

# 多色塗装における色の にじみ現象に関する研究

Study on Color Migration Observed on Boundaries  
of Different Colors in Multi-Color Coating



CM研究所  
第2部  
古沢 智  
Satoru  
Furusawa



分析センター  
第1部  
中井 昇  
Noboru  
Nakai

## SUMMARY

When several paints with different colors are coated side by side at once, color migration (color mixing) may occur on boundaries of the coated areas. We have studied the color migration in order to specify ruling factors and to obtain a guideline to avoid the phenomenon. Cross-sections of the color migration showed either a slope or a wedge shape. The appearances in the cross-sections are by and large influenced by surface tension of the paints, and a paint having high surface tension is localized to the substrate side. The color migration depended on difference at low shear viscosity of the paints. When the difference at low shear viscosity is small, surfaces of the boundaries showed gradient migration, and when it is large, the surfaces showed irregular penetration with clear borderlines. Scale of color migration depended on various physical characteristics of the paints such as the surface tension, low shear viscosity, elasticity and etc. The scale of the migration is so large when those characteristics are far different. Based on these findings, the color migration could be minimized by minimizing the difference at the surface tension and/or the visco-elasticity.

## 要 旨

色の異なる塗液がウェット状態で接した場合、その塗液境界で生じるにじみ（色混ざり）現象に関して、支配要因を明らかにし、改良指針を得るための検討を行った。その結果、にじみ部位の断面形状は、塗液が重なり合った勾配型、くさび形のいずれかの形状を示し、その重なり合いの形態は、塗液の表面張力の影響が大きく、表面張力の大きな塗液が下側に移行することがわかった。また、表面の混合状態は、低シア時の粘度差に依存し、粘度差が小さい場合は、グラデーション状の表面形状を、粘度差が大きい場合は、不規則な進入混合状の表面形状を示した。その塗液の移行幅は、表面張力、低シア粘度、弾性に依存し、それらの差が大きい程、移行幅も大きい事がわかった。以上より表面張力の差、粘弾性の差を小さくする事により、色にじみは低減できることがわかった。

## 1. はじめに

色の異なる塗液がウェット状態で接した場合、その塗液境界において、**図1**の様に、にじみ（色混ざり）が生じ問題になる場合がある。しかし、塗液境界のにじみ現象に関する知見は少なく、そのドライビングフォース、支配要因の把握等、現象の十分な解明が行われていない。

そこで本研究では、ウレタン系インキで、数色を同時に塗布するストライプ（縦縞）塗装の場合を例に、にじみ現象の支配要因を明らかにし、支配要因に基づく、改良指針を得る事を目的とした。

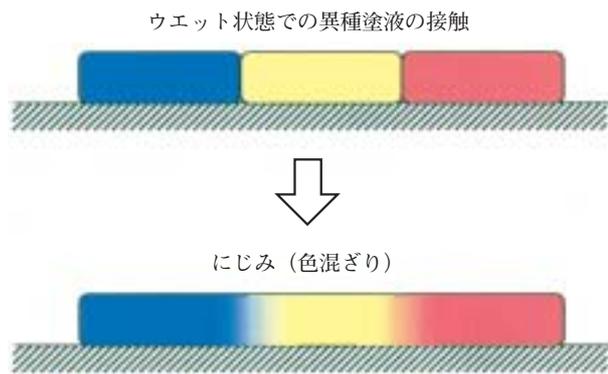


図1 ウェット状態でのにじみ現象

## 2. 実験

### 2.1 試料

以下の主成分を有する、塗色の異なる2液型ウレタン系インキ6種類

主 剤：アクリル樹脂 / 顔料 / 分散剤、消泡剤等の添加剤 / 溶剤  
硬化剤：イソシアネート / 溶剤

塗 色：白、赤、緑、黒、黄、オレンジ

着色顔料種、量：表1 各塗色の顔料種、量 参照

表1 各塗色の顔料種、量

塗色	顔料種類 (PHR)	
白	チタン白	39.7
黒	カーボン	2.3
赤	キナクリドン	6.4
緑	フタロシアニングリーン	7.7
黄色	ベンゾイミダゾロン	25.7
オレンジ	ベンゾイミダゾロン	26.2

