(色材, 52 [3] 124-130. 1979)

浮き, 色分かれのコントロール

山 碕 昌 夫*

1. ま え が き

塗料や塗膜の欠陥は塗料というものが作られて以来存在したもので、特に今日では多くの種類の合成樹脂や溶剤、それに微粒化された顔料を使用するようになって、そのために生じる欠陥をコントロールする塗料添加剤という原料が、大きな役割を占めることになった。

浮き, 色分かれ, ユズ肌, ビンホール, ハジキ, フィッシュ・アイ, ワキ, リコート, タレ, スリップ性などは塗料が塗られて塗膜となっておこる問題で、これを防止する添加剤も数多く市販されている。

浮きや色分かれに対する添加剤は昔から天然物が使用されたが、現在では浮き, 色分かれの現象も科学的に説明され、添加剤も理論的な化学構造をもった物質が設計され、合成されて解決している。

混合顔料の浮きと色分かれの問題は非常に複雑な事柄であり、議論しつくすことはできないが、この現象にあずかる主なファクターをできる限り簡単に説明することにする。

2. 浮き, 色分かれということばの定義

塗料の製造, 塗装の現場では、今日でも浮きと色分かれをいっしょにして色分かれといっている場合もあるが、本稿ではこの二つのことばを現象により区別して扱うことにする。

2.1 浮 き

塗装後塗膜がまだぬれている状態でおこる色の变化で、混合顔料中の一種類の顔料が水平移動により濃縮されておきるもので、乾燥過程で Bénard Cell (ベナール・セル) と呼ばれるマダラ模様が塗面に生じる Floating (フロティング) のことで、学術用語では「浮きマダラ」といわれる。

刷毛塗や浸せき塗でみられる白い筋の発生は Silking (シルキング) といわれ、これも浮きの一種である。

2.2 色分かれ

浮きが顔料の水平移動であるのに対して、色分かれは顔料の垂直移動であり混合顔料中の一種類の顔料が表面に集って、底の色相と表面の色相に差を生じる現象で、学術用語では「浮き色」と呼ばれる。Flooding (フラッディング) である。

浮き, 色分かれの現象は塗膜がまだぬれているうちにおこる色の变化であり、乾燥過程で溶剤の蒸発が進んで、ある程度粘度が高くなった状態ではもはや顔料運動はおこらない。

3. 浮き, 色分かれの原因と理論

浮き, 色分かれのおこる原因は大体次の三つに起因する。

1. 塗料の乾燥過程でおきる渦流
2. 顔料の運動速度の違い
3. 混合顔料中の一種類の顔料のプロキュレーション

3.1 塗膜中の渦流²⁾

塗装後の塗面から溶剤が蒸発するため温度, 表面張力, 密度の差を生じて小さな渦流を形成する。すなわち塗膜表面の溶剤の蒸発によって表面温度が低下し、粘度が増加する。そして表面の比重と表面張力が増加して、表面の塗料は塗膜の中へ沈む。塗膜の下層部は溶剤分が多く表面張力が低いので、溶剤量の少ない上層へ移行し表面に広がって再び溶剤を蒸発するようになる。この上昇, 拡散, 下降の運動が絶え間なく繰返えされて、塗膜は常に上層と下層が平衡になろうとする。この結果小さな渦流を生じて Bénard Cell として知られる、隣接した不規則な六角形を形成する。(図-1~5)

3.2 顔料運動の差

顔料運動のちがいは粒子の大きさ, プロキュレーションの程度, 湿潤性, 比重, 静電荷などの多くのファクターによるものである。これらの中の主な原因は、顔料粒子の大きさとプロキュレーションの程度である。プロキュレーションの程度は顔料粒子の直径の増大したものと

昭和 53.11.20 受理
Control of Floating and Flooding
Masao YAMAZAKI

* 裕商(株)東京営業所
東京都港区西新橋 1-10-1 日美ビル (〒105)

