

キナクリドン顔料による PVC 着色

横 山 泰 一
上 野 喜 美
村 山 浩

The Coloring of PVC Resins with Quinacridone Pigments

Yasukazu YOKOYAMA
Kiyoshi UENO
Hiroshi MURAYAMA

Some problems associated with the coloring of PVC resins with quinacridone pigments have been investigated. A color change takes place during the dry-blend compounding of the powdered PVC with the pigments. The PVC sheets colored by the addition of quinacridone pigments exhibit a thermotropic property. It usually takes 3-5 hours for strong shades and 100-200 hours for dilute shades to get color stability. Since many factors seem to be involved in the color change during the processing, more attention should be paid to this aspect of the PVC coloring.

1. はじめに

塩化ビニル樹脂 (PVC) はポリエチレンと並んで最も汎用性に富んだ樹脂であり、その用途は硬質と軟質 PVC をはじめ、プラスチック、PVC フィルムおよびアルミフィルム等に印刷される特殊グラビアインク、等多岐にわたっている。このため用途や成形加工方法に応じた物性と成形加工性を与えるために複雑な添加剤が配合される。したがって PVC の着色に使用される顔料には耐熱性、耐ブリード性、耐候性、および耐薬品性、等の高度な耐久性はもとより、食品包装容器や玩具への使用も考慮した毒性のない顔料が要求される。さらに PVC 着色シートの鮮明性、透明感および濃度感などの発色の仕方や分散、混練、色合わせ等の作業性も顔料選用上の重要な問題である。

キナクリドン顔料はすぐれた耐久性を有しており、樹脂着色分野で広く使用されているが¹⁾、着色工程での問題については報告が少ない。今回は、PVC 着色における発色上の問題点につき検討した結果を報告する。

2. 実 験

〔1〕 顔料

顔料は全て市販品を使用した。以下にグレード、分類

およびメーカーを示す。

Rubicron Red 500 RS, 451 RN

キナクリドン 東洋曹達

Cinquasia Red Y (RT-759 D), B (RT-790 D)

キナクリドン Du Pont

Hostaperm Red E 3 B, E 5 B

キナクリドン Hoechst

Paliogen Red 3911 K

ペリレン BASF

Fuji Fast Red 7 R

モノアゾ 富士色素

Brilliant Carmine FB

モノアゾ Hoechst

Cadmium Red Middle

無機顔料 三菱金属

Cromophtal Red G

ジスアゾ Ciba-Geigy

Tipaque R-680, R-820

チタンホワイト 石原産業

〔2〕 PVC 配合

PVC コンパウンドの配合を以下に示す。

(1) 軟質コンパウンド I

透明: PVC リューロン700D(東洋曹達) 100

DOP ビニサイザー80(アデカアーガス) 50
 有機スズラウレート 2
 白色：上記透明配合にチタンホワイト 10 PHR を配合

(2) 軟質コンパウンドⅡ

透明：PVC リューロン700D 100
 DOP 50
 炭酸カルシウム 15
 有機スズラウレート 2
 エポキシ化大豆油 2
 金属セッケン 1
 白色：上記透明配合にチタンホワイト 10 PHR を配合

(3) 硬質コンパウンド

透明：PVC リューロン700D 100
 有機スズマレート 2.5
 有機スズラウレート 0.5
 ステアリン酸 0.3
 ブチルステアレート 1.0
 白色：上記透明配合にチタンホワイト 5.0 PHR を配合

コンパウンドは次の方法で製造した。ヘンシェル型ミキサーに PVC (白色：チタンホワイト) を入れ攪拌しながら加熱し、樹脂温度 70°C で DOP とその他の添加剤を加え、90°C に達したのち冷却した。

〔3〕 軟質 PVC の着色

広口ガラスびん (225 ml) に顔料 7 g と DOP 70 g を秤量し、ガラスビーズ (2 mmφ) 200 ml を加えたのち、ペイントシェーカーにて1時間分散した。得られた DOP ペーストを軟質コンパウンドに混合し、ロールで 160°C 3分間混練した。着色した PVC を厚さ 0.4 mm で引き出し、3枚重ね合わせて 160°C にて厚さ 1.0 mm にプレスした。

