

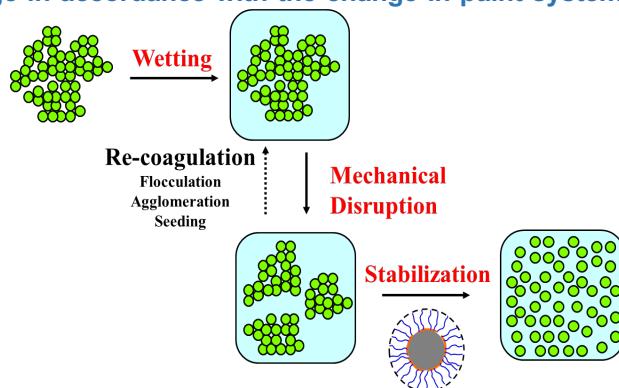
**Accounts of  
Materials & Surface  
Research**

## Development of pigment dispersion technology in the industrial use paints

Toshikatsu Kobayashi\*

*Kobayashi Dispersion Technology Laboratory  
895, Fukakusa-Kitahasuike, Fushimi, Kyoto 612-0035, Japan  
tos\_koba@f5.dion.ne.jp*

The paint system for industrial use such as car OEM coatings has been drastically changed in these 40 years, from low solids to the higher solids and water borne systems. The pigment dispersion technology is one of the important technologies for the production of the paints and depends on the vehicle systems of the paints and the kind of solvents. Therefore, the pigment dispersion technology should have to change in accordance with the change in paint systems. For instance, stabilization of the dispersed state of pigments is attained by the polymer adsorption onto the pigment surface but the driving force of the adsorption is the acid-base interaction between the polymer and the pigment in solvent borne paints whereas the hydrophobic interaction in water borne paints. In this article, newly developed pigment dispersion technologies corresponding to the change in the industrial paint systems are briefly described.



**Keyword:** Wetting, Stabilization of dispersion, Acid-base interaction, Hydrophobic interaction, Solvent effect

Toshikatsu Kobayashi is a technical consultant on the particle dispersion and coating technologies and a visiting professor of Tokyo University of Science. He received M.S. in 1980 from Kyoto University and PhD in 1993 from Kyoto University. From 1980 to 2010 he worked for Nippon Paint Co., Ltd. and experienced in research and development of the pigment dispersion, nano-particle and coating technologies. He has been a visiting professor of Tokyo University of Science, Faculty of Science and Technology since 2010. He established Kobayashi Dispersion Tech. Lab. in 2011 and began to work as a technical consultant.



# 工業用塗料における顔料分散技術の進歩

小林 敏勝  
小林分散技研

## 1. 塗料生産と顔料分散

塗料は被塗物(基材)に塗布され塗膜となって、被塗物に色彩や光沢などの美観を付与するとともに、被塗物を紫外線や腐食などによる劣化から保護する。塗料の構成成分は樹脂、顔料、溶剤と少量の添加剤(分散剤、消泡剤、増粘剤など)であり、樹脂は連続相となって被塗物への塗膜の密着や腐食物質の透過抑制などに寄与する。顔料は大きさが数 10nm～数 10 μm の粒子で塗料・塗膜中に分散相として存在し、色彩の付与や被塗物の隠ぺい、インヒビターイオンの放出による腐食抑制などの役割がある。溶剤は樹脂や顔料を溶解・分散させ、塗料・塗膜中の分布を均一に保つとともに、塗装時に塗料を被塗物表面上に満遍なく濡れ拡がらせる。かつては有機溶剤が多く量に使用されていたが、大気汚染対策のため溶剤の含有量を削減した高固体分塗料や水を溶剤とする水性塗料への転換が現在でも精力的に進められている。

塗料生産は一般的に、前混合、顔料分散、溶解・希釀、調色の各工程からなる。前混合工程では、溶剤に溶解した樹脂溶液(分散ビヒクル)に粉体状態で供給された顔料をダマにならのように均一に混合する。分散剤を使用する場合には、この工程で投入する。得られた混合液はミルベースと呼ばれる。次の顔料分散工程では、ビーズミルやロールミルなどの分散機を用いて、ミルベース中の顔料粒子凝集体を解凝集する。顔料分散工程は多大なエネルギーと工数が必要なので、塗料構成成分の全量を顔料分散工程にかけることはせずに、溶剤と分散剤、樹脂の一部および顔料といった顔料分散に最小限必要な成分のみで実施し、次の溶解・希釀工程で残りの樹脂や硬化剤などを添加して塗料とする。こうして得られた塗料は、基本的に一種類の顔料しか含んでいないので原色塗料と呼

ばれる。複数の原色塗料を混合して所望の色相(塗色)とする工程は調色工程と呼ばれる。このように、最終製品の塗料中には複数種類の顔料が混在することが一般的であり、印刷インキがそれぞれシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの単一の顔料を含み、基材上で複数のインキを塗り重ねて所望の色相を得るのとは対照的である。