図-1 乾燥過程の渦巻運動の図解

図-2 Bénard Cell の図解

図-3 乾燥過程における Bénard Cell の生成

図-4 光学顕微鏡で見た Cell の断面

図-5 Cell 中心の電子顕微鏡断面写真

1. 流れ
2. 源点
3. 流れに沿った針状顔料

見ることができる。

塗膜の乾燥過程の顔料運動は、液体中の球形粒子の沈降速度に関する Stokes の法則にはほぼ従っている。すな

$$V = \frac{D}{\eta} (dp - dB) r^2$$

V : 沈降速度

D : 比例定数

η : バインダーの粘度

dp : 顔料の比重

dB : バインダーの比重

r : 顔料粒子の半径

わち Stokes の法則の厳密な応用は顔料の湿潤の程度がちがい、顔料表面のタイプ、顔料の容積濃度等により不可能である。

Kresse⁹⁾は浮きにおける粒子の大きさの効果に関する論文の中で、Stokes の法則に基づく簡略化した公式を用いてその効果を証明している。

問題となるバインダー中での球形顔料粒子の計算では、一定のバインダーと仮定することができるので、上式は次のように簡略化される。

$$V' = (dp - dB) r^2$$

この公式によって到達した値を比較することによって、顔料がフロキュレーションを起こしていないとすれば、塗料中の浮きの傾向を予言することが可能である。

たとえばチタン白とベンガラの比較では、チタン白の比重は 4.1、粒子の直径は 0.5μ であり、酸化鉄の比重は 5.0、粒子の直径 0.1μ である。バインダーの比重を 0.8 とすれば、

Fe_2O_3 : $dp=5.0$, $dB=0.8$, $r=0.05\mu$

TiO_2 : $dp=4.1$, $dB=0.8$, $r=0.25\mu$

$V'\text{Fe}_2\text{O}_3=(5.0-0.8)\times 0.05^2=0.0105$

$V'\text{TiO}_2=(4.1-0.8)\times 0.25^2=0.206$

この例に示すようにチタン白の沈降速度は、比重の大きいベンガラの20倍も大きい。

上述のことから顔料の比重よりももっと顔料の直径のほうが重要であることがわかる。種々の顔料の大きさのちがいを観察することは、比重のちがいを見るより重大なことである。

Bell⁴⁾ は下記のように、顔料の相対的運動についてデータを与えている。

顔料	相対的運動性
二酸化チタン	2~10
黄色酸化鉄	25
紺青	500
カーボンブラック	100,000

この顔料の運動性の大きさの差で、顔料組成が乾燥過程でおこる流れの中で分離するであろうということが理解できる。

3.3 顔料のプロキュレーション

混合顔料中の一種類の顔料のプロキュレーションでおこる浮きは、顔料の運動に直接関係がある。すなわち顔料粒子の直径、あるいはもっと簡単にその大きさはプロキュレーションにより増大する。前述のように細かい粒子のプロキュレーションした、大きい顔料粒子の運動は比較的小さいので浮きがおきる。

顔料のプロキュレーションは、顔料の分布不良のための塗膜への影響や着色力の損失となって表われる顔料粒子のゆるい凝集である。

プロキュレーションには三つの異なった状態が明らかにされている。

1) 付着プロキュレーション

個々の顔料粒子がお互いにふれ合って、顔料の表面力で結合する。

2) 橋かけプロキュレーション

顔料粒子が水分、湿潤剤などの他の物質を通してプロキュレーションを形成する。

3) 顔料/ビヒクルプロキュレーション

顔料とビヒクルがいっしょに凝集する。

各種の湿潤剤といろいろな分散方法はプロキュレーションに相当影響がある。

粒子が小さく表面積の大きい有機顔料は、直径が大きく表面積の小さい無機顔料よりもプロキュレーションしやすく、フタロシアニンブルー、トルイジンレッド、カ

ーボンブラックなどは最もプロキュレーションをおこしやすい。

小さい顔料粒子は、粒子の大きさが小さい故に他の粒子よりもっと早く運動し、隣の粒子と衝突する機会が多い。そして湿潤剤やその他の物質を含むビヒクル成分の中で、最もエネルギーの低い、顔料と最も親和性をもった環境の界面を探し出す。このようにして顔料はビヒクルから分離する。

Jettmar⁵⁾ は顔料/ビヒクルプロキュレーションを研究して、次のように説明している。

非常によく似た化合物、つまり溶液中の高分子化合物のアイソマーは互いに分離する傾向をもっている。その原因は互いのビヒクルと溶剤の親和性にちがいがあるからで、この親和性によって顔料は低分子量で溶剤の多い相か、あるいは高分子量で溶剤の少ない相を吸着する。

ビヒクルの低分子量成分の吸着は、次のような機構と仮定することができる。ワニス中の樹脂は均一な分子量ではない。顔料は高分子量成分よりも、溶剤や低分子量成分のほうにより大きな親和力をもっているために、相の界面で顔料が濃縮される。これにより相の分離を促進し、結果として顔料の不均一な分布を生じる。

