着色力の機器測定法に関する考察 (III)

金 広 忠 雄*・長 江 明*

Reflectory Method for Measuring Tinting
Strength of Pigments (III)

Tadao KANEHIRO* and Akira NAGAE*

Abstract

The purpose of this experiment is to determine whether the reflectory method for measuring the tinting strength is good or not.

Paint films were prepared from the mixture of seven kinds of red pigments and ZnO, using an acrylic vehicle.

The proportions by weight of red pigments to white pigment were systematically varied by 3.162, 1.468, 0.681, 0.316%, and four films to every proportions were prepared in the random order.

The spectral reflectances of these one hundred and twelve films having complete hiding power were measured and transformed to five kinds of parameters, i. e.

- (1) Munsell value (V_Y)
- (2) Color difference between the original and the tint (ΔE)
- (3) Color difference between ZnO and the tint ($\Delta E'$)
- (4) Kubelka-Munk function of the lowest reflectance (K/S)
- (5) Depth of shade by Rabe (θ)

If it is statistically acceptable that the plots of these parameters vs. logarithm of a mixed proportion give families of parallel straight lines, the tinting strength relative to standard may be expressed as the ratio of such parameter when each is mixed in the same proportion with the white pigment.

Following results on the regression analysis between four levels of mixed proportion were shown.

- (1) As regards to linearity, in case of K/S , the most adequate results were obtained, and in cases of V_Y , ΔE and $\Delta E'$ ranked next, in case of θ , inadequate results were obtained.
- (2) As regards to parallelism, in every case, so good results could not be obtained, particularly in cases of ΔE , θ , inadequate results were obtained.

In summary, K/S , V_Y and $\Delta E'$ barely satisfy the condition mentioned previously. However, if the same experiment on the similar kinds of pigments are tried, the more sufficient result may be expected as reported previously.

要 旨

顔料の着色力の光学的測定法の妥当性を検討するため

昭和 50.9.5 受理

* 大阪工業技術試験所

池田市緑丘 1 丁目 8 番 31 号

* Government Industrial Research Institute, Osaka
1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka, Japan

の実験を行なった。

7 種類の赤顔料をアクリル樹脂系透明ワニスにビヒクルとして亜鉛白と混合し、その重量混合比は亜鉛白 100 に対して赤顔料をそれぞれ 3.16, 1.47, 0.681, 0.316 と等比級数的に 4 水準に変化させ、また各水準の繰返し数は 4 とし、合計 112 枚の完全隠ぺい状態の塗膜をラシダムに作製し、測色した。そしてこれらの測色値を次

の5種類の特性値に変換した。

- (1) マンセルバリュウ (V_Y)
- (2) 原色と、白でうすめた色との色差 (ΔE)
- (3) 白色と、白でうすめた色との色差 ($\Delta E'$)
- (4) 吸収最大の波長の所の Kubelka-Munk 関数 (K/S)
- (5) Rabe の色濃度指数 (θ)

これらの特性値が顔料の混合比の対数に対して直線関係にあり、かつ互いに平行であることを統計的に証明できれば、試料顔料と標準顔料を同じ混合比でそれぞれ白顔料と混合して塗膜を作り、測色後、両者の特性値の比を求めることによって、試料顔料の比着色力をあらわすことができる。

上記4水準の混合比の間で回帰分析を行なった結果は次のようであった。

(1) 直線性については、 K/S の場合が最も良好であり、 V_Y , ΔE , $\Delta E'$ はこれに次ぎ、 θ が最も悪い結果を示した。

(2) 平行性については、あまり良い結果は得られず、特に ΔE と θ の場合が悪かった。

以上総合すれば K/S , V_Y , $\Delta E'$ が辛うじて上記条件を満たしているに過ぎないが(本実験のように異種類の顔料同志でなく)、同種類の顔料同志であればもっと好結果が得られることが、既報からも予想できる。

1. 緒 言

顔料の比着色力の光学的測定法の妥当性を検討するには、顔料を白顔料で薄めていった場合の混合比と、塗膜の反射率から導かれる種々の特性値との関係を考察し、必要あれば適当に関数変換して両者の関係を直線化するよう努め、そしてこれらの直線の直線性の検定、および平行性の検定を行なうことが必要である。著者らはこれ

