

DNT Technical Report on Coatings

No.15 2015年10月発行 DAI NIPPON TORYO

DNTコーティング技報 No.15

CONTENTS

	進化する基盤技術で社会に役立つ新商品開発
	技術報文(Technical Reports)
1.	塗膜形成過程における施工条件が防食性に及ぼす影響 2~9 Influence of Construction Conditions in the Coating Film Formation Process on the Corrosion Resistance
	微小インク滴の溶媒の揮発挙動に関する研究 ······10~16 Studies on the Evaporation Behavior of Solvents in Minuscule Ink Droplet
3.	塗膜の防食性に及ぼす環境因子の影響 ·······················17~25 Influence of Environmental Factors for Anticorrosive Performance of Paint Film
	技術解説(Technical Reviews)
	異方性貴金属ナノ粒子・・・・・・ 26~31 Anisotropic Noble Metal Nanoparticles
2.	重防食塗装システムの長期耐久性と 水性重防食塗料の応用展開・・・・・・・32~37
	Long-term Durability of Heavy Duty Coating System and Application of the Aqueous Heavy Duty Paint
3.	再帰同色反射塗料「ビームライトエース」の塗膜構造と
	反射メカニズム・・・・・・・・・38~44 Coating System and Reflection Mechanism of Same Color Retroreflector for Reflective Paint "BEAMLITE ACE"
4.	環境対応形塗装の最新動向— VOCを削減するふっ素樹脂粉体塗装について45~49 The Latest Trend of the Coating for the Environment- About the Fluorocarbon Powder Coating to Reduce VOC
	新商品紹介(New Products)
1.	多彩模様サイディングボード向けクリヤー 「SBライズコートアクアSi」 50~51
	Clear Coatings for Multicolor Coating Finished Siding Boards 「SB RISE COAT AQUA Si」
2.	弱溶剤厚膜形シリコン変性エポキシ樹脂系下上兼用塗料「Vシリコンスーパー」のリニューアル・・・・・・・・・・52~53
	Renewal of Weak Solvent and Thick-Coating Type Epoxy Resin Paint Modified with Silicone, Used as Both Top and Under Coat V-SILICONE SUPER
	環境配慮型高性能二液ウレタン樹脂塗料
	「Auto Vトップモナーク Excellent」 54~55 Environment-Friendly High Performance Two Component Polyurethane Coating「Auto V-TOP MONARCH Excellent」
4.	DNT焼付プライマーシリーズ 「AKプライマー」エポキシ変性アルキドメラミン樹脂系下塗塗料 「PEプライマー」エポキシ変性ポリエステル樹脂系下塗塗料 「FBプライマー」特殊変性エポキシ樹脂系塗料・・・・56~57 「DNT Baking Under Coat Paint Series」 「AK PRIMER」Epoxy Modified Melamine Alkyd Resin Under Coat Paint
	「PE PRIMER」Epoxy Modified Polyester Resin Under Coat Paint 「FB PRIMER」Specialty Modified Epoxy Resin Under Coat Paint
•	学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル (2014年7月~2015年6月)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

進化する基盤技術で社会に役立つ新商品開発



執行役員 技術開発部門 副部門長 山本 基弘

DNTコーティング技報No.15の発刊にあたり、一言ご挨拶を申し上げます。

様々な分野の技術革新が私たちの生活に利便性を与え、社会を豊かにしてきました。私たちはこの技術を進化させ続け、さらに社会を豊かにしていく使命を担っています。近年、市場はめまぐるしく変化し、その要求事項は多岐にわたるため、技術に課せられた責務は大きいと言えます。社会を豊かにするために建設されてきたインフラの老朽化対策技術、省エネ・省資源に繋がる技術、環境対策に繋がる技術などが必要とされ、それらを解決するための技術や商品が生まれてきています。

塗料は様々な分野で活用されており、物に色彩を与え、人に安全・安心を提供し、そして快適な環境を創り出すことのできる材料です。生活空間の物品に彩りがあることで心が豊かになり、社会生活に必要な大型建設物が腐食から護られることで安全・安心が得られ、また遮熱塗料による生活環境温度の対策などで快適さを感じることができます。当社は、このような塗料の役割を最大限に活かせるよう、デザイン性・耐久性・環境負荷低減性に十分配慮した機能性のある新規商品を開発しており、これらの新商品・新技術をDNTコーティング技報で紹介してまいりました。

本報では、長年の実暴露試験に基づいた防食塗料分野の塗膜の耐久性研究の成果、環境対応商品として大幅なVOC(Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)の削減に繋がる「DNT水性重防食塗料システム」「ふっ素樹脂粉体塗装」の最新動向、ガードレールなどの衝突防止に使用される反射塗料の新技術を紹介します。また、塗料事業以外で当社が取り組んでおりますジェットインクについて、幅広いメディア(被印刷物)に、より美しく印刷できるようにインクとメディアの界面挙動を研究した成果や、ナノテクノロジーの研究ではナノ粒子の構造・性状を活用した応用展開の内容を掲載しております。

当社は、今まで培ってきた基盤技術をさらに進化させ、また最新の技術基盤を構築し、変化の激しい市場への柔軟な対応力で、お客様が求める新規商品をより速くご提供し、社会に貢献してまいります。本誌が、日頃ご愛顧を頂いている皆様とのコミュニケーションの一助となり、僅かでもお役に立てますことを心より願っております。

塗膜形成過程における施工条件が 防食性に及ぼす影響

Influence of Construction Conditions in the Coating Film Formation Process on the Corrosion Resistance

途料事業部門 建築·構造物塗料事業部 構造物塗料テクニカルサポートグループ Paint Operating Division, Architectural and Protective Coatings Department Protective Coating **Technical Support Group**



清水 悠平



Yuhei SHIMIZU Tsuyoshi MIYASHITA

技術開発部門 開発部 技術開発第一グループ Technical Development Division. Technology Development Department Technical Development Group 1



田辺 知浩 Tomohiro TANABE

高度経済成長期を中心に、日本国内では社会基盤と して膨大な数の公共構造物が建設され、現代において もその多くが供用され続けている。長大橋に代表される 公共構造物は今後益々高齢化が進むことから、適切な 維持管理、特に塗り替え塗装による長寿命化が強く求 められている。近年、塗料材料面および施工面での技 術開発が進み、Rc-I塗装系を代表とする長期耐久性 を有する塗装仕様の適用により、公共構造物は長寿命 化対応を果たしつつある。しかしながら、塗料は適切に 塗装され正常な塗膜を形成し初めて本来有する性能 を発揮する材料であることから、塗膜の耐久性に対して は施工品質の良否による影響が大きい。そのため、塗膜 の耐久性を低下させる施工上の要因を特定し、これら を適切に管理していくことが重要である。

そこで著者らは、塗膜の耐久性(特に防食性)に対し て影響を及ぼす施工上のエラー因子を特定し、現地塗 り替え塗装における施工品質を向上させることを目的 として、種々の施工エラーを含む試験片を意図的に作 製し、屋外暴露試験に供した。回収した試験片の塗膜 変状の評価や電気化学的手法を用いた解析を行うこ とで、塗膜の耐久性に対して影響を及ぼす施工上のエ ラー因子とその影響度を明らかにすることができたた め、本報において結果を報告する。

Summary

From a period of high economic growth to 1980s, a vast numbers of public structures as a social infrastructure were built and today it has been used in Japan. Public structures as represented by bridge become older, requiring an adequate management, in particular lifelong duration by repainting. However, repainting of established constructions is mainly in site, concerning decrease of lifetime and film performance deterioration caused by construction error.

The author identified factor of construction error that has efect on long-term durability of film, intended to improve construction quality in site, making test piece of various types of construction errors and conduct exposure test. The research clarified the effect of construction error on durability of film and influence rate of it by evaluation of film and electrochemical assay. This report describes the results.

1. はじめに

道路橋は、高度経済成長期に建設されたものが現在供用中の全橋の約4割を占めている。そのうち建設後50年を経過するものが2016年度には約20%、2026年度には47%まで達すると推計されている¹⁾。これらの高齢化した社会資本を全て取り壊し、新たに建設し直すことは今日の日本の財政事情から現実的ではないことから、これらのインフラストックを延命し、長期にわたり維持管理していくことが重要な課題である。

これら大型鋼構造物の維持管理の手段として、効果的かつ経済的な側面から塗り替え塗装が幅広く適用されており、LCC(ライフサイクルコスト)の低減を目的として、塗料に対しては長期耐久性が求められている。しかしながら、供用中の鋼構造物の塗り替え塗装は、現地での施工が主となることから、施工上のエラーに起因する塗膜の早期劣化を生じる可能性があり、塗膜の耐久性は施工品質の良否による影響が大きい。

そこで著者らは、塗膜の耐久性に対して影響を与える施工因子の特定を目的として、種々の施工エラーを含む試験片を意図的に作製し、沖縄県伊計島での屋外暴露試験に供した。3年間の屋外暴露試験の後、回収した試験片の塗膜変状の評価や電気化学的手法を用いた解析を行うことで、塗膜の耐久性に対して影響を及ぼす施工因子を特定するとともに、各因子の影響度を明らかにすることができたため、本報において結果を報告する。

2. 実験

2.1 試験片の作製

2.1.1 試験片作製方法

寸法150×300×t3.2mmのブラスト処理鋼板に対して、有機ジンクリッチペイント75μmを半面(150×150 mm)のみスプレー塗装し、23°C/50%RH環境下にて24時間養生した。その後、試験片全面に対して弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗60μmを24時間間隔で2層スプレー塗装した。塗装完了後、試験片の裏面および端部を同様の塗装仕様にて塗り包み、屋外暴露試験の評価結果に対して影響を及ぼさない状態とした。有機ジンクリッチペイントを塗装した面に対して、鋼材まで達する傷を施したものを試験片とした。試験に供した塗装仕様を表1にまとめる。

2.1.2 検証因子

試験片作製時における検証因子を表2に示す。なお、検証因子「A.端部処理」の試験片(No.2)のみ、塗膜の一部を意図的にはく離し鋼材を露出させた状態で試験に供した。塗装完了後の試験片(No.2)を図1に示す。また、検証因子「E.有機ジンクリッチペイント塗装方法」の試験片(No.9)に関して、意図的にスプレーダストを生じさせた有機ジンクリッチペイントの塗膜外観を図2に示す。

表1 供試塗装仕様

工程	塗料名	塗装方法	塗装膜厚	塗装範囲	塗装間隔
防食下地	有機ジンクリッチペイント	スプレー	75μm	半面	_
例及「地	自成フラブブデベーンド	\\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\	75μπ	十曲	24時間
下塗り第一層	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	スプレー	60μm	全面	乙十四月
1 主ノ赤 /自	お店科が交任工作(フロガニ主作)主	7,70	σομπ	王岡	24時間
下塗り第二層	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	スプレー	60μm	全面	스타다
「至りお二個	羽冶州ル友はエハイン関加至村「至	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	σομπ	土田	_

種別	概要	詳細	試験片 No.
りました。	27	F1 11-	
A. 端部処理	標準条件	同一塗装仕様にて均一に塗り包む	No.1
	不十分	標準条件にて処理した後、一部をはく離し鋼材を露出	No.2
	標準条件	グリッドブラスト処理、Rzjis=25μm	No.1
B. 基材素地調整方法	粗さ変更	グリッドブラスト処理、Rzjis=50μm	No.3
	研削材変更	サンドブラスト処理、Rzjis=25μm	No.4
	標準条件	試験片開封後速やかに塗装実施	No.1
C. 基材酸化状態	軽度の酸化	23°C/50%RH環境下で3日間放置	No.5
	重度の酸化	蒸留水を散水し23°C/50%RH環境下で3日間放置	No.6
	標準条件	防食下地希釈率=10%、下塗希釈率=15%	No.1
D. 塗料希釈量	防食下地過希釈	防食下地希釈率=20%	No.7
	下塗過希釈	下塗希釈率=25%	No.8
E. 有機ジンクリッチペイント	標準条件	スプレー/試験片間距離=30cm	No.1
塗装方法	スプレーダスト	スプレー/試験片間距離=60cm	No.9
	標準条件	23°C/50%RH環境下にて9日間養生し傷施工	No.1
F. 塗膜養生期間	短期養生	同環境下で16時間養生し傷施工	No.10
	長期養生	同環境下で30日間養生し傷施工	No.11
○ /与妆工士法	標準条件	鋼材に達する傷を1回施工	No.1
G. 傷施工方法	複数回施工	標準条件の傷を同一箇所にて3回繰返し施工	No.12

表2 検証因子と供試試験片一覧

標準試験片(No.1)



図1 塗装完了後の試験片(No.2)

2.2 試験方法

作製した試験片は、当社沖縄県伊計島暴露施設にて3年間の屋外暴露試験に供した。なお、暴露位置は海岸から約10mの厳しい腐食環境であり、試験片は地面と水平に設置した。試験片の暴露試験実施状況を図3に示す。

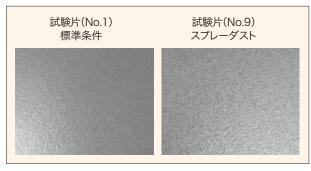


図2 有機ジンクリッチペイントの塗膜外観

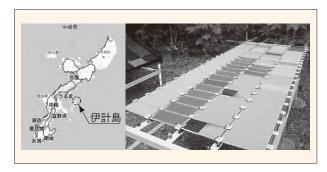


図3 試験片暴露状況

2.3 評価方法

供試後1年経過ごとに、目視による塗膜変状(さび・膨れ)観察を行った。一般部の塗膜変状をJIS K 5600-8-2(膨れ)、JIS K 5600-8-3(さび)に準じて評価し、傷部の塗膜変状を傷部からのさび幅および膨れ幅にて評価した。

試験開始から3年間経過後、試験片を回収し、変状の著しい一部の試験片に関して、カレントインタラプタ法(以下CI法と称す)による分極抵抗値の測定、およびデジタルマイクロスコープ(以下DMSと称す)による傷部断面の観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 塗膜変状観察結果

供試後1年経過ごとの塗膜変状を観察した結果を表 3に示す。 いずれの試験片に関しても、一般部における塗膜の変状は認めなかった。また、傷部に関しても外観上のさびの進行は認めず、塗膜膨れの発生のみを確認した。そこで、標準試験片(No.1)の傷部膨れ幅を標準として、試験結果のばらつきを考慮した上で、標準と比較し50%以上の傷部膨れ幅を認めた試験片を、検証因子の影響により防食性が低下した状態と判断した。

その結果、外観上の塗膜変状に関して、以下に示す2つの傾向を確認した。

- 1)標準条件と比べ早期(試験期間1年)から傷部の 膨れ幅が拡大する傾向を示した検証因子…… (No.2、5、6、8、10)
- 2)経年で徐々に傷部の膨れ幅が増大する傾向を示した検証因子……(No.9、10、11)

これら検証因子による防食性への影響を明らかにすることを目的として、3年経過後の防食性に対して特に影響の顕著であった試験片(No.1、2、6、9、10、11)に関して、以下に示す解析を行った。

表3 塗膜変状観察結果

		4=≡						試験	期間					
±A=T□ Z	概要	試験片		1:	年			2	年			3:	年	
検証因子			—舟	 设部	傷施	工部	——舟	 设部	傷施	工部	——舟	 设部	傷施	工部
		No.	さび	膨れ	さび幅	膨れ幅	さび	膨れ	さび幅	膨れ幅	さび	膨れ	さび幅	膨れ幅
_	標準条件	1	Ri 0	無し	O.Omm	O.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	0.8mm	Ri 0	無し	O.Omm	2.6mm
A. 端部処理	不十分	2	Ri 0 ¹⁾	無し	O.Omm	2.2mm	Ri 0 ¹⁾	無し	O.Omm	3.0mm	Ri 0 ¹⁾	無し	O.Omm	3.0mm
B. 基材素地	粗さ変更	3	Ri 0	無し	O.Omm	O.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	1.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	2.8mm
調整方法	研掃材変更	4	Ri 0	無し	O.Omm	O.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	1.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	1.5mm
C. 基材	軽度の酸化	5	Ri 0	無し	O.Omm	1.2mm	Ri 0	無し	O.Omm	1.6mm	Ri 0	無し	O.Omm	2.2mm
酸化状態	重度の酸化	6	Ri 0	無し	O.Omm	1.9mm	Ri 0	無し	O.Omm	2.9mm	Ri 0	無し	O.Omm	3.0mm
D. 塗料希釈量	防食下地過希釈	7	Ri 0	無し	O.Omm	O.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	1.2mm	Ri 0	無し	O.Omm	2.0mm
D. 坐科布朳里	下塗過希釈	8	Ri 0	無し	O.Omm	1.3mm	Ri 0	無し	O.Omm	1.8mm	Ri 0	無し	O.Omm	2.8mm
E. 有機ジンクリッチペイント塗装方法	スプレーダスト	9	Ri 0	無し	O.Omm	O.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	3.0mm	Ri 0	無し	O.Omm	15.0mm
F. 塗膜養生期間	短期養生	10	Ri 0	無し	O.Omm	1.8mm	Ri 0	無し	O.Omm	3.0mm	Ri 0	無し	O.Omm	4.0mm
1. 坐朕食工别 1	長期養生	11	Ri 0	無し	O.Omm	O.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	1.2mm	Ri 0	無し	O.Omm	3.0mm
G. 傷施工方法	複数回施工	12	Ri 0	無し	O.Omm	O.Omm	Ri 0	無し	O.Omm	1.2mm	Ri 0	無し	O.Omm	2.8mm

¹⁾ 端部処理不十分箇所近傍のみ発錆を認めたが、評価対象外とした。

3.2 試験片の解析

55m

(10)

2点測定

3.2.1 CI (Current Interrupter)法による 分極抵抗値測定

CI法による電気化学的測定は、塗装鋼板に微小電流(最小で1.46pA)を流し、電流を切断した際に生じる放電現象(電位減衰現象)を電気信号として捉え、これを解析することにより、塗膜下金属の劣化度および塗膜の劣化度を判定する²)。CI法による電気化学的測定では、分極抵抗値・分極容量値・塗膜抵抗値・塗膜容量値が算出されるが、本報では塗膜下鋼材表面の抵抗を示す分極抵抗値(測定限界:4~11[log(Ω/cm²)])を考察対象とした。なお、過去の報告から、CI法で測定した分極抵抗値と塗膜下鋼材の防食性には相関関係が認められることが証明されている³)~5)。

測定箇所に関しては、有機ジンクリッチペイント塗装面にて1点、未塗装面(弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗二層のみを塗装した面)にて1点の計2点を基本とし測定を実施した。なお、検証因子「A.端部処理」の試験片(No.2)のみ傷部以外の箇所(鋼材露出部)での発錆が認められたことから、塗膜下鋼材における腐食の分布状態を把握するために、標準条件の試験片(No.1)を比較とし、試験片全面における複数点の測定を実施した。

