

DNT
DAI NIPPON TORYO
大日本塗料株式会社
<https://www.dnt.co.jp/>

DNT Technical Report on Coatings

DNTコーティング技報

No.23
2023年12月発行

DAI NIPPON TORYO CO.,LTD.

DNTコーティング技報 No.23

CONTENTS

●SDGsに貢献するコーティング技術開発	1
●技術報文(Technical Reports)	
1. シラン・ふっ素複合系含浸剤の開発と性能評価 Development and Performance Evaluation of Silane・Fluorine Composite Impregnants	2～8
2. 自動車外装用水性ベース塗料の開発 Development of Water-based Base Paint for Automotive Exterior	9～15
●技術解説(Technical Reviews)	
1. 中国市場向け切削プライマーの開発(GB対応) Development of Cutting Primer for the Chinese Market (Responding for GB Regulation)	16～19
2. 高機能・高耐久を有する高意匠サイディングのメンテナンス Maintenance of Sophisticated siding with High Functionality and Durability	20～24
3. 迅速・簡便な研究用試薬「細胞外小胞用イムノクロマトキット」 Development of a Quick and Easy Research Reagent Set "Immunochromatographic Kit for Extracellular Vesicles"	25～35
●新商品紹介(New Products)	
1. 厚膜形焼付用変性エポキシ樹脂下塗塗料「AFプライマーGP」 High Build Type Baking Modified Epoxy Resin Coating「AF Primer GP」	36～37
●学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル (2022.7～2023.6)	38～39

SDGs に貢献するコーティング技術開発



執行役員
技術開発部門長

佐野 秀二

DNTコーティング技報No.23を発刊するに当たり一言ご挨拶申し上げます。

WHO(世界保健機関)は、2020年1月に新型コロナウイルスの感染拡大を受けて出していた宣言「国際的に懸念される公衆衛生上の緊急事態」を本年5月5日に終了し、国内においても新型コロナウイルス感染症の位置づけは「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」上の2類相当から5類感染症に引き下げられたこともあってか、海外からの観光客も増加し町に活気が戻ってきたように感じられます。

一方で、世界各地での異常気象による洪水・干ばつ・猛暑・森林火災などは私たちの生活に脅威をもたらしております。異常気象の原因の一つとされているのが温室効果ガス排出量の増加による地球温暖化で生じた地球規模での気候変動です。

上述は持続可能な開発目標、SDGs(Sustainable Development Goals)にも関連するものであり、弊社はSDGsへの貢献をコンセプトとしたコーティング技術開発を行っております。例えば、建築・構造物分野においては高耐久性塗装仕様の提供により、塗り替えを要するメンテナンスの回数を減らし、有害化学物質(塗料から発生する揮発性有機化合物が大気中で化学反応を起こすことによって発生する微小粒子状物質を含む)の発生の低減、ならびに各資材の輸送に要するエネルギーの削減に貢献できます。また、水性塗装仕様の提供により、有害化学物質低減や溶剤削減による低炭素化に貢献できます。

本誌でご紹介する報文、解説においてもSDGsに貢献できるコーティング技術開発として、強靱(レジリエント)なインフラ構築に貢献できるコンクリート構造物の耐久性向上や、有害化学物質の使用量・発生量の削減に貢献できる水性塗料やハイソリッド塗料、また、コーティング技術の周辺技術である金属ナノ粒子を用いた人々の健康的な生活の確保に貢献できるがん早期診断に繋がる技術をご紹介させていただきます。

今後も、革新的なコーティング技術開発とその周辺技術開発を推進し、社会的な課題の解決に取り組んで参りますので、皆様には何卒一層のご支援を賜りますようお願い申し上げます。

シラン・ふっ素複合系含浸剤の開発と性能評価

Development and Performance Evaluation of Silane・Fluorine Composite Impregnants

塗料事業部門 構造物塗料事業部
テクニカルサポートグループ
Coating Business Div.
Protective Coatings Dept.
Technical Support Group



関 智行
Tomoyuki SEKI



吉田 新
Arata YOSHIDA

要旨

コンクリート構造物では、劣化の抑制を目的に表面保護工法が多く適用されているが、コンクリートの打設後しばらく経過した後に塗布されることから、未塗布状態の期間にコンクリート内部へ劣化因子が侵入することが懸念される。一方で、コンクリート構造物の建設時には、型枠脱型後に塗布型の養生剤が用いられることがあるが、それらの多くは表面保護工法のような劣化因子の侵入を抑制する効果は期待できない。このように、劣化因子がコンクリート内部へ侵入する期間が存在することや、一つの構造物に対し、養生剤と表面保護工法の二種類の材料を、異なる時期に施工することによる施工費の増加などが課題として挙げられる。

そこで著者らは、表面保護工法が有するコンクリートの保護機能と養生剤が有する養生効果の双方の機能を有するシラン・ふっ素複合系含浸剤を開発したため本報にて報告する。

Abstract

Surface protection is often applied to concrete structures to control deterioration, but since it is applied after some time has passed after concrete is placed, there is concern that deterioration factors may penetrate into the concrete during the uncoated period. On the other hand, although applied curing agents are sometimes used during the construction of concrete structures after de-framing, most of them are not expected to be as effective in preventing the penetration of degradation factors as the surface protection method. Thus, there are concerns about the existence of a period of time during which degradation factors can penetrate into the concrete, and the increase in construction costs due to the use of two different types of materials for one structure at different times: curing agents and surface protection methods.

Therefore, the authors have developed a silane/fluorine composite impregnant that has both the function of protecting concrete with the surface protection method and the curing effect with the curing agent, and report the results in this paper.

1. はじめに

1.1 コンクリートの表面保護

コンクリートは、内部鉄筋を取り巻くコンクリートのアルカリにより鉄を不動態領域に維持し、半永久的に耐力を維持できると期待されていた。しかしながら、塩害、中性化、アルカリ骨材反応などコンクリートの劣化メカニズムが解明され、環境によっては比較的早期に劣化に至ることが明らかになった。

これらのコンクリート劣化の対策は、外部からの劣化因子(水分、塩化物イオン、二酸化炭素、酸素など)の遮断が有効であり、コンクリート表面に塗料を被覆または含浸させることによる表面保護工法が多く適用されている¹⁾。

しかしながら、表面保護工法の多くは、コンクリートの打設後しばらく経過した後に適用されることから、未塗布状態の期間はコンクリート内部へ劣化因子が侵入することが懸念される。

1.2 コンクリート建設時の養生

コンクリートは主に水、セメント、骨材、混和剤から成り、水とセメントの水和反応によって硬化する。コンクリートが所要の品質を確保するには、水とセメントの水和反応を進行させる必要があるため、型枠脱型後に硬化したコンクリートから一定期間は水が蒸発しないように湿布や散水などによる養生を行うことが一般的である²⁾。近年では施工の簡便さから、塗布型の養生剤を用いるケースが増加している。

しかしながら、塗布型の養生剤には表面保護工法のような劣化因子の侵入を抑制する効果は期待できない。また、一つの構造物に対し、養生剤と表面保護工法の二種類を、異なる時期に施工することによる施工費の増加も懸念される。

1.3 本検討の目的

これらの課題を解決するため、著者らは従来の表面保護工法が有するコンクリート構造物の劣化抑制効果と、コンクリート型枠脱型後の養生持続効果を有する、シラン・ふっ素複合系含浸剤の検討を行ってきた。双方の機能を有する材料であれば、新設時に適用することでコンクリートの養生効果が得られ、さらには劣化因子がコンクリート内部へ侵入する未塗布の期間を削減できることで、より一層コンクリート構造物の耐久性向上が期待できる。また、後々に表面保護工を適用する必要がないため施工費の削減が見込まれる。

2. 開発品の概要

シラン・シロキサン系含浸剤の組成を図1に示す。シラン・ふっ素複合系含浸剤は、2種類の含浸剤から成る。一層目に適用する含浸剤は、シラン・シロキサン系に分類される。シラン・シロキサン系含浸剤は、主成分であるアルキル基を含有したシランモノマーおよびシランオリゴマーがコンクリート内部へ浸透し、コンクリートとシロキサン結合の網目構造を形成する。表面や空隙壁面にアルキル基が固着することで含浸領域が疎水化され、水分や塩化物イオンの浸透抑制機能が発現する。

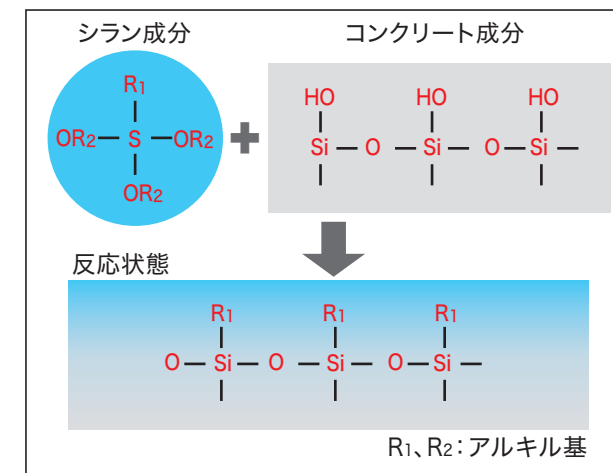


図1 シラン・シロキサン系含浸剤

シリコン変性ふっ素樹脂系含浸剤のイメージ図を図2に示す。二層目に適用する含浸剤は、ふっ素樹脂系に分類される。ふっ素樹脂系含浸剤は、櫛形構造を有するシリコン変性ふっ素ポリオール(主剤成分)とイソシアネート(硬化剤成分)から成る二液形であり、反応硬化によりウレタン結合を有する被膜を形成する。その被膜の表層には、撥水性を示すシリコン成分が多く存在し、被膜内部方向へ濃度勾配を形成する特長を持つ。そのため、表面に高い撥水性が付与され、塩化物イオンが付着・堆積しにくくなり、また、降雨による塩分洗浄効果が見込める。

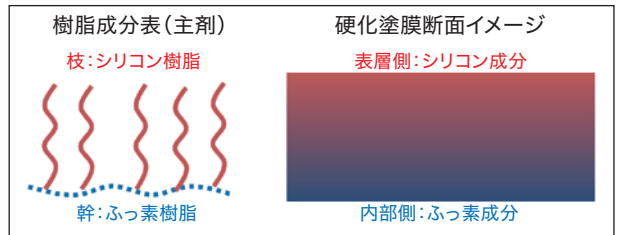


図2 シリコン変性ふっ素樹脂系含浸剤

これらの機能により、主に塩害に対する抑制効果があると考えられ、長期にわたりコンクリート中の鉄筋の腐食抑制が期待できる。

3. 性能評価

3.1 試験水準

塗布剤の種類と使用量を表1に示す。塗布剤はシラン・ふっ素複合系含浸剤(SF)、養生剤(E)、含浸剤(S)、ブランク(N)を用いた。各種塗布剤の種類と塗布量を表1に示す。養生剤(E)はエステル化合物であり、コンクリート構造物の塗布型養生剤として用いられている。含浸剤(S)はシラン・シロキサン系材料であり、コンクリート構造物の表面保護工法として用いられる含浸剤である。ブランク(N)は未塗布である。

表1 塗布剤の種類と使用量

No.	種類	使用量(g/m ²)
SF	シラン・ふっ素複合系含浸剤	140+80
E	エステル化合物	150
S	シラン・シロキサン系	150
N	未塗装	—

3.2 試験項目

試験項目を表2に示す。含浸性、撥水性、吸水性はそれぞれの塗布剤の基本性能を把握する目的で行い、保湿性は養生効果を把握する目的、塩化物イオン浸透抑止性、アルカリ骨材反応抑止性はコンクリートの耐久性向上性能を把握する目的として行った。

表2 試験項目と供試体寸法

項目	目的	N数
含浸性	幅300mm×長さ300mm×高さ60mm	3
撥水性		1
保湿性		3
吸水性		3
塩化物イオン浸透抑止性	φ100mm×高さ200mm	1
アルカリ骨材反応抑止性		3

3.3 供試体の種類

供試体の寸法と数量を表2に、コンクリートの配合を表3に示す。アルカリ骨材反応抑止性以外の供試体の粗骨材には2005碎石を用い、アルカリ骨材反応抑止性の供試体には反応性粗骨材を用いた。

表3 コンクリートの配合

試験体の種類	セメント種類	水セメント比 W/C (%)	細骨材率 s/a (%)	減水剤添加率 SP/C (%)	単位量(kg/m ³)					
					水 W	セメント C	砕砂 S	碎石 S	反応性粗骨材	減水剤 SP
アルカリ骨材反応抑止性試験以外	普通	50	44	0.5	165	330	805	1037	0	1.65
アルカリ骨材反応抑止性試験	普通	50	44	0.5	165	330	805	0	1037	1.65

3.4 試験方法

3.4.1 含浸性の試験方法

JCSE-K 571に準拠し³⁾、各塗布剤の硬化乾燥後に、割裂した供試体の断面に散水し、塗布面から撥水している領域を含浸深さとして測定した。

3.4.2 撥水性の試験方法

JIS R 3257に準拠し⁴⁾、各塗布剤の硬化乾燥後に、蒸留水を用いた静滴法により供試体表面の水接触角を測定した。得られた水接触角が90°以上の場合を撥水性ありとして評価した。

3.4.3 保湿性の試験方法

各塗布剤を適用した供試体を20℃/60%RHで気中保管し、1週毎に材齢4週目まで供試体重量を測定し、その重量変化から水分の蒸発率を求めて保湿性の評価とした。

3.4.4 吸水性の試験方法

各塗布剤を適用した供試体を20℃の水道水へ浸漬し、1週毎に材齢4週目まで供試体重量を測定し、その重量変化から吸水率を求めて吸水性の評価とした。

3.4.5 塩化物イオン浸透抑止性の試験方法

各塗布剤を適用した供試体を20℃の10wt%NaCl水溶液に6ヵ月間浸漬した。測定はJSCE-G 574に準拠し⁵⁾、EPMA法によるコンクリート中の元素の面分析方法にて、塩素の侵入深さを測定した。

3.4.6 アルカリ骨材反応抑止性の試験方法

膨張率試験であるデンマーク法⁶⁾を参考に、各塗布

剤を適用した供試体を40℃のNaCl飽和水溶液に浸漬し、一定期間毎に供試体の長さを測定し、供試体の膨張率を求めた。デンマーク法では材齢91日後の膨張率が0.10%以上を膨張性ありと判定することから、試験は供試体の平均膨張率が0.10%以上になった時点で終了とした。

4. 結果と考察

4.1 含浸性

含浸深さ試験の結果を図3に示す。SFの含浸深さは2.70mm、Eは2.98mm、Sは2.08mmと、いずれの塗布剤もコンクリートへ含浸を認めた。SFはSよりも深く含浸し、Eと同程度の含浸性を示した。

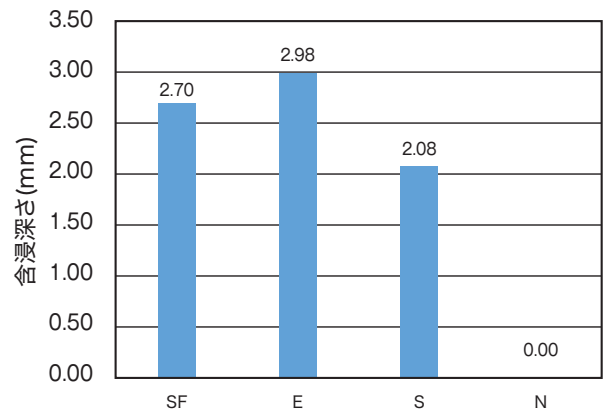


図3 各種材料の含浸深さ

4.2 撥水性

水接触角の測定結果を図4に示す。Nの水接触角は43.0°であったのに対し、SFは103.9°、Eは71.2°、Sは118.8°であった。SFおよびSは90°以上の水接触角を示し、コンクリート表面は撥水性域にある。一方、Eの水接触角は90°未満であり親水性域にある。SFは、シリコン変性ふっ素樹脂の特性である表層に配置されたシリコン成分により撥水性を示していると考えられる。

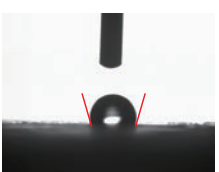
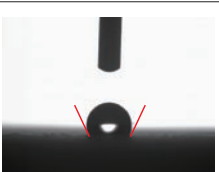
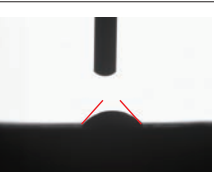
No	SF	E
水接触角	103.9° 	71.2° 
No	S	N
水接触角	118.8° 	43.0° 

図4 各種材料の水接触角

4.3 保湿性

保湿性試験の結果を図5に示す。SFはNと比較して、水分蒸発を抑制する結果となり、型枠脱型後の保湿性を確保している様子が示唆された。これは、SFの構成材料であるシリコン変性ふっ素樹脂がコンクリートの細孔へ含浸・充填し被膜化することで、コンクリート中の水分が外部へ放出することを防いでいると考える。

