顔料分散技術における最近の進歩 —色材協会誌掲載論文を中心に—

小林 敏勝*

1. はじめに

従来から顔料分散技術は塗料やインク、絵の具などの製造に深くかかわっており、その制御は現在でも重要視されている。また近年、インクジェットプリンター用の顔料インクや、液晶カラーフィルター製造用顔料分散液などにおいては、粒子径 100 nm 程度の微分散化が必要であり、高度な顔料分散技術が必要とされている。

このような状況下、顔料分散に関連する材料、分散機、配合設計理論も、ここ 10 年ほどの間に大きな進歩を遂げている。本稿では、1990 年以降の色材協会誌に掲載された報文を中心として、他の論文誌に掲載された論文や特許広報等で補足しながら、現在にいたるまでの顔料分散技術の進歩を、幾つかの項目ごとにレビューする。

2. 配合設計理論

分散系の配合を設計する際に、顔料や樹脂、分散剤などのある物性に着目し、顔料分散の良否との関係を検討することがよく行われる。ここでは、このような試みについて述べる。

2.1 有機溶剤系

有機溶剤系での顔料分散においては、従来、樹脂吸着による顔料分散安定化が重要視されており、樹脂吸着のドライビングフォースは樹脂と顔料との間の酸塩基相互作用に着目する必要があるとして、1990 年以前に樹脂と顔料の酸塩基的性質と分散安定性との因果関係に関する多くの検討がなされた^{1~4)}。この結果、有機溶剤系での顔料分散における酸塩基相互作用の重要性については、衆目の一致するところといえるであろう。

1990 年代にはいと、酸塩基相互作用を前提として、さらに詳細な解析が展開された。酸塩基相互作用により樹脂が顔料表面に吸着するためには、樹脂分子中に酸性や塩基性の官能基が含まれる必要があるが、石原らは樹脂 1 分子中に含まれる酸性官能基（カルボキシル基）の数と酸化チタンの分散安定性との関係を検討し、1 分子中のカルボキシル基の数が平均 1 個存在するまでは分散性は急激に増加するが、それ以降 1 分子中のカルボキシル基数が増加しても分散性はあまり大きく向上しないことを示してい

る⁵⁾。また江角らは、シリカおよびアルミナで表面処理した酸化チタンの分散性を、酸性や塩基性など種々の官能基をもった一連のアクリル樹脂を用いて検討し、分散安定化に効果的な官能基を明確にするとともに、分散安定化に影響するのは吸着樹脂層の厚みではなく、樹脂の吸着量と吸着層の樹脂濃度であることを指摘している⁶⁾。さらに、大倉・松崎は酸性や塩基性の顔料誘導体で表面処理されたフタロシアニンブルーのアルキド樹脂中での分散性について検討し、塩基性誘導体処理がアルキド樹脂に対しては効果的であることを示すとともに、アルキド樹脂の油変性の度合いにも着目し、顔料の酸性サイトと塩基性サイトで、吸着する樹脂分子に選択性があることを示している^{7,8)}。

著者らは、さきに非水滴定法による樹脂や顔料の酸塩基的性質の評価法について報告しているが⁹⁾、顔料の測定では逆滴定法を採用している。すなわち既知濃度の酸や塩基の溶液を顔料と平衡状態になるまで接触させ、顔料を分離除去した後に残余の酸または塩基の量を滴定し、それぞれ減少した酸と塩基の量を顔料がもつ塩基と酸の量としている。したがって、顔料に接触させる酸や塩基の決定が重要なポイントになるが、その後の研究で、分散に用いる樹脂の酸性や塩基性の官能基と強度が同等の酸や塩基を用いて評価した顔料の酸量・塩基量が顔料分散挙動と非常に良い相関性を示すことを明らかにした^{9,10)}。図-1¹⁰⁾は 4 種の酸化チタン (A~D) について、最初に接触させる酸の強度と、その酸を用いて測定された顔料の塩基量の関係である。横軸は酸の強度の指標（電位差滴定曲線の半当量電位）であり³⁾、この値が大きいほど強酸である。図-1 から、A や B の塩基点の数は接触させる酸の強度によらず一定であり、塩基点の強度は均一であると考えられる。一方、C や D では強度が高い酸を接触させると、多数の塩基点が観測されるのに対し、強度が低い酸を接触させた場合には、塩基点の数が大幅に減少している。すなわち、C や D の塩基点には強度のバラツキがあり、強度が低い酸に対しても相互作用できる高強度の塩基点はさほど多くないが、高強度の酸であれば相互作用できる低強度の塩基点を加えとかなり塩基点の数が多いことが見て取れる。分散に用いる樹脂の酸強度も同じ横軸上

〔氏名〕 こばやし としかつ
〔現職〕 日本ペイント(株)創造技術研究所
〔趣味〕 旅行、音楽鑑賞
〔経歴〕 1980 年 3 月京大院工工専攻修了
同年 日本ペイント(株)入社
1993 年 京大工博

平成 14.8.23 受理

Recent Progress in Pigment Dispersion Technology
— Based on papers appeared in Journal of JSCM —
Toshikatsu KOBAYASHI

* 日本ペイント株式会社創造技術研究所
大阪府寝屋川市池田中町 19-17 (〒572-8501)

図-1 試薬酸強度と酸化チタン顔料の塩基量の関係¹⁰⁾

にプロットできるが、たとえば、樹脂の強度が -100 mV 程度であれば、顔料分散性は $B > A > D > C$ の順であることが示されている^{9,10)}。