CI法による各試験片分極抵抗値の測定結果を表4に示す。分極抵抗値が高いほど鋼材表面は健全な状態を維持しており、抵抗値が低くなるにしたがって鋼材表面における腐食現象が進行していることを示す。標準条件の試験片(No.1)は、いずれの測定箇所においても

10

(11)

10

1

(10)

(11)

(10)

1

3.0 mm

15.0 mm

 $4.0\,\mathrm{mm}$

3.0 mm

6

9

10

11

4.9

5.0

4.5

4.6

6.0

6.2

6.5

6.8

5.0

4.6

6.1

6.7

分極抵抗值 試験片 傷施工部 測定 $[\log(\Omega \cdot \text{cm}^2)]$ 測定箇所 検証因子 概 要 測定点 方法 No. 膨れ幅 測定値 平均值 1 6.6 2 6.2 3 6.7 6.7 30m n 4 6.8 20mm (5) 7.1 2.6 mm 標準条件 1 6.8 3 6 6.2 7 6.7 6.9 7.1 8 9 7.4 4.0 1 2 4.2 3 5.3 4.4 測定箇所寸法 4 6.5 (5) 7.3 5.7 不十分 3.0 mm A. 端部処理 2 5.3 6 7 5.7 6.3 (8) 7.1 9 7.0

C. 基材酸化状態

E. 有機ジンクリッチ

F. 塗膜養生期間

ペイント塗装方法

130mm

60m m

11)

重度の酸化

スプレーダスト

短期養生

長期養生

表4 分極抵抗値測定結果

分極抵抗値が $6.2\sim7.4[\log(\Omega\cdot\mathrm{cm})]$ の値を示した。これと同様に塗装完了後傷施工までの期間を変化させた (No.10、11)の試験片に関しても、膨れの発生時期と膨れ幅は異なる結果を示したものの、分極抵抗値は $6.1\sim6.7[\log(\Omega\cdot\mathrm{cm})]$ と高い値を示し、塗膜下鋼材は健全な状態を維持していることがわかった。一方で、検証因子「A.端部処理」(No.2)、「C.基材酸化」(No.6)、「E.有機ジンクペイント塗装方法」(No.9)の試験片に関しては、分極抵抗値の低下を確認した。特に、傷部における膨れ幅が最も顕著であった検証因子「E.有機ジンクリッチペイント塗装方法」の試験片(No.9)に関しては、分極抵抗の値が平均 $4.6[\log(\Omega\cdot\mathrm{cm})]$ であり、塗膜下鋼材腐食の進行を示唆する結果を示した。

試験片全面における複数点の測定を実施した検証 因子「A.端部処理」の試験片(No.2)に関しては、標準 条件の試験片(No.1)と比較し、試験片端部の鋼材露 出箇所近傍(測定点①、②、③)および傷部近傍(測定 点⑥、⑦)において分極抵抗値の著しい低下を確認した。本結果から、有機ジンクリッチペイント塗膜による犠牲防食作用が十分に機能しない塗膜弱点部、およびその周辺部においては、広範囲における早期の鋼材腐食の進行を確認した。

3.2.2 傷部断面の観察

(No.1, 2, 6, 9, 10, 11)の試験片に関して、傷部を起点に試験片を切断し、DMSによる断面の拡大観察(200倍)を実施した。観察結果を図4に示す。

(No.2, 6, 9)の断面観察結果から、鋼材表面に沿って横方向への赤さびの進行が認められ、CI法による分極抵抗値の測定結果と相関が認められた。これらの結果に関しては、鋼材露出部が複数存在することで有機ジンクリッチペイント塗膜の犠牲防食機能が低下した場合(No.2)や、塗装前に鋼材表面が酸化し防食電流が正常に流れない場合(No.6)、有機ジンクリッチペイントが正常に成膜せず、十分な犠牲防食作用が発現し

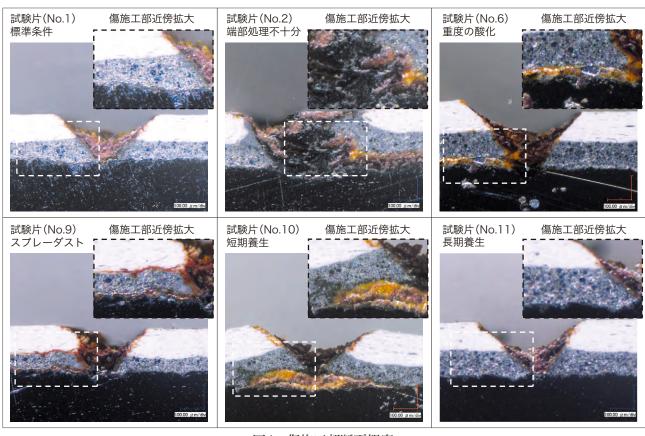


図4 傷施工部断面観察

ていない場合(No.9)など、いずれも有機ジンクリッチペイント塗膜の性能が十分発揮されないことに起因して、 鋼材の腐食現象が助長されたためと推察する。

また、検証因子「F.塗膜養生期間」の試験片(No.10)においては、傷部から極めて狭い範囲に集中して赤さびが生じており、塗膜が押し上げられている状況を確認した。本現象は、前述の有機ジンクリッチペイント塗膜の機能発現が妨げられた現象とは異なると考える。本結果および分極抵抗値の測定結果から推測される腐食進行メカニズムを以下に示す。

1)推測メカニズム1:塗膜体積の収縮

塗膜は硬化反応の進行や内在する溶剤成分 揮発により、体積が収縮していく。その際、塗膜中 に蓄積された応力は弱点部である傷部に集中し、 傷部近傍塗膜の付着力を低下させる。硬化乾燥 の不十分な状態で傷を受けた塗膜に関しては、傷 を受けた後に大きく体積収縮することから、傷部 に対する応力集中が特に顕著となる。結果として、 傷部は応力の集中により付着力が低下し、塗膜/ 基材間に微視的な空隙を生じたことで、鋼材表面

不十分な硬化乾燥状態で 十分な硬化乾燥状態で 傷を施工した場合 傷を施工した場合 残存する溶剤成分の揮発に伴う 傷部に対する塗膜の 体積収縮により傷部に応力が集中 応力が弱い 変性エポ ム 有機ジンク 材 ₹Ъ ₹Ъ 応力の集中により塗膜の付着力 傷部近傍の塗膜は が低下し塗膜/基材間に微視的な 健全な付着力を維持する 空隙を生じる ↸ 発生した空隙を中心に鋼材表面 有機ジンクリッチペイント 塗膜の犠牲防食作用により 部横方向への腐食が進行 塗膜下鋼材は適切に防食される

図5 硬化不十分な状態で傷を施工した 塗膜の早期変状メカニズム

における腐食進行が促進されたものと推測する。 硬化乾燥が十分に進行した後、塗膜は適切な付 着力を発現することから、それ以上の膨れの進展 は無くなったものと考える。(図5)

2)推測メカニズム2:付着力の発現

塗膜は成膜過程で徐々に基材との付着力を発現する。本検証においては、基材に対して適切な付着力を発現する前の成膜途中の塗膜に対して傷を施工したため、傷施工時の物理的外力により近傍の塗膜が基材から引き剥がされ、塗膜/基材間に空隙を生じた状態で硬化したものと推察する。

本事象により、有機ジンクリッチペイント塗膜の 犠牲防食作用が正常に機能せず、結果として傷 近傍の早期膨れを生じたものと考える。図6に塗 装完了後早期に傷を施工し、硬化させた塗膜の 傷部断面写真を示す。傷の施工により、傷部近傍 の塗膜が基材と空隙を生じた状態で硬化してい る状況が確認できる。

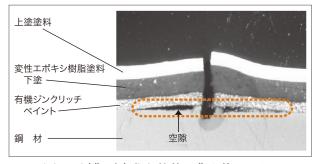


図6 硬化不十分な状態で傷を施工した 塗膜の断面観察

4. まとめ

4.1 検証結果のまとめ

試験片作製時の施工エラーによる防食性への影響 を検証した結果、以下の知見を得た。

1)有機ジンクリッチペイント塗膜による犠牲防食作 用が十分発揮されない部位に塗膜弱点部が存 在する場合、その近傍の塗膜が外観上健全な状態を維持している場合においても、広範囲にわた る防食性の低下が認められ、塗膜下鋼材におけ る腐食の進行を確認した。

- 2) 塗装前に鋼材表面が酸化している場合や、スプレーダストの発生により有機ジンクリッチペイントが正常に成膜していない場合など、有機ジンクリッチペイントによる犠牲防食作用が正常に発現しない条件下においては、十分な防食性が得られず鋼材腐食の進行が促進された。
- 3) 硬化乾燥の不十分な塗膜に対して鋼材まで達す る損傷を与えた場合、早期に鋼材の局部腐食が 発生した。しかしながら、傷施工箇所を起点とする 近傍塗膜の防食性の低下は認められなかった。

4.2 鋼構造物の維持管理上・施工上の留意点

上記知見に基づき、鋼構造物の維持管理上あるいは 塗り替え塗装における施工上の留意点を以下に示す。

- 1) CI法による分極抵抗値の測定結果から、外観上 健全な状態を維持している塗膜下においても、鋼 材腐食が進行する場合があることを確認した。特 に塗膜の損傷による局部的な腐食が存在する場 合、その周辺部の塗膜下においては、広範囲にわ たり早期の鋼材腐食を生ずる可能性があることか ら、これらの塗膜損傷に関しては、可能な限り迅速 かつ適切な塗装仕様にて補修を行う必要がある。
- 2)前記1)と同様の理由により、鋼材腐食が局所的に生じ易い弱点部(例えば添接部ボルト頭や漏水などの影響を受けやすい桁端部)については、あらかじめ耐久性に優れる塗装仕様を適用することや、塗装膜厚を厚く設定するなど、塗膜弱点部の発生を未然に防ぐための設計上の工夫が効果的である。
- 3)本検証結果より、防食下地である有機ジンクリッチペイントの施工品質が、塗膜の耐久性に対して大きく影響を与えることがわかった。そのため、有機ジンクリッチペイント塗装時においては、各塗料メーカー推奨の塗装条件にて、素地調整作業完了後、規定の時間内に塗装を実施することが肝要である。施工面積が広く、素地調整後規定間内での塗装実施が困難な場合、一定面積ごとに施工を分けて行う、あるいはリブラストにより防食下地塗装直前の素地調整仕上げを行うなどの工夫

が必要である。

5. 今後の予定

本報においては、素地調整程度1種を想定した施工 上のエラー因子を中心に検証を実施した。今後は、本 検証内容に加えて素地調整程度3種適用時における 活膜部・不良部に対する種々検証因子(膜厚、膜厚勾 配、旧塗膜影響、付着塩分量、除錆度、塗り替え塗装仕 様など)による塗膜耐久性への影響を検証する予定と している。

6. おわりに

当社は重防食塗料を提供し、インフラストックの長寿命化における一側面を担っている。防食塗料は塗膜を形成することで初めて期待する防食性能を発現する材料であることから、塗膜の形成過程における早期劣化の要因を特定し、塗料本来の性能を発揮させることは重要であるが、一方で、施工上のエラーによる影響を受け難い適用幅の広い材料の開発も望まれている。優れた防食性を有する施工適用幅の広い材料開発を中心に、今後も継続して、インフラストックの長寿命化に貢献していきたいと考える。

参考文献

- 1)国土技術政策総合研究所資料,第488号
- 2) 田邉弘往: 表面技術, 45, 10, p.43(1994)
- 3) 永井昌憲, 山本基弘, 松本剛司, 多記徹, 田邉弘往: 色材協会誌, 77, 12, p548(2004)
- 4) 永井昌憲, 松本剛司, 多記徹, 宮下剛, 山本基弘, 里隆幸:第24回防錆防食技術発表大会講演予稿集, p129(2004)
- 5) Masanori Nagai, Hiroyuki Tanabe, Tohru Taki, Masafumi Kano: Proceedings of Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings 5(1997)

微小インク滴の溶媒の揮発挙動に関する研究

Studies on the Evaporation Behavior of Solvents in Minuscule Ink Droplet

スペシャリティ事業部門 スペシャリティ事業部 Speciality Business Division Speciality Business Department



濱中 政爾 Seiji HAMANAKA

要旨

インクジェットプリンターを用いた画像形成技術にお いて、微小インク滴の溶媒の揮発挙動を知ることは重 要である。本報では、屋外の看板やポスターに使用され る塩ビフィルム上での水系インクの溶媒の揮発挙動を 把握するため、有機溶剤と水のみからなるモデルインク を調整し、微小インク滴の揮発挙動を検討した。塩ビフ ィルムへの浸透性を有する有機溶剤を用いた場合は、 水が蒸発した後、有機溶剤の浸透が開始されるため、 水の揮発性に影響を与えにくいことが確認できた。一 方、塩ビフィルムへの浸透性を有さず、水よりも蒸発速 度が速い有機溶剤を用いた場合は、塩ビフィルムに対 する水の接触角を下げる効果があっても有機溶剤が水 より先に揮発し、その効果が持続しないため、水の揮発 性は向上しにくいことが確認できた。また、塩ビフィルム への浸透性を有さず、水よりも蒸発速度が遅い有機溶 剤を用いた場合は、塩ビフィルムに対する水の接触角を 下げる効果が大きいほど液滴の表面積が増加するた め、水の揮発性は向上することを確認した。

Abstract

It was examined for us which effect of the organic solvent which gave it to evaporation behavior of aqua on vinyl chloride film used for outdoor signboard and poster in minuscule droplets of ink in the image formation technology which used an ink-jet printer. It was appreciated for us when it used the organic solvent which had osmosis, so that penetration of organic solvent was started after water evaporated it was appreciated that it was hard to give effect to evaporation behavior of agua. On the other hand when it did not hold osmosis to vinyl chloride film, and evaporation rate used fast organic solvent than aqua, even if it was assumed that was effective lower angle of contact of agua for vinyl chloride film, because organic solvent evaporates more in advance since aqua, and the effect does not continue, it was appreciated that evaporation property of agua was hard to improve. And when it did not hold osmosis to vinyl chloride film, and evaporation rate used late organic solvent than agua It was appreciated that evaporation property of aqua improved so that surface area of fluid drop increased if effect to lower angle of contact of agua for vinyl chloride film was big.

1. はじめに

インクジェットプリンターでは、液滴径数十μmのインクをノズルからメディア(印刷用紙やフィルムなどの塗布対象物)に吐出し、溶媒が浸透あるいは揮発することにより1ドットが形成される。インクの粘度を低くしなければノズルからインクを吐出することができず(数mPa・s~20mPa・s)、インク中の溶媒成分は80%以上となることが通常である。このように、溶媒の浸透あるいは揮発の制御が印刷物の画質に大きく影響を及ぼすことから、溶媒の選択が重要となっている。

従来、屋外の看板やポスターに使用される印刷物は 有機溶剤系インクを塩ビフィルムに吐出し、溶媒を浸透 させて画像を形成していた。近年では、VOC(揮発性有 機化合物)の排出量が少なく、印刷後すぐに加工がで きるなどの特長を持つ水系インクの需要が高まってい る。しかし、塩ビフィルムに対して水系インクの浸透性は 弱く、溶剤系インクに比べ濡れ広がりにくく、また、乾燥 過程で生じるにじみなどにより、水系インクの画質は溶 剤系インクと比べ劣る傾向にある。そのため、水系インク の画質を向上させるためには、塩ビフィルムに対する濡 れ性、浸透性あるいは揮発性を向上させることが重要 であると考えられる。

本報では、塩ビフィルムに対する水系インクの濡れ性、浸透性あるいは揮発性の制御に不可欠な有機溶剤の影響を把握するため、水と各有機溶剤のみを混合したモデルインクを調整し、微小インク滴(0.5~1.0nl)における溶媒の揮発挙動を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

構造が異なる2種類のグリコールエーテル有機溶剤 A(グリコールの両末端のOH基の水素がアルキル基に置換されたグリコールエーテル)およびB(グリコールの片末端のOH基の水素がアルキル基に置換されたグリコールエーテル)と、アルコール溶剤Cの3種の有機溶剤を用いた。これらの有機溶剤の特性値を表1に示す。また、イオン交換水を用いて各溶剤を希釈した水溶液(溶剤Aおよび溶剤B:10,20,30,60wt%、溶剤C:10,40,60,80wt%)を調整した。

2.2 測定

気温20~25℃,湿度30~35%、塩ビフィルムの温度 25℃の条件下において、自動極小接触角計(MCA-3:協和界面科学社製)を用い微小インク滴(以下微小液滴と略す。)を滴下し、真横から液滴径、液滴高さおよび液滴の接触角を測定した。なお、微小液滴の体積は数式(1)より算出した。

数式(1)
$$V = \frac{\pi h r^2}{3} \left(\frac{2 + \cos \theta_{APP}}{1 + \cos \theta_{APP}} \right)$$

ここで、Vは液滴の体積、hは液滴の高さ、 θ APPは液滴の接触角、rは液滴の接触半径を示している。

表1 水および有機溶剤の特性値

	溶剤種	粘度 (20℃、mPa·s)	表面張力 (20℃、mN/m)	蒸気圧 (20°C、hPa)	沸点 (°C)	水への溶解度
イオン交換水	_	1	73	23	100	_
溶剤A	グリコールエーテル	1	<25	<1.0	<200	∞
溶剤B	グリコールエーテル	5	<25	<0.1	>200	∞
溶剤C	アルコール	1.2	22	57	79	∞

2.3 無次元化

微小液滴が塩ビフィルムへ着弾した瞬間(t=0)の液滴の体積 V_0 を前述の式(1)から求めた。さらに、液滴を球と仮定し数式(2)から相当径 d_0 を算出した。

得られた相当径 d_0 から塩ビフィルムに微小液滴が着弾した瞬間における液滴の液量を同じにするために、無次元液滴径= d_1/d_0 、無次元液滴高さ= h_1/d_0 ,修正時間= t/d_0 を求めた後に、数式(1)より無次元液滴体積Vで求めた。

$$V_0 = \frac{1}{6} \pi d_0^3$$

3. 結果と考察

3.1 微小液滴の溶媒の揮発挙動

溶剤A、B、Cおよび水の微小液滴を真上から観察した揮発挙動を図1に示す。各微小液滴は異なる挙動を示した。水および溶剤Cは液滴径が低下しながら液滴体積が減少しているのに対して、溶剤Aおよび溶剤Bは液滴径を維持しながら液滴体積が減少していた。また、揮発後、溶剤Aが着弾した塩ビフィルムの表面は粗くなり、膨潤していた。このことから、溶剤Aは塩ビフィルムに対し浸透性があると確認できた。それに対し、溶剤BとCおよび水が着弾した塩ビフィルムの表面は変化が見られず、溶剤BとCおよび水は塩ビフィルムを膨潤させるほどの浸透性はないと考えられる。