一方で、SFはEと比較すると僅かに水分が蒸発する結果となった。この差がコンクリートの品質に与える影響については今後の課題として検討が必要であると考えられる。

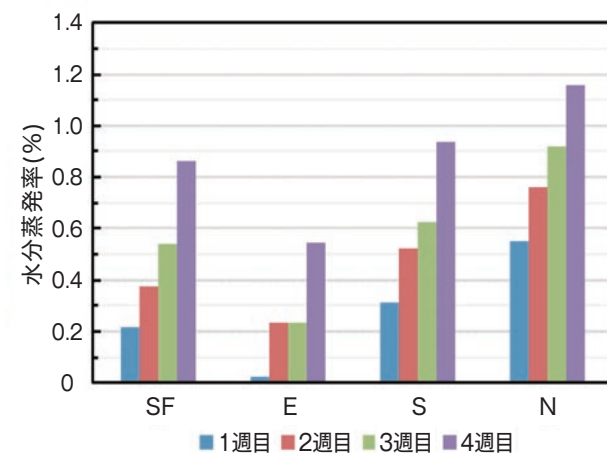


図5 各種材料の水分蒸発率

4.4 吸水性

吸水性試験の結果を図6に示す。SFおよびSは、EおよびNと比較し、吸水を抑制する結果となった。これは、SFおよびSの供試体表面は撥水域にあることにより、コンクリート内部へ水分の浸入を抑制していると考えられる。

また、SFはSと比べて水分の浸透抑制効果が優れていることがわかる。これは、SFとSは同程度の撥水性を示すが、SFはSよりも深い領域までコンクリートへ含浸していることに起因していると考えられる。

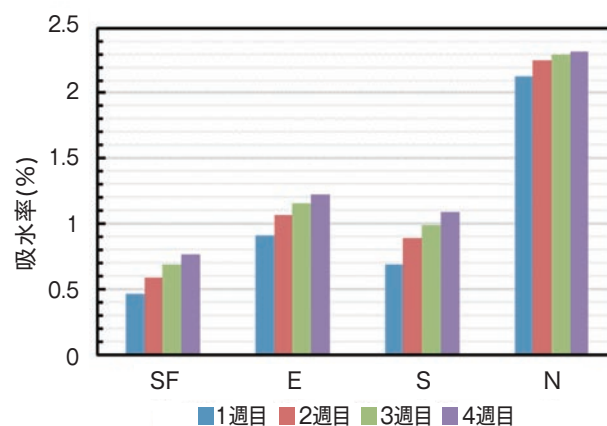


図6 各種材料の吸水率

4.5 塩化物イオン浸透抑止性

表層から深さ方向の塩素濃度測定結果を図7、図8に示す。E、S、Nの塩素濃度分布は同等であった。一方で、SFは、他の塗布剤と比べて塩化物イオンの遮断効果が大幅に高い結果となった。この理由としては、吸水性試験結果と同様に、撥水性を示す材料が深い領域まで含浸していることにより、水分を介して侵入する塩化物イオンを遮断していることが考えられる。

なお、Sは塩害対策として多くの実績があるが、本試験ではNと比較すると塩化物イオンの侵入深さに大きな差は見られなかった。これは、シラン・シロキサン系含

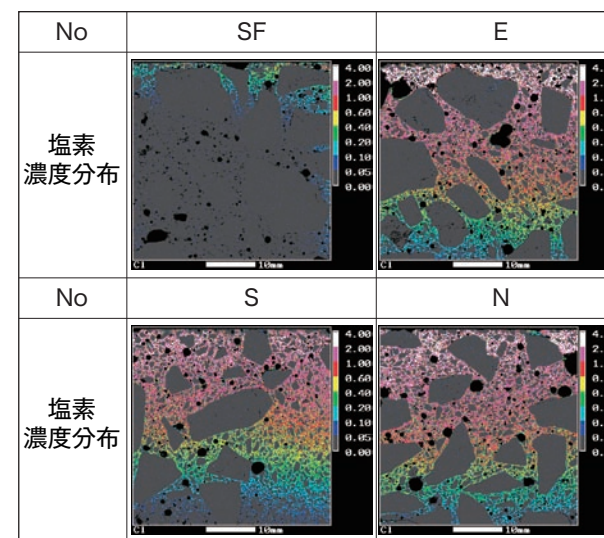


図7 供試体断面の塩素濃度分布(画像上部が供試体表層)

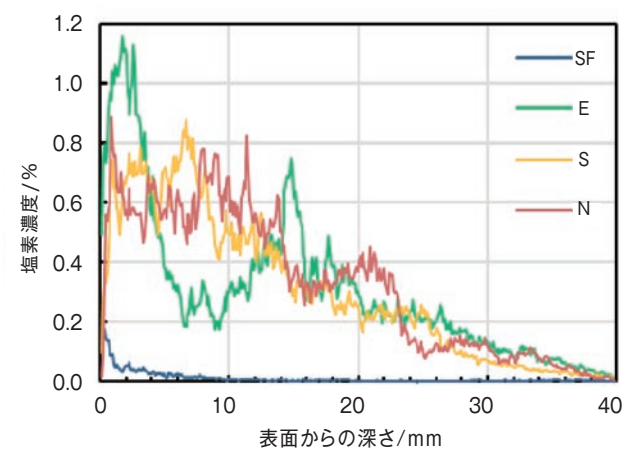


図8 供試体断面の塩素濃度

浸剤は細孔表面を疎水化するものであり、細孔には材料が充填されないため、本試験のような没液環境下では塩化物イオンが浸透したと推測する。

4.6 アルカリ骨材反応抑止性

供試体の膨張率を図9に示す。材齢91日における膨張率は、Nと比較し、いずれの塗布剤も優れた結果となった。ただし、デンマーク法における膨張性の判定基準である0.10%以上には、いずれの塗布剤も到達してなかったため、アルカリ骨材反応をさらに進行させ、供試体にひび割れが生じるまで試験を継続した。

材齢331日で、SF以外はひび割れが生じたため測定を終了した。この時点の膨張率は、Nと比較し、いずれの塗布剤も低い値であった。SF以外の膨張率は0.10%を大きく超えていたが、SFの膨張率は0.051%であり、供試体にひび割れは生じていなかった。SFは材齢450日以降の膨張率の増加がほとんどなく、材齢626日時点の膨張率は0.091%であり、極めて高いアルカリ骨材反応抑止性を示した。

SFの膨張率が長期間低い値を示す理由は、他の試験と同様に、撥水性を示す材料が深い領域まで含浸していることにより、劣化要因の一つである水分を遮断する効果に優れ、アルカリ骨材反応を抑制しているためと考えられる。

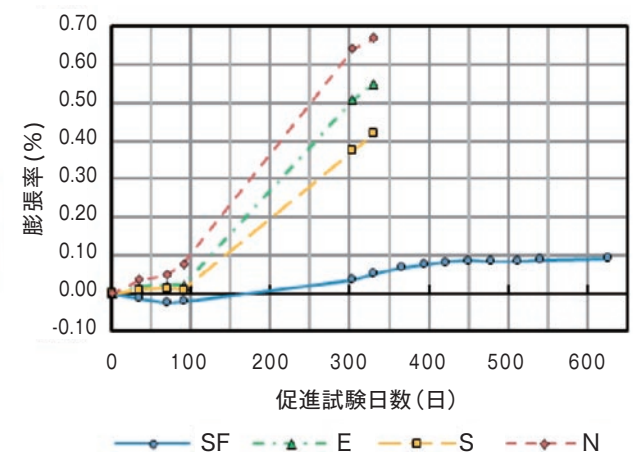


図9 供試体の膨張率

5. まとめ

従来の表面保護工法が有するコンクリートの劣化抑制効果とコンクリート脱枠後の養生持続効果を有する、シラン・ふっ素複合系含浸剤を開発した。本材料は各試験において従来の含浸剤と同等以上のコンクリートの劣化抑制効果を示し、かつ従来の養生剤と同等の保湿性を示した。これらの結果より、コンクリート脱枠後に本材料を適用することで、理想的なコンクリートの水和反応を促し、さらには長期的に劣化因子からコンクリートを保護することが期待できる。

今後も新商品の開発を通じて、広く社会の繁栄に貢献していきたいと考えている。

6. 謝辞

本開発品は愛知工業大学様、日本車輛製造株式会社様との共同研究によって得られた成果です。関係者各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートライブラリー119, 表面保護工法 設計施工指針(案)
- 2) 土木学会：コンクリートライブラリー標準示方書, 施工編
- 3) 土木学会：コンクリートライブラリー標準示方書, 基準編
- 4) 日本工業規格：JIS R 3257 基板ガラス表面の濡れ性試験方法
- 5) 土木学会：コンクリート標準示方書, 基準編, JSCE-G 574 EPMA法によるコンクリート中の元素の面分析方法
- 6) 日本コンクリート工学会：融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会, アルカリ骨材反応WG

自動車外装用水性ベース塗料の開発

Development of Water-based Base Paint for Automotive Exterior

技術開発部門
開発部 技術開発第二グループ
Technical Development Div. Development Dept.
Technical Development Group 2

技術開発部門
研究部 研究第二グループ
塗膜形成・塗装技術チーム
Technical Development Div. Research Dept.
Research Group2.
Film Formation & Application Technology Team



小野 彩花
Ayaka ONO



籠谷 天真
Takamasa KAGOTANI



渡辺 淳也
Jyunya WATANABE

要旨

近年、自動車塗装業界では、環境問題への対応策として、CO₂およびVOC (Volatile organic compounds：揮発性有機化合物) 削減が盛んに行われている。その手段として、水性塗料の適用、塗装工程改善が大きな課題となっており、水性塗料開発および塗装工程改善への取り組みが行われている。

本報では、自動車外装材に適用可能な水性ベース塗料の開発、および当社設備での作業性条件の最適化および作業性幅(温度・湿度)の決定を行った。また、メタリックベース塗料における、アルミフレーク配向性と粘性挙動の関係性について考察した。

Abstract

In recent years, the automotive coating industry has been developing water-based coatings and improving these process to reduce CO₂ and VOCs (volatile organic compounds) as one of the issues for environmental progress.

This report describes the development of water-based coatings applicable to automotive body panels and various exterior parts, the optimization of workability conditions at our facilities, and the determination of workability ranges (temperature and humidity). It was also discussed the relationship between aluminum flake orientation and viscosity behavior in metallic base coatings.

1. 自動車塗装

現在、自動車塗装業界において、環境問題への対応策として、CO₂およびVOC削減が盛んに行われている。その手段として、水性塗料の開発、および塗装工程改善への取り組みが行われている。また塗装の改善だけでなく、インクジェットや金型内で塗装を行うインモールドコーティングシステム、フィルム加飾なども注目されている。

現在では自動車塗装ラインとして当たり前となっている「静電塗装」「回転霧化型塗装機(以下ベルガン)」は今から50年前の1970年頃から始まったとされ、1990年代には水性メタリックベース塗料が実用化された。また2007年には現在の自動車塗装の主流である中塗り焼付工程を削減した水性3WET方式が導入されたとともに、昨今新たな機能を有する水性塗料の開発やカーボンニュートラルの観点から、焼付工程の削減および低温化、さらにボディー/バンパー一体塗装系の導入についての技術検討が精力的に行われている。

塗膜構成中の上塗塗料のうち、ベース塗料の役割としては外観品質を担い、高い意匠性が求められる。塗色としては、着色顔料で構成されるソリッド色、アルミニウム片などの鱗片状光輝顔料を含むメタリック色に分類され、開発においてはこれらの色調を網羅する必要がある。また、自動車外装材にはボディー鋼板、アルミなどの金属素材およびバンパーやそのほかのプラスチック部品など、様々な素材が用いられる。本開発では、これらの自動車外装材にマルチに対応するベース塗料体系を想定し、各種外装部品に対応できる水性ベース塗料を開発した(表1)。

表1 開発塗料の適応範囲

基材	下層塗料	上塗塗料	
PP樹脂	水性プライマー	開発水性ベース	各素材専用溶剤クリヤー
ABS樹脂	水性プライマー		
	なし		
ボディー鋼板	電着+水性中塗り		
アルミ	粉体プライマー		

2. 塗料開発

2.1 基本設計

ベース塗料に要求される性能として、高い意匠性の他、外装用途に適応した強靱な塗膜耐久性と、プラスチックのような柔軟な基材上での物性を想定した柔軟性が必要となる。また、一般的に水性塗料の課題とされている耐水性などの基本物性に対しても、溶剤形塗料同等の塗膜性能が求められる。そのような性能を担保するため、主な樹脂として2種類を用いて塗料を設計した。塗膜物性の観点から、ウレタン樹脂である樹脂Aを選定、作業性の観点からアクリル樹脂である樹脂Bを選定した。これらの樹脂を塗色によって最適な割合で配合することによって、顔料濃度の異なるメタリック色、ソリッド色での物性、外観を確保している。

2.2 溶剤選定

水性ベースの基本物性を満足させるために、溶剤の選定を行った。溶剤の選定に関しては、樹脂との相溶性および安定性、基材付着性、耐湿性などを含む基本物性を担保可能な溶剤の選定を行う必要がある。これらの溶剤選定について、溶剤による下地との付着性および下地の侵食性との関係についての検討結果を報告する。

2.2.1 実験

水性ベース塗料の溶剤以外の基本配合に対して、溶剤a～eを添加し、塗料A～Eを作製した後、ABS基材上にベース塗料、溶剤クリヤー塗料を塗装し、付着性評価を行った。

2.2.2 評価方法

まず、溶剤のABS基材に対する侵食性の評価を行った。検討溶剤をABS基材に滴下し、室温で一定時間放置後、ふき取りを行いABSに対する溶解性の評価を行った。

塗膜の評価方法として、一次付着性は、クロスカット法(2mm幅、100マス目の残存数)にて確認した。耐湿

性については、50℃、95%RH条件下で72時間および240時間静置後、クロスカット法にて確認した。

2.2.3 結果と考察

評価結果について添加溶剤の沸点・ABSに対する溶解性および検討塗料の付着性を示す(表2)。

表2 各溶剤の性質と塗料性能

	沸点	ABS溶解性	付着性		
			一次	耐湿72hr	耐湿240hr
未添加	—	—	90/100	70/100	65/100
塗料 A	低	変化なし	90/100	75/100	60/100
塗料 B	高	やや溶解状態	100/100	100/100	100/100
塗料 C	高	溶解状態	100/100	100/100	100/100
塗料 D	中	膨潤状態	90/100	90/100	100/100
塗料 E	低	膨潤状態	90/100	70/100	70/100

結果より、溶剤未添加の塗料については、付着性が不十分であったのに対し、ABS基材に対して、溶解もしくは膨潤する効果がある溶剤を添加することによって、一次付着および耐湿後の二次付着が向上する傾向が見られた。また、ABS基材に対して溶解による侵食性が強い溶剤がより付着性を向上させる傾向があった。これは基材表面を溶剤溶解または膨潤したことにより、付着性が向上したと予測できる。ただし、樹脂基材に対する侵食性を付与することによって基材割れを引き起こす場合が予測され、様々な下地樹脂基材への付着とその影響を考慮した溶剤種、添加量の選定が必要となる。

3. 作業性実験

3.1 作業性実験設備および装置

近年の自動車塗装は、生産効率を考えた産業用ロボットによる無人塗装や環境面を配慮した静電塗装による高塗着効率塗装が主流となっている。静電塗装の概要として、ロボット先端に取り付けた塗装ガン内で予め塗料にマイナスの電荷を付加し、塗装対象となる被塗物にアースを確保することで、マイナスへ印加された塗料は静電的に被塗物へ塗着する。そのため静電塗装は非静電塗装に比べ塗着効率を向上させることがで

きる。特に静電塗装の中でもベルガンは多くの自動車塗装ラインで実用化され、ベルカップと呼ばれるガン先端に装着された回転体が塗装時に高速回転し、遠心力によって塗料を微粒化できる仕様となっている。塗料はベルカップ中心から吐出されるため、実質的に吐出された液滴は遠心力によってカップ円周部へ移動する。ベルカップ円周部には同一幅の溝が形成されており、これによって同一形状の塗料液柱を生成し、塗装ムラなど、不具合が起こりにくくなる仕様となっている。さらに、生成された液柱はシェーピングエアと呼ばれる非常に大きな流量の霧化エアで粒子化させるため、エアスプレーよりも微粒化効果が大きく、外観が良くなりやすい。ベルガンの塗着効率は約65～70%程度と高く、その他の利点として塗装面積が広いことや、比較的均一な粒子径の塗料粒子が生成可能なことが挙げられる。近年ベルガンの動向としては、吐出された粒子のシミュレーションやメタリック塗料におけるアルミ顔料の配向性など吐出から塗膜が形成されるまでの評価技術が注目されている。ベルガン以外の塗装機の動向としては、さらなる塗着効率の向上など、塗装工程改善およびコスト低減を目的にした塗装機が注目されている。

当社では2020年7月に、コーティング技術センター(Coating Technology Center：CTC)が設立され、温度・湿度を調整可能な液体塗装ブースや前述したベルガン、静電スプレーガン、低圧霧化ガンの3種の塗装ガンを備えた、液体塗装ロボットを配備しており、さらに液体レシプロ機、粉体塗装設備やインクジェットプリンター、インモールドコーティングシステムを完備している。また、液体塗装ブース、粉体塗装ブース、大型乾燥炉間がコンベアで繋がっており、実際の工場塗装ラインと同じ塗装条件が再現可能である²⁾。

3.2 実験条件の最適化

前述した通り、ベルガンはガン先端のベルカップの回転や霧化エアにより塗料の微粒化がなされている。これらに使用する回転数およびエア量が高いほど、塗料に与えるせん断力が強くなり、生成される液滴を変形、分裂させる作用が強まる。それによって、塗料粒子

はより微粒化し塗膜外観は向上する。しかし、吐出される塗料粒子が微粒化することによって、被塗物に塗着する前に飛散し塗着効率が減少する傾向にある。つまり、塗料の微粒化による塗膜外観および塗着効率の最適化は、塗料粘度や塗料固形分(NV)などの塗料性状および塗装方法によって調整する必要がある。