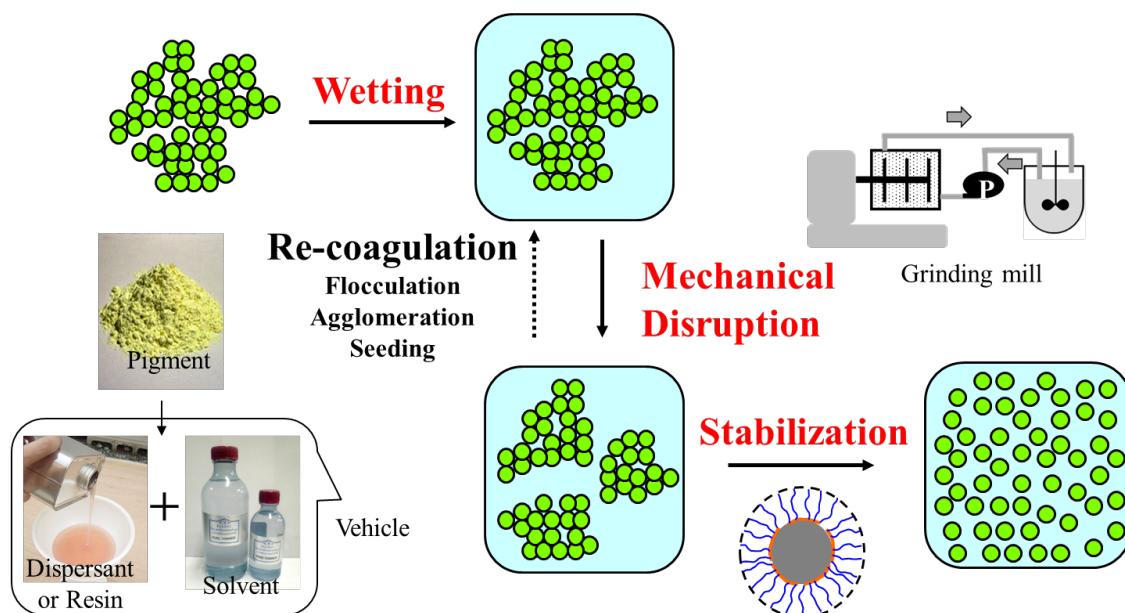
顔料分散工程では乾燥・凝集した顔料粉体を、理想的には最小構成単位の粒子(一次粒子)まで解凝集して、塗料中に均一に分散させ、その状態を長期間継続させることが重要である。このためには、配合設計(各成分の組み合わせ)とプロセス設計(分散機の選択と運転条件の設定)の両面からのアプローチが必要である。

配合設計では樹脂溶液の顔料表面への濡れや、顔料粒子の分散安定化など、コロイド・界面化学的な視点が非常に重要である。著者が塗料会社に入社した当時は、自動車上塗塗料などのライン塗装される焼付硬化型の工業用塗料は多量の有機溶剤を含有する低固体分塗料が主流であったが、大気汚染防止のために、含有有機溶剤量の削減(高固体分塗料化)、溶剤の水への転換と、塗料形態は大きな変化を遂げた。これに伴い、顔料分散における配合設計技術も変化した。

## 2. 顔料分散過程の基本的な考え方

顔料分散のような粒子凝集体の解凝集(破碎ではない)による粒子分散過程は、Figure 1に示すように、濡れ、機械的解碎(解凝集)、安定化の3つの単位過程に分けて考えることができる<sup>1)</sup>。以下、Figure 1に沿って顔料分散過程の基本的な考え方について要点のみ記載する。詳細は他<sup>2,3)</sup>を参照されたい。

まず、顔料の一次粒子凝集体と分散ビヒクル(溶剤に高分子が溶解したもの)との濡れが生じ



**Figure 1.** Process of pigment dispersion consists of 3 distinguished stages namely wetting, mechanical disruption and stabilization

る。ビヒクルに濡れて粒子間の付着力が低下した状態で、分散機の衝撃力やせん断力が作用すると、凝集体はより小さな凝集体に解凝聚される。この解凝聚される過程が機械的解碎である。凝集体が小さくなると、ビヒクルとの界面の面積は増加する。界面は基本的に不安定なので、界面の面積を小さくしようとして、せっかく解凝聚された粒子が再凝聚してしまう。これを防止するために、ビヒクルと顔料との界面張力を低下させたり、粒子間に斥力を生じさせたりするのが安定化の過程である。濡れ、機械的解碎、安定化の3つの単位過程が十分満足された場合には、解凝聚されて小さくなった凝集体に、さらに濡れが進行して解凝聚されて、という具合に分散が進行し、最終的には一次粒子まで解凝聚されて、その状態が安定して継続する。

3つの単位過程の内、機械的解碎の過程は分散機内の分散場(せん断力や衝撃力が作用する場所)への顔料粒子の捕捉率、分散場での解凝聚の生成頻度など、エネルギー効率的な視点での分散機の選定や設計の問題に帰着され、界面科学的な因子が直接考慮されることはない。界面科学的な因子が関与するのは、濡れと安定化の過程である。

濡れの過程では、乾燥した顔料粒子凝集体

の中に存在する微細な隙間への分散ビヒクルの毛細管浸透が重要である。隙間を半径  $R$  の毛細管と近似したときに、表面張力が  $\gamma_L$ 、粘度  $\eta$  の分散ビヒクルが、毛細管中を長さ  $l$  浸透するのに要する時間  $t$  は、次の Lucas-Washburn の式で表せる。

$$t = \frac{k^2 l^2}{R} \cdot \frac{2\eta}{\gamma_L \cos\theta} \quad \dots (1)$$