〔4〕 硬質 PVC の着色

硬質配合の透明コンパウンドに顔料を 1.0 PHR 加えヘンシェル型ミキサーにて高速回転 (1,500 rpm) で混合した。経時的にサンプリングし、顔料：チタンホワイト = 1 : 10になるように白色コンパウンドを混合した。つぎに、165°C のロールで10分間混練し、厚さ 0.4 mm で引き出したのち、3枚重ねて 1 mm の厚さに 180°C で10分間プレスした。

〔5〕 塗料配合での顔料とチタンホワイトとの共分散
 チタンホワイト 10 g, メラミ No. 1 クリヤー (日本油脂) 28 g, シンナー 15 g, および 2 mmφ のガラスビーズ 50 ml を 225 ml の広口ガラスびんに入れ、ペイ

ントシェーカーによって5分間分散させた。つぎに顔料 2 g を加えて分散させた。経時的にサンプリングし、4ミルのドクターブレードで白色試験紙上に展色し、2時間静置したのち、130°C で30分間焼き付けた。

〔6〕 測色

PVC シートの測色はシート測色面の裏を黒地にしてシートを透過した光の反射による影響を除いて測定した。測定には測色色差計 AU-CH-1 型 (スガ試験機 KK) を使用した。

〔7〕 熱復元性試験

軟質コンパウンドⅠを使用して、1.0 PHR の顔料で着色した PVC シートから各顔料につき2枚ずつの同一試験片 (大きさ 50×50×1 mm) を用意し、一方をガラス板にはさんでオープン中で 150°C 5分間加熱したのち冷却した。残りの試験片を標準とし、経時的に測色して色差を求めた。結果を Fig. 2 に示す。

軟質コンパウンドⅡを用いて着色した PVC シートのプレス成形後の色相を経時的に測定した。結果を Fig. 3 に示す。

3. 結果および考察

〔1〕 キナクリドン顔料の色調

無置換 γ -型キナクリドン顔料は粒子径の大きい黄味赤から粒子径の小さい紫味赤までの色相範囲を有する。このため、キナクリドン顔料製造メーカーはそれぞれ色相の異なるグレードを上市している。Table 1 に主なキナクリドン顔料とその PVC 着色における色調を示す。当社製品を例として各グレードの PVC 着色用途への適応性について記す。不透明性を要求される分野では Rubicron Red 500 RS および 600 RS が良く、特に濃色での耐候性は 600 RS がすぐれている。透明性が要求される用途には 451 RN が適している。Rubicron Red は Table 1 に示すように、明度 (Y値) および刺激純度 (Pe) とともに大きく、高彩度で鮮やかな色調を特徴としている。これは他の顔料と調色する場合にもすぐれた適性を示すものである。

〔2〕 分散工程での色相変化

Herbst らは PVC プラスチゾルおよび軟質 PVC 中への顔料の分散性を検討し、可塑剤量や混練温度によって顔料の分散性が左右され、可塑剤中高温では耐溶剤性の悪い有機顔料では結晶成長が起こり着色力低下をきたすことが報告されている²⁾。キナクリドン系顔料は一般に分散性が悪く、各種分散機中での分散性と着色力変化の研究も行われている³⁾⁴⁾。しかし、キナクリドン顔料の分散工程中での色相変化については報告されていない。われわれは PVC 粉末とキナクリドン顔料とをヘンシェ

Table 1 Chromaticity data for quinacridone pigments in plasticized PVC¹⁾

	Tristimulus Values			Dominant Wavelength λd nm	Percent Purity Pe
	x	y	Y		
Rubicron Red 500R S	0.618	0.307	9.5	620	81
Cinquasia Red Y	0.635	0.311	7.5	620	80
Hostaperm Red E 3 B	0.613	0.318	9.3	615	81
Rubicron Red 451R N	0.582	0.307	4.9	630	70
Cinquasia Red B	0.568	0.308	4.6	630	67
Hostaperm Red E 5 B	0.574	0.304	4.4	630	66