樹脂や顔料の酸塩基的性質を評価する手法として、上に示した非水滴定法を含め、過去様々な手法が提案されている⁹⁻¹⁴⁾が、樹脂や顔料の酸塩基的性質を論じるためには、酸や塩基の量と強度の両方を考慮する必要がある。量と強度の両方の因子を含んだパラメーターとして熱を利用する試みは、酸塩基的性質に限らず過去多数見られるが、測定には高精度な熱量計が必要な上、熱平

衡を待つ測定を開始するため所要時間が長くなるなどの欠点があり、色材分野では宮田ら¹⁵⁾や著者ら¹⁶⁾による顔料の湿潤熱の測定が行われた程度である。1990年代にはいと Groszek 発明の流動式微小熱量計 (FMC)¹⁷⁾が、日本に紹介され、色材分野における応用研究が開始された。Groszek の FMC の概略図を図-2¹⁸⁾に示す。測定セル内には 10^{-5} °C 程度の微小な温度変化が検知できるサーミスターとキャリブレーション用のヒーターが設置されている。セルは断熱壁で囲まれており、チューブにより、切り替えコックを介して2台の定量マイクロポンプに接続されている。通常の測定例では、セル内に顔料を充填し、一方のポンプからキャリアの溶剤を流す。セル内温度～時間の関係が直線になった時点で、もう一方のポンプからキャリアの溶剤に酸や塩基もしくは樹脂を溶解したものを流すことにより、酸塩基相互作用や樹脂吸着にともなう発熱が観測される。事後、キャリブレーション用のヒーターから既知の熱量を発生させることにより、発熱量を評価することができる。また、再度、キャリアの溶剤を流すことにより、脱着にともなう吸熱も評価することができる。

石森らは、酸性や塩基性の顔料誘導体で処理した種々のフタロシアニンブルーについて、酢酸とトリエチルアミンの吸着熱を FMC を用いて測定し、等電点との間に良好な相関関係があることを示している¹⁴⁾。また藤谷らは、自動車用塗料用の13種類の顔料について、種々の試薬の吸着熱、脱着熱、不可逆吸着熱(吸着熱-脱着熱)を FMC を用いて測定し(注: 藤谷らは論文の中で、それぞれ湿潤熱、脱着熱、吸着熱と表記している)、吸着

図-2 流動式微小熱量計 (FMC) の概略図¹⁸⁾

図-3 ルイス酸塩基相互作用パラメーター I_{SP} と分散安定性の関係²⁴⁾

熱や不可逆吸着熱は、各試薬に対する Hansen の溶解性パラメーター¹⁹⁾ の水素結合能力項 δ_h で記述できることを示している²⁰⁾。著者らはアルキド樹脂¹⁸⁾ やアクリル樹脂²¹⁾ の酸化チタンに対する吸・脱着熱を FMC を用いて測定し、顔料分散安定性は不可逆吸着熱に強く依存することを見いだしている。

従来からの顔料分散における酸塩基の概念は、ガラス電極を用いた非水滴定結果にもとづく議論にしろ、Hansen の水素結合能力項 δ_h や等電点にもとづくものにしろ、水素イオンの供与・受容性を基準にしたブレンステッドの酸塩基のみが対象となっていた。しかし、たとえば引用文献 21 で著者らが観測しているように、ブレンステッドの酸性・塩基性官能基をもたない樹脂でも、顔料に吸着し、吸着熱が発生する。また実用的には不十分であるにしても、一定の分散安定化効果は認められる。このような現象を論じるためには、酸塩基の概念をルイスの酸塩基まで拡張する必要があると考えられる。

Schreiber らは粉体粒子表面のルイス酸塩基性度を評価する方法として、逆相ガスクロマトグラフィー (IGC) を用いる方法を提案している^{22~24)}。この方法では測定対象の顔料をガスクロマトグラフィーのカラムに充填し、ルイス酸塩基性度が既知の化合物をプローブとして、その保持体積から粉体表面のルイス酸塩基性度を評価する。最終的には顔料表面の酸性度パラメーター K_a^P と塩基性度パラメーター K_b^P が得られる。樹脂もクロモソープなどに担持させて同様に測定し、酸性度パラメーター K_a^R と塩基性度パラメーター K_b^R を得ることができる。

図-3²⁴⁾ に、数種のジケトピロピロール顔料とアクリル樹脂の組み合わせについて、IGC 測定で得た樹脂～顔料間のルイス酸塩基相互作用パラメーターと分散安定性の関係を示す。図-3 の横軸は、ルイス酸塩基相互作用パラメーター I_{SP} で、次式で定義される。

$$I_{SP} = K_a^P \cdot K_b^R + K_b^P \cdot K_a^R - K_a^P \cdot K_a^R - K_b^P \cdot K_b^R$$

このように、顔料・樹脂それぞれの測定値から、相互作用の大きさを定量化する試みは、画期的であったと考えられる。図-3 の縦軸は希釈沈降試験で評価した分散安定性に関するパラメーターで、上澄み層が完全沈降状態の半分に達するのに要した時間

図-4 樹脂と顔料の静電引力による吸着形態

a) 樹脂の水和安定性が高い場合

b) 樹脂の水和安定性が低い場合

$t_{1/2}$ である。 I_{SP} が増加し、樹脂と顔料のルイス酸塩基相互作用が増加するほど、 $t_{1/2}$ も大きくなり分散安定性が増加していることが理解できる。

ここまで見てきたように、有機溶剤系における顔料分散技術は、樹脂と顔料との酸塩基相互作用を如何に効率的に作用させるか、相互作用の程度をどのようにして見積もるか、ということ念頭に進歩したように考えられる。