までに、青顔料を試料として、混合比とマンセルバリュウとの関係について検討を加え、上記特性値として使用できる可能性を見いだしたが^{1,2)}、今回は試料を変えてマンセルバリュウ以外の特性値についても検討した。このマンセルバリュウ以外の特性値として考えられるもの、あるいは文献等にあらわれたものには次のようなものがある。(1) 原色からの色差、(2) 白顔料からの色差、(3) 吸収最大の波長の所の Kubelka-Munk 関数、(4) Rabe の色濃度指数、以上5種類の特性値について既報同様、回帰分析によって適否を検討した。

2. 実 験

2.1 試料顔料

実験に使用した試料顔料は表-1 に示した7種類の赤有機顔料である。表中の測色値は2.2に従ったものである。なお以後は、試料名は表中の() 内に示した略号で記してある。

2.2 試料塗膜の作製および測色

7種類の赤有機顔料を亜鉛白と混合し、その混合比は亜鉛白 100 に対して赤顔料をそれぞれ 3.16, 1.47, 0.681, 0.316 と等比級数的に4水準に変化させた。この混合比は予備実験によって、特性値と混合比の対数とが直線関係になりそうな範囲をあらかじめ調べておいたものである。また各水準の繰返し数は4とし、合計112枚の塗膜を乱数表によってランダムに作製した。ビヒクルはアクリル樹脂系の透明ワニス(商品名ラストラゾール)を使用し、さらに色分け防止用の表面活性剤(商品名モダフロー)を試行錯誤によって選び使用した。繰り合わせはフーバーマラーで100×3回おこない、ペーストを厚紙上にヘラでぬりのぼして乾燥後、測色を行った。

3. 特性値の選定

有彩顔料と白顔料とを混合し、その混合比に比例して変化するもの、したがって着色力判定の目安になりそうなものとして次の5種類を選んだ。

3.1 マンセルバリュウ (V_Y)

顔料の着色力とは、顔料を白顔料で薄めた場合に白っぽく(明るく)なりにくい性能のことであるから、従来の視感判定法で判定しているのは、まさにこの V_Y の差であろうと思われる。一般的に用量と生体反応との関係は Weber-Fechner の法則で知られているように、用量の幾何学的増大にともない反応の算術的な増加あるいは減少を見ることが多いが、マンセルバリュウは感覚的に等明度差にしてあるので、混合比の幾何学的変化にとも

Table 1. Seven kinds of red pigments

Abbreviation	Name of pigment	X	Y	Z
(B C)	Brilliant carmine 6B	8.399	4.233	1.063
(B F S)	Brilliant fast scarlet	11.765	6.066	1.181
(C)	Lake red C	16.405	8.333	1.181
(L)	Lithol red	15.556	7.899	1.181
(P)	Pyrazolon red	6.797	3.366	0.866
(4R)	Lake red 4R	15.229	7.333	1.063
(Q)	Cinquasia red	13.954	6.833	2.402
	(Zinc white)	90.589	92.891	106.799

Fig. 1. Variation of hue with weight ratio of seven kinds of red pigment to zinc white

Fig. 2. Variation of V_Y with weight ratio of seven kinds of red pigment to zinc white

なって V_Y が算術的变化をする範囲がある。したがって着色力判定の特性値としては、従来の視感判定法に準拠したオーソドックスなものであるといえる。CIE 表色系からの変換式は次のようになっている。

$$Y = 1.2219 V - 0.23111 V^2 + 0.2395 V^3 - 0.021009 V^4 + 0.0008404 V^5 \quad (1)$$

3.2 原色、および白からの色差 (ΔE), ($\Delta E'$)

着色力の意義を白顔料で薄めた場合に自己のもつ色から離れにくい性能、あるいは白顔料の色に近づきにくい

性能のことと解すれば、原色あるいは白色からの色差が着色力判定の目安となり得る^{8,9)}。色差は Adams-Nickerson の色差公式により計算した。

$$\Delta E = 40 \{ [\Delta(V_X - V_Y)]^2 + [0.4 \Delta(V_Z - V_Y)]^2 + (0.23 \Delta V_Y)^2 \}^{1/2} \quad (2)$$