$k$  は隙間を半径  $R$  の毛細管と近似したことによる定数、 $\theta$  は分散ビヒクルと顔料表面との接触角である。(1)式から、 $t$  を小さくして濡れを良くするためには、まず、 $\theta$  をできるだけ小さく( $\cos\theta$  を大きく)することが重要である。一般的に塗料用顔料の表面張力は有機溶剤よりも大きいので  $\theta$  がゼロの拡張濡れとなり、有機溶剤型塗料系では濡れの過程が問題になることはない。一方、水性塗料系では水の表面張力が有機顔料やカーボンブラックよりも大きいので、 $\theta$  が一定の値を持つ付着濡れとなる。このため、界面活性剤の添加による水性ビヒクルの表面張力低下や表面処理による顔料の表面張力増加が必要となる。また、(1)式から、凝集体中の隙間  $R$  ができるだけ大きい(フワッと凝集した)顔料粉体を選択することも、効果が期待できる。顔料製造工程にお

いて、強力な圧力下でろ過・脱水されたり、急激な加熱で乾燥されたりすると、凝集体中の隙間が小さくなるので、濡れが悪くなる。また、粒子間の凝集力も大きくなるので解碎にも大きなエネルギーが必要となる。

顔料粒子の大きさは、通常サブミクロン～数ミクロンの領域にあり、界面科学的にはコロイド粒子に分類される。コロイド粒子の分散安定化については、粒子周りに形成される界面電気二重層の静電的斥力に着目する考え方と、粒子表面に高分子を吸着させ吸着高分子層の立体安定化効果を利用する考え方があり、塗料では調色のために複数種類の顔料が併用されるので、異種電荷顔料間の共凝集の可能性があり、静電斥力による分散安定化は実用的ではなく、有機溶剤型塗料、水性塗料ともに高分子吸着による安定化が必要である。ただし、高分子吸着のドライビングフォースは有機溶剤型塗料では酸塩基相互作用、水性塗料では疎水性相互作用となる。

### 3. 焼付型工業用塗料の変遷と顔料分散設計

有機溶剤型低固形分塗料では、有機溶剤を使用するので濡れの過程では問題なく、分散安定化はバインダー樹脂の吸着で実現されていた。吸着のドライビングフォースは酸塩基相互作用である。次に出現したのが有機溶剤型高固形分塗料であるが、単純に溶剤の配合量を削減するだけでは、塗装時の粘度が高くなつて塗装作業ができないので、バインダー樹脂の分子量は格段に低くなつた。このため、バインダー樹脂の吸着だけでは十分な分散安定性が確保できなくなつたが、ブロック型高分子分散剤が出現し、分散工程でバインダー樹脂と併用することで優れた分散安定性を確保することが可能となつた。高分子分散剤については他の書籍<sup>4, 5)</sup>を参照されたい。吸着のドライビングフォースはやはり酸塩基相互作用である。さらに有機溶剤を水に置き換えた水性塗料が開発され、現在の自動車用塗料では最上層のクリア一塗料を除き水性塗料が主流となつてゐる。顔料分散では、水の表面張力が高いため、低表面張力の有機顔料やカーボンブラックでは濡れの問題が生じた。また、

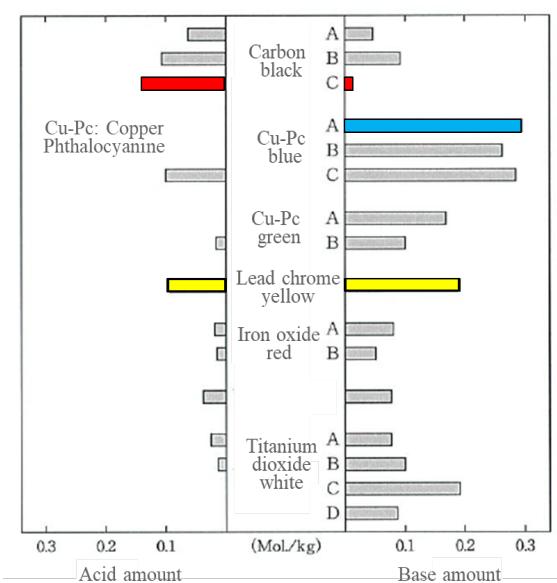
分散安定化のために高分子吸着が必要であるが、吸着のドライビングフォースは疎水性相互作用であるので、分散配合設計も大幅な見直しが必要となつた。

以下では、筆者らがこのような流れの中で顔料分技術に関して行った研究開発について紹介する。

### 4. 有機溶剤系での顔料分散

#### 4.1 高分子と顔料の酸塩基性評価法

有機溶剤系での高分子吸着のドライビングフォースは酸塩基相互作用である。顔料への高分子(バインダー樹脂や高分子分散剤)の吸着による分散安定化の良否を判定するためには、それぞれの酸塩基性を適切に評価することが重要である。筆者らは非水電位差滴定法を用いて顔料や高分子のプレンステッド酸や塩基の量を計測した<sup>6, 7)</sup>。高分子はメチルイソブチルケトンに溶解して直接滴定した。顔料は粉体状で直接滴定できないので、濃度既知の酸や塩基の溶液に一定時間懸濁させたあと顔料を除去して、残余の酸もしくは塩基の量を滴定で決定し、消費された酸、塩基の量をそれぞれ顔料の塩基量、酸量とする逆滴定法を用いた。