塗装パターンは通常のエアスプレーガンを例にとると、ガン先中心から液柱となって吐出された塗料が、その周囲にある霧化エアにより微粒化され、左右から放出されるパターンエアによって押しつぶされるように被塗物へ塗着する。そのため、形成される塗装パターンは長楕円形状を形成しており、被塗物形状に合わせてパターン幅を変える仕様となっている。対してベルガンはベルカップの回転による遠心力でベルカップ円周部に液滴が生成される。生成された液滴は、ガン先端円周部から出されるパターンエア、および遠心力によってベルカップの縁まで移動し射出する仕様で、形成するパターンはドーナツ型になる。パターンエアおよび霧化エアの増減によるパターン形成への影響のうち、霧化エアの増加は塗装パターンが均一化された形状となり、パターンエアの増加は中心部が薄くなる傾向にある。これらの傾向を基に実験条件の最適化を行った。

3.3 開発塗料の作業性

前述した設備および塗装機を用いて、開発した水性ベース塗料の作業性試験を行った。ベース塗料において重要とされる意匠性は、同一塗料でも、使用する塗装機や塗装条件によって大きく異なる。また、ベース塗料の塗色の中でも、鱗片状のアルミフレークが含まれているメタリック塗料では、角度によって反射光の異なる塗膜を形成し、メタリック感と呼ばれる意匠性を表現できる。高意匠なメタリック塗膜を得るためには、アルミフレークを均一に配向させ散乱光を抑えることが必要であり、塗装時の霧化、粘度変化、体積収縮の過程でアルミフレークの配向を均一に制御する。溶剤形塗料では、様々な沸点や蒸発速度の有機溶剤を組み合わせることにより、塗装時および塗装後の溶剤揮散・揮発に伴う粘度の変化を

調整し、アルミフレークの配向性およびタレ性を制御する。しかし、水性塗料の場合、溶剤変更による揮発性の調整ができないため、アルミフレークの配向制御には、高擬塑性の粘性挙動制御が必要となる。本章では、開発塗料のメタリック塗色の粘性挙動制御と作業性検討および塗装可能条件の最適化について報告する。

3.3.1 実験

粘性挙動制御として、(A)増粘剤による粘性挙動の制御を試みた。さらに、水性塗料において溶剤が粘性へ影響を及ぼすことが知られており¹⁾、(B)溶剤による粘度調整を試みた。

(A) 増粘剤による粘性挙動の制御

増粘剤として、アルカリ増粘剤、会合型増粘剤を使用し粘性調整を試みた。その他の増粘剤に関しては、安定性などを含む基本物性の観点から、粘性挙動の検討対象として除外した。検証のため、増粘剤f～iを樹脂、顔料などが含まれるメタリック塗料の基本配合に対して添加した塗料F～Iを調製した。この際、増粘剤f、増粘剤gについてはアルカリ増粘剤、増粘剤h、増粘剤iについては会合型増粘剤を用いた(表3)。また、表3中に塗料作製時の静置時の粘度上昇率について記載した。これらの塗料を塗装機に応じた粘度に調整し、エアスプレーで水平面へ塗装、またベルガンで静電塗装により垂直面へ塗装して得られた乾燥塗膜を用いて外観評価を行った。この際、垂直面の塗装についてはタレ性の評価も行った。

表3 検討増粘剤種類

	塗料	静置時の粘度上昇率
未添加	ブランク	基準
アルカリ増粘剤	塗料 F	高
	塗料 G	中
会合型増粘剤	塗料 H	中
	塗料 I	低

(B) 溶剤による粘度調整

塗料中の溶剤によって粘度調整を試みた。検証のため、溶剤j～mを樹脂、顔料などを含むメタリック塗料に添加した塗料J～Mを調製した。なお、溶剤j、kについては親水性溶剤、溶剤l、溶剤mについては疎水性溶剤を用いて実験を行った(表4)。

作製した塗料について、(A)と同様に評価した。

表4 検討増粘剤種類

塗料	添加種類	静置時粘度上昇率
ブランク	水	基準
J	親水性溶剤	中
K	親水性溶剤	低
L	疎水性溶剤	高
M	疎水性溶剤	中

3.3.2 評価方法

塗料の評価として、粘弾性測定装置(MCR-301:Antom-Paar社製)を用いて、25℃でのずり速度依存性測定を行った。ずり速度0.1(1/s)、1(1/s)の際のせん断粘度を用いて、粘度変化する塗料の粘度値の比を表す、Thixotropic Index(TI値)を測定した。また塗装機からの吐出時を想定して、高シアのずり速度1000(1/s)の状態から、塗着後を想定した低シアの0.1(1/s)へ変化させた際の、粘度回復の挙動を評価した。この際の粘度は、400～500mPa・s程度に調整して測定を行った。また、(B)溶剤の検討に関しては、上記測定に加えて、溶剤を添加し塗料作製した後、25℃条件でせん断速度を0.1(1/s)から10000(1/s)へ変化させた際の粘度変化の測定および周波数1Hz、歪み0.01～100%における歪み依存性測定からtanδ(損失正接=損失弾性率G''/貯蔵弾性率G')を求めた。

塗膜外観の評価として、塗装時の粘度は塗装機に対応する最適の粘度で行い、膜厚は10μmとした。次に塗装ムラおよびアルミフレークの配向性の評価については角度色差計(BYK-mac I:BYK-Gardner社)を用いて、15°、25°、45°、75°、110°の明度(L*)を測定し、フロップインデックス(FI)を用いて評価した。FIの算出式を示す(式1)³⁾。

$$FI=2.69 \times (L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1.11} / L^*_{45^\circ 0.86}$$

式1 FIの計算式

また、作業性については、垂直塗りのタレ性評価として、PP板に、直径10.5mm幅の穴を設け、発生したタレの長さを評価した。

3.3.3 結果と考察

(A)増粘剤による粘性挙動の制御

各塗料における結果を示す(図3、図4)。図3に塗料F～IのTI値および塗膜形成後の目視での外観、色差計によるFI値、プレヒート後のタレの長さ、図4にベルガン塗装粘度でのレオメーター測定による塗料の粘度挙動を示す。

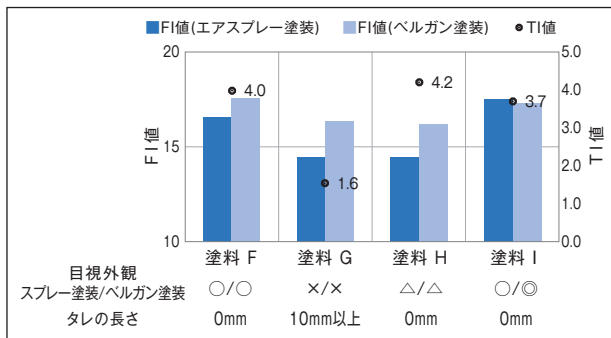


図3 試験結果

3)

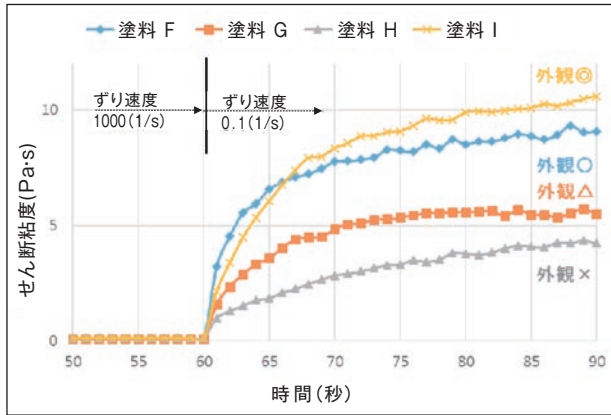


図4 塗料の粘度挙動

図3の結果から、エアスプレーとベルガンによるFI値の絶対量では差は見られたが、エアスプレーとベルガンでは同様の傾向が見られた。塗料評価、塗膜評価の結果からアルミフレークの配向性およびタレ性に関しては、塗料の粘度挙動に起因することが示唆された。TI値についてもアルミ配向性およびタレ性に影響を与えと考えられるが、TI値については本来のチクソトロピックの意味である時間依存性を含まない値であるため、TI値のみによってアルミフレークの配向性を決定できると断定するのは極めて困難である。水性

塗料の場合、溶剤形塗料と比較して塗着後のNV上昇が極めて遅いことが知られている。そのため、本結果の粘度挙動は、塗装直後を想定した数秒後までの粘度回復がそのまま乾燥後の塗膜外観へ寄与したと推察できる。

(B)溶剤による粘性調整

各塗料における結果を示す(図5、図6)。図5に塗料J～MのTI値および塗膜形成後の目視での外観、色差計によるFI値、プレヒート後のタレ長さ、図6にベルガン塗装粘度でのレオメーター測定による、せん断速度依存性の粘度回復を示した。その結果、添加した溶剤種によって、粘性挙動に違いがでることが確認できた。塗料Jのクレーターに関しては、塗料塗着後の粘度回復が遅く、回復が起こらないまま、塗装中の積層が起こり、クレーターなどの外観不良が起こったと考えられる。しかしながら、塗料Jと塗料Kは図6で示した粘性挙動としては、類似の挙動を取ることが読み取れる。そこで塗着3分後の塗着NVを比較したところ、塗装時の塗料NVは同じであったが、塗料Jに比べて塗料Kは3%程度高い塗着NVであることがわかった。このことから、水性塗料の溶剤についても、塗料の粘度回復に揮発速度や塗装機より吐出される塗料粒子の微粒化効果を考慮する必要がある。

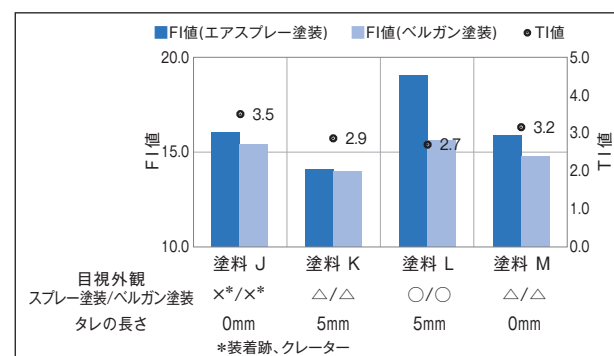


図5 試験結果

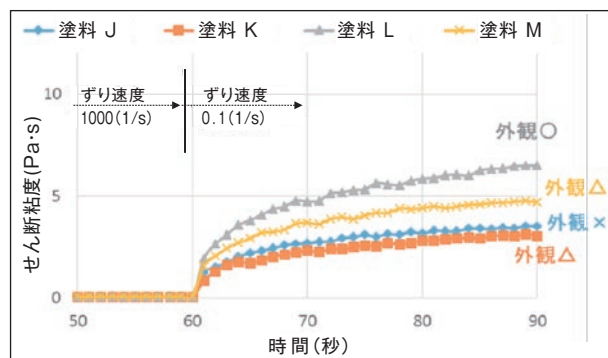


図6 回復粘度測定

次にひずみ依存性の結果を示す(図7)。この結果からひずみ依存性の測定において、FI値が高く、目視外観に優れる塗料Lのような塗料は、 $\tan \delta$ の値が小さい弾性支配の傾向が見られた。

この目視外観に優れる塗料Lと目視外観の劣る塗料Jおよびブランク塗料を比較にせん断速度上昇時の粘度変化を測定した(図8)。塗料Lの方が、塗料Jと比較して、低シア時の粘度が高く、高シア時の粘度は低くなることが読み取れる。このことから、塗料Lの方が塗料Jと比較して微粒化が良好であると予測できる。これは、溶剤Iが溶媒である水中より樹脂界面に多く存在し、相互作用することにより、低シア時の粘度上昇に寄与し、緩やかな相互作用がシア上昇時に切れることで高シア時の粘度下降が起こったと考えられる。このことより、塗着時の回復粘度だけでなく、微粒化が塗膜外観に寄与していることが示唆された。

これらの結果から、溶剤選定は2章で述べた物性に対して溶剤の与える影響と、粘性に与える影響の両方の観点からの選定が必要となる。

4. まとめ

今回様々な下地への付着性を有する自動車外装用水性ベース塗料の開発を行った。塗料配合として、樹脂選定と比率の最適化、溶剤選定による物性確保、増粘剤や溶剤を用いた粘性調整の手法により塗料を開発し、温度湿度に対する塗装可能範囲を設定した。本開発で得られた知見は、自動車分野のみならず、環境対応の観点から、様々な分野で活発に進んでいる塗料の水性化に活かせると予測できる。

5. 引用文献

- 1) 佐野秀二, 大柴雅紀, 石原真興: DNTコーティング技法No.3, (2003)
- 2) 塗料事業部門, 技術開発部門, スペシャルティ事業部門: DNTコーティング技報No.20, (2020)
- 3) Hans-Joachim Streitberger, Karl-Fredrich: Automotive Paints and Coating, P181 (2008)

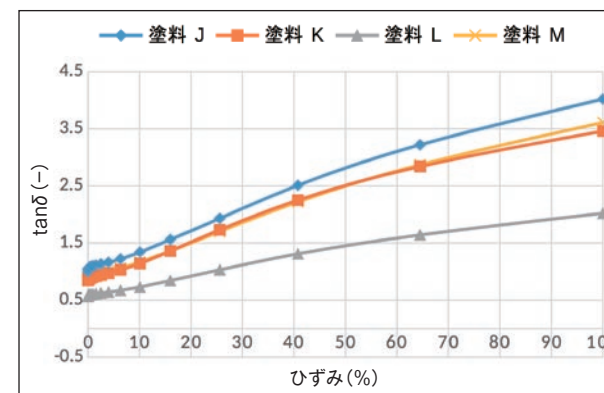


図7 ひずみ依存性

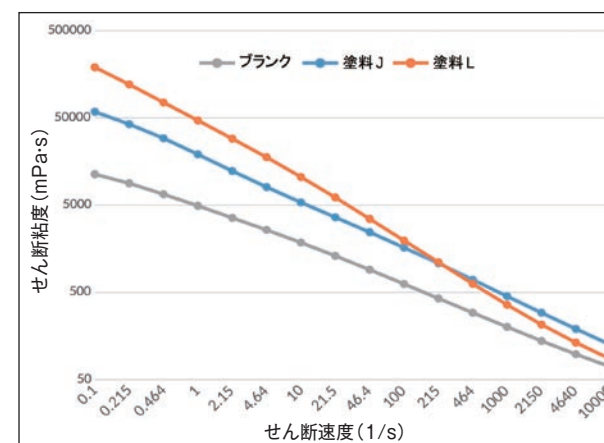


図8 せん断速度上昇時の粘度変化(せん断速度依存性)

3.3.4 開発塗料の作業性

前述の手法を用いて最適化した水性ベース塗料について、作業性幅を決定した(図9)。

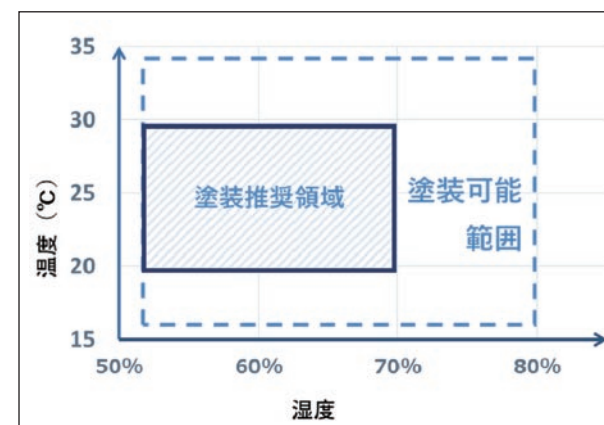


図9 開発メタリック塗料の塗装可能範囲

中国市場向け切削プライマーの開発(GB対応)

Development of Cutting Primer for the Chinese Market (Responding for GB Regulation)

塗料事業部門
車輛産機・プラスチック塗料事業部
自動車プラスチックテクニカルサポートグループ
Coating Business Div.
Rolling Stock, Machinery & Plastic Coating Dept.
Automotive & Plastic Coating
Technical Support Group



山賀 皇記
Koki YAMAGA

技術開発部門
研究部 研究第一グループ
樹脂合成チーム
Technical Development Div.
Research Dept.
Research Group 2,
Resin Synthesis Team



早川 哲平
Teppei HAYAKAWA

1. はじめに

近年、世界的にPM2.5などの浮遊粒子状物質および光化学オキシダントによる大気汚染が問題視されており、中国では国家強制標準(GB規格)と呼ばれる厳しい環境規格が設けられている。塗料に含まれる有機溶剤や塗料の希釈に用いられるシンナーは、これらの大気汚染の原因物質の一つであり、GB規格では塗装時のVOC(Volatile Organic Compounds：揮発性有機化合物)の含有率が規制されている。そのため、中国で塗装する塗料は従来に比べて大幅なVOCの削減が求められている。

このような背景の下、筆者らはGB規格に適合した自動車向けアルミホイール用切削プライマーを開発した。本報では、塗料開発におけるポイントを解説する。

2. GB規格

2020年12月1日に施行されたGB規格は、塗料、インク、接着剤、洗浄剤などの製品に含有されるVOCなどの有害物質について、当該製品が使用される際に含まれる有害物質の量を制限する規格である。中国では

GB規格に適合しない塗料製品の販売、輸入が認められないため、塗料メーカーは対応製品の開発が求められている。GB規格のなかでも自動車関連向け塗料は「GB24409-2020:車両塗料用の有害物質の制限量」に分類され、自動車部品の種類により細かく規制値が設けられている。自動車向けホイール用塗料の場合、施工時のVOC量は670g/L以下でなければならない。