1) Formulation of PVC Sheets

PVC (P=1050)	100
DOP	40
Stabilizer	2
Pigments	1.0

Table 2 Color change for quinacridone pigments by dry-blend-compounding

Pigments	Blending Time	L	a	b	ΔE
Rubicron Red 500 RS	3 min.	50.8	50.6	-6.7	—
	5	49.6	52.1	-6.4	1.9
	10	48.9	51.1	-7.2	2.0
	20	49.5	50.9	-8.1	1.9
Cinquasia Red B	3	52.0	48.5	-7.5	—
	5	51.0	48.8	-7.2	1.1
	10	51.5	51.2	-7.1	2.8
	20	52.2	51.2	-7.4	2.7
Cinquasia Red Y	3	51.0	46.8	-6.8	—
	20	49.9	51.2	-7.1	4.4

Blending Formulation of Red Compound:

Quinacridone pigments	1.0
PVC (Ryuron 700 D)	100
Sn-Malate	2.5
Sn-Laurate	0.5
Butyl stearate	1.0
Stearic acid	0.3

Formulation of White Compound:

TiO ₂ (R-680)	5.0
PVC	100
Sn-Malate	2.5
Sn-Laurate	0.5
Butyl stearate	1.0
Stearic acid	0.3

Sheetig:

Red Compound/White Compound=1/2
 Roll Mixing Condition, 160°C/10 min.
 Press Condition, 180°C/100 kg/cm²

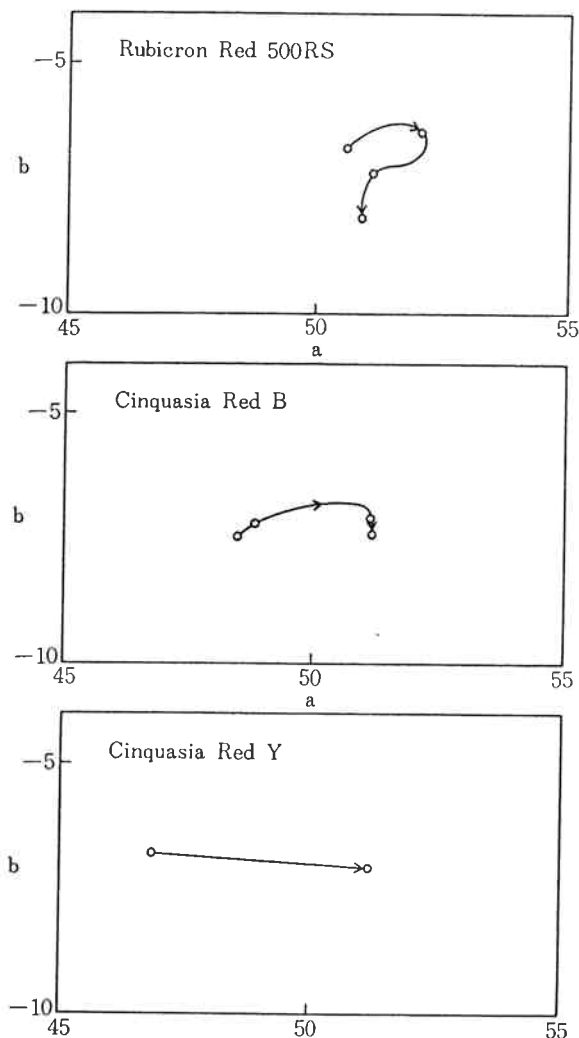


Fig. 1 Color change of quinacridone pigments by dry-blend-compounding

ルミキサーで高せん断力下に混合したときの色の経時変化をチタンホワイトで希釈して評価した。その測色結果を Table 2 および a, b 値変化の色度座標プロットを Fig. 1 にそれぞれ示す。いずれの顔料においても経時的に色変化が認められたが、Cinquasia Red の色差が最も大きく、Rubicron Red が最も小さかった。この色変化は主に凝集粒子の分散による色濃度の増加 (a 値の増大) を示しているが、Rubicron Red では分散後半になり色相が変化し紫味を増した (b 値減少)。Cinquasia Red B でもこの傾向が認められた。