**Figure 2.** Acid/Base amounts of pigments evaluated by non-aqueous potentiometric titration<sup>6)</sup>

Figure 2 に顔料の酸量、塩基量の測定例を示す。例えば Carbon black C は酸量が圧倒的に多いので酸性顔料、Cu-Pc blue A は塩基だけなので塩基性顔料、Lead chrome yellow は両方があるので両性顔料と分類できる。

このようにして高分子や顔料の酸塩基性を決定すれば、あとは酸性顔料には塩基性の高分子を、塩基性顔料には酸性の高分子(低固形分塗料ではバインダー樹脂、高固形分塗料ではブロック型高分子分散剤)を組み合わせるだけである。

非水電位差滴定法を用いると、滴定曲線(滴下量 vs 電極電位)の当量点までの滴下量の半分の滴下量での電極電位(半等量電位)から、被滴定物質の酸塩基強度を決定できる<sup>6)</sup>。また顔料についても、懸濁させる溶液の酸や塩基に強度の異なるものを複数種類用いることで、強度別に酸量、塩基量を決定できる<sup>7)</sup>。

Figure 3 は4種類の塗料用二酸化チタン顔料の塩基量を、過塩素酸、ジクロル酢酸、酢酸の3種類の酸を用いて測定した結果である。塗料用二酸化チタン顔料は耐候性や分散性を改善するために、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどによる被覆処理がされており、銘柄ごとに酸・塩基性が異なる。Figure 3 の横軸は過塩素酸、ジクロル酢酸、酢酸を滴定した際の半等量電位を酸

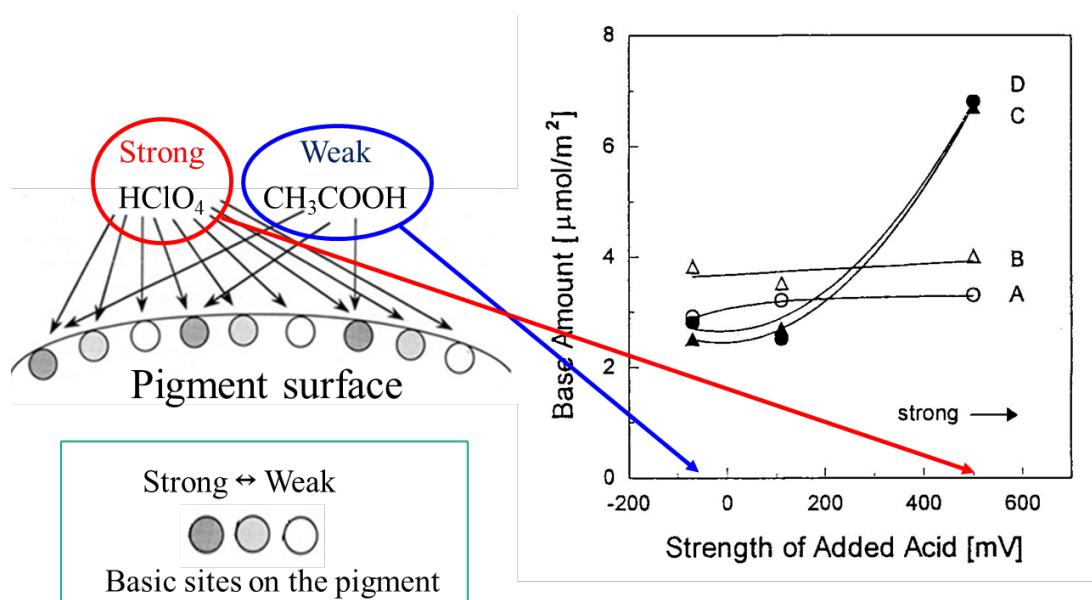
強度(大きいほど強酸)で示している。例えば、横軸の 500mV 上の塩基量は過塩素酸を用いて測定した値である。Figure 3 の左側に示すように、顔料の塩基強度に分布がある場合、過塩素酸のような強酸を用いると顔料の強い塩基も弱い塩基も計測されるが、酢酸のような弱酸を用いると顔料の強い塩基しか計測されない。二酸化チタン顔料の C や D の塩基は弱いものも含めると多いが、強いものは A や B より少なく、また A や B の塩基強度は比較的均一である。

このようにして決定した顔料の酸量や塩基量は分散性と非常に良い相関性を示す<sup>8)</sup>。

#### 4.2 顔料分散用樹脂

有機溶剤型低固形分塗料ではバインダー樹脂の分子量が大きいので、その吸着で良好な分散安定性が得られる。一般的な工業用焼付塗料用のバインダー樹脂が持つ各種官能基の中で、顔料への吸着に寄与するのは酸性のカルボキシル基(架橋反応への触媒効果が導入の主眼)だけである。このため、Figure 2 の Cu-Pc blue A のような塩基性顔料は良好な分散性を示すが、Carbon black C のような酸性顔料の分散性は不良である。