しかし、試料顔料と白色顔料とを混合比を変えて等色差空間に色度点の軌跡をえがくと、図-1 のように原色から白色に向って湾曲して近づいて行き、しかも各試料によって湾曲の仕方が異なった点に不都合が感じられ

Table 2. Tristimulus values and various parameters of (BC)

Log (wt. of red/ wt. of white)	X	Y	Z	V_Y	ΔE	$\Delta E'$	θ	Lowest $R[\lambda]$	Corr. K/S
-1.50	26.307	14.599	20.438	4.37	38.2	73.1	7.11	0.038	4.40
	26.732	14.299	20.517	4.33	39.8	75.8	7.39	0.034	4.99
	26.830	14.399	20.163	4.35	39.0	75.3	7.31	0.034	4.99
	27.745	14.889	21.147	4.41	40.2	75.9	7.23	0.036	4.68
-1.83	33.693	20.365	32.055	5.07	45.2	68.2	6.25	0.064	2.38
	34.445	20.765	32.055	5.11	45.1	68.5	6.16	0.066	2.29
	34.804	20.831	31.150	5.12	44.3	68.8	6.22	0.066	2.29
	33.955	19.965	28.944	5.02	43.1	70.2	6.42	0.064	2.38
-2.16	43.334	29.097	47.256	5.92	51.4	60.2	4.96	0.126	0.96
	42.419	28.397	41.113	5.86	47.1	59.1	5.07	0.130	0.92
	43.464	29.830	45.169	5.98	49.5	57.6	4.80	0.136	0.86
	42.255	28.464	45.681	5.86	50.6	59.8	5.00	0.123	1.00
-2.50	51.242	37.463	56.274	6.60	53.7	51.0	4.11	0.196	0.48
	51.700	39.096	60.566	6.72	56.0	48.1	3.83	0.213	0.41
	50.327	37.330	57.219	6.59	54.4	49.8	3.98	0.199	0.46
	51.569	38.363	60.094	6.66	55.8	50.1	3.92	0.205	0.44

Table 3. Tristimulus values and various parameters of (BFS)

Log (wt. of red/ wt. of white)	X	Y	Z	V_Y	ΔE	$\Delta E'$	θ	Lowest $R[\lambda]$	Corr. K/S
-1.50	34.477	20.031	16.225	5.03	30.4	71.3	6.78	0.055	2.86
	34.870	20.298	15.713	5.06	29.7	71.4	6.83	0.053	2.99
	34.968	20.665	16.106	5.10	29.6	70.2	6.60	0.058	2.68
	34.641	20.298	16.579	5.06	30.4	70.5	6.68	0.057	2.74
-1.83	43.726	28.364	26.975	5.85	37.1	62.2	5.41	0.115	1.10
	45.033	29.664	28.354	5.97	37.6	60.3	5.21	0.125	0.97
	43.301	28.131	27.290	5.83	37.5	62.6	5.42	0.114	1.11
	44.772	29.564	27.842	5.96	37.2	60.4	5.21	0.122	1.01
-2.16	54.739	40.863	42.092	6.85	45.5	47.0	3.88	0.236	0.34
	53.497	39.163	40.404	6.72	44.4	49.6	4.06	0.214	0.41
	54.837	40.263	41.782	6.80	45.1	49.2	4.01	0.233	0.35
	54.510	40.563	42.334	6.82	45.5	47.7	3.94	0.240	0.33
-2.50	62.680	50.328	52.928	7.48	51.8	38.1	2.99	0.350	0.14
	62.811	50.828	55.605	7.51	53.3	36.8	2.94	0.359	0.13
	62.288	50.162	54.778	7.47	52.8	37.4	2.97	0.350	0.14
	62.811	59.895	55.920	7.51	53.5	36.8	2.92	0.357	0.14

Table 4 Tristimulus values and various parameters of (C)