### 2.2 塗装機

実験に用いたストライプ塗装機(多色ダイコーター)の概略を図2に示す。仕切板で隔てられたインキポットに数種の塗液を充填し、ブレードにより、一定速度で移動するPVCフィルム上にストライプ塗装が可能である。

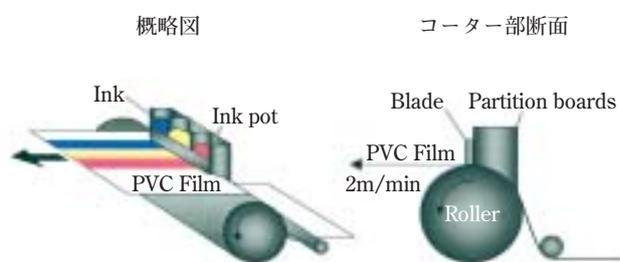


図2 ストライプ塗装機の概要

実際に不具合が生じた場合の例を写真1に示す。塗色の組み合わせにより、塗液境界の混層部にグラデーションが生じる不具合、また不規則に進入混合した屈曲線状の乱れた境界線が生じる不具合が生じた。

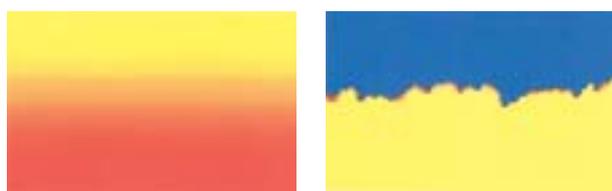


写真1 塗液境界部のにじみ部位

### 2.3 にじみ度合いの評価、分類

各塗色の全組合せで、ストライプ塗装機により、フィルム上に50  $\mu\text{m}$  塗布し、各塗液境界部位(混層部位)の表面および断面の顕微鏡観察を行い、にじみ度合いの評価、にじみ形状による分類を行った。

### 2.4 測定

#### 2.4.1 塗液の表面張力

表面張力計(協和界面化学製 CBVP-Z型、ウイルヘルミー法)を用い、以下の測定条件にて各塗液の表面張力を測定した。

[表面張力の測定条件]

測定法：ウイルヘルミー法

プレート材質：白金-イリジウム合金製

引き上げ速度：0.2mm/sec

測定温度：20℃

#### 2.4.2 塗液の粘弾性

レオメーター(HAKKE社製 レオストレスRS150)を用い、以下の測定条件にて各塗液の動的粘弾性、定常流粘性を測定した。

[粘弾性の測定条件]

センサー：コーン&プレート(35mm/2°)

測定温度：20℃

動的粘弾性：モード～周波数依存

応力=0.5Pa

周波数=0.01～10Hz

評価～周波数=1Hz/0.5PaのG'、G''評価

定常流：モード～応力制御

シアレート：0.01～1000/sec

評価～0.1/sec時の粘度評価

## 3. 結果および考察

### 3.1 塗液境界部の断面形状、表面形状による分類

支配要因の把握に先立ち、各塗色組み合わせにおいて、塗液の境界部の表面観察及び断面観察を行い、混層部の状態による分類を試みた。

塗液境界のにじみ部位の断面形状は、図3に示す様に、塗液が境界で重なり合った勾配型あるいはくさび型のいずれかの形状を示した。また塗液境界表面における混合状態は、図4に示す様にグラデーションまたは不規則に進入混合した屈曲形状を示した。従って、目視によるにじみの度合いは上層に移行したインキの隠蔽性、インキの移行幅に依存する事がわかった。

### 3.2 断面形状に影響を及ぼす因子

実際に断面観察により分類した、各塗色組み合わせによる断面形状、および、塗色の移行幅を表2に示す。各塗色組み合わせで、断面形状、塗色の重なり合い方、移行幅等様々であることがわかる。

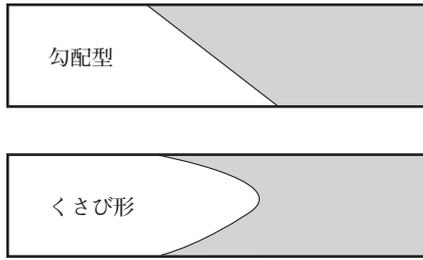


図3 にじみ部位の断面形状



図4 にじみ部位の表面断面

まず、くさび型、勾配型の断面形状や塗液の上下への移行を決定させる要因について検討を行った。検討した項目として、塗液の移行の際に、抵抗力として作用すると考える粘弾性特性、また移行の推進力として作用すると考える表面張力の評価を行った。