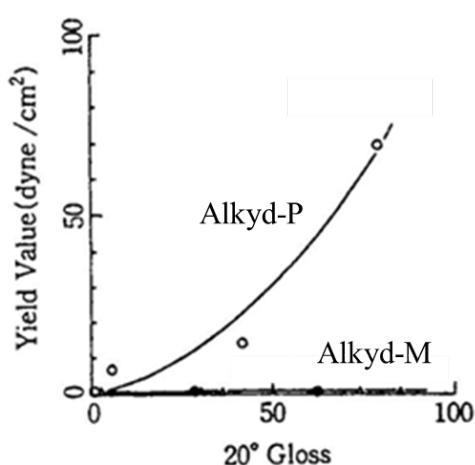
このため著者らは、バインダー樹脂を塩基性物質で変性することにより、酸性顔料にも塩基



**Figure 3.** Dependency of the base amounts of titanium dioxide pigments on the strength of the diagnostic acids<sup>8)</sup>

性顔料にも分散性の良い樹脂を開発した<sup>6)</sup>。塗料性能はバインダー樹脂の性質に依存するので、変性によって元来のバインダー樹脂の性能を大きく変化させないことが重要である。塩基性物質としては、メラミン樹脂とエチレンイミンを用いた。メラミン樹脂は塗料化の際に硬化剤として配合されるので、配合量の一部をあらかじめ架橋反応によるゲル化が生じない程度にバインダー樹脂と反応させて顔料分散に用いても、最終的な塗膜組成は変化しない。エチレンイミンは配合量をごく少量とすることで塗膜性能への影響を極小化した。

Figure 4 は変性前の樹脂(Alkyd-P)と塩基性のメラミン樹脂で変性した樹脂(Alkyd-M)の Carbon black C に対する分散性を比較したものである。実験ではビーズミルを用いて分散時間を変化させ、分散液の降伏値と分散液を乾燥させて得た皮膜の光沢値を測定した。降伏値は回転粘度計を用いてずり速度とずり応力の関係から Casson の式を使って求めた。高分子吸着による分散安定化が不十分なほど、粒子同士のフロキュレーションにより分散液は擬塑性流動を示し、降伏値は大きな値となる<sup>3)</sup>。乾燥被膜の光沢値は粒子の微粒化(解凝集)の程度を示し、微粒化が進むほど皮膜表面は平滑になるので光沢値は高くなる<sup>3)</sup>。Figure 4 では光の入射角度は 20° である。



**Figure 4.** Effect of base-modification on the dispersibility of acidic pigment<sup>6)</sup>

Alkyd-P: without modification

Alkyd-M: modified with melamine resin

分散時間の増加により微粒化が進行するので光沢値は Alkyd-P も Alkyd-M も増加するが、Alkyd-P では高分子吸着による分散安定化が不十分なので、微粒化に伴って降伏値も増加した。一方、Alkyd-M はいくら微粒化しても降伏値はほぼゼロ(ニュートン流動)のままで、これは酸塩基相互作用による高分子吸着で粒子同士のフロキュレーションが阻害されたためである。エチレンイミンも同様に酸性顔料に対しては良好な分散性を示した。また実験の範囲内で、変性により導入した塩基量が多いほど到達可能な分散度は高く、同じ塩基量で比較した場合にはメラミン変性よりエチレンイミン変性の方が到達可能な分散度は高かった<sup>6)</sup>。これは、メラミンよりエチレンイミンの方が、塩基強度が高いためである。

ただし塩基性顔料に対しては、樹脂の酸性官能基が顔料に吸着するよりも、エチレンイミン(顔料よりも強塩基)と優先的に相互作用して、塩基性顔料の分散を阻害することがある<sup>6)</sup>ので実用化には至らなかった。このように酸塩基相互作用は強い者同士の相互作用が優先するので、注意が必要である。

高分子の顔料への吸着に寄与する酸性や塩基性の官能基をアンカー官能基と呼ぶ。上述のバインダー樹脂の変性では、変性量はせいぜい数分子に 1 個のアンカー官能基が入る程度であったので、変性量の増加とともに分散性は向上したが、変性量をさらに増加させると複数個のアンカー官能基を持つ分子が生成してしまう。このような分子は顔料との配合比にも依存するが、複数の顔料粒子に橋掛け的に吸着してフロキュレートや凝集体を生成してしまう<sup>9)</sup>ので、変性量にも注意が必要である。

## 5. 水性塗料系における顔料分散

### 5.1 水性適性のある顔料選択のための評価法

#### a. アセトン滴定法

有機溶剂量削減の究極策として溶剤が水へ転換された。溶剤が水になることで、塗料システムとしても塗膜の耐水性と塗料構成材料の水和安定化の両立など課題山積であったが、顔料分散でも表面張力が大きい水に対する濡れの

問題や、高分子吸着のドライビングフォースが有機溶剤系の酸塩基相互作用から疎水性相互作用に変化することに伴う分散剤の設計や選択の問題が生じた。

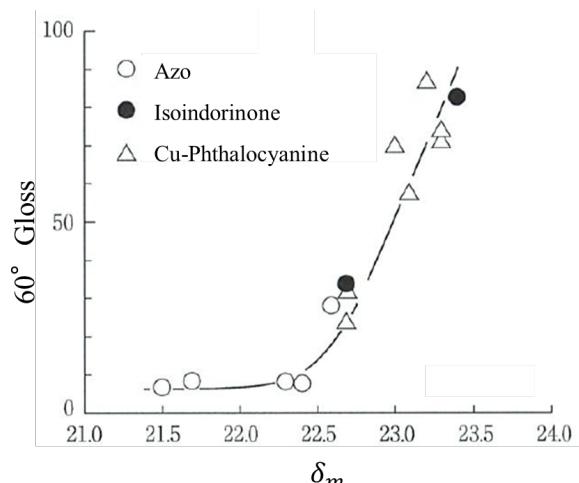
先述のように濡れに問題が生じるのは低表面張力の有機顔料やカーボンブラックである。基本的には表面張力の大きい顔料ほど濡れが良いが、粉体の表面張力を測定するのは煩雑である。著者らは多くの市販顔料から水濡れ性の良い(悪くない)品種を選択する手段としてアセトン滴定法と呼ぶ方法を開発した<sup>10)</sup>。