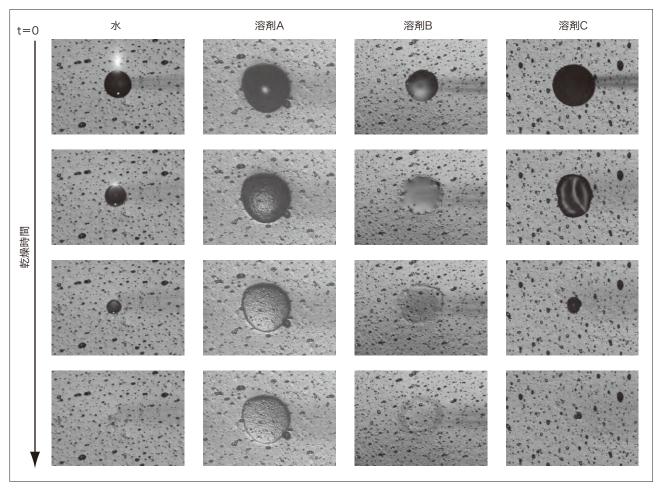


図1 水および各溶剤の揮発挙動

3.2 水の揮発性に与える有機溶剤の影響

3.2.1 溶剤Aを含む水溶液

溶剤Aを含む水溶液の無次元化した液滴径、液滴高 さ、接触角および液滴体積変化を図2~5に示す。

10wt%水溶液の揮発過程は1段階目(修正時間0~350s/m)は液滴径が変化しないで、液滴高さ・接触角および液滴体積の値が減少し、2段階目(修正時間350~580s/m)は液滴径の値がわずかに減少しながら液滴高さ・接触角および液滴体積の値が減少した。さらに、3段階目(修正時間580s/m~)は液滴径の値が増大し、液滴高さおよび接触角の値が減少する3段階の過程を経て揮発した。20wt%水溶液の乾燥過程においては10wt%水溶液で確認された2段階目の揮発挙動が見られないまま、3段階目の過程を経て揮発した。

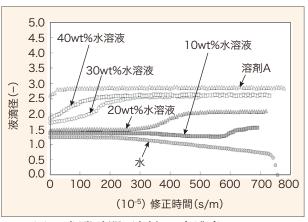


図2 揮発時間と溶剤Aの各濃度における 液滴径の関係

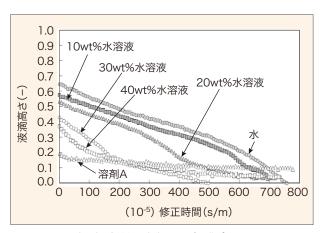


図3 揮発時間と溶剤Aの各濃度における 液滴高さの関係

30~40wt%水溶液および溶剤Aの揮発過程においては10wt%水溶液で確認された1および2段階目の揮発挙動が見られず、微小液滴が着弾すると同時に液滴径の値が増大する3段階目の過程を経て揮発した。また、図5に示した液適体積の変化(傾き)が10wt%および20wt%水溶液は水のみとほぼ等しく、30wt%水溶液は修正時間280s/mまでは水のみとほぼ等しく、修正時間280s/m以降で若干大きくなった。40wt%水溶液および溶剤Aにおいては液滴体積が修正時間500s/m以降で一定になったが、これは塩ビフィルムが膨潤した影響を受けたためと考えられる。

10wt%水溶液の揮発挙動を真上から観察した結果 を図6に示す。

3段階目の液滴径の値が急激に増加した後に、塩ビ

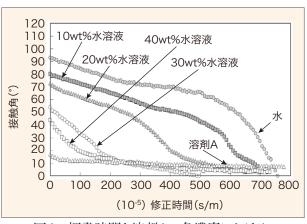


図4 揮発時間と溶剤Aの各濃度における 接触角の関係

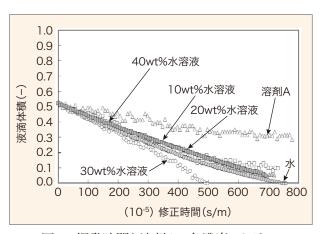


図5 揮発時間と溶剤Aの各濃度における 液滴体積の関係

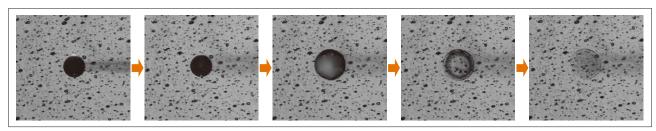


図6 溶剤Aを用いた10wt%水溶液滴の揮発挙動

フィルムへ浸透している様子が確認された(図6 右から2つ目)。

10wt%水溶液の1段階目と2段階目の揮発挙動は水のみの揮発挙動とほぼ同様で、また、溶剤Aの濃度が高くなるほど、液滴径が増大する3段階目までの時間が短くなり、塩ビフィルムに着弾した直後の液滴径ならびに最大到達径も増加していた。このことから、2段階目までは水が主に揮発したと考えられ、溶剤Aは濃度が高まり3段階目へ移行し、その後、塩ビフィルムへ浸透が始まったと推測される。以上のことから、溶剤Aは塩ビフィルムへ浸透性を有するが、水と混合した場合、水の揮発性に影響を与えにくいと考えられる。

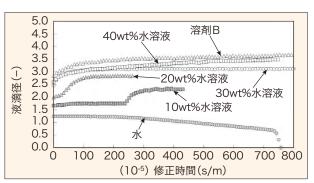


図7 揮発時間と溶剤Bの各濃度における 液滴径の関係

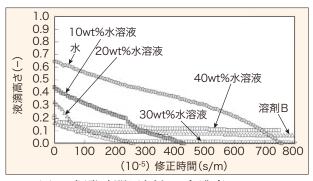


図8 揮発時間と溶剤Bの各濃度における 液滴高さの関係

3.2.2 溶剤Bを含む水溶液

溶剤Bを含む水溶液の無次元化した液滴径・液滴高さ・接触角および液滴体積変化を図7~10に示す。10wt%水溶液の揮発過程において、1段階目(修正時間0~220s/m)は液滴径が変化しないで、液滴高さ・接触角および液滴体積の値が減少し、2段階目(修正時間220s/m~)は液滴径の値が増大し、液滴高さおよび接触角の値が減少する2段階の過程を経て揮発した。また、図10に示した液適体積の変化をみると、10wt%水溶液の方が水のみより傾きが大きくなっており、溶剤Bを混合したことによる水の揮発性の向上が確認された。

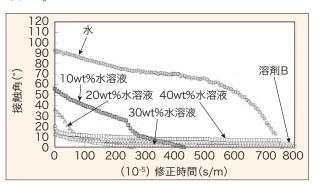


図9 揮発時間と溶剤Bの各濃度における 接触角の関係

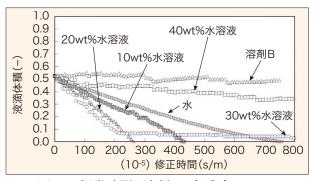


図10 揮発時間と溶剤Bの各濃度における 液滴体積の関係

同一濃度における溶剤Aと溶剤Bを比較すると、塩ビフィルムに着弾した直後の液滴径は溶剤Bの方が大きく、液滴径が急激に増加するまでの時間も速く、また接触角が低くなっていることから、塩ビフィルムへの濡れ性を向上させやすいことがわかる。無次元化した液滴径・液滴高さを用い算出した各濃度の表面積変化を図11~12に示す。塩ビフィルムへの濡れ性を向上させやすい溶剤Bの方が、溶剤Aよりも同一時間で比較すると表面積が大きくなっており、この表面積増大の効果により溶剤Bは水の揮発性を大きく向上させたと考えられる。

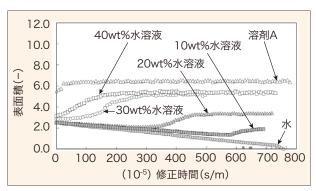


図11 揮発時間と溶剤Aの各濃度における 表面積の関係

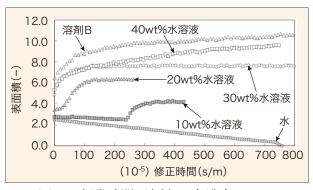


図12 揮発時間と溶剤Bの各濃度における 表面積の関係

3.2.3 溶剤Cを含む水溶液

溶剤Cを含む水溶液滴の無次元化した液滴径・液滴高さ・接触角および液滴体積変化を図13~16に示す。液滴径の値は40wt%以上において修正時間150s/mの間で急激に減少し、その後は緩やかに減少した。液滴高さの値は10~60wt%においては時間とともに減少したが、80wt%および溶剤Cにおいては減少した後

増加し、再び減少した。接触角の値は80wt%および溶剤Cにおける液滴高さと同様に減少した後増加し、再び減少した。また、液適体積の値が修正時間150s/mまでに40wt%以上の全ての濃度において急激に減少し、その後は水よりも緩やかに減少していたことから、溶剤Cを混合したことによる水の揮発性の向上は確認できなかった。

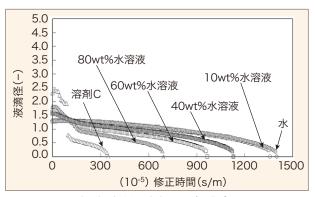


図13 揮発時間と溶剤Cの各濃度における 液適径の関係

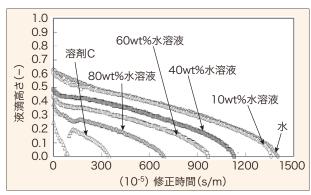


図14 揮発時間と溶剤Cの各濃度における 液適高さの関係

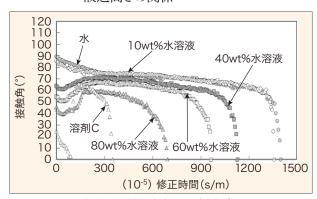


図15 揮発時間と溶剤Cの各濃度における 接触角の関係

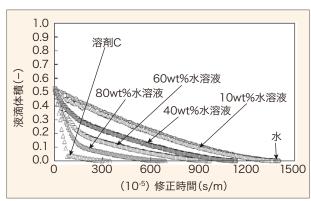


図16 揮発時間と溶剤Cの各濃度における 液適体積の関係

無次元化した液滴径・液滴高さを用い算出した各濃度の表面積変化を図17に示す。溶剤Cの濃度が低い場合は、濃度に依存せず表面積変化は水の場合とほぼ同等であった。また、溶剤Cの濃度が高い場合は、着弾した直後の液滴の表面積は大きいものの、その後、表面積は急激に低下し、最後には水の場合とほぼ同等になった。このことから、溶剤Cを混合した場合、揮発過程の初期で液滴中の溶剤Cが先に揮発していると推測される。以上のことから、溶剤Cは混合したことによる水の揮発性に影響を与えにくいと考えられる。

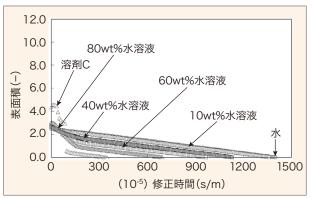


図17 揮発時間と溶剤Cの各濃度における 表面積の関係

4. まとめ

構造が異なる3種類の有機溶剤を用いた水溶液を調整し、微小インク滴の揮発に伴う液滴径・液滴高さ・接触角・液滴体積および表面積を測定し、水の揮発性に及ぼす有機溶剤の影響について考察した。今回実験した水溶液の揮発挙動の違いを3つにまめると次のようになる。

- (1)塩ビフィルムへの浸透性を有する有機溶剤Aを混合しても、水が揮発した後に溶剤の浸透が開始されるため、水の揮発への寄与が少ない。
- (2)塩ビフィルムへの浸透性を有さず、水よりも蒸発速度が速い有機溶剤Cは、水の接触角を下げる効果があっても、有機溶剤Cが水より先に揮発しその効果が持続しないため、水の揮発性は向上しにくい。
- (3)塩ビフィルムへの浸透性を有さず、水よりも蒸発速度が遅い有機溶剤Bは、水の接触角を下げる効果が大きく、液滴の表面積が増加することにより、水の揮発性は向上する。

以上のことから、有機溶剤を用いて水の揮発性を向上させるためには、水よりも蒸発速度が遅くてメディアに対する水の接触角を下げる効果のある有機溶剤を選定することが有効であると考えられる。

参考文献

- 1)技術情報協会: インクジェット技術における微小液 滴の吐出・衝突・乾燥, p.350,
- 2) E.B.Dussan V.: Ann.Rer.Fluid Mech.1997,11

塗膜の防食性に及ぼす環境因子の影響

Influence of Environmental Factors for Anticorrosive Performance of Paint Film

技術開発部門 研究部 研究第一グループ 防食技術チーム Technical Development Division, Research Development Department Research Group 1 Protective team



岩瀬 嘉之 Yoshiyuki IWASE



森田 さやか Sayaka MORITA

塗料事業部門 建築・構造物塗料事業部 構造物塗料テクニカルサポートグループ Paint Operating Division, Architectural and Protective Coatings Department Protective Coating Technical Support Group



堀田 裕貴 Hiroki HOTTA

要旨

塗膜の防食性は、塗装系や供用される環境によって 影響を受ける。そのため暴露試験によって防食性を評価する際には、環境因子の異なる場所を複数選定して 実施する場合が多い。本報では、国内2箇所(沖縄、御前崎)、ベトナム4箇所(ダナン、ホンチェ、ホーチミン、ミト)で、上塗りにふっ素樹脂、ポリウレタン樹脂およびフタル酸樹脂塗料を用いた塗装系で塗装した試験板を 暴露試験に供した。5年後に防食性の低下が認められた塗装系について、塗膜の外観変化に及ぼす環境因子を考察した。暴露場所の離岸距離が短くなると、膨れやさびは拡大する傾向にあり、温度、湿度、降水量および 日照時間の影響は各環境因子が総合的に影響し、塗 装系によって異なることがわかった。

また、暴露試験後に電気化学的測定手法の一つであるカレントインタラプタ法(以下CI法と称す)で測定した分極抵抗値から、外観にさびが目視で認められるよりも早く、塗膜下の腐食状態を判定できることが確認できた。

Abstract

An anticorrosive performance of paint film is influenced by coating systems and environmental factors of exposure location. So the exposure testing in several places require to be carried out suitability evaluation to an anticorrosive performance of each coating system. The appearance of paint film change influenced environmental factors of two test sites in Japan (Okinawa and Omaezaki) and 4 test sites in Vietnam (Da Nang, Hon Tre, Ho Chi Minh and My Tho) was considered using the exposure testing results of 3 coating systems (phthalic resin, polyurethane resin and fluororesin) in 5 years on this report.

These results showed that rust and blister become expand according to the distance from the shore and the influence of temperature, relative humidity, rainfall amount and daylight differ by each coating systems. And an anticorrosive performance could be judged by polarization resistance using the current interruptor method. The result of this method was obtained faster than the visual evaluation method at the same period of exposure testing.

1. はじめに

鋼材を腐食から保護する防食塗料の評価方法の一 つに暴露試験がある。塗膜の防食性は、飛来海塩量、 紫外線量や温湿度などの環境因子によって様々な影 響を受ける。そのため暴露試験は環境因子の異なる場 所を複数選定し実施する場合が多い。暴露場所は実 際に使用される現地だけではなく、より厳しい腐食環境 において劣化促進の効果を期待し選定する。本報で は、国内2箇所(沖縄、御前崎)、ベトナム4箇所(ダナン、 ホンチェ、ホーチミン、ミト)で、フタル酸樹脂塗装系、ポ リウレタン樹脂およびふっ素樹脂塗装系で塗装した試 験板を暴露試験に供し、塗膜の外観変化に及ぼす環 境因子の影響について考察する。また、国内の暴露試 験後の評価には、目視評価より早期に防食性が判断で きる電気化学計測の一つであるCI法による評価を加 えた。CI法は塗膜抵抗、塗膜容量、分極抵抗、分極容 量を測定することができる。本報では外観目視によるさ びの発生と塗膜下鋼材界面の防食性を示す分極抵抗 値から、CI法の有効性が認められたので合わせて報 告する。

2. 実験

2.1 塗装試験板

試験板の鋼材種はブラスト処理したSS400(普通鋼)を用い、サイズは国内100×100×1.6t(mm)、ベトナム100×150×1.6t(mm)とした。表1に示す5種類の塗装仕様(色相はオレンジ)をエアースプレーで塗装し、塗装試験板を作製した。また、各塗装試験板には図1に示す通りカットを入れ、評価対象を一般部とカット部周辺に分けることにした。

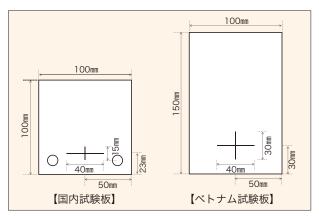


図1 試験板のカット位置

表1 塗装仕様

仕様 No. (塗装系)	1 (ふっ素樹脂塗装系)	2 (ポリウレタン樹脂塗装系)	3 (フタル酸樹脂塗装系)	1 一① (ふっ素樹脂省工程仕様①)	1 一② (ふっ素樹脂省工程仕様②)
第一層(膜厚)	厚膜形無機 ジンクリッチペイント (75μm)	厚膜形無機 ジンクリッチペイント (75μm)	鉛・クロムフリー さび止めペイント (35μm)	厚膜形無機 ジンクリッチペイント (75μm)	湿気硬化形 ポリウレタン樹脂系 ジンクリッチペイント (75μm)
第二層(膜厚)	厚膜形 エポキシ樹脂塗料 下塗 (120μm)	厚膜形 エポキシ樹脂塗料 下塗 (120μm)	鉛・クロムフリー さび止めペイント (35μm)	厚膜形 エポキシ樹脂塗料 下塗 (120μm)	湿気硬化形 ポリウレタン樹脂系 下塗 (100μm)
第三層(膜厚)	ふっ素樹脂塗料用 中塗 (30μm)	ポリウレタン樹脂塗料用 中塗 (30μm)	合成樹脂調合 ペイント2種 中塗 (30μm)	厚膜形 ふっ素樹脂塗料 上塗 (50μm)	厚膜形 ふっ素樹脂塗料 上塗 (50μm)
第四層(膜厚)	ふっ素樹脂塗料 上塗 (25μm)	ポリウレタン樹脂塗料 上塗 (25μm)	合成樹脂調合 ペイント2種 上塗 (25 <i>μ</i> m)	_	_
合計膜厚	250μm	250μm	125 <i>μ</i> m	245μm	225μm