まず表面張力が断面形状に及ぼす影響を図5に示す。横軸に勾配型形状の場合境界部の下側またはくさび型形状の場合凸側に移行した塗液の表面張力、縦軸に上側または凹側に移行した塗液の表面張力をプロットした。上下層または凹凸層へ移行したインキの表面張力を比較した場合、くさび型、勾配型にかかわらず、すべてのプロットがグラフ上、点線で示した対角線より右側に存在し、表面張力の高い塗液が必ず塗液境界部の下側または凸

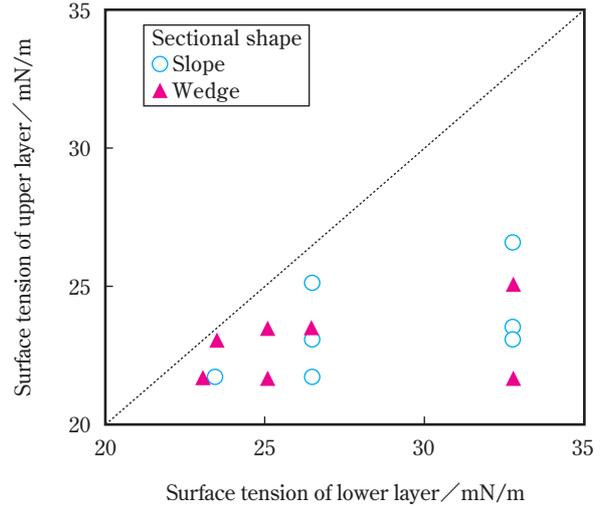


図5 表面張力が塗液境界部の断面形状に及ぼす影響

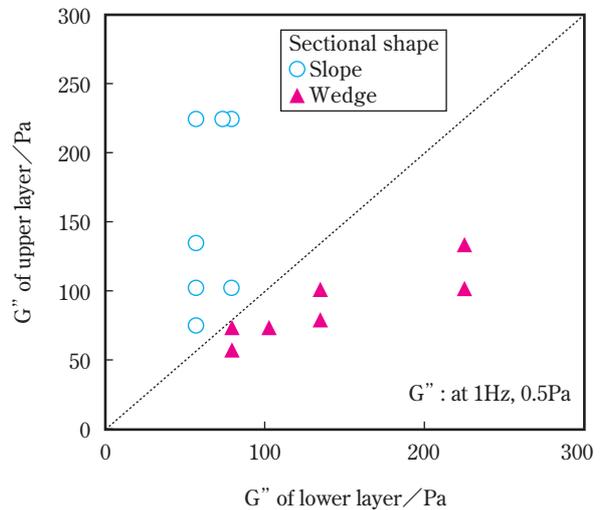
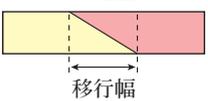
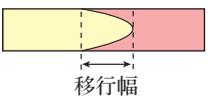
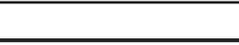


図6 損失弾性率が塗液境界部の断面形状に及ぼす影響

表2 各塗色組み合わせによる断面形状、移行幅

形状分類	組み合わせ	断面形状	移行幅 $\mu\text{m}$
勾配型 	白/黄		200
	白/緑		100
	緑/黄色		340
	緑/オレンジ		350
	赤/オレンジ		770
くさび型 	白/黒		140
	白/赤		370
	黒/黄		180
	黒/赤		200
	黄/赤		400
	黄/オレンジ		90

側に移行する事から、境界部の上・下層への移行を支配する因子は表面張力であることがわかった。これは複層膜を考えた場合、表面、界面エネルギーの総和が最も低い状態へ移行した為と考える。

次に断面形状に対する粘性の影響を図6に示す。各塗色の組み合わせにおいて、下側に移行した塗液の損失弾性率 $G''$ (粘性項)を横軸に、上側に移行した塗液の損失弾性率を縦軸にプロットした。白抜き丸印(○)は、断面形状が勾配型形状を示し、三角印(▲)は、くさび型形状を示している。図6より、上側に移行した塗液の粘性が下側に比べ高い場合、勾配型の断面形状を示し、