ビヒクルの高分子量成分が吸着される時、顔料のためにビヒクル中の溶剤分が欠乏してマイクロフラッシングがおこる。分離の過程で濃縮されたビヒクル相の表面張力が増大し、低溶剤で高分子量のビヒクル部分は蓄積した顔料をいっしょに引きつけて球状または長い楕円形となる(図-6~8)。

これらの球形または長い楕円形の濃縮顔料は一つの凝集体で、浮きや色分かれをおこすことが知られている。もし、このような顔料/ビヒクルプロキュレートが形成

図-6 相の周辺における集積した顔料

図-7 はっきりした輪郭をもった顔料/ビヒクルフロキュレーション

図-8 液体の環をもった顔料/ビヒクルフロキュレーション

図-9 アクリル樹脂塗料の Rub-out 効果
左: 無添加 右: 防止剤添加

すると、塗料はチクソトロピーの構造を呈する。また、フロキュレートは沈降して上部にクリアーワニスを分離することでも認められる。

Preuss⁶⁾は顔料粒子の大きさ、比重、フロキュレーションの程度と浮き、色分かれの相間関係について図-14のようにまとめている。

4. 浮きと色分かれの確認方法

4.1 Rub-out 効果

試験する塗料を金属板またはガラス板に流し塗する。少し乾燥させた後、ぬれた塗料がほとんど乾燥するまで、すなわち粘着しだすまで指先でこする。こすることによってフロキュレーションした顔料が破壊されて、すべての顔料が均一に分布する (図-9)。

図-10 アクリル樹脂塗料の滴下テスト
左: 防止剤添加 右: 無添加

図-11 左: 無添加 中: ポリカルボン酸
右: シリコンオイル

浮きや色分かれをおこす塗料の場合には、流し塗した塗面と、指でこすった部分にはっきりした色相のちがいがでる。(図-9)

4.2 ガラス板に塗料を滴下

早い試験方法としては、ガラス板に直径約 3cm の塗料の滴をつくってみる方法がある。滴下した塗料を水平にして乾燥する。もし浮きがおこるなら表面には Bénard Cell が現われ、ガラス板上の塗料の滴の表面と、裏がえしてみた底部の色相が異なることが観察できる。

4.3 塗装方法のちがいで異なった色相が出る

浮きがおきている時その塗料は、塗装方法のちがいによって色相が異なることが知られている。塗料中のフロキュレートはわずかな剪断力によって破壊されるので、色相に影響するのである。

吹付塗、浸せき塗、ロール塗、刷毛塗などの塗装方法により塗料に働く圧力が異なる結果、塗料のフロキュレートが破壊されて色相が変わってしまう。研究室でテストするには次のようにするとよい。同じ塗料を吹付、浸せき、刷毛塗して 3 枚の試験板を作る。もし色相のちがいがあれば、その塗料は色分かれ、あるいは浮きをおこしている。

また、別の方法では塗料を金属板に吹付けて乾燥させ、硬化後同じ塗料を表面の一部に流す。もし塗料が色分かれや浮きをおこしていれば、乾燥後は吹付けた部分と流した部分に色相の差が認められる。

5. 浮きと色分かれの防止

第 1 に顔料の運動のちがいを等しくする方策を見いだすこと。

第 2 に混合顔料中の一種類の顔料のフロキュレションを防止すること。

5.1 塗膜中の流れの影響

最近の研究⁷⁾⁸⁾によれば、溶剤と樹脂の組合せは塗膜中の流れに相当の効果をもつことが示されている。ビヒクル中の樹脂に対する溶剤は、次の条件を満たさなければならない。

- 1) 使用する樹脂に対して大きな溶解力をもっていること。
 - 2) 溶剤の比重は樹脂の比重とできるだけ一致しなければならない。
 - 3) 樹脂と溶剤の表面張力には大きな差がないこと。
- 前に述べたように Bénard Cell は塗膜中の溶剤の蒸発によって運動が開始されるので、もしこれらの条件が満足されるならば渦巻運動の発生傾向は最小である。

しかし、実際には速乾性の要求や経済的な制約から妥

協を余儀なくされるため、渦巻運動を避けることは不可能である。

どんな理由でも溶剤に希釈剤を混入した場合には、混合物中の各種の溶剤の蒸発率があまりちがわないように配慮する必要がある。そうでないと、乾燥のある段階で樹脂が析出して問題の原因となる。また混合物中の各溶剤の蒸発率、表面張力、比重に大きな差があると渦流が強くおきるであろう。その結果 Bénard Cell の生成と浮き、色分かれとなる。