地 名	経度/緯度	離岸距離 (km)	年間平均 温度 (°C)	年間平均 湿度 (%)	年間平均 日照時間 (hr)	年間平均 降水量 (mm)	暴露地域の説明
沖縄(伊計島)	北緯26°23/東径127°59	0.01	22.5	73.9	1809.4	2177.4	国内南部の沿岸地域
御前崎	北緯34°36/東径138°12	0.70	16.3	71.9	2256.6	2052.4	国内中部の沿岸地域
ダナン	北緯16°02/東径108°12	3.00	26.4	81.3	1947.0	2511.7	ベトナム中部の都市地域
ホンチェ	北緯12°11/東径109°17	0.05	26.9	82.0	2520.7	1178.2	ベトナム中部の沿岸地域(離島)
ホーチミン	北緯10°46/東径106°43	56.0	28.4	74.4	1980.7	1950.8	ベトナム南部の工業都市地域
≅ ト	北緯10°21/東径106°24	50.0	27.1	81.4	2349.5	1624.9	ベトナム南部の田園地域

表2 暴露試験場の場所

2.2 試験内容

塗装試験板は表2に示す国内2箇所、ベトナム4箇 所、全ての試験場で南向きに設置した。試験期間は5年 間、但し、御前崎での暴露は4年間とした。

1年毎に、一般部のさびはASTM D610-01(10:さび無し、さびの面積率が低いほど高い数値で、一つのさびの大きさが小さい順にS/P/Gで判定する。)、膨れはASTM D714-02(10:膨れ無し、膨れの大きさが小さいほど高い数値で、低い密度からF/M/MD/Dの順に判定する。)の基準に従い、目視にて防食性における外観の変化を評価した。カット部はカットからの最

表3-1 さび評価結果(一般部)

(1) 国内

仕様		泊	中縄(年	.)		御前崎(年)					
No.	1	2	3	4	5	1	2	3	4		
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
2	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
3	10	10	8-G	7-G	7-G	10	10	10	9-G		
1-①	10	10	10	10	9-P	10	10	10	10		
1-2	10	10	10	10	10	10	10	10	10		

(2) ベトナム

(ASTM D610-01による評価)

大さび幅、最大膨れ幅を測定した。また、塗膜外観の目 視評価に加え、国内2箇所で暴露試験を実施した試験 板の一般部については、CI法¹⁾で分極抵抗値を測定 した。

3. 結果

3.1 目視評価

一般部におけるさびの目視評価結果を表3-1、膨れの評価結果を表3-2に示す。さびの発生は、塗装仕様No.1(ふっ素樹脂塗装系)、No.2(ポリウレタン樹脂塗装系)およびNo.1-①(ふっ素樹脂省工程仕様①)では全ての試験場において5年間認められなかった(一部のわずかな発生を示す9-Pの結果を除く)。塗装仕様No.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)では、ホンチェで、No.3(フタル酸樹脂塗装系)では全ての試験場で認められた。膨れの発生は、塗装仕様No.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)ではダナン、ホーチミン、ミトで、No.3(フタル酸樹脂塗装系)ではホーチミンを除く5ヶ所の試験場で認められた。

(2) 1774																				
仕様		ダ	ナン(生	E)		ホンチェ(年)				ホーチミン(年)				ミト(年)						
No.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9-P	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3	10	10	10	9-P	9-P	10	9-P	9-P	8-S	7-P	10	9-G	9-G	9-G	10	10	9-P	8-P	8-P	8-G
1-①	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1-2	10	10	10	10	10	10	10	8-P	8-P	8-P	10	10	10	10	9-P	10	10	10	10	10
								-												

表3-2 膨れ評価結果(一般部)

(1) 国内

仕様		沖	中縄(年	1)		御前崎(年)					
No.	1	2	2 3 4		5	1	1 2		4		
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
2	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
3	10	8F	8F	8F	8F	10	8F	8F	8F		
1-①	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
1-2	10	10	10	10	10	10	10	10	10		

(ASTM D714-02による評価)

(2) ベトナム

仕様		ダ	ナン(年	E)		ホンチェ(年)					ホーチミン(年)					ミト(年)				
No.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3	10	10	10	8M	8M	10	10	10	10	8F	10	10	10	10	10	10	10	10	8F	8F
1-①	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1-2	10	10	10	10	8F	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8F	10	10	10	10	8F

カット部におけるさびの評価結果を表4-1、膨れの評価結果を表4-2に示す。最大さび幅は塗装仕様No.3 (フタル酸樹脂塗装系)のみ1mm以上に達していたが、他の塗装仕様では1mm以下であった。最大膨れ幅は

塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)と塗装仕様No.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)の塗装仕様では1mm以上に達していたが、他の塗装仕様では1mm以下であった。

表4-1 さび評価結果(カット部)

(1) 国内

仕様	į		沖	沖縄(年	.)		御前崎(年)					
No.		1	2	3	4	5	1	2	3	4		
1		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
2		0	0	0	0	0	0	0	0	0		
3		1.0	1.0	1.5	1.5	3.0	0	0	0.5	1.0		
1-①)	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0		
1-2)	4.0	0	0	0.5	0.5	0	0	0	0		

(単位:mm)

(2) ベトナム

仕様	ダナン(年) ホンチェ(年)				ホーチミン(年)				ミト(年)											
No.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0	0
2	0	0	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0
3	0.3	0.3	1.3	1.3	1.0	0	0	0.5	0.5	1.3	0	0	0	0.3	0.5	0	0	0	0	0
1-①	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0	0	0	0	0
1-2	0	0	0	0.3	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0

表4-2 膨れ評価結果(カット部)

(1) 国内

仕様		沖	中縄(年)		御前崎(年)					
No.	1	2	3	4	5	1	2	3	4		
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
3	1.0	1.5	1.5	3.0	3.0	0	1.0	1.0	1.0		
1-①	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
1-2	4.0	8.0	10.0	10.0	10.0	0	0	3.5	3.5		

(単位:mm)

(2) ベトナム

仕様	ダナン(年)				ホンチェ(年)			ホーチミン(年)				ミト(年)								
No.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
2	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.3	0.3	0.3	0.3
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0.5
1-①	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0
1-2	0.3	0.3	2.3	2.3	2.3	0	0.3	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0.3	0.3	0	0	0.5	0.5	0.5

表5 分極抵抗值(一般部)

仕様			沖縄(年)			御前崎(年)					
No.	0	2	3	4	5	0	1	2	3	4	
1	11.4	10.4	11.3	11.4	11.2	11.4	8.5	9.9	11.3	11.3	
2	11.1	9.9	11.3	11.4	11.2	11.1	8.4	10.0	11.2	11.3	
3	9.7	7.0	5.5	6.0	5.4	9.7	8.5	9.0	5.8	5.7	
1-①	11.3	11.0	11.4	10.7	11.2	11.3	9.0	9.6	11.2	11.5	
1-2	11.2	10.9	11.0	11.1	10.9	11.2	9.0	_	10.9	11.0	

単位: log (Ω·c㎡)

3.2 電気化学的評価

一般部の分極抵抗値の測定結果を表5に示す。塗装 仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)のみ分極抵抗値の低 下が認められたが、他の塗装仕様では認められなかっ た。

4 考察

4.1 目視評価

全ての試験場所、試験期間5年においては、一般部のさびおよび膨れが大きく認められたのは塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)のみであった。上塗りの耐候性が良好なふっ素樹脂塗装系やポリウレタン塗装系では外観に変化が認められなかった。カット部のさび・膨れは塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)とNo.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)で大きな変化が認められた。他の仕様では高防食性を有する無機ジン

クリッチペイントを使用していることから、これは鋼材面 と接触する第一層目の塗料における防食性に起因する ものと考えられる。

4.2 環境因子

目視評価の結果と環境因子の関係を示すために、評価結果を表6の換算表(評点0~10点)を基に換算し、変化が認められた塗装仕様No.3(フタル酸樹脂塗装系)とNo.1-②(ふっ素樹脂省工程仕様②)のさび/膨れ(一般部およびカット部)の評点と①離岸距離②暴露試験期間における年間平均気温③年間平均湿度④年間平均日照時間⑤年間平均降水量との関係を図2-1~2-5にプロットし、最も変化の大きい評点に(一)を付けた。

ここで表6に示す換算表を用いた評点の例を記す。

表3-1 さび評価結果(一般部)の仕様No.3(フタル酸 樹脂塗装系)において、沖縄5年は7-Gである。これを表 6(1)を用いた換算表により、7点と示すこととする。

また、表3-2の膨れ評価結果(一般部)の(1)沖縄5年の同仕様は8Fである。これを表6(2)を用いた換算表により8点と示すこととする。

表6 ASTMおよび最大さび・膨れ幅の換算表

(1) 一般部/さびの評点 (評点10:さび面積率0~0.03%)

ASTM D610-01	S/P/G	ASTM D610-01	S/P/G
9	9	4	4
8	8	3	3
7	7	2	2
6	6	1	1
5	5	0	0

(2) 一般部/膨れの評点 (評点10:膨れなし)

ASTM D714-02	F	М	MD	D
8	8	6	4	2
6	6	4	3	2
4	4	3	2	1
2	2	2	1	0

(3) カット部/さび・膨れの評点 (評点10:0mm)

最大幅	評点	最大幅	評点
1mm以下	9	8mm以下	4
2mm以下	8	10mm以下	3
3mm以下	7	12mm以下	2
4mm以下	6	14mm以下	1
6mm以下	5	14mm以上	0

①離岸距離:約0~60kmの範囲では、離岸距離が短い方が一般部およびカット部のさびおよび膨れの評点は低かった。離岸距離と最も関係が深い腐食因子は飛来海塩であり、最も外観変状の大きい評点()は短い離岸距離にマークされていることから、離岸距離が短い試験場では飛来海塩量が多くなるため防食性の低下を促進したと考えることができる。

②暴露試験期間における年間平均気温:約15~30 ℃の範囲では、一般部およびカット部のさびおよび膨れ への影響は見いだせず、防食性を低下させる環境因子 と判断することはできなかった。

③暴露試験期間における年間平均湿度:約70~85%の範囲では、一般部およびカット部のさびおよび膨れへの影響は見いだせなかった。しかし、最も影響の大きかった沖縄暴露試験場は、ホンチェ、ダナン暴露試験場よりも湿度が低いものの気温が低く、さらに潮解性を示す飛来海塩量が多いことから、濡れ時間が長くなったと考えられる。この事は、濡れ時間が防食性に影響を与えると判断できる。

④暴露期間における年間平均日照時間:約1600~2600時間の範囲では、一般部のさびおよび膨れへの影響は見いだせなかったが、カット部のさび・膨れについては、短いほど大きくなる傾向にあった。

⑤暴露期間における年間平均降水量:約1000~2500mmの範囲では、一般部のさびおよび膨れへの影響は見いだせなかったが、カット部のさび・膨れについては、多くなるほど大きくなる傾向にあった。日照時間と同様、濡れ時間の長さに影響すると考えられる。

これらの結果より、塗膜の防食性に及ぼす環境因子として、離岸距離が確認された。これは離岸距離と関係する飛来海塩量によるものである。温度、湿度は直接防食性との関係は見いだせなかったが、日照時間、降雨量と合わせて、腐食要因となる「濡れ時間」として総合的に影響する環境因子であると考えられる。

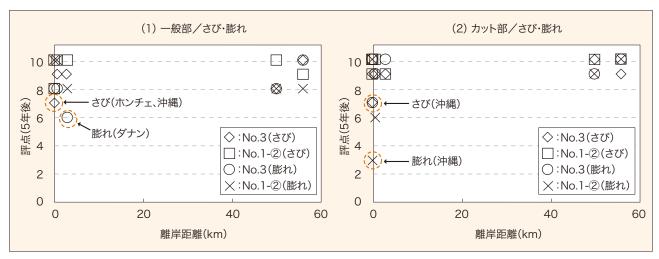


図2-1 ①離岸距離と外観変化

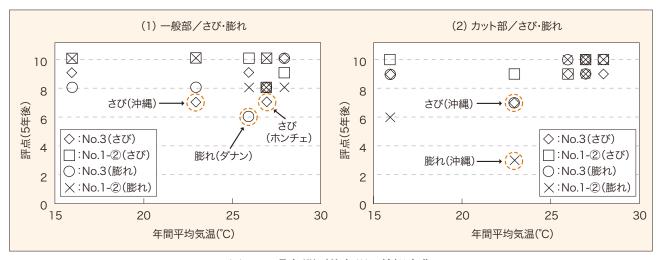


図2-2 ②年間平均気温と外観変化

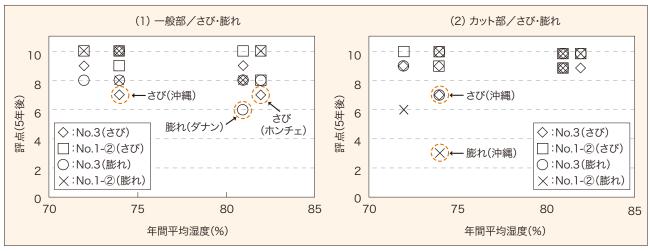


図2-3 ③年間平均湿度と外観変化

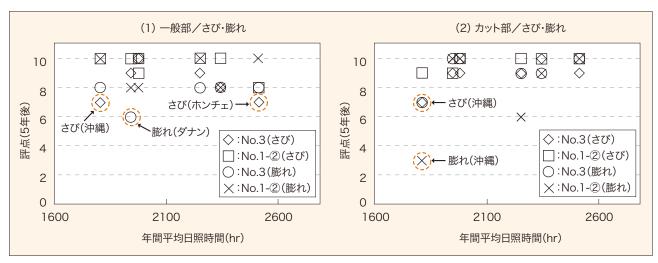


図2-4 ④年間平均日照時間と外観変化

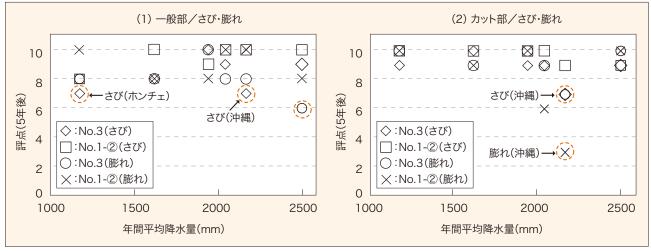


図2-5 ⑤年間平均降水量と外観変化

4.3 電気化学的評価

防食塗膜の性能を各種電気化学的測定(CI法、交流インピーダンス法、走査振動電極法など)により劣化状態を定量的に評価する検討は数多く報告されている²⁾。CI法は塗膜の劣化、塗膜下鋼材の腐食を電気化学反応として捉え、数値化することで塗膜の防食性を評価できるISO 13129に記載されている技術である。また、継続して分極抵抗値を測定することにより、外観変化の発生時期を予測し、鋼構造物の維持管理費用の低減に繋がる適切な塗り替え時期の判定に活用できることも報告されている³⁾。CI法で測定した分

極抵抗値の有効性について、塗裝仕様No.3(フタル酸 樹脂塗装系)の一般部の分極抵抗値とさびの評点と の関係を図3に示す。分極抵抗値の低下が、目視で評 価したさびの評点が低下する前に確認できることが今 回の結果からも言える。まだ高い分極抵抗値を示して いるふっ素樹脂塗装系とポリウレタン塗装系における 有効性については、さらに暴露試験を継続して確認す ることにしている。

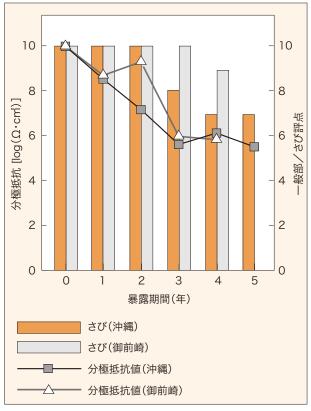


図3 分極抵抗の低下とさびの発生

5. まとめ

5年間の暴露試験では、第一層に高い犠牲防食効果のある無機ジンクリッチペイント、上塗りに高い耐候性(ふっ素樹脂塗料およびポリウレタン樹脂塗料)を適用した塗装系では、一般部およびカット部とも各環境因子に影響されることなく、大きな変化は認められなかった(塗装仕様No.1、2、1-①)。しかし、第一層の防食効果や上塗りの耐候性が異なる塗装仕様No.3、1-②の防食性は、離岸距離や気象条件によって影響を受けた。それらの結果を考察すると飛来海塩量が多く、濡れ時間を長くする環境因子の相互作用によって防食性の低下が促進される傾向にあると言える。

特定の暴露試験場所による防食性の評価結果から、実際の使用環境での防食性(耐久性、期待耐用年数)を考える場合には、その暴露試験を実施した環境と実際に使用する環境の差を考慮しなければならな

い。沿岸地域や高温多湿地域での暴露試験は、防食性に影響を及ぼす環境因子を把握することで、実際に使用される環境での防食性を促進して評価できる試験となる。しかし自然環境下において、それらの因子は相互に影響し合うため、防食性への影響として的確に捉えることは容易ではない。今後さらにデータを積み重ね、塗膜の防食性に及ぼす環境因子の影響を解析する必要がある。

また、目視による外観の変化により防食性の判定を 行うためには、長い試験期間を必要とする。そのため、 塗膜の劣化、塗膜下鋼材の腐食を早期に判定できる 電気化学的評価方法(CI法)を取り入れた。分極抵 抗値の測定は、まだ目視による外観の変化が認められ ない時点で、防食性が判定できる有効な評価手段で あることが確認でき、防食性の促進評価に繋がると判 断する。

参考文献

- 1)堀田裕貴、森田さやか:DNTコーティング技報, 14, p.8 (2014)
- 2) 関根 功、湯浅 真、田中和也、塘 建夫、小泉文人、織田信貞、田辺弘往、永井昌憲:

色材, 67[7], p.424 (1994)

3)岩瀬嘉之:色材, 88 [3], p.85 (2015)

異方性貴金属ナノ粒子

Anisotropic Noble Metal Nanoparticles

スペシャリティ事業部門 新事業創出室 Speciality Business Division, New Business Creation Office







雄太 室内 Yuta MIYAZAWA Masato MUROUCHI



1. はじめに

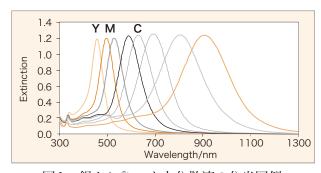
ナノメートルスケールで形状が制御された貴金属ナノ 粒子は、バルク金属とは異なる物性や化学的性質を示 す。特に、金属ナノ粒子のなかでも、自由電子を持つ 貴金属(金や銀)のナノ粒子は、自由電子に由来する LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance: 局在表面プラズモン共鳴)という光学的特性を示し、特 定の光と相互作用する1)。例えば、貴金属ナノ粒子であ る球状の金ナノ粒子は530nm付近のLSPRで赤紫色 に呈色し、ステンドグラスの着色剤として使用されてい る。このLSPRの波長(周波数)は、貴金属の種類、形 状、組織化(集積、配列など)状態に依存し、紫外~近 赤外域の特定の光と相互作用する。異方性形状の金 や銀のナノ粒子は可視~近赤外域のLSPRが利用可能 であり、可視域のLSPRを利用した場合には目視確認に よる簡易センシング技術への応用が期待できる。LSPR を扱う科学と技術はプラズモニクス(Plasmonics)と呼 ばれており、近年のナノ粒子制御技術の発展に伴い、異 方性貴金属ナノ粒子のLSPRを利用したバイオセンシン グ分野への応用展開が注目されている。