これと同様の現象が塗料の分散工程においても観察された。すなわち、Boyer の方法⁵⁾に準じてキナクリドンおよび他の有彩色顔料をチタンホワイトと共にペイントジェネレーターでメラミンアルキド塗料中に分散させた。その結果、Table 3 に示すように、キナクリドン系およびカドミウムレッドでは分散時間の増加とともに色相は紫味を増した。特にカドミウムレッドの色相変化は著し

く、パリオゲンレッドでは色相変化が比較的わずかであった。チタンホワイトが共存しない場合にはこのような色相変化は起こらなかった。

これらの結果から、分散時に PVC 粒子やチタンホワイト粒子のような微細粒子が共存すると、顔料粒子が摩擦力によって粉碎されるか、あるいはメカノケミカルによる結晶転位が原因で色相変化が起こるものと考えられる。Rubicron Red は Cinquasia Red より分散性が良く、短時間で飽和に達するため、Cinquasia Red より先に色相変化が起こることは容易に理解できる。

〔3〕 熱復元性

顔料には熱時黒変し、冷却によって徐々に元の色にもどる熱復元性の大きいものがあることが知られている。メラミン塗膜でのキナクリドン顔料は30分以内に復元することが報告されている⁶⁾。PVC 着色では塗料より色相の違いが拡大される傾向があり、熱復元性の大きい顔料では色合わせする場合のトラブルの原因ともなるため、この現象の解明を試みた。

着色した PVC シート (原色, 大きさ 50×50×1 mm) を各々の顔料につき2枚ずつ用意した。1枚はガラス板にはさみ恒温槽中で 150°C に5分間加熱したのち冷却した。残りの1枚を標準として経時的に加熱後の試験片との色差を求めた。その結果を Fig. 2 に示す。キナクリドンとカーミン FB は約48時間で ΔE が 0.3 以内となり、元の色に復元したことが判明した。レッド G は 100 時間経過後も元の色にもどらず、加熱により変色したも

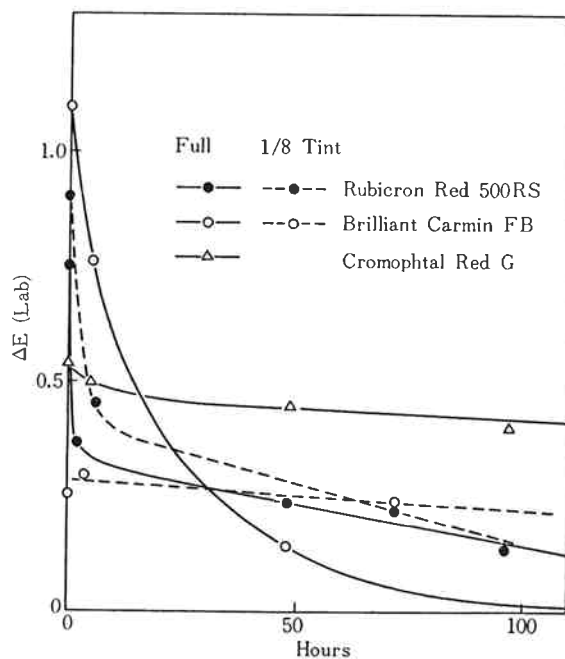


Fig. 2 The color difference between the colored PVC-sheets, one heated and the other not heated, with the passage of time