Log (wt. of red/ wt. of white)	X	Y	Z	V_Y	ΔE	$\Delta E'$	θ	Lowest $R[\lambda]$	Corr. K/S
-1.50	43.236	26.831	18.390	5.71	30.3	68.2	6.11	0.079	1.82
	43.268	26.931	19.139	5.72	31.1	67.6	6.04	0.079	1.82
	43.791	27.097	18.942	5.74	30.9	68.3	6.04	0.081	1.76
	43.889	27.831	19.336	5.80	30.9	66.5	5.96	0.083	1.71
-1.83	51.961	36.196	31.189	6.50	40.0	55.8	4.58	0.166	0.63
	50.817	35.330	30.913	6.43	40.1	56.0	4.61	0.157	0.69
	50.981	34.797	29.693	6.39	39.0	58.0	4.84	0.148	0.75
	51.373	35.130	29.062	6.42	38.3	58.1	4.84	0.145	0.78
-2.16	58.334	43.762	42.058	7.05	47.5	46.8	3.72	0.236	0.34
	60.131	45.695	42.491	7.18	47.1	45.7	3.58	0.256	0.29
	60.556	46.595	44.106	7.24	48.8	44.1	3.48	0.267	0.26
	58.007	43.729	43.318	7.05	48.6	45.9	3.69	0.242	0.32
-2.50	67.909	56.628	57.731	7.86	58.0	32.9	2.56	0.385	0.11
	68.203	56.594	57.652	7.86	57.6	33.6	2.56	0.382	0.11
	66.765	54.728	53.951	7.75	55.6	35.4	2.76	0.354	0.14
	67.190	55.094	53.754	7.77	55.3	35.7	2.74	0.355	0.14

る。この湾曲のできるだけ少ない顔料の場合には、色差が応用出来るであろう。

3.3 Kubelka-Munk 関数 (K/S)

DIN⁴⁾ および ASTM⁵⁾ で採用されており、吸収が最大となる波長の光の反射率 R から次式によって求められる。

$$K/S = (1-R)^2/2R \quad (3)$$

DIN ではこれに先立って、次式⁶⁾によって表面反射に対する補正を行なっている。ここで R' は補正值, R は実測値をあらわす。

$$R = \frac{(1-k_1)(1-k_2)R'}{1-k_2R'} \quad (4)$$

Table 5. Tristimulus values and various parameters of (L)

Log (wt. of red/ wt. of white)	X	Y	Z	V_Y	ΔE	$\Delta E'$	θ	Lowest $R[\lambda]$	Corr. K/S
-1.50	36.569	23.531	27.051	5.40	42.8	61.7	5.63	0.109	1.18
	38.007	23.400	26.739	5.32	42.7	66.0	6.03	0.106	1.23
	36.928	23.631	27.251	5.41	43.0	62.3	5.63	0.110	1.17
	37.190	23.898	27.605	5.43	43.2	62.3	5.59	0.116	1.08
-1.83	44.608	32.063	40.483	6.17	50.7	51.9	4.50	0.191	0.50
	46.013	32.930	40.483	6.24	50.0	52.0	4.45	0.204	0.44
	45.066	32.497	40.128	6.21	50.2	51.3	4.48	0.195	0.48
	45.066	32.697	39.971	6.23	50.0	50.5	4.40	0.200	0.46
-2.16	54.445	42.829	53.281	6.98	56.6	41.3	3.36	0.312	0.19
	53.530	41.896	51.982	6.92	56.1	42.0	3.41	0.294	0.22
	53.301	41.596	53.636	6.90	57.1	42.6	3.56	0.283	0.23
	54.216	43.029	54.935	7.00	57.9	40.4	3.36	0.305	0.20
-2.50	60.687	51.495	64.938	7.55	63.3	32.0	2.61	0.397	0.10
	61.144	51.462	63.874	7.55	62.4	32.5	2.69	0.412	0.09
	62.909	53.161	65.450	7.65	62.8	31.9	2.60	0.434	0.08
	61.896	52.261	65.016	7.60	63.0	31.9	2.65	0.416	0.09

Table 6. Tristimulus values and various parameters of (P)