逆に下側に移行した塗液の粘性が上側に比べ高い場合、くさび型を示す傾向があることがわかった。検討したサンプルについては、損失弾性率が高いものは、貯蔵弾性率  $G'$  (弾性項) も高い傾向を有していた為、図7に示す様に、貯蔵弾性率に関しても同様な傾向が示された。これは塗装後のフィルム/インキ間の界面におけるインキの流動性は表層より低い為、フィルム界面上のインキ境界線が固定されたまま、流動に対する抵抗力として作用する粘弾性が低いインキ側へ移動または侵入流動が生じた結果と考える。

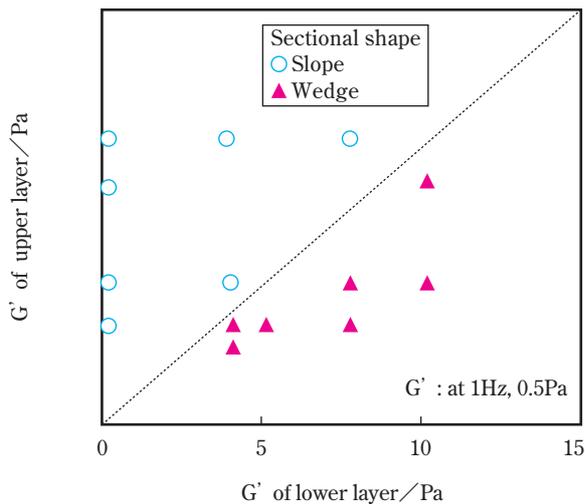


図7 貯蔵弾性率が塗液境界部の断面形状に及ぼす影響

以上の表面張力と粘弾性の結果より、考えられる断面形成の過程を図8に示す。インキbの表面張力がインキaより小さい場合、すなわちインキbが上側に移行する場合を例に考える。粘弾性値もインキbがaより大きい場合は、表面張力によりインキbが上層へ移行し、粘弾性的にも流動に対する抵抗力の低い方すなわちインキa側に流動する。この際フィルム/インキ界面上は、流動性に乏しいため、固定点を中心に向配型へ移行すると考えられる。逆に粘弾性値がインキbよりaが高い場合は、表面張力によりインキbは上層へ移行しようとするが、粘弾性的には流動に対する抵抗力の低いb側に流動した結果、固定点を中心にくさび形を形成する物と考えられる。