5.2 フロキュレションの影響と顔料運動

一つの塗料に数種類のちがったワニスを混合することは危険である。もしそのような混合物が必要な時は、すべての場合の樹脂の相溶性を試験しなければならない。混合物を希釈した時に消えるようなわずかの曇りでも、後でフロキュレションや浮きがおこるという警告である。

しかし、顔料/ビヒクルフロキュレションや浮きは、常に各種のワニスを混合することによっておこるものではない。

ビヒクル中の樹脂はいろいろの分子量のポリマーの混合物であり、極性基の分布に変化がある。ビヒクル中のこれらの相違は分析的に全く同一であっても、塗料の浮きや色分かれの傾向に大きな影響を及ぼすものである⁹⁾。たとえば、アルキド樹脂をコラムクロマトグラフや溶剤抽出などで分別した時、分離した部分は色分かれや浮きをおこさないでも、他の部分は色分かれや浮きが非常にはっきりおこる。

有機顔料で着色した淡彩色塗料の浮きは、フロキュレションがおもな原因である。

理論的に浮きと色分かれは同じ粒子の大きさの顔料を使うだけでも、問題を減少することができる。もし、ほとんどの配合がそうであるように、不可能であってもできる限り顔料の粒度分布を均一にするように心掛けなければならない。

5.3 添加剤による防止

a) シリコンオイル

多くの塗料技術者は浮きや色分かれに対してシリコンオイルを使用するが、シリコンオイルは顔料の浮きを防止できないことを強調すべきである。シリコンオイルは単に浮きを色分かれに変えて、外観上問題が解決したように見える。シリコンオイルは、塗膜表面にのみ作用するので表面の色相は均一になるが、顔料分離とフロキュレションに対しては効果がない。

英国の研究ではシリコンオイルの作用について次のように結論している。

① メチルシリコンは各種の粘度のものが、多くの顔料の浮きを減少する助剤として効果的である。

② シリコンオイルは通常色分かれには効果が見られない。

③ シリコンオイルは明らかに空気と塗膜の界面に濃縮されて、表面張力を下げるものである。

しかし、シリコンオイルは塗料のような有機物に対しては相溶性がない。相溶性がなく、シリコンオイルの表面張力が非常に低くて表面に広がる性質のために、多くの場合塗膜上に単分子層が形成される。シリコンオイル層は表面張力が低いために曲面の半径ができるだけ大きくなるように表面全体に広がり、一般によくあるような状態の、極端にスムーズな面を形成する¹⁰⁾。また、表面の Bénard Cell の生成も防止する。

顕微鏡観察では、渦流とセルの生成はシリコンオイルの添加前には目立っているが、シリコンオイル添加後は表面にはわずかな渦流もセルの生成もない完全に動きのない塗面を示すことが明らかになった。

Haselmeyer-Wahn¹¹⁾ は二つのテストによってシリコンオイルを添加した後、表面下にセルが生成することを見いだした。

最初の実験ではワニスに少量のアルミ粉を入れた。表面下の渦流が顕微鏡ではっきり観察された。

次のテストではシリコンオイルを添加した塗料を長期間ばく露した。アナターゼ型チタン白を配合した強いチョーキング塗料のばく露後の塗面にセルの生成がはっきり見られた。

塗料にシリコンオイルを添加した後の Rub-out テストでも結果は否定的であった。

b) 増粘剤

チクソトロピックな媒体や増粘剤は、塗料全体の運動性を減少する。しかし常にこれらを使用することは不可能で、たとえば浸せき塗料や吹付塗料の増粘剤は好ましくない。またこれらの添加剤の中にはフロキュレーションをおこすものもある。

c) 湿潤剤, 浮き防止剤

実際の調査と前述の浮きおよび色分かれの理論からわかるように、シリコンは湿潤剤と併用して始めて効果的に浮きを防止することができるといえる。シリコン樹脂と不飽和ポリカルボン酸またはそのアミン塩は混合顔料の相互フロキュレーションを形成して、塗膜欠陥をおこす一種類の顔料の過度のフロキュレーションを防止するものである。このような添加剤は顔料をよく湿潤し、しかも強いフロキュレーションをおこさないように作用する。不飽和ポリカルボン酸は今日白顔料として用いられ