施工時のVOC量には、塗料製品に含まれる有機溶剤に加え、塗装作業時に粘度調整のために添加する希釈溶剤(シンナー)も含まれている。現在市場で使われている自動車向けアルミホイール用切削プライマーは主にスプレーにて塗装されており、施工時の適正粘度条件(17秒以下/FC#4 20℃)のVOC量は700g/L以上であるため、GB規格に不適合となっている。

3. 自動車向けアルミホイール用切削プライマー

自動車におけるホイールとはエンジンの動力をタイヤに伝える機能性パーツであるとともに、外装デザインにおいてキャラクターイメージに大きく影響するデザイン性パーツでもある。一般的な鉄製ホイールは樹脂製ホイールカバーが装着されるが、アルミホイールは機能性パーツとして軽量であることが特徴であり、アルミ

ホイールそのものに塗装や加工を施して使用される。

特に切削加工面の金属光沢を利用しクリア塗装で仕上げた切削光輝ホイールと呼ばれるものは多彩な表現が可能で人気がある。

開発した切削プライマーは切削光輝ホイールに使用されるプライマーである。切削光輝ホイールはアルミ合金上に粉体プライマーとカラーベースを塗装後、表面を切削加工し、素材のアルミを露出させる。その後、露出したアルミ素材の腐食を防止するために透明な切削プライマーを塗装し、最後にトップコートクリヤーを塗装することにより、切削加工面の金属光沢模様が現れる構成となっている(図1)。上記の使用方法より、自動車向けアルミホイール用切削プライマーにはアルミ合金への付着性と防錆性が求められている。

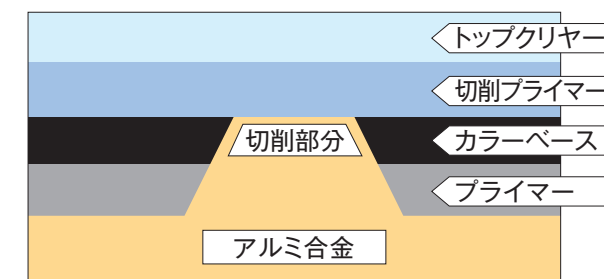


図1 切削光輝

4. 従来切削プライマーの特長

切削プライマーにはアルミ合金への付着性と防錆性が求められることから、塗料の主成分である樹脂にはビスフェノールA型エポキシ樹脂をアクリル樹脂で変性したエポキシ変性アクリル樹脂が一般的に使用されている。優れた付着性、防錆性を有するエポキシ変性アクリル樹脂であるが、①エポキシ樹脂骨格由来の芳香環同士の π - π 相互作用により、スタッキング構造を形成しやすく、種々の有機溶剤に溶解しにくいこと、②エポキシ樹脂をアクリル樹脂で変性する際、架橋構造を形成するため高分子量化することから粘度が高くなり、塗料設計として粘度を低くするために有機溶剤を多く配合する必要があり、結果として高VOC

量になりやすいなどの課題がある。高VOC量の対策として、エポキシ変性アクリル樹脂の分子量を低く抑える手法があるが、分子量の低下に伴い、塗膜性能の低下が確認されており、GB規格への適合と塗膜性能の両立においてエポキシ変性アクリル樹脂は不適であると考えられる(表1)。

表1 エポキシ変性アクリル樹脂を用いた切削プライマーの評価結果

	従来品	検討品(低分子量)
樹脂系	エポキシ変性アクリル樹脂	
重量平均分子量(Mw)	170,000	80,000
GB規格適合性	不適合	不適合
付着性試験		
	はく離なし	はく離
防錆性試験(CASS試験)		
	さび幅 0.3mm	さび幅 3.5mm

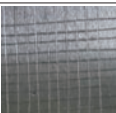
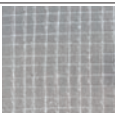
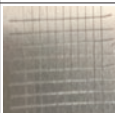
5. 開発切削プライマーの特長

先に述べたように、GB規格への適合と塗膜性能を両立において、エポキシ変性アクリル樹脂は不適であるため、樹脂からエポキシ樹脂部分を排除し、アクリル樹脂のみとした。アクリル樹脂は、①分子量調整が容易であること、②アクリル樹脂を構成する原料モノマーの選択肢が豊富であり、モノマー種に応じて様々な性能が発現するため、幅広い樹脂設計が可能なが利点としてあげられる。①の利点により、分子量を低く抑えることで有機溶剤やシンナーの使用量を低減することが可能となり、GB規格に適合させることがで

きる。ただし、分子量の低下により塗膜性能が低下する点はエポキシ変性アクリル樹脂と同様なため、②の利点を活かして塗膜形成時に樹脂間で架橋構造を形成可能な反応性モノマーを導入することにより塗膜性能の向上を図り、GB規格への適合と塗膜性能の両立が可能となる。

アクリル樹脂を用いた切削プライマーの評価結果を示す(表2)。エポキシ変性アクリル樹脂を用いた従来品と比較し、低分子量のアクリル樹脂では付着力が著しく低下した(検討品①)が、反応性モノマーの導入により付着力の増大が確認された(検討品②)。これは樹脂間で架橋構造が形成され、緻密で強靱な塗膜が形成されたことによるものと推測される(図2)。

表2 アクリル樹脂を用いた切削プライマーの評価結果

	従来品	検討品①	検討品②	開発品
樹脂系	エポキシ変性アクリル樹脂	アクリル樹脂		
重量平均分子量(Mw)	170,000	30,000	30,000	30,000
反応性モノマー	×	×	○	○
シランカップリング剤	×	×	×	○
GB規格適合性	不適合	適合	適合	適合
付着性試験				
	はく離なし	はく離	線はく離	はく離なし
CASS試験				
	さび幅 0.3mm	さび幅 4.0mm	さび幅 1.8mm	さび幅 0.5mm

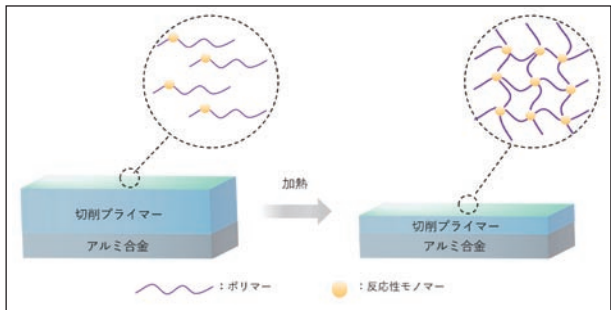


図2 成膜過程モデル

反応性モノマーの導入により付着力は増大したものの、付着性試験において基盤目カット部分に線はく離が確認され、防錆性を評価するCASS試験においてさび幅がエポキシ変性アクリル樹脂を用いた従来品に比べて劣る結果となった。そこで、樹脂以外のアプローチとしてシランカップリング剤を配合することにより、付着性および防錆性のさらなる改善を行った(開発品)。シランカップリング剤のアルコキシシリル基は加水分解することでシラノール基を生成し、基材表面にシラノール基が配向する。また、シランカップリング剤に含まれる反応性官能基がアクリル樹脂に含まれる官能基と化学結合を形成することで、アクリル樹脂と基材表面がシランカップリング剤を介して結合し、付着性および防錆性が向上したと推測される(図3)。

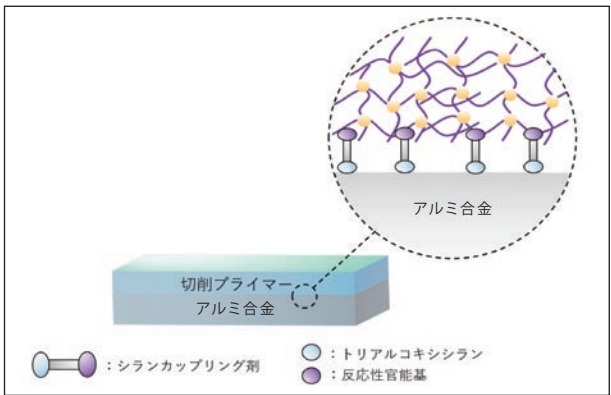


図3 シランカップリング剤作用モデル

このようにアクリル樹脂の分子量制御および反応性モノマーの導入により、塗装時は低分子量で低粘度であるが、成膜時に高分子量となり塗膜性能を発揮するような樹脂を設計し、さらにシランカップリング剤の添加による塗膜性能の底上げにより、GB規格への適合と塗膜性能を両立している。

6. 塗料化評価結果

6.1 GB規格適合性

従来切削プライマーおよび開発切削プライマーの塗装仕様を示す(表3)。従来品および開発品について専用シンナーを用いて施工時の適正粘度(スプレー塗装時の粘度)である16秒(FC#4 20℃)に希釈した場合、従来品のVOC量は730g/Lであるのに対し、開発品のVOC量は615g/Lである。開発品のVOC量はGB規格値の670g/L以下でありGB規格に適合することが確認された。

表3 塗装仕様

項目	従来品	開発品
希釈シンナー	専用シンナー	専用シンナー
希釈率(%)	120	60
塗装粘度/FC#4 20℃	16	16
塗装時VOC(g/L)	730	615
塗装時NV(%)	22	35

6.2 塗膜性能

従来切削プライマーおよび開発切削プライマーの塗膜性能試験結果を示す(表4)。

従来品と比較して開発品は同等以上の結果を示し、高い付着性、防錆性を有することが確認された。さらに実際のアルミホイールでのCASS+TAC試験結果を示す(図4)。CASS+TAC試験はCASS試験(試験時間:240h、試験槽内温度:50℃、試験液(pH=3.0):食塩水+塩化銅(II)+酢酸)1サイクル後にTAC試験(塩水噴霧試験:24h+湿度試験:120h+室温乾燥:24h)を8サイクル行う厳しい防錆性試験である。

CASS+TAC試験に合格したことで開発品は厳しい環境にさらされる自動車向けアルミホイール用切削プライマーとして、十分な性能を有することが確認

表4 塗膜性能試験

	試験方法	従来品	開発品
鉛筆硬度	三菱HI-UNI 傷付き破れ	H	H
付着性	2mm基盤目 セロテープはく離	100/100	100/100
耐揮発油性	揮発油20℃×24h浸漬	割れ、膨れ、剥がれなし	割れ、膨れ、剥がれなし
CASS	240h	0.5mm	0.5mm
TAC(糸さび試験)	8サイクル	2mm	1.5m
CASS+TAC試験	8サイクル	3mm	2mm
耐塩水噴霧試験	5%NaCl 35℃ 480h	1mm	1mm
屋外暴露試験	12か月	光沢保持率90%、色差ΔE≤1	光沢保持率90%、色差ΔE≤1

試験板:アルミニウムTP(5052P未処理板)
塗装工程:切削プライマー塗装 → 室温×10分 → トップコートクリアー塗装
→ 室温×10分 → 乾燥140℃×20分
膜厚:25-30μm

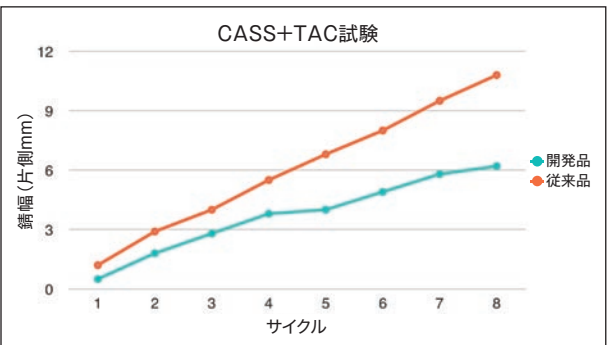


図4 アルミホイール実部材でのCASS+TAC試験結果

7. まとめ

反応性モノマーを導入したアクリル樹脂とシランカップリング剤の添加により、塗装時のVOC量の低減と付着性および防錆性の両立を実現した。これによりGB規格に適合した自動車向けアルミホイール用切削プライマーを開発した。

また、開発品は従来品に比べて有機溶剤やシンナーの必要量が少ないハイソリッドタイプと考えることも可能であり、厚膜塗装による省工程化などの応用展開も期待できる。今後も地球環境に配慮した開発に取り組む所存である。

高機能・高耐久を有する高意匠サイディングのメンテナンス

Maintenance of Sophisticated siding with High Functionality and Durability

技術開発部門
開発部
技術開発第一グループ
Technical Development Div.
Development Dept.
Technical Development Group 1



小川 将吾
Syougo OGAWA

塗料事業部門
建築塗料事業部
テクニカルサポートグループ
Coating business Div.
Architectural
Coatings Dept.
Technical Support Group



常盤 勇斗
Hayato TOKIWA

1. はじめに

国内の戸建て住宅市場は、2006年までは大きな伸びを示していたが、2007年以降は建築基準法改定に伴う審査基準の変更、米国のサブプライムローン問題および原油価格の上昇に伴う建築資材の高騰の影響で、新設住宅着工数が減少した。2009年以降は徐々に回復傾向が確認され2018年までは100万戸程度で推移していたが、材料価格の高騰や新型コロナウイルスの影響により2019年度からは再び右肩下がりになっている(図1)。このような市場動向のなか、建築業界では住宅リフォームに注力することで業績を伸ばしてきた。将来的には10兆円規模になると予想されている。その中でも注目すべき市場は、戸建て住宅の外壁塗り替え需要である。戸建・低層住宅の外壁材の大半は窯業系サイディングが占めている。近年では外壁材の8割は窯業系サイディングが使われており、レンガ調など、高意匠で多彩模様の美しいサイディングが増えてきている。また、戸建て住宅に使用されているサイディングの意匠性も、単色仕上げから高意匠へ移り変わり、塗料の役割も「素材の保護」だけでなく、「多彩模様仕上げによる美観」が求められている。

高意匠の多彩模様仕上げサイディングは、多彩模様のエナメル層の上にクリアー層を塗装することによ

て保護されている。クリアー層は、近年住宅の高耐候化に伴い、無機系塗料を主とした塗料が増加している。多彩模様仕上げサイディングを長期に保護するメンテナンスとして、クリアー層の劣化によってエナメル層が露出する前に耐候性および付着性に優れたクリアー塗料を再度塗装する方法がある。

本報では、近年増加している高耐候性を有する多彩模様仕上げサイディングを長期に保護するメンテナンス方法として、本開発品を補修塗装する施工方法を提案する。尚、本塗料は施工環境を考慮し完全水性仕様となっている。

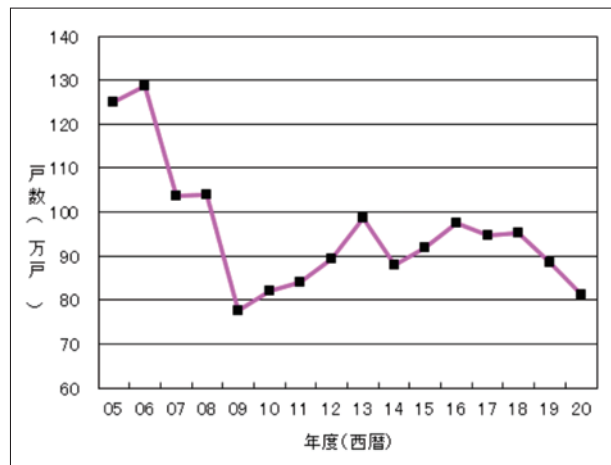


図1 新築住宅着工戸数推移
(資料:住宅着工統計(国土交通省))

2. 窯業系サイディングの歴史

窯業系サイディングの歴史は比較的浅く、1970年半ばに商品化が本格化した。窯業系サイディングとはセメントや繊維質を主原料とし、それらを成形し、養生・硬化させたものが一般的であり、組成的には木繊維補強セメント板系、繊維補強セメント板系および繊維補強セメント・珪酸カルシウム板系がある。1980年代までは、基材に下塗塗装を施しただけのシーラー板と呼ばれるものが主流で、取り付け後、現場で上塗り塗装を行うことが一般的であったが、1980年以降は上塗塗料を塗装したものがモノトーン調から始まり、その後、ツートンカラー調によるタイル、レンガ柄の模様が活況を呈した。さらに1990年以降は、スパッタ塗装、グラビア印刷、フレキシ印刷、インクジェットプリンター印刷などの部分異色塗装が出現して、意匠性は飛躍的な向上を遂げた(表1)。

多彩模様仕上げサイディングには、レンガ・タイル柄などの凸部と目地部を異なる色で仕上げるツートン塗装や骨材使用塗装、部分異色塗装、スパッタ、多色部分塗りなどがある。(図2)

表1 窯業系サイディングの意匠と塗装方法

意匠種類	塗装方法	外観
モノカラー	基材全面に単一塗料を塗装し、均一な単色に仕上げる方法。	
ツートンカラー	基材柄の板厚の違いを利用し、2色に塗り分ける方法。凸部のみをローラーで塗装し、凹部と凸部を異なる色に仕上げる。(タイル調、レンガ調に利用することが多い)	
部分異色	幾つかの異色塗料を塗り重ね、基材の部分を異色で塗り分ける方法。 ①スパッタ塗装仕上げ 異色塗料を専用塗装機で斑点状に塗装し、多色模様を表現。 ②グラビア印刷、フレキシ印刷仕上げ 専用印刷機を用いて、多色模様を表現。 ③インクジェットプリンター仕上げ コンピューター制御でジェットインクを塗布し、多色模様を表現。	



図2 各種サイディングの外観

2005年以降はさらに高機能化が進み、表面を保護する塗料についても、耐候性や耐汚染性を目的に、ふっ素系塗料や無機系塗料、光触媒など、幅広い塗料が検討、実用化されている。

上記でも説明したとおり、近年では戸建・低層住宅の外壁の約8割は窯業系サイディングが使用されており、2022年度の窯業系サイディング出荷数量はおおよそ9,370万㎡、さらにその約7割は多彩模様仕上げサイディングである。2022年時の外壁素材別シェアを示す(図3)。