Log (wt. of red/ wt. of white)	X	Y	Z	V_Y	ΔE	$\Delta E'$	θ	Lowest $R[\lambda]$	Corr. K/S
-1.50	31.302	18.498	10.199	4.86	28.3	71.8	6.98	0.054	2.92
	30.915	17.832	10.081	4.78	28.7	73.5	7.18	0.052	3.06
	30.915	17.998	9.845	4.80	28.4	73.0	7.11	0.051	3.13
	31.471	18.598	10.160	4.87	28.4	71.8	7.01	0.053	2.99
-1.83	37.419	24.331	17.800	5.48	32.7	62.8	5.76	0.103	1.28
	39.183	25.664	18.902	5.60	33.8	62.5	5.66	0.107	1.21
	38.170	24.831	18.272	5.52	33.3	63.1	5.73	0.105	1.25
	37.811	24.131	17.327	5.46	32.9	64.6	5.94	0.099	1.35
-2.16	47.092	33.897	30.401	6.32	40.7	52.1	4.48	0.190	0.50
	46.863	33.863	29.811	6.32	40.5	51.9	4.49	0.190	0.50
	47.942	34.797	30.677	6.39	41.1	51.6	4.38	0.194	0.48
	46.275	33.163	29.181	6.26	40.0	52.9	4.55	0.180	0.55
-2.50	54.085	41.596	39.971	6.90	46.7	44.2	3.69	0.262	0.27
	56.340	44.662	43.869	7.11	49.1	40.7	3.36	0.292	0.22
	55.393	43.196	42.964	7.01	48.2	42.4	3.49	0.284	0.23
	53.889	41.663	40.522	6.90	46.9	43.8	3.63	0.268	0.26

普通は鏡面反射が半分とり除かれるとして式(4)に $k_1/2$ を加えるが、この式では $45^\circ/0^\circ$ の測定機構をもつ装置で高光沢試料について、鏡面反射を完全にとり除いた時を仮定している。式(4)を $R'=f(R, k_1, k_2)$ の形に変えると

$$R' = \frac{R}{1 - k_1 - k_2(1 - k_1 - R)} \quad (5)$$

となる。そして $k_1=0.04$, $k_2=0.6$ として一率に計算しており、これで反射率があまり小さくない時(0.2以下)や比着色力が100%からあまり遠ざからない時は、影響を与えないとしている。ASTM では表面反射に対する

Table 7. Tristimulus values and various parameters of (4R)

Log (wt. of red/ wt. of white)	X	Y	Z	V_Y	ΔE	$\Delta E'$	θ	Lowest $R[\lambda]$	Corr. K/S
-1.50	39.347	26.597	22.289	5.69	35.9	58.6	5.30	0.138	0.84
	39.053	26.597	22.525	5.69	36.3	57.9	5.22	0.137	0.85
	38.628	25.864	21.423	5.62	35.0	59.7	5.38	0.132	0.90
	38.922	26.864	23.116	5.72	37.3	56.5	5.12	0.143	0.79
-1.83	46.667	35.030	34.339	6.41	46.1	47.3	4.13	0.224	0.37
	47.484	36.096	35.363	6.49	46.9	46.2	4.01	0.237	0.34
	46.569	34.730	33.394	6.39	45.1	48.2	4.20	0.221	0.38
	47.321	35.096	33.473	6.41	44.7	49.0	4.12	0.220	0.39
-2.16	56.471	46.462	48.083	7.23	55.6	35.9	3.04	0.338	0.16
	55.458	45.462	46.587	7.16	54.8	36.7	3.12	0.327	0.17
	56.112	45.895	48.004	7.19	55.4	36.7	3.10	0.336	0.16
	55.229	44.829	46.232	7.12	54.2	37.8	3.21	0.321	0.18
-2.50	63.693	55.361	58.401	7.78	62.2	28.4	2.37	0.420	0.09
	64.706	56.828	60.094	7.87	63.3	26.4	2.23	0.435	0.08
	64.706	56.928	60.055	7.88	63.5	26.6	2.22	0.435	0.08
	63.759	55.494	57.889	7.79	62.2	28.1	2.38	0.426	0.08