2.2 水性系

1990 年代にはいると、環境への配慮から水性塗料の工業塗料分野における実用化が本格的に開始されるとともに、インクジェットプリンター用顔料インクの検討も開始され、水性系における顔料分散度の高度化、分散安定性の精密制御に対する要求が高まった。

著者らはさきに、水性塗料系における顔料分散の基本的な考え方として、分散安定化は疎水性相互作用にもとづく樹脂吸着が重要であること。顔料表面は水に対するぬれと、樹脂との疎水性相互作用の双方を満足するため適度な親水・疎水性度が必要であり、たとえば親水・疎水性度を水に対する湿潤熱であらわすと $0.2 \sim 0.25 \text{ J/m}^2$ 程度が理想的であることを提案していた^{16,25~27)}。このことは、その後、井上らにより、フタロシアニンブルーの水溶性アクリル樹脂溶液中への分散に関する検討でも確認されている。すなわち、疎水性度の高い樹脂ほど顔料の分散安定化効果がいちじるしいこと。フタロシアニンは疎水性顔料であるので、より親水性でぬれ性の良いものほど初期分散性がよいことが示されている²⁸⁾。

水溶性樹脂の多くは、カルボキシル基やアミノ基などの酸性や塩基性の官能基を、対になる低分子のアミンや酸で中和し、高分子電解質の形で水中に存在する。したがって、樹脂には正や負の電荷が生じているので、この電荷と顔料との間に静電引力が生じれば樹脂が吸着して分散安定化が図れるとする考え方があるが、実用的な分散系では困難なことが多い。景山らは、カチオン電着塗料系でのカオリンの分散において、酸性度が高く負電荷を帯びやすいカオリンほど、カチオン性樹脂の吸着量は多いが、分散安定性は却って不良であるとの結論を得ている^{29,30)}。これはつぎのように解釈することができる。図-4 を参照されたい。樹脂の電荷は樹脂分子を水和安定化させるために必要であり、樹脂分子中の電荷が多く水和安定性が大きい場合には、図-4 a のように電荷

図-5 顔料の凝集構造パラメーター S_{N2}/S_{TL} と水性塗料系における分散速度との関係³⁵⁾

が樹脂の疎水性部位を内包した形態で顔料に吸着し、顔料は分散安定化される。一方、工業製品では水性系であっても、皮膜形成後は耐水性や吸水性が不良であることは許されない。このため、樹脂分子中の電解質官能基の量は、樹脂の水和安定化のために最小限必要な量しか含まれていない。このような場合には、図-4bのように樹脂の静電荷が顔料への吸着により消費されると、内包していた疎水性部位が水中に露出し、露出した疎水性部位同士の疎水性相互作用で橋架け凝集が進行して、樹脂吸着量は多いが分散安定性は却って不良になることになる。このような不都合を避ける手段として、アニオン性樹脂にカチオン性の官能基を導入したり³¹⁾、カチオン性樹脂にアニオン性の官能基を導入した³²⁾両性樹脂を用い、さらに中和に用いる酸や塩基との相対的強度を調節することにより、実用的な系で静電的相互作用を樹脂吸着に利用した例もある。

ここまでは、主に水性塗料系での分散安定化を念頭に、樹脂吸着による分散安定化を中心に述べてきたが、インクジェットプリンター用顔料インクのように、樹脂成分がインク中に含まれることで、顔料分散性以外のインク物性に重大な影響を与える場合には、樹脂成分による分散安定化という手段の採択が実用上困難な場合がある。このような場合には顔料粒子に静電荷を発生させ、電気二重層の重畳時に発生する顔料粒子間の静電斥力により分散安定化を達成する必要がある。この考え方は、DLVO理論として知られており、多くの解説書籍が出版されている^{33,34)}。この分野での配合設計理論的な研究は見当たらなかったが、顔料表面処理の分野では、自己分散型顔料という範疇で多くの開発がなされており、次章で取り上げることにする。

水という高極性溶媒中での顔料分散では、ぬれの問題も重要である。顔料粒子凝集体の水に対するぬれ易さを支配する因子としては、さきに述べた顔料粒子表面の親水性度の他に、凝集構造、すなわち顔料粒子同士が密な凝集をしているのか、比較的開放的な凝集をしているのかということも影響を及ぼす。国吉らは、種々のフタロシアニンブルーについて、窒素の吸着等温線におけるヒステリシスから導かれる細孔分布曲線や、窒素とトルエンの気相状態からの吸着でそれぞれ得られる比表面積の比較で、顔料粒子の凝集構造を定量化するパラメーターを提案し、分散速度と非常に相関性が良いことを示している³⁵⁾。図-5³⁵⁾に、窒素とトルエンの気相状態からの吸着でそれぞれ得られる比表面積の比率

S_{N2}/S_{TL} と分散速度（一定時間分散後のペースト光沢）との関係を示す。 S_{N2}/S_{TL} が大きい程、凝集隙間は大きいと考えられている。 S_{N2}/S_{TL} が大きい顔料ほど分散速度が大きく、幾何学的なぬれ易さが分散進行の律速段階となっていることを示唆している。顔料粒子の粒子間隙間を細孔としてとらえ、窒素吸着のヒステリシスにより定量化することは、大倉・松崎らもフタロシアニンブルーに対して試みており、凝集度の強い顔料は溶剤系でも分散が不良で、発色が劣ることが報告されている³⁶⁾。さらに、浅田らはトルエンなどの有機溶媒を気相状態から吸着させる手法で、フタロシアニンブルーの凝集構造を評価し、有機溶剤系での初期分散性とトルエンの浸透性との間に良い相関があることを示している³⁷⁾。このように、顔料粒子凝集体の幾何学的な凝集状態の評価も、分散性の良否を予測するには重要である。