この方法では、ビーカーに規定量の水を入れ、少量の顔料を投入する。この段階では、有機顔料やカーボンブラックのように低表面張力で濡れ性が不良な顔料は水面に浮上している。緩やかに水を攪拌しながら、アセトンのような水混和性のある有機溶剤を、ビュレット等を用いて直接顔料に触れないように水中に滴下すると、一定量の滴下により顔料が沈降を開始する。沈降を開始した時の水とアセトンの体積分率から、(2)式を用いてアセトン水溶液のSP(溶解性パラメーター)値 $\delta_m$ 値を計算する。

$$\delta_m = \sqrt{\phi_W \delta_W^2 + \phi_A \delta_A^2} \quad \cdots (2)$$

(2)式で $\phi_W$ 、 $\phi_A$ は、水とアセトンの体積分率( $\phi_W + \phi_A = 1$ )、 $\delta_W$ 、 $\delta_A$ は水とアセトンのSP値である。表面張力の代わりにSP値を用いることについては、どちらも分子間凝集エネルギーの大きさに依存する量であるので大きな齟齬は無いと考えている。

このようにして求めた各種顔料の $\delta_m$ 値と水性塗料中での分散性との関係をFigure 5に示す。縦軸はFigure 4の横軸と同様に分散液を乾燥させて得た皮膜の光沢値であり、微粒化が進むほど大きな値になる。分散液は各顔料を水溶性アクリル樹脂(アニオン性)水溶液中で一定時間分散して得た。 $\delta_m$ 値が大きな顔料ほど、高い分散度を示した。このことから疎水性顔料の分散は濡れの過程が律速過程であり、濡れが進行しやすい顔料種ほど微粒化が進みやすいた考えられる。



**Figure 5.** Relation between the hydrophobicity of hydrophobic pigments and the degree of dispersion<sup>11)</sup>

### b. ガス吸着を用いた顔料凝集隙間の評価

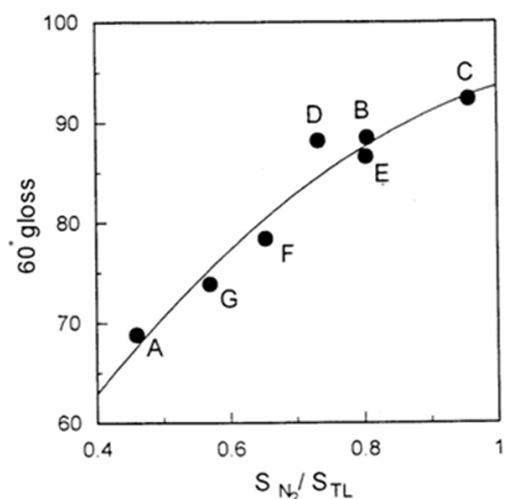
Figure 5で分散性は $\delta_m$ 値が増加するほど良好なことが大まかに示されているが、 $\delta_m$ 値が小さいのはアゾ顔料、大きいのはフタロシアニン顔料などと、化学構造によって一定の傾向がある。これは工業材料として一定のコスト、耐久性、着色性などを満足させようとすると、界面化学的な性質にはさほど大きな差異が生じないためである。また、アゾ顔料の代わりにフタロシアニン顔料を用いるなどということは実用上不可能である。さらに、フタロシアニン顔料だけを詳細に見ると、 $\delta_m$ 値と光沢値は必ずしも相関していない。

(1)式で、濡れには $\gamma_L \cos\theta$ の界面化学的な因子の他に、粒子同士の凝集隙間 $R$ も影響し、 $R$ ができるだけ大きい(ワツと凝集した)顔料粉体を選択すると良いことを示した。有機溶剤系では基本的に全ての顔料に対して $\theta$ がゼロの拡張濡れで、顔料凝集体に分散ビヒクルが吸い込まれるように浸透するので $R$ の影響は顕著でないが、水性系では表面張力の低い有機顔料やカーボンブラックに対しては、 $\theta$ が有限の値である付着濡れとなるので、 $R$ の影響が大きい。

著者らは、フタロシアニン顔料について、窒素吸着を用いてDollimore-Heal法<sup>12)</sup>により求めた細孔径を顔料粒子間の隙間の大きさとする方法や、窒素吸着で評価した比表面積 $S_{N2}$ と気体状態のトルエンの吸着で評価した比表面積 $S_{TL}$ の比( $S_{N2}/S_{TL}$ )を用いる方法などで $R$ を評価し、