Table 8. Tristimulus values and various parameters of (Q)

Log (wt. of red/ wt. of white)	X	Y	Z	V_Y	ΔE	$\Delta E'$	θ	Lowest $R[\lambda]$	Corr. K/S
-1.50	36.438	23.698	31.071	5.41	36.2	61.3	5.56	0.123	1.00
	37.059	24.064	30.362	5.45	35.3	61.3	5.48	0.121	1.02
	36.928	24.231	31.307	5.47	36.2	60.3	5.42	0.123	1.00
	36.928	23.998	31.189	5.44	36.1	61.4	5.54	0.123	1.00
-1.83	45.948	32.863	43.397	6.24	42.7	52.3	4.46	0.206	0.44
	46.340	33.697	44.657	6.30	43.7	50.8	4.36	0.214	0.41
	45.883	32.797	44.066	6.23	43.2	52.5	4.47	0.205	0.44
	45.589	32.497	43.003	6.21	42.6	52.5	4.49	0.204	0.44
-2.16	54.804	42.362	53.793	6.95	48.2	43.6	3.52	0.307	0.20
	54.968	42.929	56.904	6.99	50.1	42.7	3.46	0.307	0.20
	55.262	43.329	58.046	7.02	50.9	41.9	3.40	0.311	0.19
	55.164	43.096	55.526	7.00	49.4	42.4	3.49	0.310	0.19
-2.50	64.184	54.561	70.490	7.74	58.3	31.2	2.48	0.435	0.08
	62.942	52.795	68.876	7.63	57.1	33.1	2.63	0.417	0.09
	63.628	54.061	71.199	7.71	58.7	31.6	2.50	0.435	0.08
	61.994	51.628	67.458	7.56	56.4	34.2	2.73	0.403	0.09

このような補正は加えていない。

着色力の意義を、顔料の光吸収能力にもとづいて他の光散乱物質に働いて、それを着色する能力のことと解すれば、同じ光散乱物質の中に同じ重量比で2種の顔料が混合された場合、両者のスペクトル吸収係数 ($K[\lambda]$) の比率が可視領域の各場所ではほぼ一定である時、比着色力

は ($K[\lambda]$) の比率であらわすことができる。ただし、これによって得られた結果は、視感判定法あるいは上記 V_Y などとは異なった規準で判定するので、異なった結果が得られることが予想される。

3.4 Rabe の色濃度指数 (θ)⁷⁾

$$\theta = (10 - 1.2 D) S / 9 + 1.06 D \quad (6)$$

Fig. 3. Variation of ΔE with weight ratio of seven kinds of red pigment to zinc white

Fig. 5. Variation of K/S with weight ratio of seven kinds of red pigment to zinc white

Fig. 4. Variation of $\Delta E'$ with weight ratio of seven kinds of red pigment to zinc white

Fig. 6. Variation of θ with weight ratio of seven kinds of red pigment to zinc white

これは DIN 表色系を基礎とした色濃度式であり、元来染色物の色の濃さをあらわすのに用いられたものである。そして明度（暗度 D ）のほかに彩度（飽和度 S ）の要素を加味したものである。

4. 測色データおよび各特性値

測色データならびに各特性値を表-2～表-8 に示した。 ΔE は原色からの色差を、そして $\Delta E'$ は白顔料からの色差を示す。lowest $R[\lambda]$ は吸収が最大となる波長の光の反射率の実測値である。これに式 (5) によって表面反射の補正を行ってから Kubelka-Munk 関数を求めたのが corr. K/S 欄である。この K/S は混合比の対

数に対して直線にならないので、その対数をとって直線化したうえで回帰分析を行なった。 θ は CIE 表色系の XYZ から図式変換によって DIN 表色系に変換し、さらに式 (6) によって求めたものである。表-2～表-8 の各特性値について、各水準における平均値を混合比の対数に対してプロットしたものを図-2～図-6 に示した。これらの線が統計的に直線、かつ平行であることを証明することができれば、効力比（比着色力）が算出できるわけである。