水性系の最終的な目標は、溶媒成分としては水のみを使用することであるが、樹脂の製造や塗膜界面の制御などの目的で、有機溶媒が存在することが多い。寺田らは、このような共存有機溶剤の顔料分散に対する影響を検討している。寺田らは、吸着状態の樹脂と顔料表面の疎水性相互作用部位をヘキサンで代用し、水/ヘキサン界面の界面張力を低下させる度合いの強い有機溶剤が共存した場合に、顔料分散安定性が低下するとしている。すなわち、共存有機溶剤は樹脂と顔料の疎水性相互作用を阻害すると考えている³⁸⁾。

以上、水性系での顔料分散における基本的な考え方は、ある程度固定されてきたように見受けられる。さらに環境対応が進む中で、上記の考え方を実際的な材料選択や配合手設計にどのように生かしていくかが今後の課題であろう。

3. 顔料表面処理

顔料の表面処理には、有機顔料を対象とした顔料誘導体を用いる方法、ロジン処理、ポリマーグラフト、プラズマ処理^{39~41)}、無機顔料を対象としたシリカやアルミナなどのゾル-ゲルコーティング、アミン処理、シランカップリング剤処理、環状シロキサン化合物を用いた化学気相蒸着処理⁴²⁾などが知られている。

新規な表面処理手法は最近あまり多く報告されていないが、須原らは、あらかじめ環状シロキサン化合物を用いた化学気相蒸着処理⁴²⁾をほどした酸化チタンに、ヒドロシリル化反応によりアルコール性ヒドキシ基を導入できることを報告し⁴³⁾、さらに得られた被処理酸化チタンの表面性質をHansenの三次元溶解性パラメーターを用いて評価している⁴⁴⁾。また、分散性の改善とは目的が異なるが、各種有機顔料に対する被覆処理として、ソープフリー重合による顔料のカプセル化が田中らにより報告されている⁴⁵⁾。石森らは、大気圧下で大量処理が可能であり、排水や有害ガスなどの廃棄物を発生しないクリーンな処理手法として、酸素存在下での紫外線照射処理を提案し、同処理により有機顔料表面に酸性の極性官能基が生成し、塩基性樹脂に対する分散性が向上することを示している⁴⁶⁾。

顔料誘導体による処理は、依然として有機顔料の実用的な易分散化処理手法の中核をなしているようであるが⁴⁷⁾、新しい応用分野として液晶カラーフィルター用コーティング液に対する適用結果が報告されており、流動性改善効果が認められている⁴⁸⁾。

ポリマーグラフトはかなり以前から知られている方法である

表-1 顔料に対する高分子グラフトの検討例

顔料種	グラフト高分子(モノマー種)	グラフト方法	文献
酸化チタン	ポリジメチルシロキサン	TiO ₂ をあらかじめ SiO ₂ コーティングし、表面水酸基と高分子末端の水酸基との脱水縮合反応	49,52 53
シリカ・アルミナ	ポリスチレン	アニオンリビング重合法によりアルコキシシリル基末端のポリマーを調製、顔料粒子表面の水酸基と高分子の末端アルコキシシリル基との脱水縮合反応	50
アセチレンブラック	アクリルアミド、アクリル酸メチル、アクリロニトリル	アセチレンブラックと Ce(IV) の組み合わせでビニルモノマーをレドックス重合	51
カーボンブラック (表面官能基の少ないもの)	スチレン、メタクリル酸メチル	顔料粒子表面の細孔へペルオキシ基をもった高分子を保持した後、モノマーを共存させラジカルグラフト重合	54
同上	ポリプロピレンオキシド	高分子末端のアシルクロリド基と顔料粒子表面の縮合芳香族間のフリーデル-クラフツ反応	55
同上	ポリスチレン、ポリ THF、ポリ ε-カプロラクトン	ペルオキシ基をもつ左記ポリマーをあらかじめ合成、顔料共存下にペルオキシ基を熱分解し、生成したラジカルと顔料表面の芳香族環との反応	56
シリカ	メタクリル酸メチル	シリカゲル作成時にシランカップリング剤を共存させ、シリカ表面にメルカプトプロピル基やクロロプロピル基を形成、この粒子存在下に通常のラジカル重合を実施	57
カーボンブラック	ポリジメチルシロキサン	特定の触媒存在下における顔料粒子表面のカルボキシル基と高分子の水酸基との直接縮合反応	58
ポリスチレンパウダー	ヒドロキシエチルメタクリレート	粉体表面を水蒸気プラズマで処理後、モノマー水溶液に懸濁	59
キナクリドン	メタクリル酸メチル、N-ビニル-2-ピロリドン	キナクリドン表面に2段階の化学反応によりパーオキシエステル基を導入、パーオキシエステル基により開始されるラジカル重合	60
カーボンブラック (表面官能基の少ないもの)	ポリエチレングリコール	Ce(IV)と水酸基含有高分子とのレドックス反応により生成した高分子ラジカルを顔料粒子表面の芳香族環によりトラップ	61