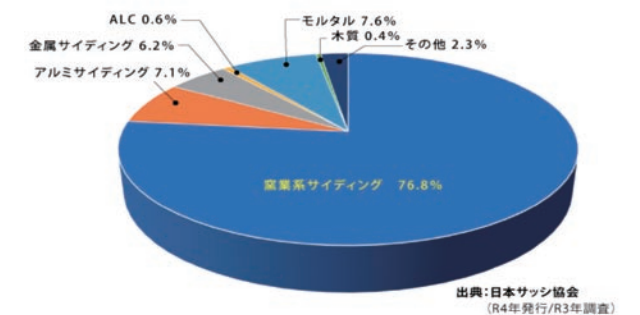


図3 外壁素材別シェア(2022年)
(2022年版外壁市場調査、日本サッシ協会)

3. 窯業系サイディングのメンテナンス

3.1 劣化の形態とメンテナンス時期

建物の外壁に使用されているサイディングは紫外線(太陽光)、降雨、寒暖差(気温)などの影響を受けて、経年で劣化が進行する(図4)。前期では塗膜表面から樹脂の劣化が始まり、光沢の低下が生じる。中期では塗膜内部の樹脂劣化が進み、塗膜表面にチョーキング(白亜化)が始まり、変退色が少しずつ進行する。指触観察により指に塗装色が多く付着するようになるとメンテナンスが必要となる。後期では塗膜の劣化がさらに進み、塗膜の浮き、膨れ、はがれが起こり始める。その後、基材が露出した部分から、吸水しやすくなり、基材そのものの劣化や変形などが現れる。

建物の外壁に使用されるサイディングを長期に保護するためには、定期的目視や指触による検査を行い、塗膜表面のチョーキング、変退色、つや引けなどが

見られる前に、さらには塗膜に割れ、膨れ、はがれなどが発生する前に、塗り替え塗装をして基材劣化させないことが重要である。

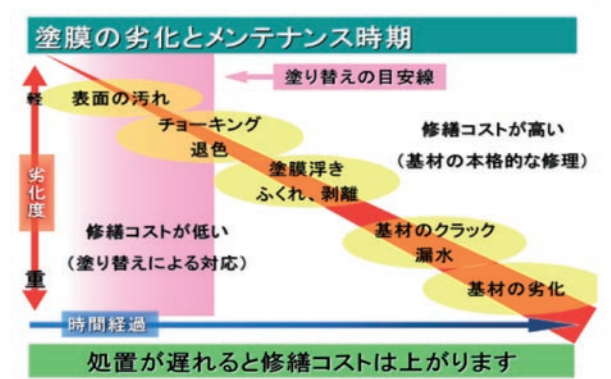


図4 塗膜の劣化とメンテナンス時期

3.2 多彩模様仕上げサイディングの塗装

多彩模様仕上げサイディングは、基材の上にエナメルの上塗塗料で多彩模様が塗装され、さらにその上にクリアー塗装が施されており、クリアー塗膜がエナメル塗装で描かれた多彩模様を紫外線や水分による退色、劣化から保護している。

そのため、クリアー層が経年で劣化し、エナメル層が露出する前に高意匠サイディング用クリアーを塗装することで、従来の多彩模様の美しさをそのままに、長期間サイディングを保護することが可能となる。

なお、高意匠サイディング用クリアーは『SBライズコートスマイルSi（弱溶剤タイプ）』と『SBライズコートアクアSi（水性タイプ）』が、既に運用が開始されており、10年以上の市場実績が有る。

3.3 多彩模様仕上げサイディングの高耐久化

近年では、高耐久性を付与するため、クリアー塗膜にふっ素系塗料や無機系塗料を多く使用する傾向が多くなっている。これらの塗膜は従来のアクリル樹脂系やウレタン樹脂系塗膜と比べ付着が難しく、既存品であるSBライズコートアクアSiでは十分な密着性を得ることができない。そのため、本開発品においては、幅広い付着適正を有すことを目標に設計した。

4. 開発品による補修塗装工法

4.1 開発塗料の塗装仕様

開発品である完全水性補修塗装仕様を示す(表2)。

表2 開発品塗装仕様

工程	塗料名称	塗回数	混合比率 (重量比)	希釈率	標準 使用量	塗装間隔
下塗り	水性 アクリルシリコン樹脂 シーラー	1	主剤 90 硬化剤 10	水道水	0.08 ～0.12	6時間 以上 7日以内
上塗り	水性 ふっ素樹脂クリアー塗料	1	主剤 14.6 硬化剤 0.4	水道水	0.08 ～0.12	6時間 以上

4.2 評価方法

試験板の作製条件は、各種工場塗装サイディングの上に表2の塗装を施した。各評価方法の試験条件を示す(表3)。

表3 評価方法と試験条件

試験項目	条件	評価方法及び基準
付着性、2次付着性	クロスカット法(2mm間隔、25マス目) JIS K 5600-5-6	—
促進耐候性	スーパーUV 1200時間	光沢保持率、色差
耐温水性	60℃×6時間浸水 23℃×18時間気中を1サイクルとし10サイクル	外観および、2次付着性
耐凍害性	(気中凍結×3時間)・(水中融解×1時間)×300サイクル	外観および、2次付着性

4.3 各種サイディングとの付着性試験結果

塗料系別の各種サイディングとの付着性試験結果を示す(表4)。既存のSBライズコートスマイルSi（弱溶剤系クリアー）は、ほとんどのサイディングに付着するが、SBライズコートアクアSi（水性クリアー）は、無機系およびふっ素系塗装サイディングには適用できない。一方で開発品はSBライズコートスマイルSi（弱溶剤）同様にほとんどのサイディングに適用できるものとなっている。なお、光触媒系への付着性は全ての仕様で適さない。

表4 各種サイディングに対する付着性結果

サイディングの塗装仕様		付着性評価結果		
サイディングの塗料系	仕様	SBライズコート スマイルSi (弱溶剤)	SBライズコート アクアSi (水性)	開発品
無機系	クリアー	○	×	○
ふっ素系		○	×	○
アクリルシリコン系		○	○	○
アクリルウレタン系		○	○	○
アクリルエマルション系	エナメル	○	○	○
	クリアー	○	○	○
アクリルシリコン エマルション系	エナメル	○	○	○
	クリアー	○	○	○
光触媒無機系	クリアー	×	×	×

○＝25マス目にて付着性が95%以上
△＝25マス目にて付着性が70%～95%
×＝25マス目にて付着性が70%以下

4.4 促進耐候性試験結果

開発品および比較としてSBライズコートスマイルSi（弱溶剤系クリアー）、SBライズコートアクアSi（水性クリアー）のスーパーUVを用いた促進耐候性試験結果を示す(図5)。比較である、SBライズコートスマイルSi（弱溶剤クリアー）、SBライズコートアクアSi（水性クリアー）に比べて、高い耐候性を有している。

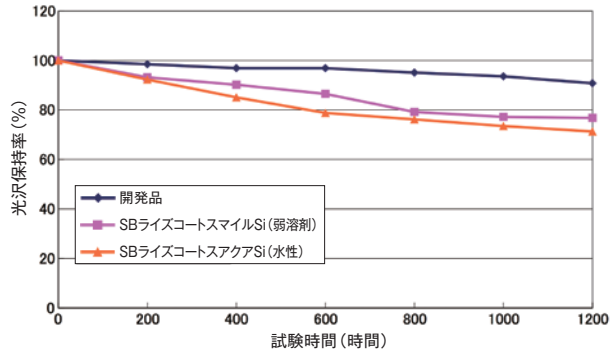


図5 促進耐候性試験結果 スーパーUV法

4.5 塗膜の耐温水性能試験結果

耐温水性試験結果を示す(表5)。開発品は、塗膜外観は白化、割れ、膨れなどの異常および、試験後の2次付着性試験においても、はがれは認められず十分な性能を示している。

表5 耐温水性試験結果

試験結果	耐温水性	
	外観	2次付着性
開発品	異常なし	25／25
SBライズコート スマイルSi（弱溶剤）	異常なし	25／25
SBライズコート アクアSi（水性）	異常なし	25／25

5. 評価のまとめ

上記結果から、開発した塗料は優れた耐候性を示し、塗膜の耐温水性能も兼ね備えているため、多彩模様仕上げサイディングのメンテナンスに有効な補修塗装工法として推奨できる。

本水性補修塗装仕様をラインナップに加えることで高意匠、高耐久のサイディング種に対しても適用可能となり、幅広い提案が可能となった。

6. 施工要領

6.1 施工前診断

開発品の塗膜は透明であるため、本補修塗装工法は、下地調整がそのまま反映される。施工前診断では、塗装ムラや、付着性不良、白化、はがれの原因になる白亜化、エフロレッセンスの有無（程度）を調査することが重要となる。以下に、診断手順を示す。

- ①外壁表面にテープ（市販のセロハンテープ）を貼り、強く押し付け、指でこする。
- ②テープを勢い良くはがし、テープに付いた付着物がはっきり見えるように黒い紙の上に置き、白亜化のレベルを評価する。
- ③評価基準は、JIS K 5600-8-6に準拠する。JISハンドブックの「数値化した白亜化評価等級1～5の標準画像」と比較し、評価する。
- ④等級2以上までは適用可能な表面状態だが、等級3以下の場合は、付着性不良、白化、はがれなどの原因となるため、本補修塗装工法は適用しない。

6.2 素地調整

サイディング面の汚れ落としには、下記の①または②の水洗を実施する。必要に応じて、クリアー塗装工事前にサイディング表面のクラックや傷の補修、目地やシーリング部分の補修、基材の改修工事を実施する。

- ①ウエスで水拭きの場合は、縦方向、横方向に2回行う。パネル単位で一定に縦、横方向で拭き取る。
- ②高压水洗の場合は、多彩模様仕上げ面の保護のため、低压から水洗し始め、問題がなければ水圧を10MPa程度まで上げ、ゴミ、ホコリ、汚れなどの付着物を除去する。残存した水滴をウエスなどで空拭きして、下地塗膜を十分に乾燥させる。

6.3 塗装方法

刷毛、ローラー、スプレーで塗装が可能である。クリアー塗料の塗り残し対策として、塗装作業はサイディングの1パネル毎に実施する。

6.4 施工例

実際の物件にサイディング用補修塗料を施工している事例を示す(図6)。図6の外観写真において、右半分が塗装実施部分で、左半分が未塗装部分である。



図6 施工事例

7. クリヤー塗料補修塗装工法の課題

外壁の退色が著しく進行すると、クリアー塗料補修塗装工法のみでは、元の状態へ戻すのが困難な物件がある。経年により劣化した外壁の事例を示す(図7)。

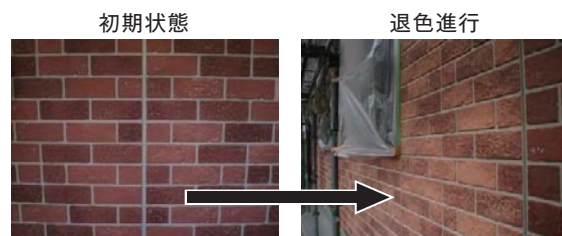


図7 経年劣化した外壁の事例

著しい退色箇所クリアー塗装を行う場合、基材の色がより目立つ方向に作用してしまうため、張り替えなどの対応を推奨する。

8. おわりに

本報で紹介した開発品の塗膜性能は、サイディングメーカーが定める性能試験に合格することが確認されている。今後塗り替え対象の主流となってくる高耐候・高耐久を有する高意匠サイディングの塗り替え工法として貢献できるものと考えてる。

迅速・簡便な研究用試薬 「細胞外小胞用イムノクロマトキット」

Development of a Quick and Easy Research Reagent Set
"Immunochromatographic Kit for Extracellular Vesicles"

スペシャルティ事業部門
スペシャルティ事業部
機能材開発グループ
Speciality Business Div.
Speciality Business Dept.
Functional Materials Development Group



宗 芳和
Yoshikazu SO



宮澤 雄太
Yuta MIYAZAWA

1. はじめに

がん(悪性腫瘍)は1981年以降日本人の死因のトップであり、2021年時点で死因の26.5%を占めている¹⁾。

一方でがん疾患の詳細なメカニズムは解明されておらず、寿命の高齢化に伴い、がん患者数が増加傾向にあるなか、革新的ながん予防、診断、治療法の開発が求められている。がん細胞は分裂速度が正常な細胞と比べて速く、進行度(ステージ)が進むにつれて生存率が低くなるため、早期にがんを発見することががん治療の成功率を高めるカギとなる。

がんの発見には、従来、生体組織を体内から採取する検査手法(組織生検)が用いられてきた。このような手法は検査精度に優れるものの、患者の身体的・精神的な負担が大きく、がんの早期検査のスクリーニングには不向きである。また、侵襲性の低い手法として近年ではMRI(Magnetic Resonance Imaging)などの画像検査技術が採用されており、直径1cm以下の小さながんの可視化も可能である。しかし、コストや時間的、地理的な制限があり、早期検査技術としての利用は困難である。したがって、安価で侵襲性が低く、高度な医療施設・技術を必要としない、血液検査や尿検査などの方法によるがん早期検査技術が求められている²⁾。このような検査手法を「リキッドバイオプシー(Liquid Biopsy)」という。

表1 がんの検査手法

	リキッドバイオプシー	組織生検	画像検査
侵襲性	低い(採血、採尿など)	高い(手術)	低い(撮像)
検査費用	比較的安い	高い	高い
検査精度	※検査対象による	高い	※装置による

近年、がん発見を目的としたリキッドバイオプシーの対象物質(マーカー)として、血液に含まれる循環物質が注目されている。この循環物質としては、腫瘍に由来する①cfDNA(cell free DNA)、②細胞、③細胞外小胞(Extracellular Vesicles:EVs)などが挙げられる。とりわけ、③は進行したがん細胞のみでなく、ステージ初期のがん細胞からも分泌されるため、がん早期発見のマーカーとして利用できる可能性が高く、研究が盛んに行われている。特に近年研究は著しく活発化しており、論文投稿の件数は2010年以降で指数関数的に増加している(図1)。

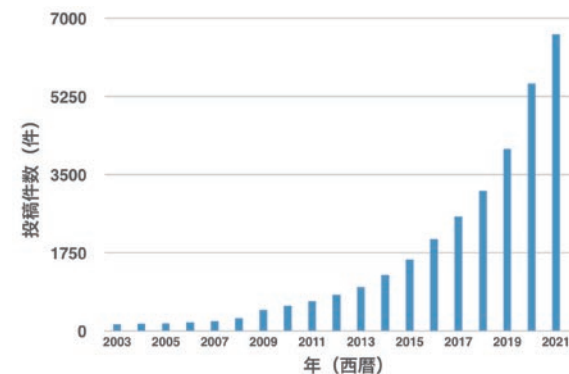


図1 EVs 論文検索結果

しかしながら、EVsの検出手法には煩雑な工程や高度な技術、あるいは高価な装置を必要とするものが多く、研究者の負担が大きいといった課題がある。そこで、弊社は迅速・簡便な検査手法の一つである「イムノクロマトグラフィー (Immunochromatography; IC) 法」に着目し、EVsを検出できるICキットの開発を行った。本報では、EVsの構造や研究事例に関する解説をはじめ、IC用の標識材として弊社にて開発した青色粒子「金ナノプレート(図2)」を使用した、イムノクロマトキットについて解説する。

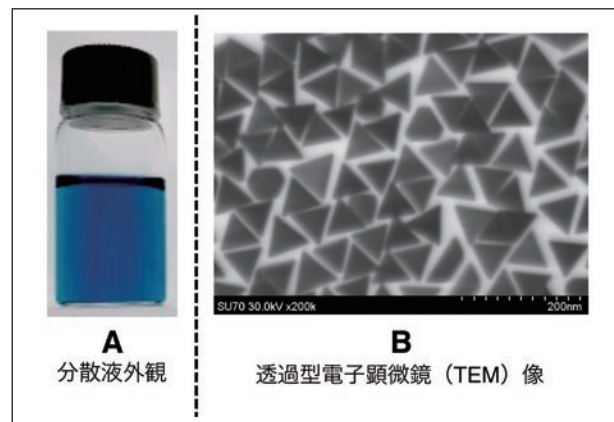


図2 金ナノプレート分散液

2. 細胞外小胞とは

2.1 細胞外小胞について

1983年にJohnstoneらによって、脂質二重膜構造を有する100nmほどのEVsが発見され、1987年に「エクソソーム」と命名された。発見当初、エクソソームは細胞内や細胞膜に含まれる余分なタンパク質を細胞外に排出するためのごみ袋として考えられていたが、1996年にはRaposoらによって細胞間のコミュニケーションツールとして機能していることが明らかとなった。さらに、2007年には、エクソソームが分泌元の細胞に由来する物質を含むことが明らかとなり、これを機にEVsに関連した研究が活発となった²⁾。

2.2 細胞外小胞の種類と構造

EVsはエクソソームをはじめ、細胞から分泌される様々な小胞体の総称である。100～1000nm程度の大きさを有するマイクロベシクル、1～5μmのアポトーシス小胞などが存在する(表2)。アポトーシス小胞は細胞死により分泌されるが、エクソソームやマイクロベシクルは生きている細胞から分泌される。エクソソームは細胞の内部で産生され、マイクロベシクルは細胞膜の陥没により産生される³⁾。国際細胞外小胞学会(International Society for Extracellular Vesicles: ISEV)において、EVsの分類方法が示されているが、産生や分泌の機構について未解明な部分が多く、識別するマーカーも十分に定まっていないため、現時点で明確に区別、単離することは困難である⁴⁾。