本報では、ディスク形状の銀ナノ粒子(銀ナノプレー ト)とロッド形状の金ナノ粒子(金ナノロッド)の合成方 法とセンシング分野の応用例について報告する。

銀ナノプレート 2

2.1 銀ナノプレートについて

三角形、六角形、またはこれらの頂点が欠けた多角 形の形状の銀ナノ粒子である銀ナノプレートは、平面部 のLSPRに起因するプラズモンバンドが可視域から近赤 外域に発現することが知られている(図1)。特に、 400nmより長波長の光を吸収するため、多色設計に優 れた材料である。



銀ナノプレート水分散液の分光図例 図 1

2.2 銀ナノプレートの合成方法

銀ナノプレートを合成する場合、還元速度の設定が 重要となる。Xiaら^{2~4)}は、銀イオンを急激に還元した場 合は、熱力学的に有利な構造である単結晶や多重双 晶の種粒子が主として生成し、多面体や棒状の銀粒子 へと成長し、銀イオンを緩やかに還元した場合は、積層

欠陥を有する平面状の種粒子が形成し、熱力学的に成長が有利でない三角形や六角形のプレート状粒子が得られると報告している。銀ナノプレートの還元方法は、光で還元する方法^{5~10)}、熱で還元する方法^{3,4,11~13)}、還元剤で還元する方法^{14~21)}に分類される。

2.2.1 還元速度の制御

光で還元する方法では、光の強度を下げて長時間照射することで銀イオンをゆっくり還元する^{5~10)}。また、熱による還元では、比較的低い温度で銀イオンを還元する^{3,4,11~13)}。還元剤を使用する方法では、急激な還元反応の進行を防止する目的でヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)^{14~16)}、ポリビニルピロリドン(PVP)^{18~19)}を添加する方法が報告されている。また、過酸化水素を添加して還元力を制御する方法²⁰⁾や、穏やかな還元力を示すアスコルビン酸を還元剤に使用する方法²¹⁾がある。

2.2.2 形状および分散安定性の制御

銀ナノプレートの形状制御や分散安定性を確保する目的で、分散剤が添加される。形状制御に関しては、分散剤であるクエン酸²⁰⁾、PVP¹⁵⁾、そしてCTAB¹⁶⁾の添加量によっても形状が変化する。分散剤は、それ自身の立体反発により、粒子同士の凝集を防ぐ機能を示すが、粒子表面に吸着するため、その後の表面処理が困難になるという課題がある。

2.3 銀ナノプレートのセンシング用途への応用

当社は、アスペクト比を厳密に調整した銀ナノプレートを用いて色の三原色(イエロー(Y):460nm、マゼンタ(M):530nm、シアン(C):630nm、水分散液の吸収ピーク波長)を設定し、減法混色でマルチカラー技術が適用可能であることを確認している。銀ナノプレート水分散液の写真、電子顕微鏡写真を図2に示す。レッド(R)はYとM、ブルー(B)はMとC、グリーン(G)はYとC、そしてブラック(BL)は、Y、M、Cの水分散液を混合して調製される(図2)。

銀ナノプレートをイムノクロマト方式の検査キット用 呈色材として応用した場合、二検体二色検出の診断が 可能となる(図3)。図3(a)に示すように、予め抗原溶

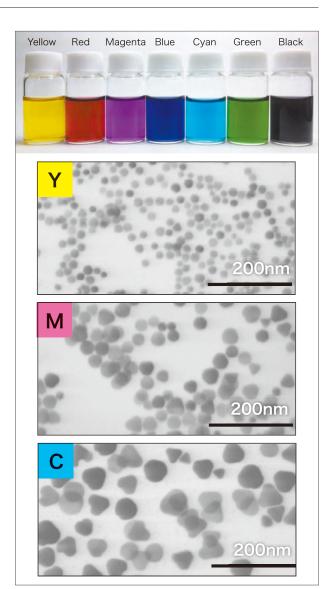


図2 銀ナノプレート水分散液の写真(上)、 電子顕微鏡写直例(下)

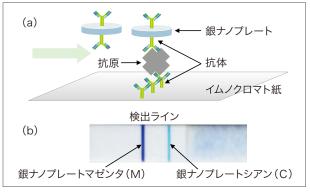


図3 銀ナノプレートを用いた検出試験 (a)概念図と(b)二検体二色検出試験

液を展開して抗原-抗体反応で抗原ライン上に抗原を補足したイムノクロマト紙に、抗体を吸着した銀ナノプレート分散液を展開すると、抗原がサンドイッチされた銀ナノプレートがライン状に集積し呈色する。図3(b)では、抗B型肝炎ウイルス表面抗原抗体を吸着したマゼンタ(M)の銀ナノプレートと、抗ヒト絨毛性性腺刺激ホルモン抗体を吸着したシアン(C)の銀ナノプレート分散液を用いた試験結果であり、設定した検出ラインでそれぞれマゼンタ、シアンの検出色が目視で確認されており、銀ナノプレートを呈色材とする検査キットで二検体二色検出の診断が可能であることを報告している²²⁾。

3. 金ナノロッド

3.1 金ナノロッドについて

形状がロッド状(円柱状)の金ナノ粒子である金ナノロッドは、短軸方向のLSPRに起因する530nm付近のプラズモンバンドと、長軸方向のLSPRに起因するプラズモンバンドが可視域から近赤外域に発現することが知られている(図4)²³⁾。特に、長軸方向のLSPR周波数

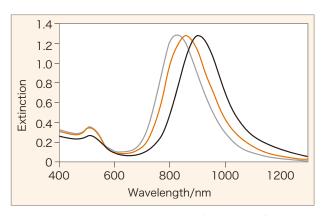


図4 金ナノロッド水分散液の分光図例

(波長)はアスペクト比(長軸長さ/短軸長さ)に大きく依存し、アスペクト比が大きくなるとプラズモンバンドは長波長側にシフトし、可視域から近赤外域までシフトする。当社は、3つの合成方法を用いて、微細な粒子径の金ナノロッド、均一な粒子径の金ナノロッド、アスペクト比大の金ナノロッドを市場展開している(図5)。

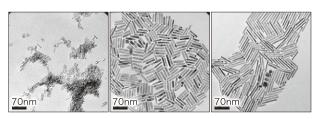


図5 金ナノロッドの電子顕微鏡写真例(左から、 微細な粒子径の金ナノロッド、均一な粒子径の 金ナノロッド、アスペクト比大の金ナノロッド)

3.2 金ナノロッドの合成方法

金ナノロッドの合成方法を分類すると、四級アンモニウム塩であるCTABを過剰に含む水溶液中で金イオンを還元して金ナノロッドを合成する方法(ソフトテンプレート法)^{24~29)}と、アルミニウムを陽極酸化したアルミナ膜などの細孔を鋳型とし、その中で金イオンを還元して金ナノロッドを合成する方法(ハードテンプレート法)³⁰⁾に大別される。特に、ハードテンプレート法と比較してソフトテンプレート法は粒子制御に優れており、多くの合成方法が報告されている。

ソフトテンプレート法は、CTAB水溶液に原料である金イオンと、ロッド形状への粒子成長を促進する触媒的機能を示す銀イオンを添加し、金イオンを還元する湿式の合成方法である。CTABは金ナノロッドの合成に最適な界面活性剤である。異方性形状のナノ粒子を合成する場合は、急激な還元力を金属イオンに与えると球状ナノ粒子が生成しやすくなるため、緩やかな還元力が望ましい。水に溶解したCTABは金イオンと錯体を形成し、急激な金イオンの還元を抑制する。また、金ナノロッドが生成した後は保護剤として機能する。界面活性剤にCTABを用いたソフトテンプレート法には、電気化学的合成法²⁴、化学的合成法²⁵、光合成法²⁶、化学還元と光反応を組み合わせた合成法²⁵、、アミンを還元剤とした合成法²⁸、二段階で還元する合成法²⁹)が報告されている。

3.2.1 電気化学的合成法

電気化学的合成法²⁴⁾は、CTAB水溶液にアセトン、シクロヘキサンを溶解した水溶液を準備し、その水溶液中に金板(アノード)、白金板(カソード)、銀板を一定間隔で平行に並べて浸漬し、超音波を照射しながら定電流で電解を行う合成方法である。電解により金板から溶出した金イオンが原料となり、白金板で還元されて金ナノロッドが形成される。イオン化傾向の差から水溶液中の金イオンが銀板に接触することで、触媒である銀イオンが溶出する。CTABに加えて、テトラドデシルアンモニウムブロミドといった疎水性の高い四級アンモニウム塩を電解質溶液に添加することで、粒子径を変化させることが可能である。

3.2.2 化学的合成法

化学的合成法²⁵⁾は、クエン酸を保護材とする種粒子をあらかじめ調製し、別容器に準備した金イオンを含有するCTAB水溶液に添加して、ロッド形状の金ナノ粒子を合成する方法である。金イオンの還元には還元試薬が用いられる。アスペクト比は、CTAB水溶液に添加する種粒子の添加量で制御される。また、生成した金粒子を多段階的に新しいCTAB水溶液中へ添加することで、大きなアスペクト比の金ナノロッドを得ることができ、アスペクト比の調整に優れた合成方法である。合成工程が複雑な点が課題である。

3.2.3 光合成法

光合成法²⁶⁾は、CTAB水溶液に金イオンを添加し、254nmの紫外光を照射して金イオンを還元し、金ナノロッドを生成させる方法である。アスペクト比は銀イオンの添加量で調整可能である。紫外光照射時間が30時間以上と極めて長い時間を要することが課題である。

3.2.4 化学還元と光反応を組み合わせた合成法

新留ら²⁷⁾は化学的な還元と光還元を組み合わせることで、3.2.3で示したYang²⁶⁾らの光合成法の課題点(紫外光照射時間の長さ)を解決した。CTAB水溶液中の金イオンをアスコルビン酸で1価まで還元する1段目の還元過程と、数分間~数十分間程度の紫外光照射による第二段目の光還元過程に分けた点がこの方法の

特長であり、反応時間の短縮に成功している。紫外光 照射で、アセトンより生じたケチルラジカルが、1価の金 イオンを0価へ還元すると考えられている。当社と三菱 マテリアル株式会社との共同研究では、この合成原理 を応用した金ナノロッドの高速合成技術を確立してお り、その合成再現性は高く、実用的な金ナノロッドの合 成方法である。

3.2.5 アミンを還元剤とした合成法

還元剤にアミンを使用した場合、微細な金ナノロッドが合成可能である²⁸⁾。例えば、トリエチルアミンを還元剤に使用した場合、長軸長さが10nm以下、短軸長さが4nm程度の微細な金ナノロッドが得られる。そのアスペクト比は小さく、可視域でLSPRが利用可能な金ナノロッドが得られる。

3.2.6 二段階で還元する合成法

強い還元剤による化学的な還元と、引き続く弱い還元剤(アミン類)による二段階の還元を組み合わせることで、幅広いアスペクト比の金ナノロッドが合成可能である²⁹⁾。この方法はアスペクト比の大きい金ナノロッドの合成に有利な方法であり、CTAB水溶液中の3価の金イオンを水素化ホウ素ナトリウムの分割添加による1価まで還元する一段目の還元過程と、トリエチルアミンによる0価まで還元する二段目の還元過程を経て、アスペクト比の大きな金ナノロッドへと成長させるという方法である。

3.3 金ナノロッドのセンシング用途への応用

貴金属ナノ粒子のLSPRによる吸収波長は、金属微粒子の周囲に存在する媒質の屈折率に依存し、媒質の屈折率が大きくなるとLSPRの波長は長波長側へシフトし、媒質の屈折率が小さくなるとLSPRの波長は低波長側へシフトすることが知られている²³⁾。

当社はガラス上に金ナノロッドを固定化させ、測定対象物質が特異的に吸着する基板を作成し、屈折率変化による金ナノロッドの吸収波長変化を利用したセンシング技術を検討してきた³¹⁾。

このセンシング基板の例を示す。

ポリスチレンスルホネート(PSS)で被覆した金ナノロッドは負電荷に荷電し、ポリアリルアミンハイドロクロライド(PAH)で陽電荷に処理されたガラス基材表面に静電吸着で固定化した(図6)。この基板に、アビジンを補足物質として吸着させたセンシング基板を作成した。検出対象物質のビオチンがアビジンと結合し、LSPRによる吸収波長のシフトを確認した。(図7)。

今後、このように検出対象物質への特異的吸着を利用し、金ナノロッドによるプラズモンセンサーを利用したセンシングシステムの応用が期待される。

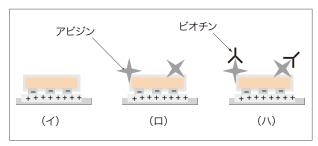


図6 センシング基板

- (イ) 金ナノロッド固定化ガラス
- (ロ) アビジンと相互作用
- (ハ) ビオチンと相互作用

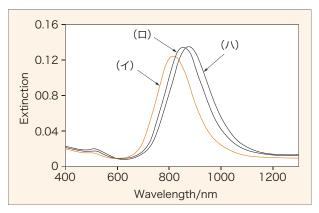


図7 ガラス上に金ナノロッドを固定化した 基板によるセンシング

- (イ)金ナノロッド固定化ガラス
- (ロ)アビジンと相互作用
- (ハ)ビオチンと相互作用

4. まとめ

アスペクト比を精度よく制御可能な銀ナノプレート、 金ナノロッドの合成方法の検討やLSPRの吸収特性を 利用したセンシング技術の研究が進められている。

参考文献

- 1) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G.C.Schatz: J. Phys. Chem. B, 107, p.668 (2003)
- Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak,
 Angew. Chem. Int. Ed. 48, p60 (2009)
- 3) I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia, Adv. Mater., 2006, 18, p.1745 (2009).
- 4) Y. Xiong, I. Washio, J. Hen, H. Cai, Z.-Y. Li, Y. Xia, Langmuir, 22, p8563 (2006).
- 5) R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, SCIENCE, 294, p1901 (2001).
- 6) R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Metrraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, Nature, 425, p487 (2001).
- 7) C. Xue, G. S. Metraux, J. E. Millstone, C. A. Mirkin, J. Am. Chem. Soc. 130, p8337 (2008).
- 8) Y. Sun, Y. Xia, Adv. Mater., 15, p695(2003).
- 9) A. Callegari, D. Tonti, M. Chergui, Nano Lett., 3, p1565 (2003).
- 10) M. Maillard, P. Huang, L. Brus, Nano Lett., 3, p1611 (2003).
- 11) Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, M. Sadilek, Y. Xia, Angew. Chem. Int. Ed., 46, p4917 (2007).
- 12) Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Nano Lett., 3, p675 (2003).
- 13) I. Pastoriza-Santos, L. Liz-Marzan, Nano Lett., 2, p903 (2002).
- 14) S.Chen, Z.Fan, D.L.Carroll, J.Phys.Chem.B, 106, p10777 (2002).
- 15) S. Chen, D. L. Carroll, Nano Lett., 2, p1003 (2002).
- 16) S. Chen, D. L. Carroll, J. Phys. Chem. B, 108, p5500 (2004).
- 17) M. Maikkard, S. Giorgio, M.-P. Pileni, Adv. Mater., 14, p1084 (2002).

- 18) J. Song, Y. Chu, Y. Liu, L. Li, W. Sun, Chem. Commun., 1223 (2008).
- 19) V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z L. Wang,M. P. Pileni, J. Phys. Chem. B, 107,p8717 (2003).
- 20) G.S.Metraux, C.A.Mirkin, Adv.Mater., 17, p412 (2005).
- 21) D.Aherne, D.M.Ledwith, M.Gara, J.M. Kelly, Adv. Funct. Mater., 18, p2005 (2008).
- 22) 溝口大剛, 宮澤雄太, 室内聖人: プラズモニック 化学研究Webニュースレター 2014年度第10号
- 23) S. Link, M. B. Mohamed, M. A. El-Sayed,J. Phys. Chem. B, 103, p3073 (1999)
- 24) Y-Y.Yu, S-S. Chang, C-L.Lee, C.R.C.Wang, J. Phys. Chem. B, 101, p6661 (1997).
- 25) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, J. Phys. Chem. B, 105, p4065 (2001).
- 26) F. Kim, J. H. Song, P. Yang,J. Am. Chem. Soc., 124, p14316 (2002).
- 27) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, S. Yamada, Chem. Commun., p2376 (2003).
- 28) 特許第4529160号
- 29)特許第4665499号
- 30) C. A. Foss, Jr., G. L. Hornyak,
 - J. A. Stockert, C. R. Martin,
 - J. Phys. Chem., 98, p2963 (1994).
- 31) 公開特許公報特開 2009-265062

重防食塗装システムの長期耐久性と 水性重防食塗料の応用展開

Long-term Durability of Heavy Duty Coating System and Application of the Aqueous Heavy Duty Paint

> 塗料事業部門 建築・構造物塗料事業部 構造物塗料テクニカルサポートグループ Paint Operating Division, Architectural and Protective Coatings Department Protective Coatings Technical Support Group



松本 剛司 Tsuyoshi MATSUMOTO

1. はじめに

鋼構造物を様々な環境要因から護り、長年に渡って維持することによって社会インフラを支えていくのが防食塗料の使命である。その使命を果たすために、高耐久化・長寿命化、ライフサイクルコストの低減へのアプローチが絶えずなされている。

塗料は品質や性能の選択範囲が広いため、保護や 美装を目的に多分野に渡り使用されている。高度経済 成長期以降、急速に整備された橋梁・各種プラント設 備などの大型鋼構造物においては老朽化が懸念され ているものが多数あるが、新規更新による建て替えには 莫大なコストと時間が必要なため、補修や補強により維 持管理され長寿命化がなされている。その中で、重防食 塗装システムによる補修は、これら鋼構造物を腐食から 護り、美観性を維持していくことにより、長寿命化を支え ることを役割としている。

また、近年、地球環境の維持・保全を目的として、光化学スモッグや地球温暖化の原因の一つと言われている揮発性有機溶剤(VOC: Volatile Organic Compounds)の排出抑制が求められている。各塗料メーカーにおいてもその要求に対応すべく、塗料中に含まれるVOCの削減に対する取り組みが行われている。

現在、鋼構造物の塗り替え塗装においては、旧塗膜への影響、トルエン・キシレンなどPRTR法の指定対象

物質の削減、塗装時の臭気への配慮などの観点より、 弱溶剤形塗料が主流となっている。

当社においては、近年の樹脂合成技術および塗料配合技術の向上により、ジンクリッチペイントから上塗塗料まで全てが水性塗料で構成される「DNT水性重防食システム」を開発し、上市している。