5. 回 帰 分 析

図-2～図-6 の回帰線の直線性および平行性を検定す

	BC	BFS	C	L	P	4R	Q
BC							
BFS	X						
C	X	X					
L							
P	O	X	O				
4R	X	X	O		O		
Q	O	X	△		O	O	

Fig. 7. Test result on difference of regression coefficient about V_Y

	BC	BFS	C	L	P	4R	Q
BC							
BFS	-						
C	X	X					
L	X	X	X				
P							
4R	X	X	O	X			
Q	X	△	X	△		X	

Fig. 8. Test result on difference of regression coefficient about ΔE

	BC	BFS	C	L	P	4R	Q
BC							
BFS	X						
C	X	O					
L	X	O	△				
P	X	X	X	O			
4R	X	X	△	O	O		
Q	△	X	X	△	O	O	

Fig. 9. Test result on difference of regression coefficient about $\Delta E'$

	BC	BFS	C	L	P	4R	Q
BC							
BFS	X						
C	X	X					
L	△	X	O				
P	△	X	O	O			
4R	O	X	X	X	X		
Q	O	X	O	O	O	O	

Fig. 10. Test result on difference of regression coefficient about K/S

	BC	BFS	C	L	P	4R	Q
BC							
BFS							
C	O						
L							
P	O		O				
4R	X		X		X		
Q	X		X		X	O	

Fig. 11. Test result on difference of regression coefficient about θ

るために、既報²⁾ 同様に平行線法の中の8点法¹⁰⁾を応用した。すなわち直線性の検定は、おのおのの推定された回帰線からの不偏分散と級内の不偏分散(誤差)とを対決してF検定を行なうことにより、そして平行性の検定は、おのおのの回帰係数の差の検定を行なうことにより調べた(統計的手順については既報²⁾と全く同じであるので割愛した)。

6. 回帰分析の結果

直線性の検定結果は図-2～図-6の中の試料略号の右側につけた*印であらわしてある。すなわち**は直線性が認められないもの(1%有意)、*は直線性に疑いがあるもの(5%有意)である。また平行性は図-7～図-11に示すような組み合わせ表であらわした。この基盤目の図の中で、

○印は互に平行性の認められるもの。

△印は平行性に疑いがあるもの(5%有意)。

×印は平行性が認められないもの(1%有意)。

—印は平行性の検定以前に回帰からの分散に有意差が

Fig. 12. The 95% confidence limit of regression coefficient about V_Y

Fig. 13. The 95% confidence limit of regression coefficient about ΔE

Fig. 14. The 95% confidence limit of regression coefficient about $\Delta E'$

Fig. 15. The 95% confidence limit of regression coefficient about K/S

認められ、従って平行性の検定ができなかったもの。空白は組み合わせた両者、もしくは片方に直線性が認められなかったもの。

Fig. 16. The 95% confidence limit of regression coefficient about θ

を示す。また図-12~図-16 には推定された回帰線の回帰係数の 95% 信頼限界を示しており、この信頼限界の重なり具合からも平行性の程度が大略わかる。そして、これらの図にも直線性の検定結果を示す*印を付記した。

7. 考 察

(1) 直線性は $\log(K/S)$ が最も良好であり、 θ が最も悪い結果を示した。平行性は全組み合わせ数 21 のうち○印と△印の合計が、 V_Y では 8、 K/S では 11、 ΔE と $\Delta E'$ ではそれぞれ 3 と 11、 θ では 4 であり、 K/S と $\Delta E'$ で辛うじて過半数を得ているに過ぎない。既報^{1,2)}で推奨した V_Y が本報ではあまり良好といえないが、これは V_Y における (L) の直線性が否定されて関連する組み合わせ箇所が空白になったのが大きく影響している。もし (L) より推定される回帰線と他の回帰線との平行性の検定結果をも記入すれば、図-12 から参照されるように回帰係数の 95% 信頼限界が (BFS) 以外とは重なり合っているため○△印の合計は 13 にふえる。