表2 細胞外小胞の種類

細胞外小胞の種類	エクソソーム	マイクロベシクル	アポトーシス小胞
サイズ(目安)	50～150nm	100～1000nm	1～5μm
産生機構	細胞からの開口分泌	細胞膜からの出芽	細胞死による分泌
マーカー	CD9, CD63, CD81など	各細胞特異的マーカー	Histone, Annexin V
構成成分	タンパク質、RNA、miRNA、脂質		

EVsの中でも特に、エクソソームは細胞間の情報伝達物質として非常に有用であることから、研究対象として活発に取り上げられている。エクソソームを識別できるマーカーとしては、CD9、CD63、CD81などが知られている。以下にEVsの一例として、エクソソームの構造²⁾について説明する(図3)。

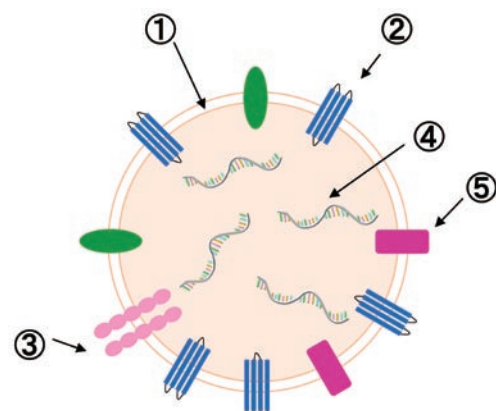


図3 エクソソームの構造

① 脂質二重膜⁵⁾

極性をもった薄いらん脂質が二重になった膜であり、細胞膜の基本構造とほぼ同じである。

② テトラスパニン鎖(表面抗原)²⁾

脂質二重膜を4回貫通するタンパク質である。CD9、CD63、CD81はエクソソーム検出に利用されるマーカータンパク質として知られている。

③ インテグリン鎖²⁾

2量体の膜貫通型の構造をもつ、糖タンパク質受容体である。細胞どうしのコミュニケーションツールとして機能する部位である。

④ 核酸(mRNA, miRNAなど)²⁾

エクソソーム内に存在し、分泌元の細胞に由来する情報を含んでいる。

⑤ MHC分子²⁾

主要組織適合遺伝子複合体(major histocompatibility complex; MHC)という。膜表面に存在し、ウイルスなどの抗原と結合することで免疫を活性化する。

2.3 エクソソーム研究事例

2.3.1 細胞外小胞による情報伝達とがんの転移⁶⁾

多細胞生物では、離れた細胞間の情報伝達は単一分子、またはEVsを介して構成される信号の送受信によって行われている。がんの進行と転移においても、がん細胞由来のエクソソームを媒介するタンパク質が関与していることが示唆された。がん細胞から分泌されるエクソソームは、膜表面に存在するインテグリン(インテグリン末端のフィブロネクチンという部位)を介して細胞の指向性・運動性を促進することができる。さらに、血管透過性を誘発することによって、周囲のみでなく離れた非腫瘍細胞の細胞生理機能を変化させ、がん細胞の播種および増殖を可能にすることができる。

2.3.2. エクソソームを介した薬物送達による膵臓がんの抑制^{7),8)}

マイクロRNAや酵素などの「メッセージ」分子はエクソソームにカプセル化されており、分泌されたエクソソームはヒトの恒常性やがんなどの疾患の進行において重要な役割を果たしている。さらに、エクソソームは、(i) 低い細胞毒性、(ii) 制御された免疫原性、(iii) 細胞間コミュニケーションの効果的な利用などの薬学的利点から、治療用分子を細胞内に送達するための次世代キャリアとして期待されている。Kalluriの研究チームは生体内において、マクロピノサイトーシス(細胞の取り込み機構の1つ)を誘導している膵臓がん細胞に対して、K-Rasの変異体(がん細胞における遺伝子変異)に作用するshort hairpin RNAを内包したエクソソームを投与することで、顕著にがんの増殖が抑制されることを示した。

2.3.3 ExoScreen を使用した循環細胞外小胞の超高感度リキッドバイオプシー^{9),10)}

がん細胞が分泌するEVsの検出は、がん早期診断において有望ではあるが、臨床サンプル(血液や尿など)には健康な細胞に由来するEVsも多く存在し、またその他の生体成分も多いことから、がん由来のEVsの同定と定量化は依然として困難である。

「ExoScreen法」はEVsを2種類の抗体で捕捉し、予め抗体に固定化された光増感剤ビーズによって検出する手法であるため、精製を行うことなくがん由来のEVsを検出できる。本法により、結腸直腸がん患者から採血した血液では「CD147」を含むEVsが多く検出されることが報告されている。

3. 細胞外小胞の検出手法

3.1 細胞外小胞の一般的な検出手法

EVsをターゲットとしたリキッドバイオプシーの研究は、直近10年の間に拡大しており、EVsの検出手法についても様々な手法が開発されている。現在一般的に使用されている、代表的なEVs検出手法を以下に示す。

1 ELISA法^{2),11)}

エクソソームの膜上のタンパク質を解析する方法の一つ。抗体と抗原（マーカー）の結合により検出する点ではIC法と同様であるが、ELISA法では試験紙でなく、溶液中で反応を行う。プレートにエクソソームマーカーに対する抗体を固定化し、エクソソームを捕捉した後、酵素標識した抗体を用いて蛍光や化学発光により検出する。

2 ウェスタンブロッティング(WB)^{2),12)}

ウェスタンブロッティングは、タンパク質の免疫検出法である。電気泳動による移動度の違い(分子量の違い)から、検体中のタンパク質を分離した後、ゲルから微多孔膜へのパターンの転写を行い、酵素標識した抗体を用いて蛍光や化学発光により検出する。

3 ナノトラッキング解析(NTA)^{2),13)}

①、②がエクソソームのタンパク測定を目的とするのに対し、③は粒子数のカウントを目的としている。粒子のブラウン運動より解析し粒子数を算出することができる。エクソソームと同程度の大きさのタンパクの凝集塊を見分けることは不可能なため、予め遠心分離などで精製しておくことが好ましい。

4 フローサイトメトリー(FCM)²⁾

エクソソームなどの粒子に励起光を当てて、フローサイトメーターで個々の粒子の蛍光を測定することで、粒子の大きさや、蛍光を発している粒子の数を測定する手法であり、細胞の解析方法として使用されてきた。しかし、数μmもある細胞とは異なり、100nm程度とサイズの小さいエクソソームを直接検出することは困難であるため、予めビーズに固定化したエクソソームに蛍光色素結合抗体結合させてフローサイトメーターで検出する手法がとられている。

3.2 細胞外小胞の検出方法としての
イムノクロマトグラフィーへの適用

今般、弊社の貴金属ナノ粒子を活用し、EVsを迅速・簡便に検出できる「細胞外小胞用イムノクロマト

キット(弊社製品名:Exorapid-qIC、図4)」を「株式会社島津製作所」と共同で開発した。



図4 細胞外小胞用イムノクロマトキット
※商品紹介: <https://www.dnt.co.jp/technology/new-business/exorapid-qic/>

3.2.1 イムノクロマトグラフィー(IC)法とは

IC法は、妊娠検査やインフルエンザウイルス、新型コロナウイルスの検査キットなどに適用されている検査手法である。イムノクロマト試験紙に固定化された抗体と、標識材に固定化された抗体を用い、試験紙上で検体(ウイルスやタンパク質など)をサンドイッチすることで検査対象物を検出する仕組みとなっている。ハーフストリップと呼ばれる形式のイムノクロマト試験紙の模式図を示す(図5)。また、イムノクロマト試験紙の写真を示す(図6)。

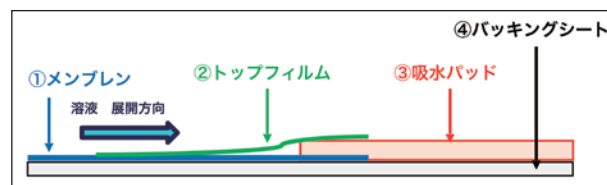


図5 イムノクロマト試験紙(模式図)

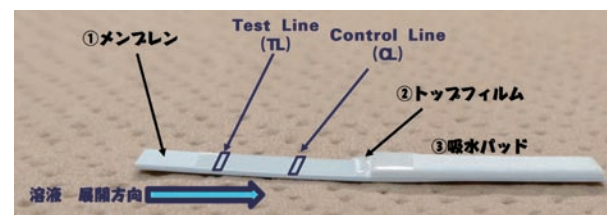


図6 イムノクロマト試験紙

イムノクロマト試験紙は下記1～4の部材で構成される。

1 メンブレン

ニトロセルロース素材で構成されるタイプが多く、溶液の展開速度の異なる複数のグレードが存在する。展開速度は、メンブレン上の抗体と検体との反応性を大きく左右する。

2 トップフィルム

吸水パッドとメンブレンとの接触を保持するために貼付するフィルムである。また、メンブレンが傷つかないように保護する目的もある。

3 吸水パッド

メンブレンに展開した溶液を吸い上げる駆動力となる材料である。吸水パッドに吸水できる水分量は、おおむね吸水パッドの厚みに比例する。

4 バッキングシート

メンブレンと吸水パッドを固定化するための支持体である。バッキングシートはポリスチレン、ポリエ

ステル、塩化ビニルなどのプラスチックシートに粘着剤を貼り合わせた構成になっている。吸水パッドとメンブレンを接触させ、毛細管現象による溶液の展開を補助する役割がある。

メンブレンのTest Line、Control Lineと呼ばれる部分には、それぞれ抗体が固定化されている。Test Lineには検体と結合する抗体が固定化されており、Control Lineには試験が正常に行われていることをチェックするための抗体が固定化されている。

IC法を用いた検査は多くの場合、疾病に罹患しているかどうかを簡易的に判断するための定性検査を目的として使用される。唾液や尿などの液状物質をイムノクロマト試験紙の上流側(図6の左端)に接触させることにより検査できる。

以下、IC法の試験例を示す(図7)。図7に記載されている標識材、検体用抗体A、標識用抗体B、標識用抗体B捕捉用抗体について、以下説明する。

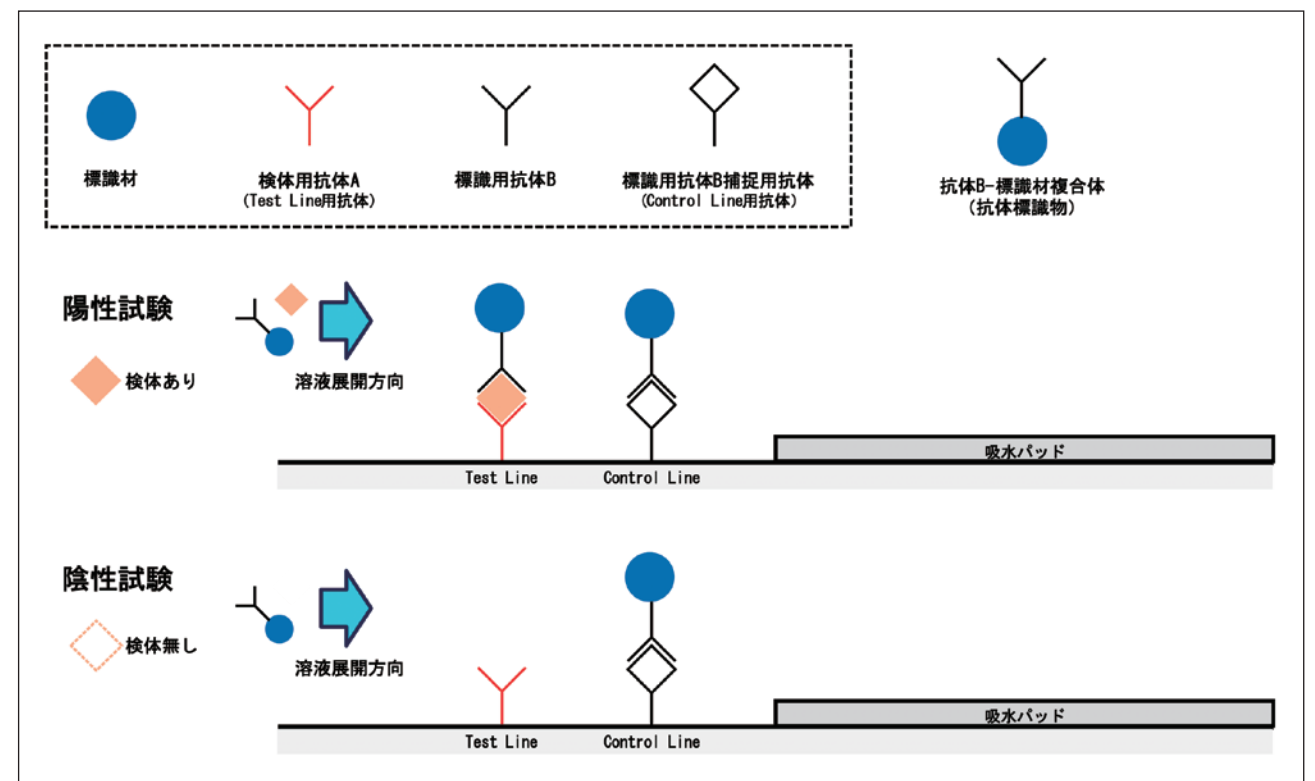


図7 IC法の陽性・陰性試験(模式図)

・標識材

標識材には貴金属ナノ粒子、着色したラテックスナノ粒子、または着色したセルロースナノファイバー粒子などが使用されており、診断薬メーカー各社で様々な検討が進められている。

標識材の一つである貴金属ナノ粒子は、自由電子の局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)に由来する光吸収特性を有し、鮮やかな発色を呈するためICキットに広く使用されている。一般的には、化学的安定性の高い金を材質とす

る赤色の球状金ナノ粒子が使用されている。

弊社では様々な色調の貴金属ナノ粒子を開発している。プレート状やロッド状といった、異方性を有する形状の貴金属ナノ粒子については、それらのアスペクト比などを調整することにより色調をコントロールできる。一例として、銀ナノプレートのアスペクト比が及ぼす色調への影響を示す(図8)。色調の異なる粒子を標識材に使用することにより、IC試験におけるマルチカラーでの多検体同時検出が可能になる(図9)。

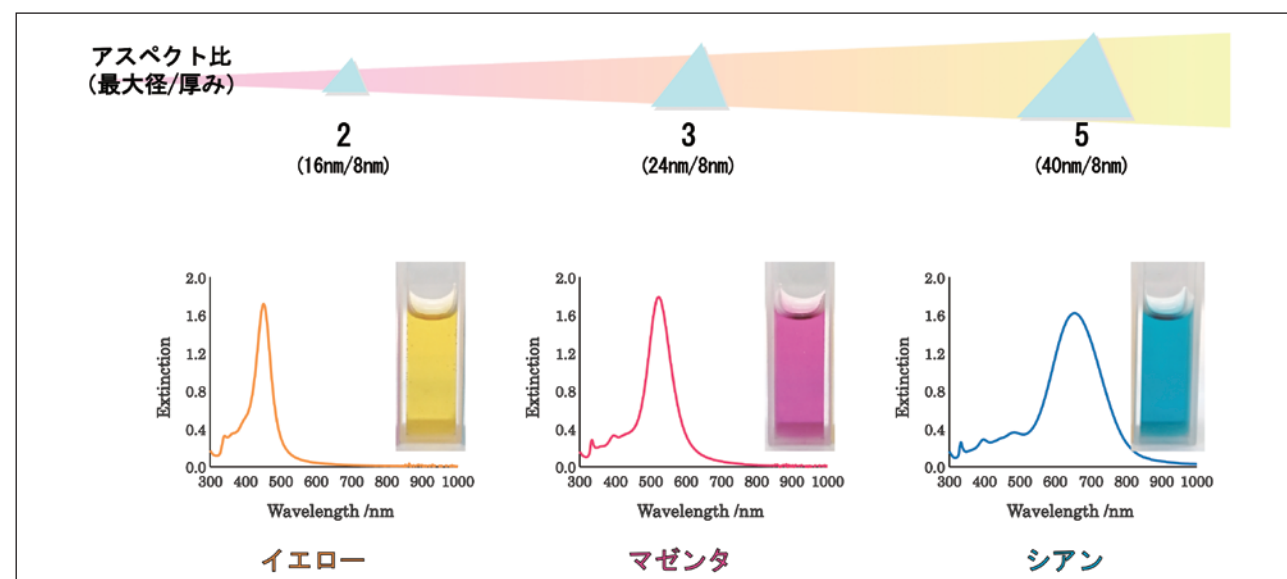


図8 銀ナノプレートのアスペクト比と色調

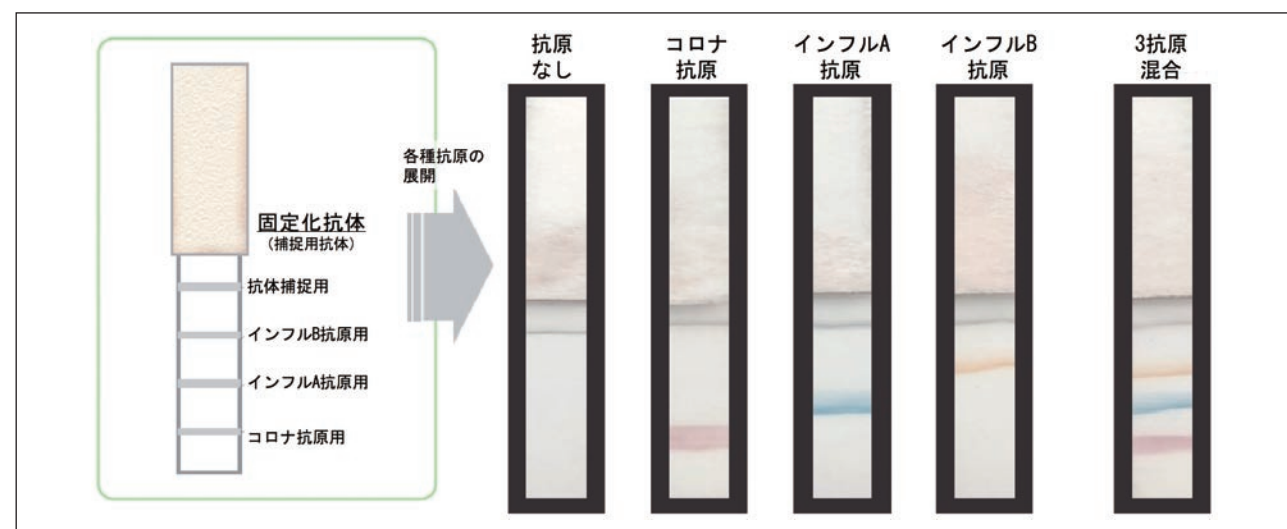


図9 マルチカラーでの多検体同時検出

・検体用抗体A

メンブレンのTest Line上に固定化される抗体であり、検体と反応する抗体が用いられる。

・標識用抗体B

標識材を固定化する抗体である。貴金属ナノ粒子を標識材として使用する場合、貴金属ナノ粒子の分散液と標識用抗体Bを含む溶液とを混合することにより、疎水性相互作用による物理吸着を介して標識することができる。