本報では、溶剤形重防食塗装システムにおける21年間の長期耐久性評価結果を紹介し、「DNT水性重防食システム」の重防食塗装分野における展開を述べる。

2. 重防食塗装システムについて

2.1 各層の役割

重防食塗装は、防食下地・下塗塗料・中塗塗料・上 塗塗料と機能の異なる塗料を組み合わせることにより、 塗装システムとして長期の耐久性を確保している。適用 する個々の塗料については高耐久性化・省工程化が絶 えず望まれているが、それらを実現し、システムとして組 み合わせることによりVOC削減にも繋がる。

重防食塗装を構成している各塗料の機能を次に示す。

1) 防食下地

無機ジンクリッチペイント・有機ジンクリッチペイント・溶融亜鉛めっき・金属溶射被膜などがあり、鋼材面と密着し鋼材よりも卑な電位をもつ金属(亜鉛など)の犠牲防食作用や亜鉛腐食生成物の緻密化による腐食因子の遮断、アルカリ性保持などの腐食抑制効果によって鋼材の腐食を防ぐ。

2) 下途塗料

防食下地と良好な付着性を有し、水と酸素の腐食因子と塩化物イオンなどの腐食促進因子の浸透を抑制して、防食下地の劣化・消耗を防ぐ。

3) 中塗塗料

下塗塗料と上塗塗料の付着性確保と色相を調整することによって、下塗塗料の色相を隠ぺいする。

4) 上塗塗料

耐候性を有し、長期間・光沢や色相を維持し美観を 保持する。下層塗膜を紫外線から保護する。

2.2 耐久性

上塗り塗膜をふっ素樹脂塗膜とポリウレタン樹脂塗膜とした場合の長期暴露試験結果を以下に記す。本暴露試験に供した塗装仕様を表1に示す。

表1 暴露試験供試塗装仕様

工程	ふっ素樹脂塗料塗装系	ポリウレタン樹脂塗料塗装系					
防食下地	無機ジンクリッチペ	無機ジンクリッチペイント(75μm)					
ミストコート	エポキシ樹脂塗料下塗(一)						
下塗り	エポキシ樹脂塗料下塗(60μm)×2回						
中塗り	ふっ素樹脂塗料用中塗(30μm)	ポリウレタン樹脂塗料用中塗(30μm)					
上塗り	ふっ素樹脂塗料上塗(20μm)×2回	ポリウレタン樹脂塗料上塗(30μm)					

注1:()内の数値は膜厚を示す

注2:上塗りの色相は橙系((一社)日本塗料工業会 塗料用標準色:E09-50X)

暴露試験は、(国立研究開発法人)土木研究所が設置した海洋技術総合施設(静岡県大井川町沿岸、ISO 9223でC4に分類される腐食環境)の海上大気部にて21年間実施した。以下に調査項目と結果を記載する。

(1)塗膜の表面観察

21年間の暴露試験後の塗膜表面の電子顕微鏡 (SEM) 観察結果を図1に示す。暴露後のポリウレタン 樹脂塗膜表面には、樹脂層の劣化に伴う亀裂と顔料の露出が認められた。ふっ素樹脂塗膜表面には、樹脂層

の残存と顔料の離脱後と推定される窪みの両者が観察された。

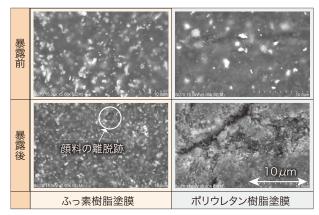


図1 海上大気部21年間暴露試験結果 一塗膜表面のSEM観察結果―

(2)膜厚の減耗量

21年間の暴露試験後の膜厚減耗量観察を図2に示す。ポリウレタン樹脂塗膜の減耗量は 11μ m、ふっ素樹脂塗膜は 0.4μ mであり、ふっ素樹脂塗膜の高い耐久性が確認された。

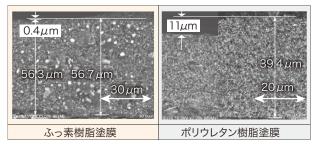


図2 海上大気部21年間暴露試験結果 一膜厚減耗量一

(3)電気化学的測定

塗膜下腐食診断装置による電気化学的測定結果を表2に示す。全般的な傾向はポリウレタン樹脂塗装系よりもふっ素樹脂塗装系の方が優れており、いずれの塗装系も十分な防食性を維持していることが確認された。

表2 塗膜下腐食診断装置による電気化学的測定結果

		分極容量 log(F/cm)	塗膜抵抗 log(Ω·c㎡)	
ふっ素樹脂塗装系	9.46	-9.32	8.66	-10.22
ポリウレタン樹脂塗装系	8.24	-9.61	7.57	-9.95

(4)塗膜内部への塩化物イオンの浸透

測定結果を図3に示す。いずれの塗装系も塩化物イオンが防食下地まで浸透している様子は認められなかった。

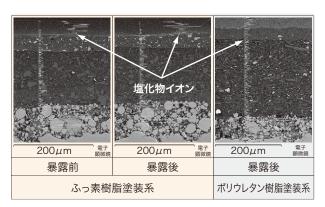


図3 海上大気部21年間暴露試験結果 一塗膜内部への塩化物イオン浸透状況―

(5)防食下地の健全度

ふっ素樹脂塗装系の亜鉛粒子断面のSEM観察と EDXによる亜鉛と酸素元素の分析結果を図4に示す。

亜鉛粒子の形態的な変化は認められず、健全な状態を維持していることが確認された。また、亜鉛粒子表面に酸素の存在は認められず、亜鉛粒子に酸化劣化は生じていないことが推定された。

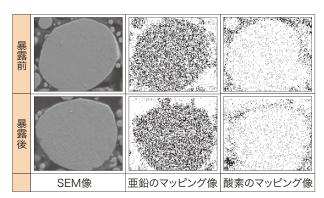


図4 海上大気部21年間暴露試験結果 一ふっ素樹脂塗装系の亜鉛粒子断面SEM 観察写真とEDXによる元素の分析結果一

以上の結果から、ふっ素樹脂塗膜の表面劣化はポリウレタン樹脂塗膜より小さく、下塗り~上塗りまでの複合塗膜がジンクリッチ塗膜を長期間にわたって保護していることが示唆される。

現在、同様の各試験を下記に解説する「DNT水性 重防食システム」においても実施しており、長期的な検 証を実施している。

3. 水性化における課題点

水は揮発速度が遅く表面張力が高いという特性を持つことから、水性塗料を取り扱う上で十分な注意が必要となる。防錆・防食用塗料分野における注意点としては、

- (1)希釈シンナーによる乾燥性の調節ができない。
- ②乾燥が溶剤形と比較して遅く、特に高湿度下においては白化などの不具合を生じやすい。
- ③溶剤形と比較して基材とのなじみが悪く、さびへの 浸透性が低いため、素地調整を十分に行う必要が ある。

という点が挙げられる。

これまでに実施された評価報告として、(国立研究開発法人)土木研究所発行の「鋼構造物塗装のVOC(揮発性有機化合物)削減に関する共同研究報告」¹⁾がある。重防食分野における水性塗料・低溶剤形塗料・無溶剤形塗料の詳細な評価結果が報告されており、水性塗料としては水性無機ジンクリッチペイント・水性有機ジンクリッチペイント・水性工ポキシ樹脂塗料・水性ふっ素樹脂塗料における性能評価と夏季および冬季各環境における試験塗装結果が紹介されている。防食性および耐候性などの塗膜性能においては溶剤形と同等であることが示されているが、施工性においては、いくつか課題があることが報告されている。課題としては、

- ①溶剤形塗料と粘性挙動が異なるため、刷毛・ローラー塗装においては均一な塗膜厚に塗装することに 難点があり、厚膜になるとたれやすい。
- ②低温や高湿度環境下では塗膜は乾燥しにくく、そのような環境で形成した塗膜は膨れなどの欠陥が 発生する懸念がある。
- ③塗装時の残存さびの影響が大きいため、溶剤形以 上に素地調整に対して十分な注意が必要である。 という点が示されている。

4. 「DNT水性重防食システム」の性能

4.1 「DNT水性重防食システム」の特長

「DNT水性重防食システム」の主な特長を以下に記す。

- ①重防食塗装を防食下地から上塗りまで全て水性 塗料で構成することができる。
- ②全ての塗料が反応硬化タイプであり、硬化塗膜は 溶剤形塗料と同等の性能を有する。
- ③溶剤形塗料を用いた塗装システムと比較して、 VOCを大幅に削減することができる。
- ④溶剤形塗料と比較して、倉庫での貯蔵量を大幅に 増加できる。

⑤塗料中に有害な重金属(鉛・クロムなど)を含まない。「DNT水性重防食システム」では、鋼材に直接塗装されるジンクリッチペイントまたは下塗塗料においても水性化を実現している。特に海岸の近くなど腐食条件の厳しい環境において長期的に鋼材を腐食から護るには、鋼材に対して犠牲防食作用を示す金属亜鉛を含有するジンクリッチペイントの適用が効果的である。周知のとおり、大気中における鋼材の腐食は、鋼材表面に水分および酸素が存在する場合に局部電池が形成されて電気化学反応が生じ、さびが生成されることにより進行する。水性のジンクリッチペイントまたは下塗塗料を鋼材に塗装するということは、さびの発生要因の一つである水を鋼材表面に直接塗り付けることになるが、これらの塗料中の水が腐食要因として作用しないような塗料設計がなされている。

また、ジンクリッチペイントから上塗塗料まで全て反応硬化タイプとなっており、主剤および硬化剤にそれぞれ含まれる樹脂同士が反応、架橋することにより、強固な塗膜が形成される。このことにより、長期的に溶剤形と同等の塗膜性能を発揮することができる。

「DNT水性重防食システム」は従来の溶剤形重防食システムと同等の性能を持ち、かつ該当するJIS規格の品質を有していることを確認している。図5に沖縄暴露3年の外観写真を示す。また、図6にキセノンランプ法による促進耐候性試験結果を示す。



図5 沖縄暴露試験3年後の外観

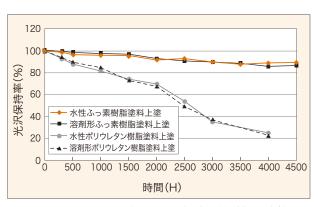


図6 キセノンランプ法による促進耐候性試験結果

4.2 標準塗装仕様と塗膜乾燥性

表3に「DNT水性重防食システム」の標準塗装仕様を示す。溶剤形と同様に用途によりポリウレタン塗装システムもしくはふっ素塗装システムの選定が可能である。

重防食塗装系は、そのほとんどが大型の鋼構造物に採用されることから、屋外環境で塗装されることが多い。したがって、塗装時の天候(気温・湿度)によっては、塗装後間もないうちに降雨・結露に遭遇してしまう場合も生じる。そのため、水性塗料を塗装した塗膜が降雨・結露によって溶かされ、流されないように、塗装後早期に塗膜が乾燥し、水に溶解し難くなるように設計されている。

	新 設								
:	工程	商品名	塗装方法	標準膜厚 (μm)	標準使用量 (g/㎡/回)	希釈率 (%)	塗装間隔 (20℃)		
素地調整		ブラスト処理(ISO-Sa2 1/2)			•		4時間以内		
防食下地		水性ゼッタールEP-2HB	エアレス	75	570	0~5	16時間~1ヶ月		
下塗り第	一層	水性エポオール	エアレス	60	340	0~10	16時間~10日		
下塗り第	二層	水性エポオール	エアレス	60	340	0~10	16時間~10日		
中塗り		水性エポニックス 中塗	エアレス	30	170	5~15	16時間~10日		
上塗り	ふっ素仕様	水性VフロンH 上塗	エアレス	30	160	0~10	_		
上坐り	ポリウレタン仕様	水性VトップH 上塗	エアレス	30	150	0~10	_		
			塗り替え						
:	工程	商品名	塗装方法	標準膜厚 (μm)	標準使用量 (g/㎡/回)	希釈率 (%)	塗装間隔 (20℃)		
素地調整		動力工具にて、さびおよび劣化: 塵埃などの異物を除去する(発					4時間以内		
下塗り第一層		水性エポオール	刷毛・ローラー	60	260	0~10	16時間~10日		
下塗り第二層		水性エポオール	刷毛・ローラー	60	260	0~10	16時間~10日		
中塗り		水性エポニックス 中塗	刷毛・ローラー	30	130	5~15	16時間~10日		
上塗り	ふっ素仕様	水性VフロンH 上塗	刷毛・ローラー	30	130	0~10	_		
工業り	ポリウレタン仕様	水性VトップH 上塗	刷毛・ローラー	30	120	0~10	_		

表3 「DNT水性重防食システム」の標準塗装仕様

4.3 地球環境への貢献と安全性

図7に「DNT水性重防食システム」と溶剤形システムとのVOC排出量比較を示す。重防食塗装システムを全て水性塗料で構成することができるため、塗料中の溶媒および希釈用シンナーも水であることから、既存の溶剤形塗料を用いた塗装システムと比較して、塗料から放出されるVOCを新設塗装系では約90%、塗り替え塗装系では約85%削減することができる。したがって、本塗装システムを採用することにより、塗装時のシンナーなどによる臭いもほとんどないことから、塗装環境の大幅な改善ができ、ひいては地球環境の維持・保全に繋げることができる。

消防法においては、そのほとんどの商品が非危険物としての取り扱いとなるため、倉庫での貯蔵量を大幅に増やすことができるとともに、塗料の希釈には水道水を用いることから、専用シンナーを購入・保管しておく必要もなくなる。

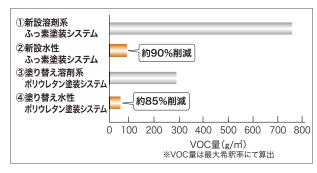


図7 「DNT水性重防食システム」と 溶剤形塗装システムとのVOC排出量比較

4.4 フィールドにおける試験塗装評価

重防食分野における水性塗料の規格例としては、日本道路協会「鋼道路橋防食便覧」²⁾に環境にやさしい塗装仕様例として掲載されており、また(公益財団法人)鉄道総合技術研究所「鋼構造物塗装設計施工指針」³⁾に一般外面の塗装仕様(新設・塗り替え)として規格化されている。現在のところ適用例は少ないが、今後







補修前外観

補修塗装状況

補修後外観

図8 「DNT水性重防食システム」の適用例 一鋼製タンク塗り替え一

本格的に展開されると考えられる。

「DNT水性重防食システム」は、橋梁・貯蔵タンクなどのプラント設備・歩道橋・鉄塔などに数多くの試験施工を実施しており、実フィールドにおける性能評価を実施している。その中の一例として、海岸地域における貯蔵タンクの塗り替え塗装への適用例を紹介する。図8に鋼製タンク補修前・補修塗装状況および補修後の写真を示す。

試験施工は冬季環境の低温時に行い、塗装前処理は2種ケレン(ISO-St3)にて除錆し、刷毛・ローラー塗装にて実施した。塗装仕様は水性ゼッタールEP-2HB(乾燥膜厚40μm)/水性エポオール(乾燥膜厚60μm)/水性エポオール(乾燥膜厚60μm)/水性エポニックス中塗(乾燥膜厚30μm)/水性VフロンH上塗(乾燥膜厚30μm)にて供試した。低温時の塗装であったが乾燥性に問題はなく、塗装作業性も良好であり、規定の乾燥膜厚を確保できている結果であった。また、仕上がり外観も良好であった。現在、長期的な継続調査を実施中である。

5. おわりに

本報で紹介した「DNT水性重防食システム」は、塗料中のVOCを大幅に削減することにより、塗装環境および地球環境への影響を低減させた画期的な塗装システムである。また、これまでの溶剤形重防食塗装システムと同等の塗膜性能を有していることから、橋梁・各種プラント設備などの大型鋼構造物の長寿命化を支えていくことが可能な商品である。また、これまでシンナーの臭気などにより適用が困難であった、住宅街や人通りの多い繁華街・駅およびその周辺においても、従来よりも耐久性の高い重防食塗装の展開が可能となる。今後、「DNT水性重防食システム」が市場に広く展開され、地球環境および社会へ貢献できることを期待する。

参考文献

- 1) 国立研究開発法人土木研究所:「鋼構造物塗装の VOC削減に関する共同研究報告」(2010)
- 2)公益社団法人日本道路協会:「鋼道路橋防食便覧」(2014)
- 3)公益財団法人鉄道総合技術研究所: 「鋼構造物塗装設計施工指針」(2013)

再帰同色反射塗料「ビームライトエース」の 塗膜構造と反射メカニズム

Coating System and Reflection Mechanism of Same Color Retroreflector for Reflective Paint "BEAMLITE ACE"

シンロイヒ株式会社 技術部 SINLOIHI Co.Ltd. Technical Division





石川 仁史 Satoshi ISHIKAWA

宮川 有司 Yuji MIYAGAWA

1. はじめに

蛍光顔料を主に製造販売している当社(シンロイヒ (株))では、蛍光顔料の視認性を生かした蛍光塗料を販売しており、コンビナートや化学工場のパイプ、クレーン 車のフック、ヘリサインおよびヘリポート、消防車などに 採用され、社会の安全・防災に貢献している。

また、蛍光塗料以外にも夜間の視認性を向上させる 材料として、反射塗料「ビームライト」シリーズを販売している。

夜間は昼間と比べて対象物に対する視認性が劣り、交通事故などが起こりやすい。そのため、一般的に照明やライト標識の設置・施工を行い、夜間の視認性を向上させ、交通事故を未然に防いでいる。一方、反射塗料は、電力を必要とせず視認性を向上させるため、省電力の観点から環境負荷低減となり、塗装するだけで様々な基材や複雑な形状にも対応できる。特に再帰反射塗料で施行した塗膜は、光源方向に反射光を戻す特性を持つため、光源方向から離れれば反射光が戻って来ないので、照明と比較して誤認防止や景観保護となる。このような特長から、当社の「ビームライト」シリーズは、高速道路などのカーブのコンクリート高欄やガードレール、アンダーパスの冠水標示および橋脚など多くの場所に採用実績がある(図1)。

本報では、従来品を上回る再帰反射輝度、新機能の

同色反射、高い耐侯性を備えた「ビームライトエース」の 設計思想、塗膜構造、反射メカニズムについて解説する。



図1 ビームライト施工実績例

2. 再帰反射について

2.1 光の反射の種類

自然界での主な光の反射は、(i) 乱反射(拡散反射)、(ii) 鏡面反射(正反射)、(iii) 再帰反射の3種類に分類される(図2)。

(i) 乱反射(拡散反射)は、自然界では一般的な反

射であり、表面が凹凸面での光の反射で、入射 した光が様々な角度で反射するため、光度は入 射光より相対的に減衰する。

- (ii)鏡面反射(正反射)は、鏡など表面が平坦な面での光の反射で、入射光は一方向に反射される (入射角と反射角は同じ角度となる)。反射光度 は、反射方向が限定されるため、乱反射よりも強い。
- (iii) 再帰反射は、光源からの入射光がそのまま光源 に向かって反射するもので、鏡面反射よりも反射 光度が高いのが特長。自然界では、猫の目に同 様の現象が観られる。