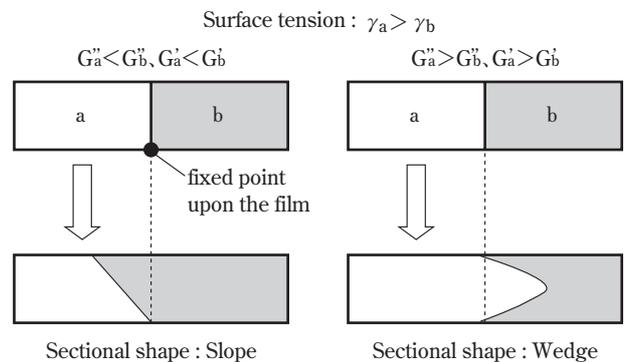


図8 表面張力、粘弾性の違いによる断面形成過程

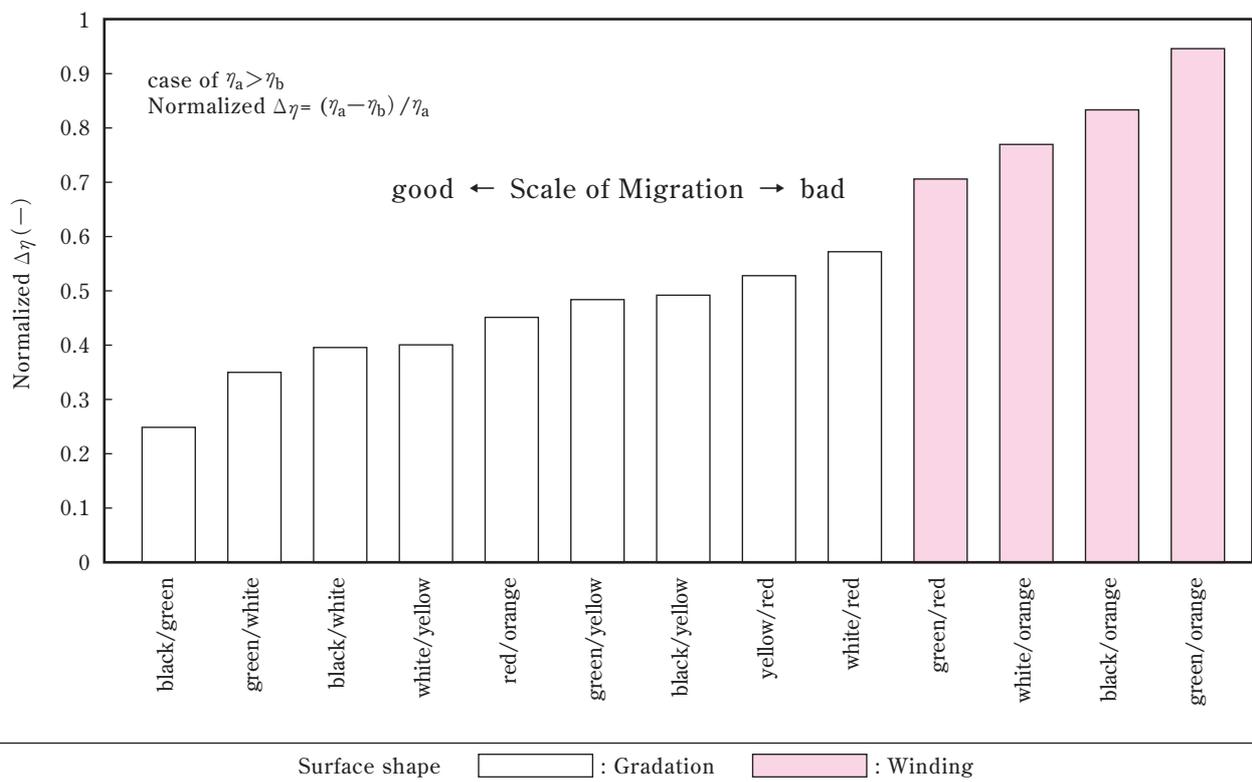


図9 低シェアの粘度が表面形状に及ぼす影響

### 3.3 表面状態に影響を及ぼす因子

グラデーション、屈曲線状などの塗液境界の表面形状に及ぼす要因を先の断面形状検討と同様に評価した。図9に塗液境界の表面形状と、静置状態の流動性に近い低シエア域 (0.1/sec) の粘度の関係を示す。図9の横軸は、目視評価の良かった組み合わせから悪かった組み合わせに並べたものであり、縦軸は組み合わせたインキの低シエア粘度の差を、高粘度の方のインキの粘度で割り規格した値である。この値が大きいほど各塗液の低シエア粘度差が大きい事を示している。図9より、低シエア粘度差が大きい組み合わせは、不規則に進入混合した屈曲線状の形状を示し、低シエア粘度差が小さい組み合わせは、グラデーション状の形状を示すことがわかった。また、低シエア粘度差が中間域の組み合わせでは、グラデーション、屈曲状の両方の特性を示す組み合わせもあった。

また目視評価と各塗液の粘度差との対比により、表面形状は、粘度差が少ないもので良好になることがわかった。

### 3.4 塗液の移行幅に影響を及ぼす因子

にじみの目視評価で重要になると考える塗液境界部の塗液の移行幅について検討を行った。図10に、低シエア粘度差と移行幅の関係を示した。横軸に各塗液の低シエア粘度の差を規格化した値を、縦軸に境界部の塗液の移行幅をプロットした。また丸印 (○) は表面張力差の比較的小さい場合 (表面張力差 = 0.4 ~ 3.4mN/m)、三角印 (▲) は表面張力差が大きい場合 (表面張力差 = 6.3 ~ 11.1Mn/m) を示している。

図10より特に表面張力差の小さい場合は、塗液の移行幅は、低シエア粘度差と強い相関を示した。すなわち移行幅は、低シエア粘度差が小さい塗液程、その移行幅が小さくなることがわかった。