また、標識用抗体Bは、検体や後述する標識用抗体B捕捉用抗体と反応する抗体が用いられる。

・標識用抗体B捕捉用抗体

メンブレンのControl Line上に固定化される抗体であり、標識用抗体Bと結合する抗体が用いられる。

例えば、標識用抗体Bとして、マウスIgG抗体を使用する場合、標識用抗体B捕捉用抗体には抗マウスIgG抗体を使用できる。

メンブレンのTest Line及びControl Line上にそれぞれ抗体を固定化させた後、ウシ血清アルブミン (BSA) やカゼインを含むブロッキング試薬を用いてメンブレン全体をコーティングし、意図しない反応 (非特異検出) やバックグラウンドの着色を抑制する。

り患している (検体が存在する) 場合、Test Lineに固定化された検体用抗体Aと検体が反応する。その際、あらかじめ標識材に固定化された標識用抗体B (抗体標識物) が検体と反応することにより、Test Lineに標識材が集積する。また、Test Lineに捕捉された検体と反応しなかった標識用抗体BはControl Lineに固定化された抗体と結合する。したがって、検体を含む陽性試験では、Test LineとControl Lineの2か所に標識材由来の着色が認められる。

一方、り患していない (検体が存在しない) 場合、Test Lineで検体の捕捉が行われなため、Test Lineに固定された検体用抗体Aと抗体標識物が結合せず、標識材が集積しない。そのため、検体を含まない陰性試験では、Control Lineの1か所のみに標識材由来の着色が認められる。

3.2.2 EVs検出用イムノクロマトキットの開発

EVsを迅速かつ簡便に検出する手法として、市販の検査薬などで広く使用されているIC法を用いた。2.2で説明したようにEVsは表面にCD9、CD63、CD81など、抗体と結合可能なタンパク質が存在しており、EVsを検出する際のターゲット物質にすることができる。本キットはEVsを定量することを考慮し、EVs表面に広く分布するCD9をターゲット物質として選定した。本キットの開発においては、メンブレンへの抗体の固定化方法やブロッキング条件の最適化、ならびに金ナノプレートへの抗体の標識方法などを工夫した。

Exorapid-qICによるEVsの検出の仕組みについて説明する(図10)。

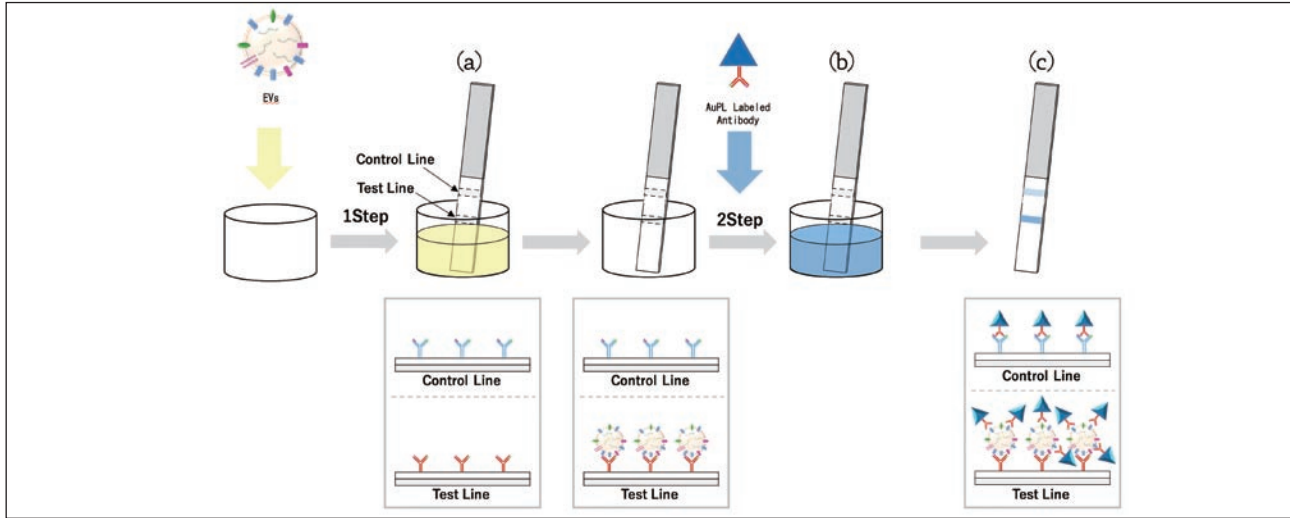


図10 EVs検出の仕組み

- (a) EVsを含む検体溶液を試験紙に展開すると、試験紙上に固定化された抗体によってEVsが捕捉される。Test LineにはEVsと結合する抗体が、Control Lineには金ナノプレート (AuPL) に標識した抗体と結合する抗体 (抗体捕捉用抗体) が固定化されている。
- (b) 金ナノプレートを標識した抗体溶液を展開すると、(a)のステップで試験紙上に固定化されたEVsと結合する。
- (c) EVsが捕捉された部分に金ナノプレート標識抗体が集積することで、青色のラインが目視確認できる。

3.2.3 Exorapid-qICの内容物

Exorapid-qICには下記の内容物が含まれている (図11)。

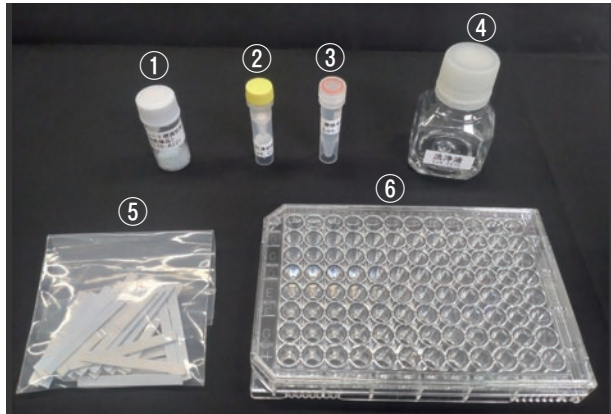


図11 Exorapid-qICの内容物

① 金ナノプレート標識抗体 [凍結乾燥]

弊社製の金ナノプレートにCD9抗体を標識し、凍結乾燥保存したものである。純水で溶解することで使用できる。

② 標準物質 [凍結乾燥]

CD9のリコンビナントタンパク質を凍結乾燥保存したものである。純水で溶解し、希釈系列ごとに試験することで検量線を作成できる。

③ 検体希釈液

②の希釈や、検体の希釈に使用するための溶液である。

④ 洗浄液

試験紙の洗浄に使用する溶液である。検体の展開後、および標識抗体の展開後に使用する。

⑤ イムノクロマト試験紙

Test Line、Control Lineにあらかじめ抗体が塗布された試験紙である。

⑥ 96well プレート

試験紙への溶液の展開を行うためのプレートである。

3.2.4 Exorapid-qICの特長

Exorapid-qICは3.1に記載のEVs検出手法①～④と比較し、専用の検出機器を必要とせず、操作が簡便で検査時間が短い特長がある。他の検出手法と比較した結果を示す (表3)。

表3 検査手法の比較 (弊社調べ)

	Exorapid-qIC	①ELISA	②WB	③NTA	④FCM
検査時間	短 (0.75時間)	短～中 (3時間)	長 (5～8時間)	短 (1時間)	短 (1時間)
操作性	◎	○	△	○	○
スループット性	○	◎	○	△	△
検出感度	○	○～◎	○	◎	○～◎
初期費用	◎ (安価)	○ (やや高価)	○ (やや高価)	△ (高価)	△ (高価)
検出機器	不要 —	必要 (やや高価)	必要 (やや高価)	必要 (高価)	必要 (高価)

Exorapid-qICはEVsを含む検体溶液の展開ステップ (①) と、EVs表面抗原であるCD9を認識する抗体を標識した金ナノプレートの展開ステップ (②) の2段階でEVsを検出する (図12)。EVsを含まない場合 (試験例A) では、試験紙上にControlのラインのみが出現し、EVsを含む場合 (試験例B) では、試験紙上に

TestとControlの2本のラインが出現する。試験時間は全工程で45分程度であり、迅速な評価が可能である。試験後に台紙に試験紙を貼付し、スキャナーやプリンタなどで保存した画像を、Image J (アメリカ国立衛生研究所の開発したフリーソフト) で解析することにより簡易的な定量ができる。

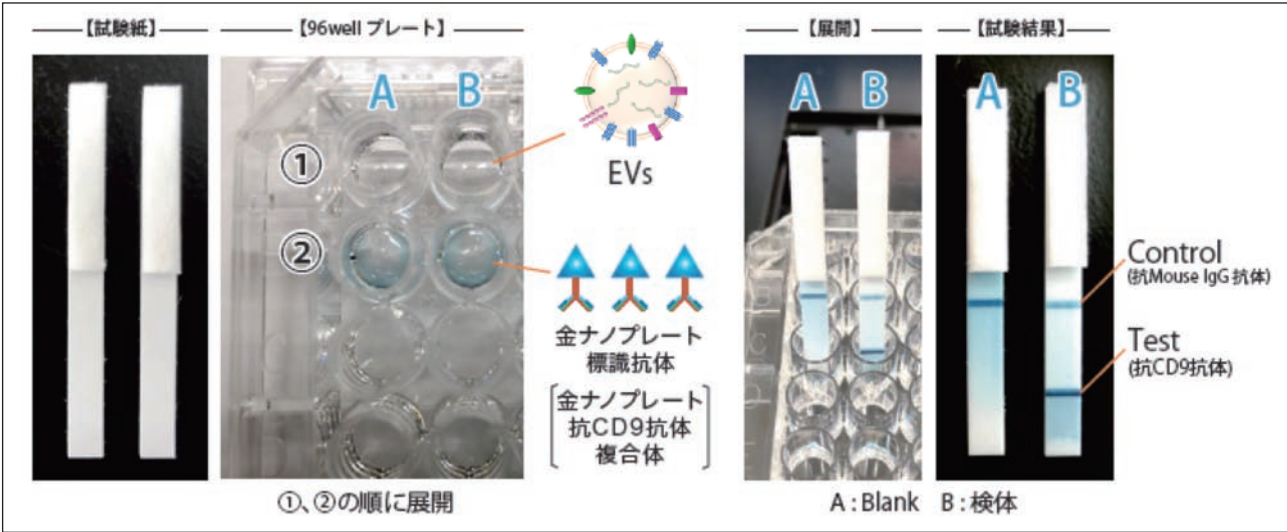


図12 Exorapid-qICを用いた試験の概要

3.3 Exorapid-qICを使用した試験例

Exorapid-qICを使用した試験例について以下に紹介する(図13)。

なお、試験例A,C,Dについては、がん由来の細胞を培養し、培養上清から回収したEVsを評価した。試験例Bについては、市販の血清を使用して評価した。

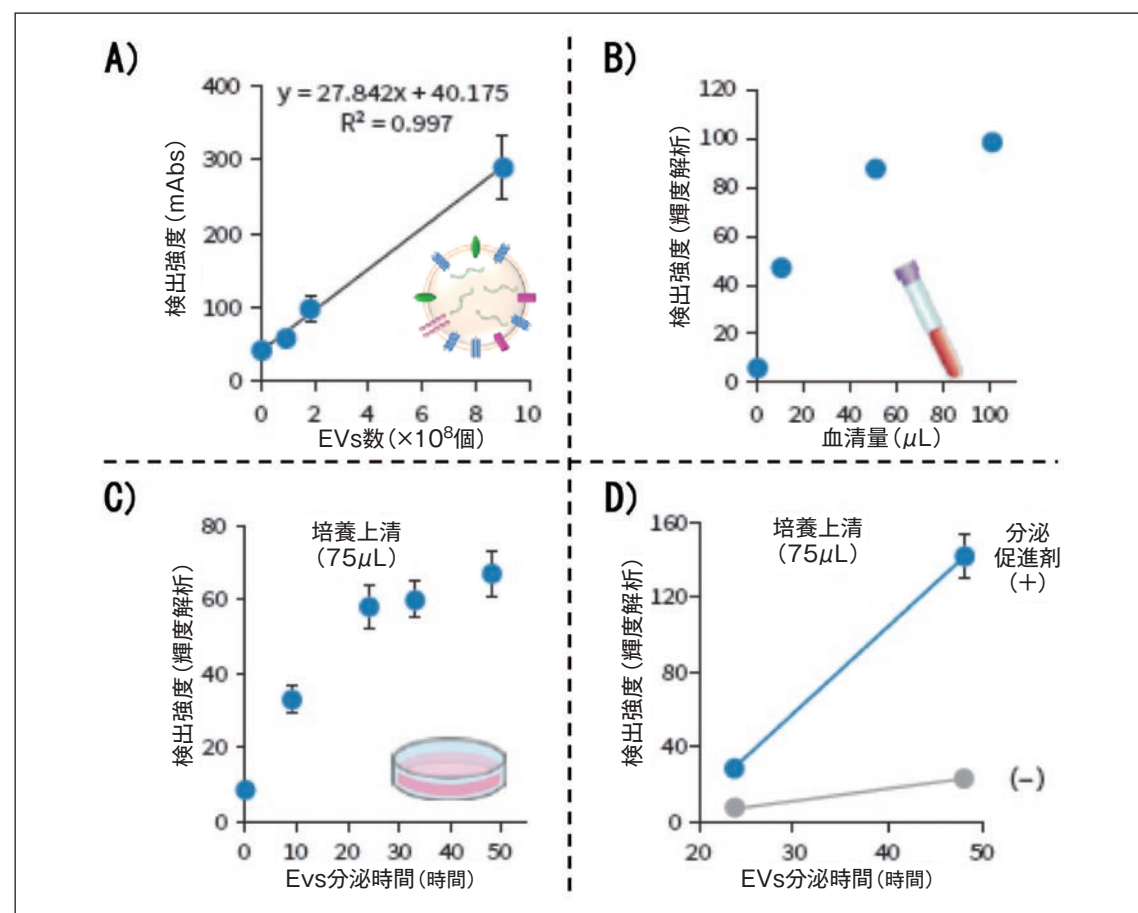


図13 Exorapid-qICを使用した試験例

A) EVsの定量

Test Lineに捕捉されるEVs量に応じて金ナノプレート標識抗体の集積量が変わるため、Test Lineの色濃度を測定することによりEVsの定量が可能である。乳がん細胞MCF-7由来EVsを用いた試験において、ナノトラッキング装置で解析したEVs数と高い相関性が得られることを確認した。

B) 血清中のEVs検出

血清を直接試験紙に展開することにより、EVsの検出が可能である。展開する血清の量に依存して検出強度が増大した。キットに付属の標準物質を用いて検量線を作成することにより、血清中のEVs量を間接的に定量することが可能である。

C) EVs量のモニタリング

細胞培養上清(ウシ胎児血清(FBS)非含有)を直接試験紙に展開することにより、EVsの検出が可能である。細胞培養によるEVs放出量をモニタリングすることにより、培養の管理などに使用できる。(細胞株:MCF7)

D) 薬剤によるEVs分泌促進評価

培養細胞のEVs分泌促進剤や抑制剤の効果を簡便に評価することが可能である。本試験ではCucurbitacin Bによる分泌促進の効果を評価した。(細胞株:HCT116)

4. おわりに

EVsの構造や研究事例、弊社の青色粒子「金ナノプレート」を標識材として使用したイムノクロマトキット(弊社製品名:Exorapid-qIC)について解説した。Exorapid-qICにより迅速・簡便にEVsを検出することができるため、EVs関連研究の推進・発展への寄与が期待される。また、将来的には早期のがん診断技術への応用も期待される。

EVs、とりわけエクソソームは、リキッドバイオプシーによるがんの早期検査の材料として大いに期待される。また、直近では美容・健康の分野でも利用されるようになり「エクソソーム」という用語の認知度が高まっているなか、Exorapid-qICが研究の一助となり、今後の技術発展に貢献することを期待している。