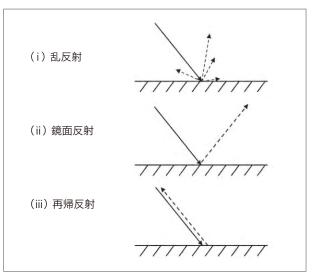


図2 光の反射の種類と概念

2.2 再帰反射のメカニズム

一般に再帰反射機能を付与するためには、屈折率を 調整した球形のガラスビーズを利用した「ガラスビーズ 方式」と、垂直の直角三角形の鏡面からなる三面体を 利用した「プリズム方式」がある。

本報では、「ガラスビーズ方式」を利用した再帰反射 塗料について報告する。

ガラスビーズによる再帰反射機構を図3に示す。

光がガラスビーズに入射した際に屈折し、球面上の一点で焦点を結び、背面の反射層で反射し、再びガラスビーズ表面で屈折して、入射光と平行な角度で出ていく。

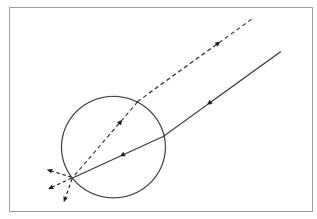


図3 ガラスビーズでの光の再帰反射機構

2.3 再帰反射材の性能評価試験

反射性能は、再帰反射係数(cd/lux/m¹:カンデラ/ルクス/m²)としてJIS Z 9117に基づき測定した¹⁾(図4)。

試験片表面中心と受光基準面との間の距離を15m以上に調整し、観測角(光源と受光部の角度)を0.2°、0.33°および2.0°とし、入射角(光源と試験片の法線の角度)は5°、30°および40°で測定する。

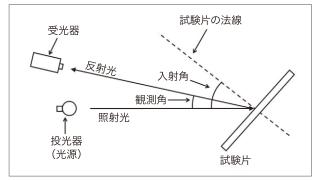


図4 JIS Z 9117 で定める反射性能の測定方法

3. 「ガラスビーズ方式」再帰反射塗料

ガラスビーズ方式での再帰反射性は、ガラスビーズの 配列が大きく影響する。再帰反射シートなど工業ライン で塗布管理を行う場合は、ガラスビーズの均等配列の 調整はしやすいが、塗料を刷毛などで現地施行する場 合は、ガラスビーズを均一に配列することは非常に困難 であり、再帰反射性能は、塗料の塗布量や塗装方法、 下塗りの選定および使用顔料など様々な因子によって 影響を受ける。

3.1 ガラスビーズ

「ガラスビーズ方式」再帰反射塗料では、塗膜にする際、ガラスビーズをいかに均一に、かつムラなく塗装できるかが最も重要な要因となる。当然、ガラスビーズ量が少なければ、再帰反射輝度は低くなるが、逆に、ガラスビーズが密に存在し、不均一に何重にも重なり合ってしまえば、反射輝度はガラスビーズ間の反射によって低下してしまう(図5)。

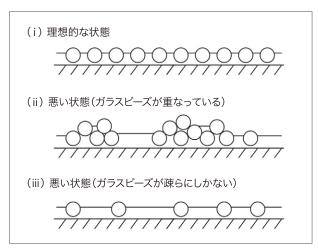


図5 ガラスビーズの分布例

ガラスビーズ方式の再帰反射塗料には、「オープンタイプ」と「クローズドタイプ」が有る(図6)。

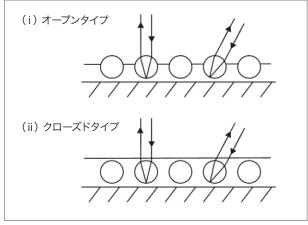


図6 ガラスビーズの種類

前者は、ガラスビーズを塗膜面から露出させることで 再帰反射が得られ、後者は、ガラスビーズ層の上に薄い 樹脂層(カラークリヤー層)で覆われている。クローズド タイプはガラスビーズを樹脂で覆うため、オープンタイプ に比べ耐候性や耐汚染性が良いが、表面の樹脂膜厚 が厚くなりすぎると、再帰反射輝度が低下するので、塗 装時の塗布量管理が必要である。

また、ガラスビーズの大きさも再帰反射輝度に影響を 及ぼす。ガラスビーズは大きければ大きい程、光が入射 する面積が多くなるため、再帰反射輝度は高くなり、逆 に小さくなる程、再帰反射輝度は低下する。そのため、 再帰反射性能を向上させるためにはなるべく大きなガ ラスビーズを適用するのが望ましい。しかし、大きさに比 例して塗装作業性が低下し、特に刷毛塗りの場合、ガ ラスビーズが大きすぎると刷毛がガラスビーズを引きず るため、均一にガラスビーズを塗装することが困難とな る。また、吹きつけ塗装の場合、ガラスビーズを均一に分 散することは容易だが、スプレーガンの口径以上のガラ スビーズは適用できない。

3.2 下塗り

再帰反射輝度は下塗りの色相にも影響される。これは、ガラスビーズに入射した光が球面上で反射する際に一部が下塗りに拡散・吸収されるからである(図3)。

各色下塗りの上に、クリヤータイプの再帰反射塗料「ビームライト#2000²⁾」を塗装した場合の再帰反射係数を、表1に示す。下塗りの視感反射率Yの最も高い白が最大で、視感反射率Yの低い緑や青では再帰反射係数が低下していることから、再帰反射輝度は下塗りの視感反射率Yに影響していることがわかる。

表1 下地の反射率と再帰反射係数

下地色	視感反射率	反射輝度(c	d/lux/m³)	
1 15 0	Y (%)	0.2/5°	0.2/30°	
白	83.94	2	2	
黄	52.85	2	0	
赤	5.80	0	0	
緑	1.83	0	0	
青	1.73	0	0	

3.3 顔料

特にクローズドタイプの塗膜の再帰反射輝度は、使 用顔料の透明性も重要な因子となる。前述のように再 帰反射性能は、いかに入射光をロスさせずに再帰反射 光とするかであり、使用顔料の透明性、添加量および形 成されるカラークリヤー層の膜厚が大きく影響する。

4. ビームライトエースの開発

本報で紹介する「ビームライトエース」は、従来の反射 塗料とは異なる新タイプの反射塗料である。

【特長】

- ①「再帰反射輝度の向上」
- ②「塗料色と反射色が同じ」
- ③「耐候性10年」

従来の反射塗料と比べ、下塗りシルバー層を入れることで輝度を飛躍的にアップさせ、さらに反射光の色を 塗膜色と同一とすることで視認性を向上させた。以下 に、それぞれの特長について解説する。

4.1 再帰反射輝度の向上

再帰反射輝度の向上には、「ガラスビーズ」「下塗り」 「顔料」が重要な要因となる。

下塗りとして反射率の高い白色を用いた場合、再帰 反射輝度が最大となることは前述したとおりであるが、 反射光は、乱反射により拡散され、光度は減衰してしま う。

そこで、効率的に光を反射させるため、下塗りとして鏡面反射塗膜を構築する「下塗りシルバー」を開発した。 その結果、再帰反射+鏡面反射の複合効果によって、 従来の白色塗膜と比較しても、飛躍的に再帰反射輝度 を向上させることに成功した。

4.2 新規設計思想による塗装工程の最適化

使用する顔料およびガラスビーズの配列について検 討を行った。

前述のように、再帰反射塗料ではガラスビーズをいか

に均一かつ適切な量を塗装・塗膜化するかがポイント となる。

従来の再帰反射塗料は、規定の塗料色を出すために隠ぺい力の高い着色顔料を使用していた。それゆえ、反射光のロスを無くし十分な性能を出すためには、厚膜塗装を行うことができなかった。そのため再帰反射輝度に影響しないように塗布量(180g/㎡/回)を制限する必要があり、緻密で均一なガラスビーズ層の形成が難しかった。

今回開発した「ビームライトエース」の塗膜構造は、新規下塗塗料の開発によって、塗布量を増やしても(200g/㎡/回:3回塗り)再帰反射輝度を保つことに成功した。また、膜厚が厚くなることで、ガラスビーズの配列も緻密で均一となるように最適化することができ(図7)、さらなる再帰反射率が向上した。

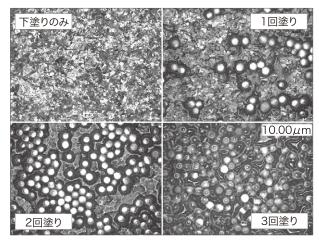


図7 塗装回数0~3の顕微鏡写真 (×300:ビーズ粒径約75μm)

その結果、透明性の高い顔料を用いてもユーザーが 要求する色を、高輝度で提供することが可能となった。

このように、「ビームライトエース」は鏡面反射性の高い新規下塗塗料の開発、透明性の高い顔料およびガラスビーズ配列の最適化によって、再帰反射率の向上を達成することができた。

4.3 同色反射機能

さらに、「ビームライトエース」塗膜に同色反射という 新たな機能を付与した。 従来の再帰反射塗料は塗膜の色相に関わらず、再帰 反射色は白色であった。これは前述したとおり、従来の 塗膜は、透明性の低い(隠ぺい力の高い)顔料を使用し ているにもかかわらず、再帰反射率を低下させないため に塗布量を少なくしていた。そのため、ガラスビーズ周辺 の顔料がまばらになっており、顔料による可視光の吸収 が少なく、照射光がそのまま反射し、白色に見えていた。

一方、今回開発した「ビームライトエース」は、厚膜化することで透明性は高いが、顔料をガラスビーズ周辺により多く配置することができ、有彩色の再帰反射光を得ることに成功した。

この同色再帰反射機能によって、他の再帰反射塗料とは異なり、高い意匠性の付与が可能となった。従来品では赤白の縞模様を描いたとしても、夜間に反射した際には全面白色となりデザインを認識することはできなかった。しかし、「ビームライトエース」ならば、昼間のデザインと夜間などの再帰反射光での視認に差が無く、より一層の注意喚起などの効果が大幅に増大することができる(図8)。

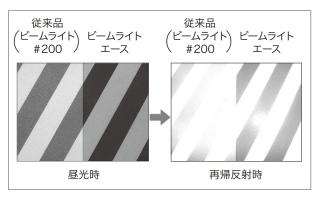


図8 再帰反射の色相比較

4.4 「ビームライトエース」の仕様と性能

「ビームライトエース」で使用している着色顔料は透明性だけでなく、耐候性にも優れており、屋外暴露試験でも従来品に比べて5倍以上の耐候性を有している。

図9に黄色の「ビームライトエース」とアクリル樹脂系の「ビームライト#200」の屋外暴露による色差⊿E*の経時変化を示す。

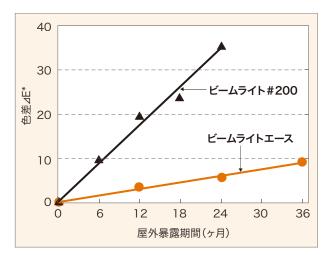


図9 再帰反射塗料(黄色)の屋外暴露による 耐候性比較

表2に「ビームライトエース」各色の再帰反射係数を示す。従来の再帰反射塗料より再帰反射輝度が優れており、特に白色では、5倍の再帰反射輝度を有している。また、今まで再帰反射輝度が低いとされていた濃色の緑、青でも実用上十分な再帰反射輝度となっている。

表2 ビームライトエースの再帰反射係数

塗料	色相	反射輝度(cd/lux/㎡)		
空 村	占 相	0.2/5°	0.2/30°	
	白	10	4	
	黄	6	2	
ビームライトエース	赤	2	2	
	緑	2	2	
	青	2	0	
	白	2	2	
	黄	2	0	
ビームライト #2000	赤	0	0	
	緑	0	0	
	青	0	0	

表3に「ビームライトエース」の塗料性状、表4に塗装 仕様を示す。

被塗物は、各種プライマーを用いることで、コンクリート、鉄部、アルミニウムなど多様な素材に適応可能である。

また、塗装回数は増加するが、塗装インターバルを 1/8と大幅に短縮させることで、従来品より塗装日数の 短縮が可能となった。

表3 ビームライトエースの塗料性状

5 D					新規開	開発品			従来品					
項目			ビームラ	ライトエー	ス下塗	ビー	ムライトュ		ビール	ムライト#2	200	ビームラ・	イト#200	クリヤー
樹脂系				,	アクリルウ	レタン樹脂	Í			非黄疸	変形アクリ	ルウレタン	樹脂	
容姿					二流	友性					二流	友性		
色相		シルバー		ホワイト、イエロー、 レッド、グリーン、ブルー		ホワイト、イエロー、 レッド、グリーン、ブルー		クリヤー						
塗装方法			刷毛・ローラー				刷毛・ローラー、吹きつけ							
混合比(重量	量比)		主剤:硬化剤 = 95:5 主剤:硬化剤 = 97:3 主剤:硬化剤 = 90			90:10	: 10 主剤:硬化剤 = 67:33							
可使時間			8時間			8時間			6時間 6時間					
希釈剤				ビー	ムライトエ	ニースシン	ナー		ビームライト#200シンナー					
希釈率(%)			0~10			27~3	0		10~20 0~10					
標準使用量	<u>t</u>		0.14~	0.15kg/r	'n	0.19~	-0.20kg/	mi	0.18~0.20kg/m²		ή̈́	0.11~0.13kg/m²		2
塗装回数	塗装回数 1回 3回				10			10						
	温	度	5°C	20°C	30°C	5°C	20°C	30°C	5°C	20°C	30°C	5°C	20°C	30°C
塗装間隔	最	小	3時間	2時間	1.5時間	3時間	2時間	1.5時間	24時間	16時間	12時間	24時間	16時間	12時間
	最	大	7日	7日	7日	7日	7日	7日	7日	3日	3日	7日	3日	3日

表4 塗装仕様例(素地:コンクリート)

工程		商品名	塗回数	色相	混合比率 (重量比)	希釈率(%) (重量比)	塗装方法	標準使用量 (kg/㎡/回)	塗装間隔 (20℃)
1	素地調整	手動・電動工具を用いてケレン後、ゴミ・水分などをウエス・シンナーなどで除去し、 乾燥した清浄な面とする。							
2	シーラー	マイティーシーラーS	1	白	_	50~100	刷毛・ ローラー	0.09~0.12	2時間以上 7日以内
3	下塗り	ビームライトエース 刷毛・ローラー下塗	1	シルバー	主 剤:95 硬化剤:5	0~10	刷毛・ローラー	0.14~0.15	2時間以上 7日以内
4	上塗り	ビームライトエース 刷毛・ローラー上塗	3	各色	主 剤:97 硬化剤:3	27~30	刷毛・ ローラー	0.19~0.20	2時間以上 7日以内

5. まとめ

再帰反射塗料「ビームライトエース」の特長は、以下 の通りである。

◎再帰反射輝度の向上

従来の再帰反射塗料(当社商品 ビームライトシリーズ)と比べて、倍以上の再帰反射輝度を有している。

◎塗料色と再帰反射色が同じ

従来の再帰反射塗料既存色の塗装では、再帰 反射光は白っぽく光っていたが、「ビームライトエー ス」は再帰反射光が塗装面の色と同じ色に光り、 再帰反射するだけでなく、色としての視認性効果も 向上している。

◎耐候性10年

従来の再帰反射塗料は耐候性1~2年であったが、原料面の変更などにより約10年の耐候性を得ることができた。

「ビームライトエース」の塗膜構造を図10に示す。緻密で均一に塗装されたガラスビーズと、今回開発した下塗りシルバー層によって、光源からの光の損失を大幅に低減し、再帰反射率を倍以上向上させた。

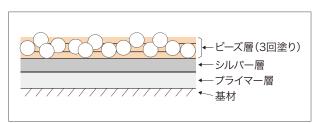


図10 ビームライトエースの塗装断面図

6. 終わりに

高輝度反射・同色反射・耐候性の向上により、再帰 反射シートの性能に大きく迫ることが可能となった。「ビームライトエース」は、シートにはない複雑な立体への 使用や多様な素材への適応といった塗料の強みを活 かすことで、さらなる安全・防災に対して社会貢献でき ると確信している。

参考文献

- 1) JIS Z 9117 再帰性反射材 8.3 反射性能の測定
- 2) シンロイヒ株式会社「ビームライトシリーズ」カタログ
- 3) 化学工業日報(2015年1月14日)

環境対応形塗装の最新動向 — VOCを削減するふっ素樹脂粉体塗装について

The Latest Trend of the Coating for the Environment-About the Fluorocarbon Powder Coating to Reduce VOC

> 塗料事業部門 金属焼付塗料事業部 テクニカルサポートグループ Paint Operating Division, Metal Baking Coating Department, Technical Support Group



DNTコーティング技報 No.15

北川将司 Masashi KITAGAWA

1. はじめに

現在、地球規模での環境問題への急速な関心の高まりから、各分野において環境に配慮した商品開発や技術革新が進められている。これは、塗料業界でも決して例外ではなく、従来の溶剤系塗料からVOC(Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)の含有量が少ない水系塗料、ハイソリッド塗料や粉体塗料への転換が活発になっている。

特に、金属外装建材(カーテンウォール)向けのアルミニウム合金材料の表面仕上げには長らく、工場における加熱硬化形塗装が施されてきたが、近年は、粉体塗料の適用が検討されており、その研究成果が多数報告されている^{1)~4)}。

本報では、溶剤系塗料から粉体塗料への置換えによる環境対応について、最初に解説する。次に、当社の取組みのなかで「熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料(パウダーフロンCW)の市場展開」と「二層分離形ふっ素樹脂粉体塗料(パウダーフロンSELA)の最新開発動向および市場展開」についても紹介する。

2. 粉体塗料による環境対応

粉体塗料は、粉末状(固形)の塗料であり、溶剤を含まない究極の無溶剤塗料である。つまり、VOC削減対策としては、他の塗料と比較しても理想的な塗料である。また、その他の特長として、「塗料の回収再利用が可能である」「廃棄物を大幅に削減できる」「水質汚濁の原因となる排水が発生しない」といった利点があり、溶剤系塗料に代わる環境配慮形塗料として期待が寄せられている。表1に他の塗料との比較を示す。