が、最近になっても精力的に研究が進められている。表-1は、1991年以降に色材協会誌に掲載された顔料へのポリマーのグラフトに関する報文について、対象とする顔料種、グラフトするポリマーの種類、グラフト方法を一覧表にまとめたものである。一般的な傾向としては、従来はポリマーのグラフト化が困難であった顔料種に対し、新規な手法を採用することによりグラフトに成功した、という内容になっている。グラフト化されるポリマー種は、無機顔料に対しては非極性ポリマー、有機顔料やカーボンブラックに対しては親水性の極性ポリマーであり、グラフト前には分散性の低かった溶媒に溶媒親和性の高いポリマーをグラフトすることにより分散安定性が向上することが報告されている。また多田らは、シリカ被覆酸化チタンにポリジメチルシロキサンをグラフトすることにより分散性安定性が向上するのは、グラフト鎖が酸化チタン粒子間の van der Waals 引力を低下させる効果も含まれることを、理論的に導き出している⁵²⁾。坪川らのグループは長年にわたり、顔料へのポリマーグラフト化に関する研究を行っているが、最近、カーボンブラック表面に親水性ポリマー鎖をグラフトさせた後、さらに疎水性ポリマー鎖を二次グラフトさせることに成功している⁶²⁾。報告では、二次グラフトを行う前後で、カーボンブラックは親水性から疎水性へ変化してしまうようであるが、さらにこの手法を改良し、溶媒に応じて選択的にその溶媒に親和性のあるポリマー鎖が自由に伸張するようなグラフト

ができると素晴らしいと考えられる。

2.2節で少し触れたが、インクジェットプリンター用インクのように、顔料表面に電荷を発生させ周囲に形成される電気二重層の静電斥力で分散安定化を図る必要のある分野がある。電気二重層の厚みは、分散系に含まれる電解質濃度の平方根およびイオンの価数に反比例するので、良好な分散安定性を確保するためには、雑イオンをできる限り排除する必要がある。

分散剤を添加しなくても分散安定化されるように、十分な静電斥力を発現できる多数のイオン性官能基を粒子表面に付与した顔料⁶³⁾やポリマーグラフトされた顔料⁶⁴⁾は、自己分散型顔料と呼ばれ、インクジェットプリンター用インクなどで実用化が図られている。新井らは、カーボンブラックを自己分散型顔料に加工して使用する際、原料となるカーボンブラックの種々の物性がインクの性能に影響を与えることを報告している⁶⁵⁾。

今後も高付加価値分野での利用のため、顔料表面処理技術は、より高度で精緻な方向に進化すると考えられる。

4. 顔料分散評価法

顔料分散の評価に関しては、過去多くの方法が提案されており、粒子径を直接測定する方法として、電子顕微鏡、沈降速度法、光散乱法、光回折法、エレクトロゾーン法などが知られている。これらの方法は測定の際、大希釈や乾燥の必要があるため、

実際の分散状態とは異なる測定値が得られることが多いため、光沢、着色力、顔料含有薄膜の後方散乱などの測定により、間接的に分散状態を評価する方法も知られている。後者の方法では、粒子径の絶対値は得られないものの、実際の分散状態に近い状態で評価できる長所がある。また、一度解凝集された顔料粒子が、分散系内でフロキュレートと呼ばれる緩い凝集体を形成する場合があります、分散系の流動性に影響を及ぼす。フロキュレートの形成や凝集体の構造を評価する目的では、レオロジー的測定が多用される。これらの具体的な測定原理や測定時の注意事項等については、拙著を参照されたい^{66,67)}。

上記の評価法以外に最近紹介されたものとしては、濃厚系での粒度分布測定が行える超音波減衰分光法が挙げられる⁶⁸⁻⁷⁰⁾。この方法では、分散状態に影響を与えない程度の非常に弱い超音波を用いる。まず、3~100 MHzの周波数の音波を試料チャンパー中の粒子分散液に照射し、その中を通過する際に吸収される音波の強さを各周波数ごとに測定して、超音波減衰スペクトルが得られる。このスペクトルを理論式に従って解析するが、解析では粒度分布関数を理論式に代入して、もっともよく得られた超音波減衰スペクトルにフィッティングしたものを、試料の粒度分布として採用する。武田らは体積濃度 5.0%の酸化チタン/水分散系について、超音波減衰分光法を用いることにより、分散過程における微粒化や静置時の凝集の進行を追跡できることを報告している⁷¹⁾。

レオロジー的測定により顔料分散系の凝集構造を評価した例として、甘利らのカーボンブラック/アマニ油分散系の評価例が挙げられる。甘利らは、降伏値、ストレスオーバーシュート、定常流特性などの測定により、カーボンブラックの粒子径が小さいほど、分散系はより密な凝集構造を形成すること。せん断力により破壊された凝集構造の回復は、密な凝集構造を有する系ほど平衡状態に達するのに長い時間が必要であることを示している⁷²⁾。同じくレオロジー的測定の例として、見宝らは金属磁性粉塗料において、磁性粉の水分量が多くなると塗料中の三次元ネットワーク構造を形成する網目の密度が低下し、再凝集による構造回復の速度はおそくなることを、流動曲線の測定から明らかにしている⁷³⁾。

電子顕微鏡を分散状態の観察に用いることは、ほぼ常識のレベルに達したと考えられるが、液体窒素で瞬間的に凍結させ、クライオステージ付きの操作型電子顕微鏡のステージで切断した後、ただちに観測する方法が可能になったことや⁷⁴⁾、ウルトラマイクロトームの発達により透過型電子顕微鏡でも比較的簡単に皮膜切片中の顔料の分散状態が観察可能になったことなど⁷⁵⁾、さらに利便性が増している。