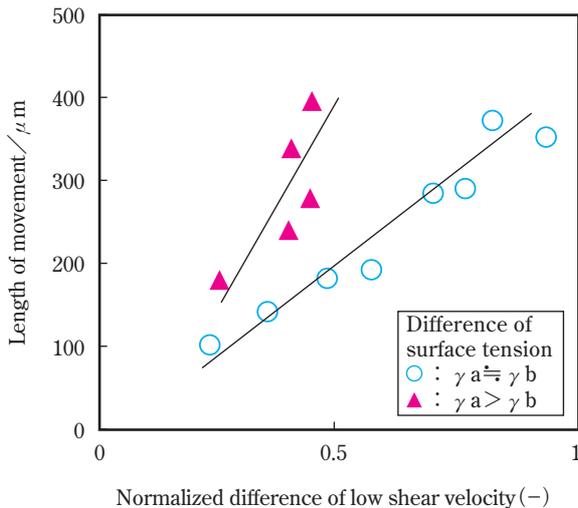


図10 低シエアの粘度差が塗液の移行幅に及ぼす影響

### 3.5 インキ特性の改質

以上より考えられるインキのにじみ改良方策としては、混ざりによる移行幅の抑制として、隣り合う塗液間の粘弾性特性を同等に調整する方法が考えられる。ここでは、レオロジーコントロール剤

により移行幅を抑制した例について述べる。

検討には、白インキおよびレオロジーコントロール剤、溶剤の添加量により、表3の様に低シエア粘度および表面張力を変動させた赤インキを用いた。なお各赤インキ、および白インキのフローカーブを図11に示し、白および各赤インキの組み合わせで評価した断面形状、表面形状、移行幅、特性値の結果を表4に示す。

表3 評価サンプルの低シエア粘度 (0.1/s)、表面張力

	赤インキ			
RC剤添加量 %	0	7	11	22
Total溶剂量 %	38	31	29	27
低シエア粘度 mPa·s	1195	2897	5469	9129
表面張力 mN/m	22.2	25.1	25.8	26.4

	白インキ
RC剤添加量 %	0
Total溶剂量 %	33
低シエア粘度 mPa·s	9917
表面張力 mN/m	23.5

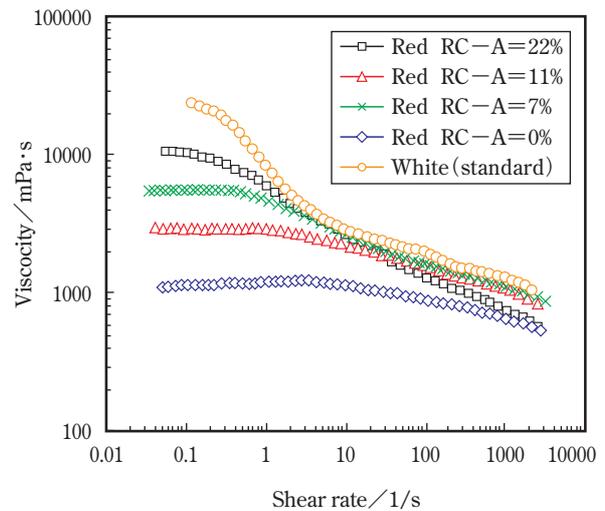


図11 評価サンプルのフローカーブ

#### 3.5.1 塗液の移行幅と低シエアの粘度の関連性の検証

表4の値を元に、塗液の移行幅と低シエアの粘度の関連性を図12に示す。図10と同様に、横軸に白インキと各赤インキの低シエア粘度の差を規格化した値を、縦軸に境界部の塗液の移行幅をプロットした。「3.4 塗液の移行幅に影響を及ぼす因子」における結果と全く同様に、ここでも低シエア粘度差を小さくすることで、塗液境界の移行幅は低減される事がわかる。