Table 3 Influence of the dispersion time on the color change

Pigments	Blending Time	L	a	b	E
Rubicron Red 500 RS	20 min.	51.4	56.9	- 0.5	—
	60	51.2	57.0	- 1.1	0.6
	120	50.9	57.1	- 0.6	1.2
Cinquasia Red B	20	50.2	56.5	- 2.9	—
	60	50.4	56.4	- 3.5	0.6
	120	50.5	56.6	- 4.3	1.4
Cinquasia Red Y	10	46.6	47.6	3.0	—
	30	46.7	47.8	2.9	0.2
	120	46.5	48.7	1.8	1.6
Paliogen Red 3911 K	20	40.2	55.7	11.8	—
	60	40.2	56.0	11.5	0.4
	120	40.1	56.2	11.2	0.8
Fuji Fast Red 3300	20	40.8	56.0	8.3	—
	60	41.2	55.5	7.4	1.1
	120	41.2	55.9	7.0	1.4
Brilliant Carmine FB	20	41.0	55.8	8.1	—
	60	41.3	55.9	7.6	0.6
	120	41.5	55.9	7.2	1.0
Cadmium Red Middle	20	51.3	35.3	8.8	—
	60	48.4	32.6	8.3	2.9
	120	46.4	29.8	7.1	4.0

Formulation: Vehicle (Melami No. 1) 28 g
 Solvent 15 g
 TiO₂ (R-820) 10 g
 Glass bead (2 mmφ) 50 ml
 Shake for 5 min. with a paint shaker
 Color pigments 2 g

のと考えられる。

つぎにキナクリドン顔料の色濃度別に加熱成形後の色相変化を経時的に測定し、1時間後の測色値との色差を求めた (Fig. 3)。色相は色濃度の増加する方向に変化した。濃色 (顔料/TiO₂=1/2) と淡色 1/10 は 3~5 時間で色差は一定となったが、1/100, 1/200 の淡色では 100~300 時間くらいまで色差が漸増した。原色は 3~5 時間で一時的に色差は一定となったが、100 時間すぎに再び増大していくことが明らかになった。色がうすいほど熱復元に要する時間が長く、かつ色差が大きくなる傾向がある。原色は熱復元性の他に、別の変色原因も考えられる。

K. Hoffmann らはメラミンアルキド塗膜で各種顔料の温度 (20~100°C) による色相変化を測定している⁷⁾。それによるとキナクリドン顔料の温度による色差は 0.2/10°C であり、試験した 29 種類の顔料中で温度による変化は小さい方であるという。一方、H. Pahlke らはトルイジンレッドは 160~180°C で PVC に溶解し、冷却

後の時間経過に伴い溶解顔料の析出が進行、その結果としてブルーミングが起こるとしている⁸⁾。キナクリドンは耐溶剤性にすぐれてはいるものの、DOP の存在する軟質 PVC 中では結晶成長が起こり色相が変化することも考えられる。可逆的な熱復元性は顔料固有の発色が温度の影響を受けることと、PVC の熱履歴の緩和に一定時間が必要なことによるものであり、一方濃色にみられる非可逆的变化は PVC の分解や DOP の蒸発、添加剤のマイグレーション等によるものと考えられるが、原因は、はっきりしない。

このように顔料の種類および濃度により熱復元性に差がでることが明らかとなり、調色および色合わせにはこれらの現象を十分に考える必要がある。

〔4〕 方向性

ロール混練時のせん断力のため PVC 中の顔料は一定方向に配向する。そのため観察方向によって色差が出ることが予想された。PVC 着色シートを 45-0° 方式の光源をもつ色差計で縦および横方向をそれぞれ測色して色