塗料における意匠性の追求やインクジェットプリンター用顔料インク、ディスプレイ装置のカラフィルター用コーティング液など、顔料の分散粒子径が 100 nm 以下になろうとしている。物作りのためには、適切に評価できることが第一歩であるが、現在の評価技術ではカバーしきれない「顔料の分散状態」がまだまだ残っているように思われる。

5. 分散機・分散プロセス

分散機の分野では、上記の IT 分野での高度分散要求などが引

図-6 循環方式分散プロセスの概念図⁷⁸⁾

き金となって、1980年代から新しいコンセプトの高性能サンドミルが続々と登場した。これらの分散機に共通するのは、粒子径が 0.3~0.5 mmφ の微小分散メディアが使用可能なように、精度の高いメディア分離機構が採用されていること。微小分散メディアの分散ベッセル内への充填率を 80~85% とかなり高くして、さらに高周速で運転できるよう、大出力のモーターが使われていること。これらの結果、容量あたりのエネルギー投入量が大きくなるため、発熱が避けられず、十分な冷却効率を実現するために分散室がアニュラー型となっていること等である⁷⁶⁻⁷⁸⁾。

分散プロセスの新しい動向として、循環方式が挙げられる。循環方式の概念図を図-6⁷⁸⁾に示す。循環方式は大流量で 1 パス当たりの滞留時間は短い、何回もパスを行う運転方式であり、従来のパス分散方式での、ショートパスによる粗粒の残留や粒度分布が広くなるという欠点が解消される^{76,78,79)}。

村上らはサンドミルでの分散を効率的に行うための諸条件を検討する中で、分散メディアのミル内における運動を可視化する方法を考案し、分散速度の決定要因が分散メディアの周方向速度における変動量の大きさであることを示した。また、アジテーターの形状として、垂直ピン型が、水平ピン型や平板ディスク型より速度変動量が大きく、分散速度が大きいとしている^{80,81)}。

上野らは上記のアニュラー型分散機について、その特徴や効率的な運転条件について詳細な検討を行い、従来のディスク型媒体かはんミルと比較して、ミル内の流れがプラグフローに近いので、顔料の分散機会が一様であり、微細でかつシャープな粒度分布の顔料分散液を短い滞留時間で、しかも少ない粉碎エネルギーで得られることを示している^{82,83)}。

6. その他のトピックス

粒子径が微小な体質顔料や樹脂粒子を、着色顔料の分散や分散安定化の補助手段として利用する考え方がある。藤谷らは、直径が 20~70 nm の無機や有機の微粒子を通常の着色顔料と共分散し、微粒子と顔料の組み合わせをそれぞれのζ電位にもとづいて最適に組み合わせることにより、微粒子が顔料に凝集・吸着し分散安定化がはかられることを報告している⁸⁴⁾。また、今井らは体質顔料の周りに化粧品用赤色有機顔料を複合化することで、彩度が向上することを報告している⁸⁵⁾。彩度の向上は体質顔料の光学的なスパーサー効果と考えられている。さらに森らは、着色顔料を硫酸バリウム微粒子共存下に乾式粉碎した後、通常の湿式分

散することで、着色力が大幅に向上することを示している⁸⁶⁾。

AB ブロック共重合体において、顔料へのアンカー官能基の分布を適切に制御することで、少量で優れた分散安定化作用が発現することが、Jakubauskas によって報告⁸⁷⁾された頃から、精緻に分子設計された高分子顔料分散剤⁸⁸⁻⁹⁰⁾が市場に出回り始め、現在では様々な系で使用されるようになった。色材協会誌では Weingart らにより磁性粉に対しても優れた分散効果があることが紹介されている⁹¹⁾。

有機顔料の表面処理として酸性や塩基性の顔料誘導体が常套的に使用されており、樹脂や分散剤の酸塩基相互作用による吸着を促進している。最近、環境対策などのため塗料分野では新規な架橋システムが開発されており、これらの中には系内の酸や塩基の存在により架橋反応が促進されたり阻害されるものがある。このような場合、顔料分散のために酸性や塩基性の誘導体や樹脂が存在すると、塗料系の設計に大きな制約がかかってしまう。石橋らは、顔料誘導体と樹脂の酸塩基相互作用の部分で化学結合に置換する目的で、顔料由来の色素骨格をペンダントした樹脂を開発した。このような樹脂を用いると、ペンダントした色素骨格が顔料誘導体と同様に顔料表面に配向し、樹脂吸着による分散安定化が達成される。さらに、樹脂と顔料は化学結合で結ばれているので架橋系に対する酸塩基的な影響は無いことが報告されている^{92,93)}。

有機顔料が染料と異なるのは、顔料を形成する分子間には水素結合や $\pi-\pi$ 結合が作用しており結晶状態にある点である。Iqbal らは、ジケトピロロピロール顔料分子の水素結合に関与する官能基に特殊な変性を加え、染料のように溶剤への溶解を可能にした。さらに変性部分は加熱により脱離する仕掛けになっており、脱離後はもとの水素結合が作用し結晶化が進行して顔料状態になる。Iqbal らはこの物質をラテント (Latent) 顔料と称している。ラテント顔料を、塗料用バインダー樹脂溶液中に溶解させて塗料を作成し、塗膜形成後、過熱すると塗膜中に微細な顔料粒子が形成されるので、塗料製造において分散工程が不要となる。また、形成される顔料粒子の大きさは数 10 nm とされており、従来の顔料分散機では到達できない分散度である⁹⁴⁾。