大きな隙間を持つと考えられる顔料ほど分散性が良いことを見出した<sup>13)</sup>。

Fryer らは、フタロシアニン顔料においては、BET 理論が適用される相対圧 ( $P/P_0=0.1\sim0.4$ ) では、顔料粒子が強く凝集している微細な隙間に、窒素は浸透できないが。吸着質にトルエンを用いると、このような隙間にも浸透することを示している<sup>14)</sup>。従って、強い(狭い)凝集部が多いと  $S_{N2}/S_{TL}$  値は小さく、隙間が大きく開放的な凝集状態になるほど  $S_{N2}/S_{TL}$  値は増加して最大値は 1 となるはずである。Figure 6 に当時自動車塗料用として検討していたフタロシアニン顔料の  $S_{N2}/S_{TL}$  と、一定時間分散後の分散液を乾燥させて得た皮膜の光沢値(分散度)との関係を示す。 $S_{N2}/S_{TL}$  値が大きい顔料ほど分散度が高く、これは顔料粒子凝集体隙間が大きいほど濡れが促進されて、微粒化が進みやすくなつたためと考えられる。

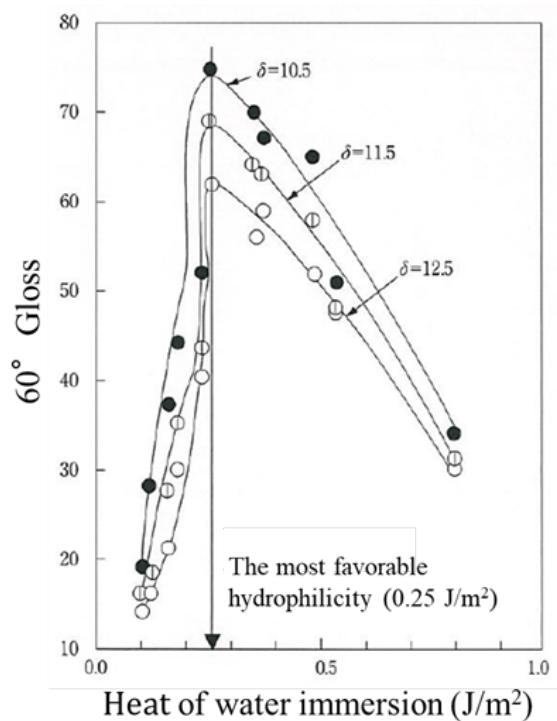


**Figure 6.** Relation between the gap width in the coagulated pigment particles evaluated by  $S_{N2}/S_{TL}$  and the dispersibility in water<sup>13)</sup>

## 5.2 顔料の最適親水性度

Figure 5 では、顔料が親水性であるほど濡れが促進されて、分散が良好であったが、これは有機顔料のように顔料が疎水性の場合である。一方、無機顔料のように親水性度の大きな顔料では水濡れ性はよいが、親水性度が大き過ぎて、分散安定化に必要な高分子との疎水性相互作用が生じにくくなり、結果的に分散性の低下が懸念される。

著者らは、低温プラズマによる表面処理で親水性度の異なる一連の顔料群を作成し、親水性度(水湿潤熱で評価)と分散性(光沢値で評価)との関係を調べた。Figure 7 に有機顔料の1種であるキナクリドンをアンモニアプラズマで処理した際の、水湿潤熱と分散性との関係を示す<sup>15)</sup>。未処理のキナクリドンの親水性度は単位表面積あたりの水湿潤熱で  $0.10\text{J/m}^2$  程度であるが、処理により最大  $0.80\text{J/m}^2$  程度まで増加した。線が3本あるのは、分散剤として親水性度(SP 値  $\delta$  で評価、 $\delta$  が小さいほど疎水性)の異なる3種類の高分子を用いてそれぞれの溶液中での分散性を評価したためである。同じ親水性度の顔料に対しては、高分子が疎水性の方が良好な分散性を示した。これは、疎水性相互作用による分散安定化の程度が、高分子が疎水性であるほど大きかったためである。



**Figure 7.** Relation between the hydrophilicity of plasma-treated pigments and the degree of dispersion<sup>15)</sup>

処理時間の増加により親水性度が増加すると、まず、濡れが改善されて分散性は向上したが、水湿潤熱が  $0.25\text{J/m}^2$  程度で最大となり、それ以

上に親水性度が増加すると、逆に分散性は低下した。これは顔料が親水性過ぎて疎水性相互作用が作用しにくくなつたためと考えられる。結局、水湿潤熱で  $0.25\text{J}/\text{m}^2$  程度が、濡れと疎水性相互作用による分散安定化を両立できる最適な親水性度と考えることができる。

二酸化チタン顔料を有機化合物のプラズマ重合処理により疎水化していった場合にも、やはり分散度は水湿潤熱で  $0.25\text{J}/\text{m}^2$  付近で最大となり、これよりも親水性度が低い場合(濡れ不足)も高い(分散安定化不足)場合も微粒化が不良となつた<sup>16)</sup>。