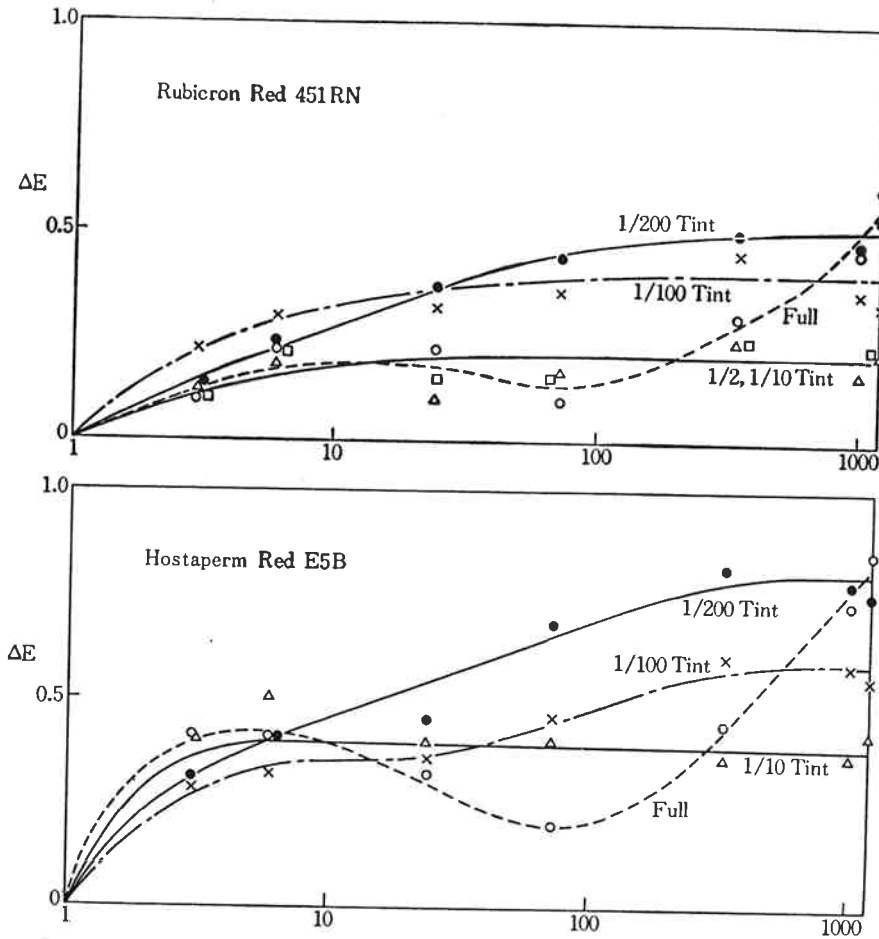


Fig. 3 The color change of the PVC sheets colored by quinacridone pigments with the passage of time

差を求めた。Rubicron Red 500 RS の ΔE は2.2であった。ほとんどの有機顔料は針状または柱状であり、着色PVCの貼り合わせにはロールの方向を合わせないと色ちがいを生ずる結果となる。

4. ま と め

PVCを着色する場合の発色上の問題点をキノクリドン顔料を中心に検討した。その結果はつぎのようにまとめられる。

(1) PVCと顔料とをドライブレンドする場合は、粒子間の摩擦により色相変化を起こす場合があり、顔料の分散性を考慮したブレンド条件を選ぶ必要がある。

(2) 顔料は一般に加熱成形後、発色が安定するまでに一定の時間を必要とする。キノクリドン顔料にもこの現象があり淡色ほど長時間を必要とし、その変化も大きい。

(3) ロール混練時に加わるせん断力によって顔料粒子が一定方向に配向し、観察方向によっては色差を生ずる。

以上検討してきた以外に、ゾルコート分野で顔料の色分けや顔料添加による粘度増加等の着色工程上の問題もあるが今回は省略した。PVCの着色工程では多くの要因が色相変化に影響するため充分な注意を払う必要がある。

文 献

- 1) H. F. Bartolo; *SPE Journal*, 26, (3), 65 (1970).
- 2) W. Herbst; *Pigm. Resin. Technol.*, (5), 7 (1973).
- 3) W. Herbst; *Farbe Lack*, 76, 1190 (1970).
(日本語訳: G. Geissler, W. Herbst; “塗装と塗料”, 7, 49 (1972)).
- 4) H. Pahlke; *Farbe Lack*, 72, 748 (1966).
- 5) W. L. Boyer; *J. Paint Technol.*, 43, (555), 107 (1971).
- 6) 橋爪; “色材”, 41, (4), 197 (1968).
- 7) K. Hoffmann; *Farbe Lack*, 83, (12), 1067 (1977).
- 8) H. Pahlke; *ibid.*, 72, (7), 623 (1966).
H. Pahlke; *ibid.*, 72, (8), 747 (1966).