る二酸化チタンによく吸着され、二酸化チタン粒子の表面にある酸化物質と化学的に結合する。塗料と相溶性がよく、二酸化チタンの望ましい程度の軽いフロキュレーションを作り、あるいは二酸化チタンと着色顔料との間の相互フロキュレーションをおこさせる。

このように制御されたフロキュレーションは顔料の運動を統制するものである。不飽和ポリカルボン酸を添加することによってすべての顔料の運動は等しくなり、顔料に対する湿潤がよいので浮きや色分かれ、あるいは混合顔料中の一種類の顔料のフロキュレーションはおこらなくなる (図-12, -13, -14)。

不飽和ポリカルボン酸に長鎖アミンを付加した酸性塩は、ポリカルボン酸のみの場合に比べて顔料の適用範囲が広く、着色顔料の浮きがおこる時にも使用できる。

添加方法は、最大の効果を発揮させるためにいずれも

図-12 ポリカルボン酸添加 (×2,400)

図-13 無添加 (×2,400)

顔料粒子の大きさ	顔料のプロキュレーション	顔料 A 顔料 B	顔料粒子の密度	
			同じ	不同
同じ	AB共に分散		OK	少し色分かれ
	一種類のプロキュレーション		浮き	浮き
	AB両方の混合プロキュレーション		OK	OK
不同	AB共に分散		色分かれ	色分かれ
	一種類のプロキュレーション		浮き 易い	浮き
	AB両方の混合プロキュレーション		OK	OK

図-14 粒子の大きさ、比重、プロキュレーションの度合による混合顔料の図解⁶⁾

パッチに仕込んで練合するのがよい。最適添加量は予備実験によって決めるべきである。過剰に加えると浮きが反対になる。すなわちチタン白とフタロシアニンプールの塗料では普通は白顔料が分離するが、不飽和ポリカルボン酸または不飽和ポリカルアルキルアミン塩の過剰添加ではブルーが分離するようになる。それはチタン白の過

度のプロキュレーションをおこなためである。

この二つの添加剤を後添加した時には、通常は少し改善が見られる程度である。このような場合にはリン酸ポリアミノアミドが効果がある。

6. あとがき

浮き、色分かれの現象がおきた時、樹脂、溶剤、顔料などの原料面から検討して、それだけで防止しようとしてもそれは困難な事である。浮き、色分かれ防止剤はそのため造られた原料であり、それを用いる事によって簡単に防止できる。

浮き、色分かれ防止剤は湿潤剤としての効果ももっていないからならないので、その使用法はミルベースに添加して練合するのが正しい。後、添加用の防止剤を用いる時は顔料のプロキュレーションが過度におこらないよう、添加量に十分注意することが必要である。

参考文献

- 1) A. G. Lynch : Internal report of the Titanium Pigment Corporation, Hightstown N. J.
- 2) H. Jebesen-Marwedel : *Farbe und Lack*, 314 ff. (1960)
- 3) P. Kresse : *Farbe und Lack*, 111 ff. (1966)
- 4) S. H. Bell : *J. O. C. C. A.*, 386 (1952)
- 5) W. Jettmar : 100 years BASF 207 (1965)
- 6) H. P. Preuss : *Metal Finishing*, 95 [7] (1966)
- 7) G. Marwedel : *Farbe und Lack*, 18 (1968)
- 8) V. T. Crowl : *J. O. C. C. A.*, 1023 (1967)
- 9) V. T. Crowl : *Farbe und Lack*, 309 (1958)
- 10) W. Krauss : *Farbe und Lack*, 719 (1964)
- 11) F. Haselmeyer-W. H. Wahn : *Paint Manufacture*, [8] (1968)

「製品紹介欄」ご利用のすすめ

色材関係の原料メーカー（顔料・樹脂・溶剤・添加剤）や塗料・印刷インキ・化粧品メーカー、それに各種機器メーカーから発行されている製品紹介のパンフレットや技術資料は色材関係研究者・技術者にとって高度に有用な技術資料が多く含まれております。

しかし、利用者である研究者・技術者にそれらの情報が広く伝えられているとは限りません。

本誌の製品紹介欄は、各社で開発された製品を一社一頁の割合で紹介するものです。この頁は単なる広告ではなく各社製品の性能、特徴（長所・経済性）、用途、使用上の注意事項などを利用者によく知っていただくための技術資料、データ、カタログなどの内容のエッセンスを一頁に圧縮・結晶させたものです。

この製品紹介欄を活用していただくために貴社のお申込みをお待ちしております。詳細については色材協会 Tel. (03-262-5823) にお問合わせください。