視点に立脚

Table I Quality of new paint.

Laboratory test	Spatter amount	0.1-0.2 (Conventional paint = 1)
	Other workability	Equivalent or superior to conventional paint
	Paint film performance	Equivalent to conventional paint
Field test	Painter's comment	Less spatter and easy operation
	Other workability	Equivalent or superior to conventional paint

した材料設計は、環境対応性と機能性の向上を目指す今後の塗料開発の上で、ますます重要となると考える。

謝 辞

この度は、日本レオロジー学会技術賞という栄誉ある賞を賜り、誠に光栄に存じます。商品を作り上げることができたのは共同研究者や関係者各位のおかげです。この場を借りて感謝申し上げます。また、学生時代にもご指導頂いた京都大学化学研究所の渡辺宏教授に深くお礼申し上げます。さらには東京大学生産技術研究所の酒井啓司教授をはじめ本学会においてお世話になった皆様に感謝申し上げます。

付録 A1. η の流動軟化性に対する粘性剤の効果

HEUR, Ce, ASE の 3 種の粘性剤を含む塗料から HEUR のみを除去すると、流動軟化性は格段に強くなった (ベキ指数 a は 0.36 から 0.75 まで増加した)。一方、この塗料から Ce のみを除去しても、流動軟化性に変化は見られなかった。また、ASE の添加量を大幅に増加させると、流動軟化性は強くなった。これらの実験結果から、塗料の流動軟化性を抑えるためには HEUR の添加が最も有効であることが結論された。

付録 A2. G' 値に対する粘性剤の効果

HEUR と ASE のみを含む塗料に Ce を少量添加すると、 $\omega = 100\text{ s}^{-1}$ における G' 値は 250 Pa から 380 Pa まで増加したが、 $\kappa = 100\text{ s}^{-1}$ における η 値、流動軟化性を示すベキ指数 a 、および破断後の塗料糸の収縮速度を支配する N_1 値はほとんど変化しなかった。一方、粘性剤を含まない塗料 ($G' \leq 100\text{ Pa}$) に対して、 $\kappa = 100\text{ s}^{-1}$ における η 値が適正值 ($1\text{--}2\text{ Pa s}$) に留まる範囲で HEUR を添加すると、 $\omega = 100\text{ s}^{-1}$ における G' 値は 200 Pa までしか増加しなかった。同様に η 値が適正值に留まる範囲で ASE を添加すると、 G' 値は 250 Pa まで増加したが、 η の流動軟化性が強くなった。これらの実験結果から、 η 値、流動軟化性、破断塗料糸の収縮速度にほとんど影響を与えることなく塗料の G' 値を増加させるためには Ce の添加が最も有効であることが結論された。

付録 A3. N_1 値に対する粘性剤の効果

HEUR と Ce のみを添加した塗料では $\kappa = 100 \text{ s}^{-1}$ において $N_1 = 0 \text{ Pa s}$ であったが、ASE を少量添加すると N_1 値が増加した。この実験結果から、 N_1 値を増加させるためには ASE の添加が必須であることが結論された。

REFERENCES

- 1) Kuwano K, Yamazaki Y, Otsubo S, Hasegawa S, Nagasawa M, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 93 (1994).
- 2) Ueda T, *Tetsu-to-Hagane*, **79**, 768 (1993).
- 3) Iga M, *Coating Technology*, **51**, 74 (2012).
- 4) Senda A, *Coating Technology*, **58**, 1 (2019).
- 5) Ichinose Y, *J Network Polymer*, **30**, 332 (2009).
- 6) Ishida S, Koike K, *JJCOT*, **53**, 90 (2018).
- 7) Yoshida T, *JJSCM*, **61**, 565 (1988).
- 8) Ueda T, *JJPST*, **30**, 226 (1993).
- 9) Ishida S, *JCEJ*, **83**, 458 (2019).
- 10) Kanai T, *Plastics Age*, **32**, 168 (1986).
- 11) Kambe H, *Seisan-Kenkyu*, **13**, 32 (1961).
- 12) Murayama Y, Kobayashi M, Akabane H, Nakahama N, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **33**, 274 (1986).
- 13) Akabane H, Nakahama N, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **17**, 123 (1989).
- 14) Miura M, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **42**, 265 (2014).
- 15) Suda T, Ikeda T, *Res Rep FTST Shinshu University*, **10**, 249 (1960).