どの場合にも (BFS) の平行性の悪さが特に目立つが、これはこの試料が使用したビヒクルに少し可溶性であったことに、あるいは関連があるのかも知れない。

(2) 以上のように平行性においては必ずしも満足する結果は得られなかったが、通常着色力の大小の比較は主として同種類の顔料同志、あるいは非常に近い色相をもつ顔料同志で行なわれることにかんがみれば、本報のように異種類の顔料間の平行性はあまり深刻に考慮する必要はないのかも知れない (同種類の顔料同志の場合では、6 種類の群青の V_Y について本報より広い混合比の範囲内で、かなりの結果を得ている)。

(3) K/S の場合は平行性はともかくとして、特に良好な直線性を得ているが、このことは上記のような同種

Fig. 17. Variation of K/S with weight ratio of seven kinds of red pigment to zinc white

Fig. 18. K/S from observed R vs. K/S from corrected R'

類の顔料同志の比較の場合には、非常に有用であることを示唆している。 K/S と混合比の関係を図-5のような両対数をとらずに図示すると、図-17のように放射状のほぼ直線関係となり K/S は混合比に比例する。もともと K/S は光学濃度と呼ばれ、顔料の使用量に比例する値であるので、本報よりもっと広い範囲でも、直線性が認められる可能性があり、追って検討する予定である。

(4) K/S に関して表面反射に対する補正をASTMでは行っていないが、比着色力は単に K/S の比であらわされるので補正の影響はあまりないようである。すなわち、図-18に吸収最大の波長の光の反射率測定値 R から得た K/S と、式(5)による R の補正值 R' から得られた K/S との関係を示したが、本報で得られる R の範囲なら両者はほぼ直線関係になっているからであ

Table 9. Order of tinting strength

	V_Y	ΔE	$\Delta E'$	K/S	θ
1	B C	P	B C	B C	B C
2	P	B F S	P	P	P
3	B F S	C	B F S	B F S	B F S
4	L	B C, Q, 4 R	C	C	C
5	Q		L, Q	L	L
6	4 R, C			Q	Q
7		L	4 R	4 R	4 R

る。

(5) ΔE の場合は、原色からの色差も白色からの色差の場合も、直線性においては V_Y の場合と差はなかったが、平行性においては、原色からの色差を用いた結果は、はなはだしく劣っていた。これは図-1に示したように、共通の出発点であるZnOから発した各カーブは、4水準の混合比を過ぎたあたりから急に湾曲して末端の原色に到っている。そして、おのおのの原色の色度点はかなり散開しており、湾曲の度合も異なっていることに関係があるものと思う。

(6) θ の場合はまず直線性がよくないので、本報の結果では赤有機顔料に適用するのは無理であろうと思う。元来 θ は染色物の染色濃度をあらわすために考案されたものであるし、またCIE表色系からDIN表色系への変換は現在のところ図式変換で行なっているが、これは変換精度が悪く、このための影響もあるかと思うので今後も検討したい。

(7) 7種類の試料を図-2~6に従って着色力の大きさの順にならべると表-9のようになるが、各特性値による順序は必ずしも一致しない。これは着色力の判定の規程が異なるのでやむを得ないことかも知れないが、 K/S と θ の両者の順序が偶然一致しているのは、前者が光学濃度、後者が色濃度と呼ばれ、どちらも濃度に関する特性値であることに著者らの興味をひいている。

文 献

- 1) 金広, 長江: 色材, 40, 579 (1967)
- 2) 金広, 長江: 色材, 47, 329 (1974)
- 3) H. A. Gardner: *Phys. and Chem. Exam. Paint, Varnis., Lacq., Colors*, p. 54 (1962)
- 4) DIN 53234: *F. u. L.*, 77, 557 (1971)
- 5) ASTM, part 27, D 3022-72, p. 416 (1972)
- 6) J. L. Saunderson: *J. Opt. Soc. Am.*, 32, 727 (1942)
- 7) P. Rabe: *Am. Dye. Rep.*, 46, 504 (1957)
- 8) D. A. Plant: *J. Paint Tech.*, 45, 57 (1973)
- 9) F. W. Billmeyer: *J. Paint Tech.*, 46, 36 (1974)
- 10) 玉置: 科学の領域増刊, 11, 9 (1953)