#### 3.5.2 断面形状に影響を及ぼす因子の検証

次に断面における、塗液の重なり合いについて検証する。「3.2の断面形状に影響を及ぼす因子」の考察より以下の結果が得られている。

表4 断面、表面形状及び移行幅の評価結果

	RC剤 = 0%	RC剤 = 7%	RC剤 = 11%	RC剤 = 22%	
断面					
	移行幅 = 375 μm	移行幅 = 200 μm	移行幅 = 100 μm	移行幅 = 75 μm	
表面					白 STD
表面張力	22.2 mN/m	25.1	25.8	26.4	23.5
G'	0.01 Pa	0.12	0.29	0.48	0.62
G''	0.54 Pa	1.31	2.47	4.12	4.53
粘度	1195 mPa·s	2897	5469	9129	9917

G'、G'' : 1Hz/0.5Pa時 粘度 : 0.1/sec時

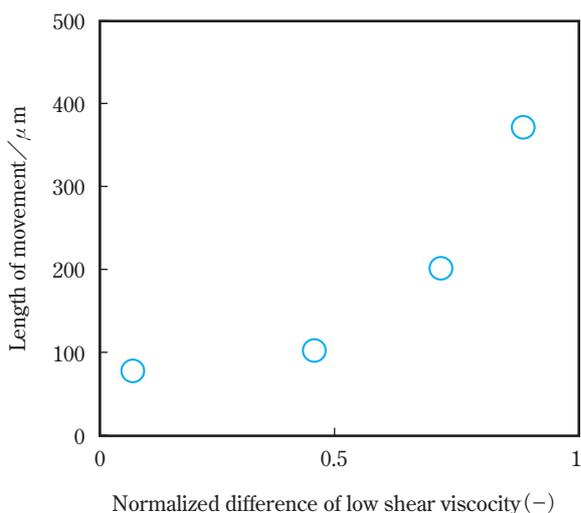


図12 低シエアの粘度差と塗液の移行幅の関係

①表面張力の高い塗液が必ず塗液境界部の下側または凸側に移行する。

②上側に移行した塗液の粘弾性が下側に比べ高い場合、勾配型の断面形状を示し、逆に下側に移行した塗液の粘弾性が上側に比べ高い場合、くさび型の断面形状を示す。

そこで、レオロジーコントロール剤未添加と白インキの表面張力、粘弾性を比較すると、レオロジーコントロール剤が未添加の赤インキに比べ、白インキの表面張力は高い為、白インキが凸側に移行し、また下側(凸側)に移行した白インキは、赤インキに比べ粘弾性が高い為、くさび型形状を示している事がわかる。レオロジーコントロール剤7%添加した赤インキでは、レオロジーコントロール剤未添加の系とは逆に赤インキの表面張力が高くなる為、白インキは上層に移行し、また粘弾性は上層に移行した白インキ

が高い為、断面形状は勾配型形状を示している事がわかる。

### 3.5.3 表面状態に影響を及ぼす因子の検証

次に表面形状に関して、「3.3 表面状態に影響を及ぼす因子」の考察より以下の結果が得られている。

①低シエア粘度差が大きい組み合わせは、不規則に進入混合した屈曲線状の形状を示し、低シエア粘度差が小さい組み合わせは、グラデーション状の形状を示す。

そこで、レオロジーコントロール剤未添加系の赤インキと白インキの低シエア粘度を比較すると、レオロジーコントロール剤未添加の赤インキは、白インキに比べ、低シエア粘度が低く、両塗液のその差が大きい為、屈曲線状の表面形状を示している。しかし赤インキのレオロジーコントロール剤量の増加に伴い、低シエア粘度が増加し、白い塗液との低シエア粘度差が小さくなるに従い、屈曲状の表面形状から、移行幅の小さなグラデーション状になるのがわかる。

## 4. まとめ

異種塗液がウエット状態で接した場合に、その塗液境界で生じるにじみ現象に関して、以下の支配要因を明確にした。

①塗液境界の断面形状(重なり合い)は、表面張力の影響が大きく、表面張力の大きな塗液が下側に移行する。

②表面の混合状態は、低シエアの粘度差に依存し、粘度差が小さい場合は、グラデーション、粘度差が大きい場合は、不規則な進入混合の表面形状を示す。

③塗液境界部の移行幅は、表面張力、低シエア粘度、弾性に依存し、それらの差が大きい程、移行幅も大きい。

以上より、改良指針として表面張力の差、粘弾性の差を小さくすることにより、色にじみは低減できることがわかった。