参考文献

- 1) 厚生労働省 令和3年(2021)人口動態統計月報年計(概数)の概況
(<https://www.mhlw.go.jp/toukei/saikin/hw/jinkou/geppo/nengai21/dl/kekka.pdf>)
- 2) 落谷孝広, 吉岡祐亮「医療を変えるエクソソーム-生体機能から疾患メカニズム、臨床応用まで」(化学同人, 第1版第1刷, 2018年8月25日発行)
- 3) Borges FT, Reis LA, Schor N. Braz J Med Biol Res, 46(10), 824-30(2013)
- 4) 門田 幸 他2名「日薬理誌(Folia Pharmacol. Jpn.)」149, 119~122 (2017)
- 5) 高桑 雄一「綜説(Review Article):膜(MEMBRANE)」20(2), 92-102(1995)
- 6) Mercedes Tkach, Clotilde Théry, Cell 164, March 10(2016)
- 7) 中瀬生彦「生物物理」62(1), 13-18(2022)
- 8) Sushrut Kamerkar et al., Nature volume 546, 498-503 (2017)
- 9) Yusuke Yoshioka et al., NATURE COMMUNICATIONS, 5, article number:3591(2014)
- 10) 吉岡 祐亮, 落谷 孝広, Cytometry Research 26(1):1 ~ 6, 2016
- 11) Mariantonia Logozzi et al., PLoS One. 4(4): e5219(2009)
- 12) Biji T. Kurien et al., Methods Mol Biol.; 1312: 17-30.(2015)
- 13) Christina Coughlan et al., Curr Protoc Cell Biol. September ; 88(1): e110.(2020)

新商品紹介-1

New Products

厚膜形焼付用変性エポキシ樹脂下塗塗料「AFプライマーGP」

High Build Type Baking Modified Epoxy Resin Coating
「AF Primer GP」

塗料事業部門
金属焼付塗料事業部

● 特 長

- (1) 幅広い膜厚で作業性が良好であり、タレやワキが発生しにくい
- (2) 各種上塗塗料とウエットオンウエットで塗装が可能
- (3) 各種金属素材に対して、優れた付着性を示す

● 塗着効率

本商品は従来のエポキシ樹脂下塗塗料に比べ固形分が高く、また少ない希釈量で粘度が落ちるため、塗装時のアプリケーションソリッドが高い。それにより同一塗装条件において従来のエポキシ樹脂下塗塗料の約1.5倍の膜厚が得られる。

同一塗装条件での乾燥膜厚

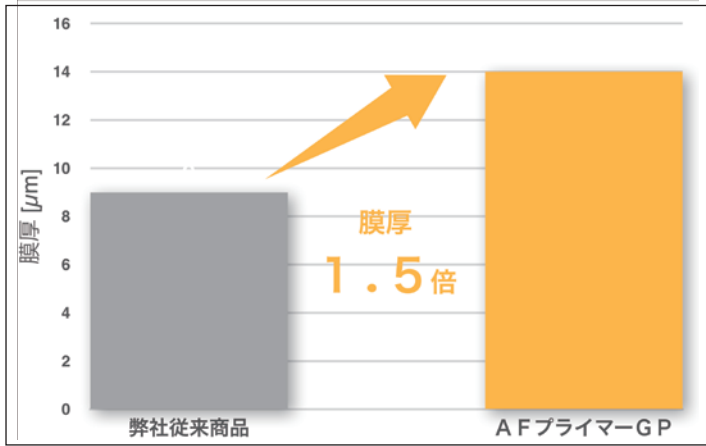


図1 同一塗装条件での乾燥膜厚

【塗装条件】
塗装粘度：16秒
塗装機：レシプロ
吐出量：240cc

● 塗装作業性

レオメーターにより同一塗装粘度でのレオロジーを比較すると、せん断速度が低い領域（塗料のタレ性に関わる領域）での粘度が従来商品よりも高い。つまり、従来商品には見られない擬塑性を有するためタレにくく、幅広い膜厚で優れた塗装作業性を示す。

同一塗装粘度でのレオロジー比較

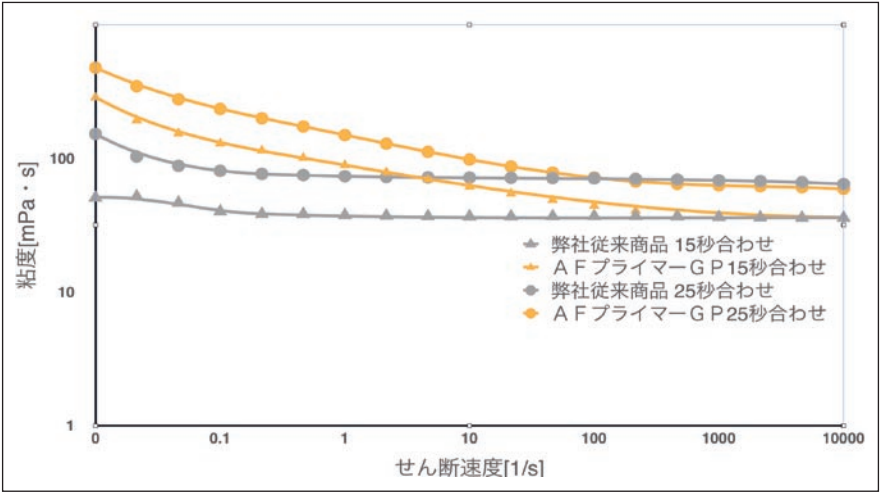


図2 各塗料のせん断速度依存性 測定機械MCR302e

● 各種金属素材と処理による付着性評価

基材：各種金属素材 焼付条件：160℃×20分 下塗り：AFプライマーGP 上塗り：Vフロン#2000
沸騰水試験120時間後に外観および付着性を評価

素材 処理	冷間圧延 鋼板	亜鉛めっき			アルミニウム				ステンレス	
		電気	溶融		1050	3003	5052	6063	304	430
			付着量 Z27以下	付着量 Z27超						
化成皮膜処理	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
脱脂のみ	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○

◎：外観に異常なし、付着性 分類1 以下
○：端部からの膨れ発生、付着性 分類1 以下
×：はく離
※長期耐久性を必要とする部材では、適切な化成処理の実施を推奨します。

● 塗装仕様例と塗膜性能例

塗装工程		塗装仕様例	試験項目	塗膜性能
基材		クロメート処理アルミ板 (A5052P)	鉛筆硬度	H~2H
下塗り		AFプライマーGP	一次付着性 (1mm×1mm 基準目)	分類1 以下
上塗り		Vフロン#2000	耐衝撃性 (1/2Φ×500g×30cm)	はく離なし
塗装工程		3コート1ベイク	耐沸騰水性 24時間	外観 異常なし 付着性 (1mm×1mm 基準目) 100/100
塗装	下塗り 塗装膜厚	5~30μm	耐薬品性	耐酸性 120時間 (5%硫酸水溶液) 異常なし 耐アルカリ性 120時間 (1%水酸化ナトリウム水溶液) 異常なし
	上塗り 塗装膜厚	35~40μm		
セッティング		10分以上 (室温)	耐湿性 4000時間	異常なし
標準焼付条件 (被塗物表面温度)		160℃×20分	耐中性塩水噴霧性 4000時間	異常なし

学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル(2022.7～2023.6)

大日本塗料は各種学協会に参加し、積極的に研究発表を行っています。
ここに2022年7月から2023年6月までの主な講演・発表内容を紹介します。

投稿リスト 2022年7月～2023年6月

氏 名	発表テーマ	掲載紙名	団体・協会・出版
田邊 祥子	メタリック塗料に及ぼす塗料対流の影響に関する考察	「塗装工学」Vol.57 No.8 2022	(一社)日本塗装技術協会
櫻田 将至 佐藤 滉希	A L C版目地消し工法への挑戦	「塗装技術」2022年8月号	(株)理工出版社
櫻田 将至	福山ローズビルの外装を新材料・新工法で彩る その2 常温特殊塗装の世界	「塗装技術」2022年11月号	(株)理工出版社
木口 忠広	粉体塗料	「色材協会誌」2022年10月号	(一社)色材協会
木口 忠広	層分離粉体塗料について	「色材協会誌」2022年11月号	(一社)色材協会
八木 貞幸	UVインク、及び塗料によるインクジェット加飾技術	技術情報協会/コーティングにおける 品質不良、外観不良対策 ～はじき、 泡立ち、白化、ワキ、異物など～	(株)技術情報協会
山内 健一郎	水性有機ジンクリッチペイントの開発動向	「防錆管理」2023年3月号	(一社)日本防錆技術協会
上原 成海	焼付用抗ウイルスクリヤー 「アンチウイルスクリヤーZ」	「JETI」(ジェティ)2023年2月号	(株)日本出版制作センター
鈴木 章玄	厚膜形焼付用エポキシ変性ポリエステル 樹脂下塗塗料「メタルコングプライマーGP」	「JETI」(ジェティ)2023年5月号	(株)日本出版制作センター
遠藤 聡	工作機械・建設機械・産業機械向け 環境対応形アクリルウレタン樹脂系下塗・ 上塗兼用塗料「オールイン1ウレタン」	「JETI」(ジェティ)2023年5月号	(株)日本出版制作センター
山内 健一郎 清水 悠平 加藤 瑞樹	高遮断性を有する剥離抑制型 変性エポキシ樹脂塗料の開発	「JETI」(ジェティ)2023年5月号	(株)日本出版制作センター
久保 政信	熱硬化性粉体塗料の特徴と種類について	「日本ばね学会会報」4月号	日本ばね学会会報編集委員会
北川 将司	地球環境に貢献する当社粉体塗料の 最新技術について	「塗装技術」2023年4月号	(株)理工出版社
山田 晃司	マグネシウム合金 –革新のマグネシウム材の鉄道 車両および自動車構造部材への適用技術開発–	「革新構造材料とマルチマテリアル」下巻	(株)オーム社
吉田 新 田邊 康孝	重防食シート工法の開発と性能評価	「防錆管理」2023年6月号	(一社)日本防錆技術協会

口頭発表リスト 2022年7月～2023年6月

氏 名	発表テーマ	発表先	主催団体・協会
林 賢児	塗料の概論（新規機能性塗料を含め） 1.需要と分野 2.塗料組成 3.塗膜形成	第54回塗料基礎講座	(一社)色材協会
藤本 武司	塗料・塗装入門 –塗料の構成成分と耐候性について	2022年秋季セミナー 表面処理入門講座(II)	(一社)表面技術協会
山内 健一郎 清水 悠平 加藤 瑞樹	塗膜の線膨張係数に着目した防食塗料(高遮断、 剥離抑制タイプ)の開発動向及び性能評価	第42回防錆防食技術発表大会	(一社)日本防錆技術協会

氏 名	発表テーマ	発表先	主催団体・協会
楠戸 博貴 桑原 幹雄	塗装間隔を短縮した油性系さび止め塗料 の塗膜性能評価	2022年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
尾田 光 桑原 幹雄	レーザークリーナーによる超音波探傷検査 接触媒質の除去性評価	2022年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
山口 直人 桑原 幹雄 楠戸 博貴 尾田 光	有機溶剤の削減と作業性向上を目的とした 脱脂方法の検討 塗膜の長期耐久性評価	2022年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
桑原 幹雄 楠戸 博貴	鋼材のレーザー切断面の塗装品質	2022年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
桑原 幹雄	粉塵を抑制する塗膜剥離工法の性能確認	2022年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
桑原 幹雄	古い塗膜の残存する接合面に対する高力ボルト 摩擦接合に関する研究 その1	2022年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
桑原 幹雄	古い塗膜の残存する接合面に対する高力ボルト 摩擦接合に関する研究 その2	2022年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
小畑 佑介 櫻田 将至	木質材料用難燃塗布材の開発(3) –塗膜としての基本性能–	2022年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
桑原 幹雄	超高強度繊維補強コンクリートに対する 耐火塗料の適用における膜厚の影響評価	2022年土木学会全国大会	(公社)土木学会
尾田 光 野上 知徳 桑原 幹雄	溶融亜鉛アルミニウム合金めっきへ 施した塗装皮膜の性能評価	第12回Asia Pacific Galvanizing Conference/APGGC論文集	(一社)日本溶融亜鉛鍍金協会
山田 晃司 谷口 康人 西川 昂志 山下 智子	摩擦攪拌接合した Mg-Al-Zn-Ca 系合金 の腐食挙動	軽金属学会第143回秋期大会	(一社)軽金属学会
山田 晃司	マグネシウム合金の表面処理技術と接触腐食	日本マグネシウム協会講演会	(一社)日本マグネシウム協会
櫻田 将至	塗装・塗料の基礎	新・表面機能化技術研修	(公財)名古屋産業振興公社
宗 芳和 光延 愛美 高山 暁生 宮澤 雄太	色彩豊かな「高耐性銀ナノプレート」の開発と イムノクロマト試験への応用	2022年度創立95周年記念会議 色材研究発表会	(一社)色材協会
松本 剛司	レーザークリーニング処理を施した塗装鋼板 およびCT鋼の屋外暴露試験	レーザーによる鋼構造物表面の素地 調整技術検討小委員会 報告会	(公社)土木学会
木村 博昭	溶剤塗料	業界対応専門研修	名古屋市工業研究所
北川 将司	粉体塗料と塗装について	業界対応専門研修	名古屋市工業研究所
前田 浩志	インモールド工法	関東支部塗料部会塗料講演会	(一社)色材協会
木口 忠広	粉体塗料について	第63回塗料入門講座	(一社)色材協会
松本 剛司	鋼構造物向け防食塗料の技術動向	日本材料学会腐食防食部門委員会 第347回例会	(公社)日本材料学会
松本 剛司	一般的な塗膜劣化評価項目と考察の意義	第195回腐食防食シンポジウム	(公社)腐食防食学会
馬場 亮多	粉体塗装研究会第2回セミナー	粉体塗装研究会2023年第2回セミナー	日本パウダーコーティング協同組合
宗 芳和	貴金属ナノ粒子のご紹介	第二回ラテラルフローアッセイ セミナー	ザルトリウス・ステディム・ジャパン株式会社 株式会社フォーデックス
関 智行	シラン・ふっ素複合系含浸剤のコンクリート 耐久性向上効果と養生効果	2022年度コンクリート工学年次大会	(公社)日本コンクリート工学会
関 智行	トンネル覆工コンクリートの打継部の付着防止材の開発	2022年度土木学会全国大会	(公社)土木学会
松野 英則	塩害環境向け高遮断塗装システム	腐食防食学会技術フォーラム2022	(公社)腐食防食学会

DNT大日本塗料株式会社

本社・大阪事業所 ☎06-6266-3100 〒542-0081 大阪市中央区南船場1-18-11 (SRビル長堀)
那 須 事 業 所 ☎0287-29-1611 〒324-8516 大田原市下石上1382-12
小 牧 事 業 所 ☎0568-72-4141 〒485-8516 小牧市大字三ッ淵字西ノ門878
東京営業本部 ☎03-5710-4501 〒144-0052 東京都大田区蒲田5-13-23 (TOKYU REIT 蒲田ビル)

●東日本販売部

札 幌 営 業 所 ☎011-822-1661 〒003-0012 札幌市白石区中央二条1-5-1
仙 台 営 業 所 ☎022-288-8866 〒984-0011 仙台市若林区六丁の目西町8-1 (齋喜センタービル)
北関東営業所 ☎0480-26-5111 〒346-0003 埼玉県久喜市久喜中央1-5-18 (辻屋ビル)
東 京 営 業 所 ☎03-5710-4501 〒144-0052 東京都大田区蒲田5-13-23 (TOKYU REIT 蒲田ビル)
新 潟 営 業 所 ☎025-244-7890 〒950-0912 新潟市中央区南笹口1-1-54 (日生南笹口ビル)
千 葉 営 業 所 ☎043-225-1721 〒260-0015 千葉市中央区富士見2-7-5 (富士見ハynesビル)
神奈川営業所 ☎042-786-1831 〒252-0233 神奈川県相模原市中央区鹿沼台1-7-7 (トラスト・テック相模原ビル)
静 岡 営 業 所 ☎054-254-5341 〒420-0857 静岡市葵区御幸町8 (静岡三菱ビル)

●西日本販売部

名古屋営業所 ☎052-332-1701 〒460-0022 名古屋市中区金山1-12-14 (金山総合ビル)
富 山 営 業 所 ☎076-444-5260 〒930-0005 富山県富山市新桜町6-15 (Toyama Sakuraビル)
大 阪 営 業 所 ☎06-6266-3116 〒542-0081 大阪市中央区南船場1-18-11 (SRビル長堀)
京 滋 営 業 所 ☎075-595-7761 〒607-8085 京都市山科区竹鼻堂ノ前町46-1 (ECS京都山科ビル)
姫 路 出 張 所 ☎079-226-5727 〒670-0965 兵庫県姫路市東延末一丁目1 番地 (姫路NKビル)
岡 山 営 業 所 ☎086-214-1852 〒700-0034 岡山市北区高柳東町10-30
広 島 営 業 所 ☎082-286-2811 〒732-0802 広島市南区大州3-4-1
高 松 営 業 所 ☎087-869-2585 〒761-8075 高松市多肥下町1511-1 (サンフラワー通り東ビル1)
福 岡 営 業 所 ☎092-938-8222 〒811-2317 福岡県糟屋郡粕屋町長者原東3-10-5
長 崎 営 業 所 ☎095-824-3457 〒850-0033 長崎市万才町3-4 (長崎ビル)

●フリーコール
塗料相談室 0120-98-1716

●ホームページ
https://www.dnt.co.jp/

●表紙について
DNT及びDEVELOP(開発する)の「D」に希望の光をイメージして
デザインしました。

DNTコーティング技報 No.23

- 公開日 2023年12月1日
- 発行人 溝口 大剛
- 発 行 大日本塗料株式会社 技術開発部門 研究部
- 編 集 同 技術開発部門 技術企画室
TEL 06-6266-3141

禁無断転載