### 5.3 共存有機溶剤の影響

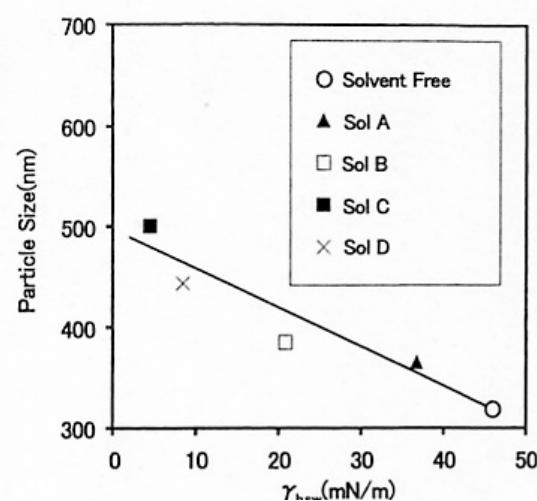
水性塗料でも工業用分野ではバインダー樹脂の合成や非水溶性物質の添加などの目的で、アルコール類やケトン類などの水溶性有機溶剤を少量含有する。これらの物質は両親媒性で界面活性能を持つので、吸着高分子と顔料の疎水性相互作用部位と水との界面も活性化し、結果的に高分子吸着を阻害すると考えられる。

著者らは、このような水溶性有機溶剤添加の影響を確認するために、疎水性相互作用部位を低極性の非水溶性有機溶剤であるヘキサンで代用し、水溶性有機溶剤がヘキサン/水の界面張力を低下させる程度と、その有機溶剤が顔料分散時に共存した時の顔料分散性との関係について検討した<sup>17)</sup>。

ビーカー等の容器に水とヘキサンを投入すると両者は分離するので、その界面張力を白金リング式の表面張力計で測定する。次に水相に有機溶剤を8%なるように添加し、同様にヘキサンとの界面張力  $\gamma_{hsw}$  を測定する。Figure 8 の横軸は数種の水溶性有機溶剤について上記のようにして測定した  $\gamma_{hsw}$  である。純粋な水とヘキサンの界面張力が一番大きく(48mN/m)、有機溶剤の種類によって程度の差はあるが、添加により  $\gamma_{hsw}$  は低下した。次に、上記 8%水溶液に水溶性高分子と顔料(二酸化チタン)を加えて一定時間分散した。

Figure 7 の縦軸は分散液中の粒子径である。有機溶剤を含まない場合に分散粒子径が一番小さく、存在する有機溶剤の  $\gamma_{hsw}$  が低いほど分

散粒子径は増加した。また、有機溶剤の  $\gamma_{hsw}$  が低いほど顔料に対する高分子の吸着量は少なかつた<sup>17)</sup>。このことから、水溶性有機溶剤が存在すると、疎水性相互作用による高分子吸着が阻害され、分散安定性が低下するので分散度が低下すると考えられる。



**Figure 8.** Relation between the interface-activation ability of water-miscible organic solvents ( $\gamma_{hsw}$ ) and the pigment dispersibility in their water solutions<sup>17)</sup>

### 6. おわりに

自動車上塗り用塗料を中心として、工業分野で使用される焼付型塗料の変遷に伴う顔料分散技術開発について著者の関与したもののが概略を記載した。見た目には変わっていないようでも、中身は大きく変化したことを理解していただければ幸甚である。

これまでの変化は排出溶剤(VOC)量の削減が主眼で、これは水を溶剤とすることで一段落であるが、水は蒸発潜熱が大きく乾燥に大きなエネルギーが必要、良好な仕上がり外観を得るために塗装環境の温湿度管理が必要など、塗装に伴うエネルギー消費( $\text{CO}_2$ 排出)量の増加が問題である。この対策として硬化温度の低温化、焼き付け回数の削減、塗装のフィルム化などが精力的に推進されており、顔料分散技術も、さらに変化するものと考えられる。

## 参考文献

- 1) V. T. Crowl, *J. Oil Colour Chemst' s Assoc.*, **1963**, 46, 169-205
- 2) 小林敏勝, 福井寛, きちんと知りたい粒子表面と分散技術, 日刊工業新聞社, **2014**, 2-22
- 3) 小林敏勝, きちんと知りたい粒子分散液の作り方・使い方 第2版, 日刊工業新聞社, **2025**, 54-163
- 4) 小林敏勝, トコトンやさしい粒子分散の本, 日刊工業新聞社, **2022**, 98-121
- 5) 小林敏勝, 塗料大全, 日刊工業新聞社, **2020**, 153-165
- 6) 小林敏勝, 筒井晃一, 池田承治, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材), **1988**, 61, 692-698
- 7) 小林敏勝, 池田承治, 日本化学会誌, **1993**, 2, 145-150
- 8) 国吉隆, 小林敏勝, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材), **1994**, 67, 547-554
- 9) 小林敏勝, 池田承治, 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **1992**, 20, 18-24
- 10) 小林敏勝, 寺田剛, 池田承治, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材), **1989**, 62, 524-528
- 11) T. Kobayashi, *Prog. Org. Coatings*, **1996**, 28, 79-87
- 12) D. Dollimore, G. R. Heal, *J colloid Interface Sci.*, **1970**, 33, 508-519
- 13) 国吉隆, 小林敏勝, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材), **1996**, 69, 150-157
- 14) J. R. Fryer, R. B. Mckay, R. R. Mather, K. S. W. Sing, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1981**, 31, 371-382
- 15) 小林敏勝, 景山洋行, 池田承治, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材), **1990**, 63, 744-749
- 16) T. Kobayashi, H. Kageyama, K. Kouguchi, S. Ikeda, *J. Coating Tenol.*, **1992**, 64(809), 41-46
- 17) 寺田剛, 小林敏勝, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材), **2001**, 74, 472-475