7. おわりに

1990 年以降に色材協会誌に掲載された顔料分散関係の報文を中心として、最近の顔料分散技術における進歩点を概観した。スペースの都合上、分散関係の技術者には日常的な用語や、常識的な事柄については説明を加えなかった。顔料分散とは疎遠で、本稿を一読して少し話が通じないと感じられた場合は、さきに入門的な書籍⁹⁵⁻⁹⁸⁾や解説記事^{99,100)}を参照いただきたい。

文 献

- 1) Sørensen : *J. Paint Technol.*, **47**, 31 (1975)
- 2) F. M. Fowkes, M. A. Mostafa : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 3 (1978)
- 3) 小林敏勝, 筒井晃一, 池田承治 : 色材, **61**, 692 (1988)
- 4) J. Schröder : *Prog. Org. Coatings*, **19**, 227 (1991)
- 5) 金井毅哉, 石原真興 : 色材, **68**, 481 (1995)
- 6) H. Idogawa, K. Esumi : *Shikizai*, **65**, 161 (1992)

- 7) 大倉研, 松崎悟 : 色材, **67**, 417 (1994)
- 8) 大倉研, 松崎悟 : 色材, **68**, 13 (1995)
- 9) 小林敏勝, 池田承治 : 日化, 145 (1993)
- 10) 国吉隆, 小林敏勝 : 色材, **67**, 547 (1994)
- 11) 田里伊佐雄, 藤井清司, 平井竹次 : 電気化学, **49**, 517 (1981)
- 12) 藤谷俊英, 佐藤忠明 : 色材, **55**, 459 (1982)
- 13) J. Schröder : *Prog. Org. Coatings*, **19**, 227 (1991)
- 14) 石森元和, 浅田匡彦, 保坂正喜 : 色材, **65**, 155 (1992)
- 15) 内野則之, 目黒謙次郎 : 色材, **43**, 434 (1970)
- 16) 小林敏勝, 寺田剛, 池田承治 : 色材, **62**, 524 (1989)
- 17) A. J. Groszek : *Nature*, **196**, 531 (1962)
- 18) 小林敏勝, 池田承治 : 日化, 771 (1992)
- 19) C. M. Hansen : *J. Paint Technol.*, **39** (505), 104 (1967)
- 20) 檜原篤尚, 藤谷俊英 : 塗料の研究, **132**, 2 (1999)
- 21) 小林敏勝, 国吉隆, 景山洋行 : 色材, **70**, 11 (1997)
- 22) J. Lara, H. P. Schreiber : *J. Coatings Technol.*, **63** (801), 81 (1991)
- 23) H. P. Schreiber : 70th JSCM Anniv. Conf., p. 236, (1997)
- 24) A. Ziani, R. Xu, H. P. Schreiber, T. Kobayashi : *J. Coatings Technol.*, **71** (893), 53 (1999)
- 25) 小林敏勝, 景山洋行, 池田承治 : 色材, **63**, 744 (1990)
- 26) T. Kobayashi, T. Terada, S. Ikeda : *J. Oil Colour. Chem. Assoc.*, **73**, 252 (1990)
- 27) T. Kobayashi, H. Kageyama, K. Kouguchi, S. Ikeda : *J. Coatings Technol.*, **64** (809), 41 (1992)
- 28) 井上浩, 野村英樹, 伊藤征司郎 : 色材, **68**, 473 (1995)
- 29) 景山洋行, 小林敏勝 : 第 43 回レオロジー討論会講演要旨集, p. 334, (1995)
- 30) 景山洋行, 郷司春憲, 小林敏勝 : 第 70 回色材研究発表会講演要旨集, p. 218, (1997)
- 31) 景山洋行, 小林敏勝, 池田承治 : 色材, **64**, 572 (1991)
- 32) 小林敏勝, 景山洋行, 池田承治 : 日本レオロジー学会誌, **21**, 23 (1993)
- 33) 大藪權昭 : 「コーティング領域の界面制御」, p. 67, 理工出版 (1988)
- 34) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 : 「ゼータ電位」, サイエンス社 (1995)
- 35) 国吉隆, 小林敏勝 : 色材, **69**, 150 (1996)
- 36) 大倉研, 松崎悟 : 日化, 73, (1997)
- 37) 浅田匡彦, 堀米操 : 色材, **74**, 483 (2001)
- 38) 寺田剛, 小林敏勝 : 色材, **74**, 472 (2001)
- 39) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫 : 色材, **54**, 531 (1981)
- 40) T. Ihara, S. Ito, M. Kiboku : *Shikizai*, **59**, 732 (1986)
- 41) K. Tsutsui, K. Nishizawa, S. Ikeda : *J. Coatings Technol.*, **60**, 107 (1988)
- 42) H. Fukui, T. Ogawa, M. Nakano, M. Yaguchi, Y. Kanda : "Controlled Interphases in Composite Materials", p. 469, Elsevier, New York (1990)
- 43) 須原常夫, 沓名裕, 福井寛, 山口道広 : 色材, **65**, 264 (1992)
- 44) 須原常夫, 福井寛, 山口道広 : 色材, **67**, 489 (1994)
- 45) 斎藤夏風, 木村勇雄, 田中真人 : 色材, **65**, 665 (1992)
- 46) 保坂正喜, 浅田匡彦, 石森元和 : DIC Technical Review, No. 5, 45 (1999)
- 47) たとえば, 特開平 06-145546, 特開平 11-246786 など
- 48) 横山直樹, 東学, 板原俊英, 藤城光一 : 色材, **74**, 165 (2001)
- 49) H. Tada, Y. Saito, M. Hirata, M. Hyodo, H. Kawahara : *Shikizai*, **64**, 12 (1991)
- 50) 大畑正敏, 山本正治 : 色材, **65**, 9 (1992)
- 51) 坪川紀夫, 村松美紀子, 梁取和人 : 色材, **65**, 220 (1992)
- 52) 多田弘明, 斉藤靖弘, 兵藤正人 : 色材, **65**, 671 (1992)
- 53) H. Tada, Y. Saito, M. Hyodo : *Shikizai*, **66**, 74 (1993)
- 54) 坪川紀夫, 土田秀世, 小林清高 : 色材, **66**, 280 (1993)

- 55) 坪川紀夫, 村松美紀子, 藤木一浩: 色材, **66**, 405 (1993)
56) N. Tsubokawa, S. Handa: *Shikizai*, **66**, 468 (1993)
57) N. Tsubokawa, T. Kimoto, S. Yoshikawa: *Shikizai*, **67**, 231 (1994)
58) 坪川紀夫, 車田順子: 色材, **69**, 90 (1996)
59) 井原辰彦, 朝崎暢彦, 木ト光夫: 色材, **69**, 307 (1996)
60) H. Ueno, T. Ogasawara, M. Kobayashi, T. Iida, N. Tsubokawa: *Shikizai*, **69**, 743 (1996)
61) N. Tsubokawa, A. Naitoh: *Shikizai*, **72**, 475 (1999)
62) 坪川紀夫, 大亦君代, 新井克訓, 西澤信好, 藤木一浩: 色材, **74**, 2 (2001)
63) たとえば, 特開 2002-226726, 特開 2000-355159, 特開平 11-246807, USP 5803959, USP 5837045, USP 5922118
64) たとえば, 特開平 05-339516, 特開平 09-272831, USP 6336965
65) 新井啓哲, 中田英尚: 色材, **75**, 100 (2002)
66) 小林敏勝:「顔料の事典」, 伊藤征司郎 総編集, 第 16 章 第 2 節, 朝倉書店 (2000)
67) 小林敏勝: 塗装技術, **30**, 125 (1991)
68) A. S. Dukhin, P. J. Goetz: *Langmuir*, **12**, 4987 (1996)
69) S. Takeda: "Handbook on Ultrasonic and Dielectric Characterization Techniques", p. 243, The American Ceramic Society (1998)
70) S. Takeda: *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **36**, 137 (1999)
71) 武田真一, 田里伊佐雄: 色材, **74**, 456 (2001)
72) 魏先福, 福山裕, 甘利武司: 色材, **66**, 8 (1993)
73) 見宝勉, 山本直人: 色材, **67**, 14 (1994)
74) 富田理会: 色材, **70**, 709 (1997)
75) 植仁志, 東構日出男: 色材, **67**, 24 (1994)
76) 新丸和也, 大村潤: 色材, **72**, 161 (1999)
77) 松本宏幸, 庫本睦雄: 塗料の研究, No. 137, **38** (2001)
78) 野口典久:「色材協会関西支部主催 分散入門講座 テキスト」, p. 21, (2002)
79) 特開平 11-057438, 特開 2000-300978
80) 加来正年, 村上泰弘, 天田次雄, 榎藤豊彦, 藤道治, 楠真澄: 色材, **63**, 3 (1990)
81) 天田次雄, 窪園幸徳, 西村啓伸, 手柴敏幸, 小森悟, 村上泰弘: 色材, **64**, 148 (1991)
82) 上和野満雄, 上ノ山周, 新井和吉, 井上芳隆, 長谷喜代司: 色材, **66**, 523 (1993)
83) 上和野満雄, 上ノ山周, 新井和吉, 井上芳隆, 長谷喜代司: 色材, **66**, 529 (1993)
84) 藤谷俊英, 加藤道知: 色材, **68**, 463 (1995)
85) 今井健雄, 小島伸俊, 小柳秀信, 高野敏: 色材, **65**, 544 (1992)
86) M. Mori, R. Tomita, H. Goji, S. Urano: 75th JSCM Anniv. Conf., p. 268, (2002)
87) H. L. Jakubauskas: *J. Coatings Technol.*, **58** (736), 71 (1986)
88) A.C.D. Cowley: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **70**, 207 (1987)
89) 高橋巖之助: 色材, **67**, 44 (1994)
90) P. Quednau: 塗装技術, **30**, 127 (1991)
91) F. Weingart, G. Brodt, A. Lehner, T. Tanakai: *Shikizai*, **69**, 19 (1996)
92) 石橋秀夫, 小林敏勝: 色材, **70**, 308 (1997)
93) 石橋秀夫, 小林敏勝: 色材, **70**, 509 (1997)
94) A. Iqbal, A. Bize, P. Bujard, H. Dubas, A. Hafner, V. Hall-Goulle, Z. Hao, G. A. Johnson, G. De Keyzer, B. Marie, U. Schädeli, E. Tinguely, H. Wolleb, J. Zambounis: 70th JSCM Anniv. Conf., p. 390, (1997)
95) T. C. Patton:「塗料の流動と顔料分散」, 栃原重三・今岡保郎 訳, 植木憲二 監訳, 共立出版 (1971)
96) 森山登:「分散凝集の化学」, 産業図書 (1995)
97) 色材協会関西支部主催「分散入門講座」テキスト (2002)
98) 色材協会関東支部顔料部会主催「第 11 回顔料分散講座」テキスト (2002)
99) 小林敏勝: 色材, **73**, 132 (2000)
100) 小林敏勝: 色材, **74**, 136 (2001)