表1 各塗料系の比較

	①VOC対策	②利用効率	③廃棄物処理 (排水)
溶剤塗料	×	Δ	0
ハイソリッド塗料	Δ	Δ	0
水性塗料	△~0	Δ	Δ
粉体塗料	0	⊚*1	0

※1:回収再利用を実施した場合を想定

粉体塗料の特長である高い利用効率について、図1 に溶剤塗料と比較した結果を記載する。従来の溶剤系 塗料では、被塗物に塗着しなかった塗料はそのまま廃 棄されることから、利用効率は50~60%程度しかない が、粉体塗料は回収して再利用が可能なことから、95 %以上の高い利用効率となっている。

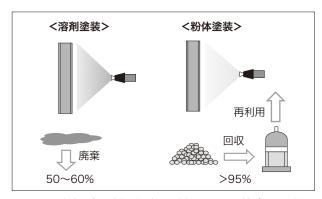


図1 溶剤系塗料と粉体塗料との利用効率の比較

3. 当社の金属外装建材向け 高耐久性塗料の紹介

表2に当社の主な金属外装建材向けの高耐久性塗料とその期待耐用年数(色相、光沢変化、チョーキング、摩耗などにより、塗り替え作業が必要となるまでの年数)を示す。

表2 金属外装建材向け塗料の概要

塗料名称	塗料タイプ	期待耐用年数※
Vフロン#2000	溶剤系熱硬化形 ふっ素樹脂塗料	20年以上
デュフナー#100S	溶剤系熱可塑形 ふっ素樹脂塗料	20年以上
V-PET#4500SW	イソシアネート硬化形 ポリエステル粉体塗料	12年
パウダーフロンCW	熱硬化形 ふっ素樹脂粉体塗料	20年以上

※期待耐用年数: 色相、光沢変化、エロージョン(チョーキング、摩耗) などにより、塗り替え作業が必要となるまでの年数

国内で数多くの物件採用の実績がある溶剤系ふっ素樹脂塗料であるVフロン#2000(熱硬化形ふっ素樹脂塗料)やデュフナー#100S(熱可塑形ふっ素樹脂塗料)は、いずれも20年以上の期待耐用年数を示している。

これに対して、イソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料であるV-PET#4500SWは期待耐用年数12年程度であることから、従来の溶剤系ふっ素樹脂塗料からの置換えは、長期耐久性の面で不十分である。

一方、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料であるパウダー

フロンCWは20年以上の期待耐用年数を示しており、 溶剤系ふっ素樹脂塗料と同等程度となっている。

図2に、パウダーフロンCWを含めた各種塗膜のサンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験(スガ試験機社製WEL-SUN-HC型以下、SWOMと記す)による促進耐候性評価結果を示す。V-PET#4500SWが2000時間経過時で光沢保持率が大きく低下しているのに対して、パウダーフロンCWは6000時間経過時の光沢保持率が、溶剤系ふっ素樹脂塗料と同等程度の高い値を示していることが示されている。

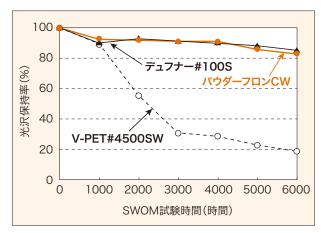


図2 各種塗膜のSWOM試験結果

以上のことから、溶剤系ふっ素樹脂塗料からの置換えとして、パウダーフロンCWでの採用活動を実施しており、これまでに国内3物件(表3)での採用実績がある(2015年8月現在)。

表3 パウダーフロンCWの採用実績(2015年8月現在)

物件名	採用時期	素地調整
パレスビル	2011年	6価クロム系化成皮膜処理
丸の内永楽ビルヂング	2011年	陽極酸化皮膜処理
オンワードパークビル	2013年	陽極酸化皮膜処理

しかし、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料はポリエステル粉体塗料と比較して、素地への付着性や加工性に不安がある。図3は、V-PET#4500SWとパウダーフロンCWを6価クロム系化成皮膜処理のアルミニウム合金

材A1100P 上に塗装して作製した試験片を沸騰水に5時間浸せき後、二次付着性試験(碁盤目:1mm角)を実施した結果を示す。図3に示すように、V-PET#4500 SWは良好な付着性を示しているのに対して、パウダーフロンCWは一部角欠けが発生している。このような欠点から、熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料の市場は拡大に至っていない。

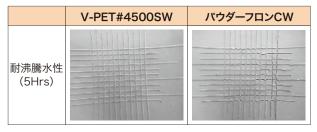


図3 耐沸騰水試験後の二次付着性試験結果

4. 二層分離形ふっ素樹脂粉体塗料 の開発

前項で述べた熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料の欠点に対して、当社はふっ素樹脂とポリエステルを混合した新たな粉体塗料を開発し、その詳細を既報にて報告してきている^{5)~8)}。

新たに開発された粉体塗料は、当社独自の二層分離技術によって、塗膜形成時に塗膜上層に、従来の熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料を上回る優れた耐久性が期待できるふっ素樹脂のクリヤー層を形成し、塗膜下層(素地側)に素地との付着性や加工性に優れるポリエステルが配向するような塗膜構造を形成する、二層分離形ふっ素樹脂樹脂粉体塗料である。当社はこの塗料をパウダーフロンSELA(SELA=SEPARATION:分離、LAYER:層)として、金属外装建材分野での市場展開を実施している。

本項では、その基本塗膜性能について紹介する。

4.1 パウダーフロンSELAの層構成

層構成の観察としては、断面構造および塗膜表面を 走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製超高 分解能分析走査SU-70型)を用いて実施した。また、塗膜表面を元素分析(EDX法)により、ふっ素元素および顔料であるチタン元素の分析を実施して、塗膜表面にふっ素樹脂のクリヤー層が形成されていることを確認した。

塗膜断面の走査型電子顕微鏡による観察結果を図 4に示す。

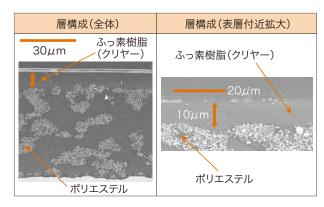


図4 パウダーフロンSELAの層構成観察

パウダーフロンSELAは塗膜表層部に厚さ10μmの ふっ素樹脂のクリヤー層、塗膜下層部には顔料を含ん だポリエステルとふっ素樹脂からなる混合層から構成 される二層分離構造が確認された。

パウダーフロンSELAとパウダーフロンCWの塗膜表面における走査型電子顕微鏡による観察、そしてふっ素(F)やチタン(Ti)を元素分析した結果を図5に示す。

×1000倍	SEM写真	ふっ素(F)	チタン(Ti)
パウダーフロン CW	100μm	100µm	100µm
パウダーフロン SELA	100µm	100 µm	100μm

図5 パウダーフロン CWとSELAの 塗膜表面構造観察

二層分離形ふっ素樹脂粉体塗料は熱硬化形ふっ素 樹脂粉体塗料と同様に、ふっ素(F)が塗膜表面に均一 に分布していた。一方、顔料であるチタン(Ti)は、ほとん ど分布していない。

以上の観察結果から、当社の二層分離形ふっ素樹脂粉体塗料は、塗膜表面にふっ素樹脂のクリヤー層が形成されていることから、従来の熱硬化形ふっ素樹脂粉体塗料を上回る優れた耐久性が期待される。

4.2 パウダーフロンSELAの耐候性評価

促進耐候性評価としては、前述したSWOM試験と紫外線蛍光ランプ式耐候性試験(スガ試験機社製DPWL-5型:280-315nm 以下、QUVと記す)を適用した。また、屋外暴露耐候性評価としては、沖縄県伊計島で2012年から評価を実施した。

パウダーフロンSELAの比較として、熱硬化形ふっ素 樹脂粉体塗料(パウダーフロンCW)およびイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料(V-PET#4500SW) を採用して評価した。

4.2.1 SWOM試験結果

SWOM試験6000時間経過時における光沢保持率変化を図6に示す。パウダーフロンSELAは、6000時間経過後においてもパウダーフロンCWと同等程度の高い光沢保持率を示した。

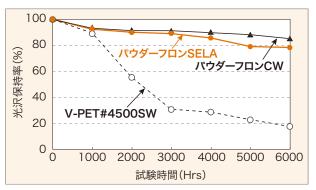


図6 パウダーフロンSELAのSWOM試験結果

4.2.2 QUV試験結果

QUV試験2500時間経過時における光沢保持率変化を図7に示す。V-PET#4500SWが1000時間経過時で光沢保持率が大きく低下しているのに対して、パウダーフロンSELAは、2500時間経過後においてもパウダーフロンCWと同等程度の高い光沢保持率を示した。

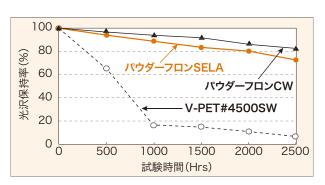


図7 パウダーフロンSELAのQUV試験結果

4.2.3 沖縄暴露試験結果

沖縄暴露試験24ヶ月経過時における光沢保持率変化を図8に示す。パウダーフロンSELAは24ヶ月経過時において高い光沢保持率(光沢保持率:90%以上)を保持しており、パウダーフロンCW(同70%以上)やV-PET#4500SW(同50%以上)を上回る優れた結果を示した。

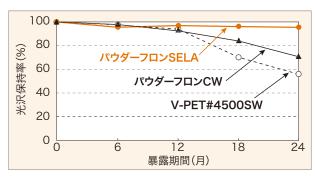


図8 パウダーフロンSELAの沖縄暴露試験結果

以上の耐候性の評価結果から、パウダーフロン SELAは従来のふっ素樹脂粉体塗料を上回る優れた 耐久性を示すと結論づけられる。

今後も、屋外暴露試験を含めた耐候性試験を継続していく予定である。

4.3 パウダーフロンSELAの塗膜物性評価

パウダーフロンSELAの塗膜物性評価において、比較対象としてデュフナー#100S、パウダーフロンCWおよびV-PET#4500SWを用いて実施した結果を表4に示す。いずれの試験項目においても、パウダーフロンSELAは比較対象とした他の塗料と同等以上の優れた塗膜性能が認められた。

塗料名	V-PET#4500SW	パウダーフロンCW	パウダーフロンSELA	デュフナー#100S			
塗料種類	イソシアネート硬化形 ポリエステル粉体塗料	熱硬化形 ふっ素樹脂粉体塗料	二層分離形 ふっ素樹脂粉体塗料	溶剤系 熱可塑形ふっ素樹脂塗料			
塗装仕様	1C1B	1C1B	1C1B	2C1B			
焼付条件	180℃×20分	190℃×20分	190℃×20分	230°C×20分			
光沢(60°)	30~90	30~70	30~70	30~40			
引っかき硬度	2H合格	2H合格	2H合格	2H合格			
初期付着性(1mm×100マス)	100/100	100/100	100/100	100/100			
耐衝撃性(1/2inch、500g)	50cm良好	30cm良好	50cm良好	50cm良好			
耐沸騰水性(5Hrs)	外観異常なし	外観異常なし	外観異常なし	外観異常なし			
耐モルタル性	外観異常なし	外観異常なし	外観異常なし	外観異常なし			
耐硝酸性	△E ≦ 5	△E ≦ 5	△E ≦ 5	△E ≦ 5			
耐食性(4000Hrs)	外観異常なし カット部膨れなし	外観異常なし カット部膨れなし	外観異常なし カット部膨れなし	外観異常なし カット部膨れなし			
耐湿性(4000Hrs)	外観異常なし	外観異常なし	外観異常なし	外観異常なし			
素地:A1100Pアルミニウム合金板材	素地調整:6価クロム系化成成	 皮膜処理	,	,			

表4 各種塗膜の性能評価結果

また、耐沸騰水試験(5時間)後に実施した二次付着 性試験(碁盤目:1mm角)を図9に示す。パウダーフロン CWでは一部角欠けが確認されたのに対して、パウダー フロンSELAでは角欠けも確認されず、良好な付着性を 示した。

	V-PET	パウダーフロン	パウダーフロン
	#4500SW	CW	SELA
耐沸騰水性 (5Hrs)			

図9 耐沸騰水試験後の付着性試験結果

以上の検討結果から、パウダーフロンSELAの市場 展開を実施しており、2014年5月に名古屋地区にて新 築物件の外装パネルへ採用された。

5. 終わりに

本報では、金属外装建材向けのアルミニウム合金材 料の表面仕上げでの環境対応形塗装として、溶剤系ふ っ素樹脂塗料からの置換えとして、同等以上の耐久性 が期待されるパウダーフロンCWやパウダーフロン SELAの最新技術動向や市場展開について紹介した。

塗装の粉体化により、絶大なVOC削減効果が期待 されている反面で、業界内は未だに溶剤系塗装が主流 となっているのが現状である。

当社の開発したこれらのふっ素樹脂粉体塗料によ り、従来の溶剤系ふっ素樹脂塗料からの置換えを図っ ていくことで、塗料メーカーとして少しでも環境負荷低 減に貢献できることを期待してやまない。

参考文献

- 1)近藤,鈴木,後藤,近藤,弓座:日本建築仕上学会 2010年大会学術講演会研究発表論文集,p227-230
- 2)近藤,增田,鈴木,近藤,弓座:日本建築仕上学会 2010年大会学術講演会研究発表論文集,p239-242
- 3) 浅野,近藤,田中,村井,大田,藤岡:日本建築仕上学 会2010年大会学術講演会研究発表論文集, p255-258
- 4)近藤,鈴木,後藤:日本建築学会構造系論文集 第77 巻,第677号,pp1015-1020(2012)
- 5) 木口,安藤:塗装工学Vol.47No.8(2012),p250-257
- 6) 北川,近藤,木口:日本建築仕上学会2013年大会学 術講演会研究発表論文集, p193-196
- 7) 北川,近藤:日本建築学会2013年大会学術講演梗 概集,p1095-1096
- 8) 北川,近藤,木口:日本建築仕上学会2014年大会学 術講演会研究発表論文集, p115-118



多彩模様サイディングボード向けクリヤー「SBライズコートアクアSi」

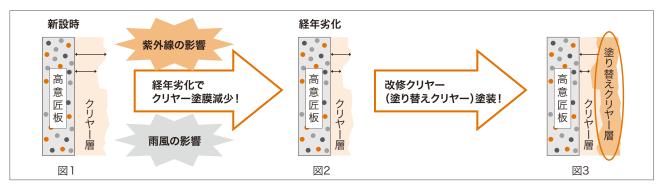
Clear Coatings for Multicolor Coating Finished Siding Boards $\lceil SB \mid COAT \mid AQUA \mid Si \rfloor$

塗料事業部門 建築•構造物塗料事業部

当社は、窯業サイディングボード用塗料のリーディングカンパニーであり、その知見から、 経年で劣化した高意匠の外壁サイディングボードを改修(リフレッシュ)する「SBライズコートスマイル」を開発し、好評を博している。一方で、塗装時の臭気の問題から水系への要望に応え、今回水系の改修クリヤーを開発した。

多彩模様外壁(高意匠外壁)向け改修クリヤーとは

新設時に塗装されているクリヤー塗膜(図1)は、紫外線の影響や雨風の影響を受け経年劣化していく(図2)。 今回紹介する窯業系サイディングボードの改修方法は、クリヤー塗膜が劣化してきたタイミングで、新たなクリヤー塗膜 を塗装することで、高意匠板を新設に近い状態に戻すことが可能な改修方法である(図3)。



● 特 長

1)環境に配慮した水系タイプ 臭いがほとんどなく人と環境に優しい。

2)仕上がり性

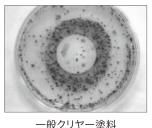
クリヤー塗膜のため、既存の多彩模様を活かす ことができる。

3)性能

優れた付着性と防かび・防藻性に優れている。

● 防藻効果試験結果

<試験条件>試験片を藻類培養用寒天培地上の中央に貼り付け、藻懸濁液を散布し、以下の条件で4週間培養。 【温度25°C、照度15001x(明期12時間、暗期12時間)】 その後、防藻効力を評価。



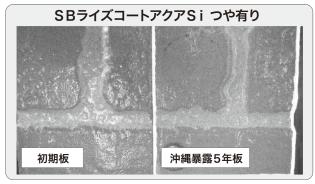


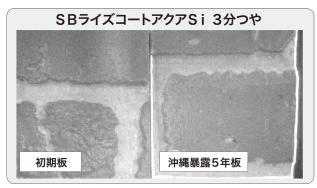
SBライズコートアクアSi

● 沖縄(伊計島)暴露5年試験結果

下 地		アクリルシリコンクリヤー 仕上げ材				
塗り替え仕様		SBライズコートアクアSi つや有り	SBライズコートアクアSi 3分つや	SBライズコートスマイル 3分つや		
沖縄暴露	光沢保持率	72%	80%	87%		
(5年)	付着性※	良好	良好	良好		

※付着性試験4mm、25目カット セロテープはく離。 良好・・・25/25





●下地(サイディングボード)の仕上げが「アクリルシリコン系」の場合では、SBライズコートアクアSi・SBライズコートスマイルともに70%以上の光沢保持率を確保しており、付着状態も良好であった。

● 各種多彩模様仕上げサイディングボード適用表

	下地(仕上げ仕様)	SBライズコートアクアSi	SBライズコートスマイル		
外壁メーカー	塗料系	仕 様	低汚染機能	適用可否	適用可否
	無機系		なし	×	0
	 ふっ素系		なし	×	0
	いつ糸木	クリヤー	有り	×	0
	 アクリルシリコン系	771	なし	0	0
	ノックルシッコンボ		有り	0	0
A 社	 アクリルウレタン系		なし	0	0
7 1	プラフルフレタン来	エナメル	なし	0	0
		クリヤー	なし	0	0
	アクリルエマルション系	297-	有り	0	0
		エナメル	なし	0	0
		クリヤー	なし	0	0
	アクリルシリコンエマルション系	771	有り	0	0
		エナメル	なし	0	0
	光触媒無機系		有り	X	X
B 社	無機系	クリヤー	なし	X	0
D III	アクリルシリコンエマルション系		なし	0	0
	アクリルエマルション系	エナメル	なし	0	0
	ふっ素系		有り	X	0
	 アクリルシリコンエマルション系	クリヤー	有り	0	0
C 社	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	991-	なし	0	0
	 アクリルエマルション系		なし	0	0
) / /// \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	エナメル	なし	0	0
	 アクリルシリコンエマルション系	クリヤー	有り	0	0
D 社	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7		なし	0	0
	 アクリルエマルション系	クリヤー	なし	0	0
	ノノフルエマルションボ	エナメル	なし	0	0

- ◆SBライズコートシリーズは塗装実績も多く、開発から現在までに4,000棟近くの施工実績がある。
- ◆窯業サイディングボード用塗料のリーディングカンパニーだからこそ、自信を持って提供できる。



弱溶剤厚膜形シリコン変性エポキシ樹脂系下上兼用塗料「Vシリコンスーパー」のリニューアル

Renewal of Weak Solvent and Thick-Coating Type Epoxy Resin Paint Modified with Silicone, Used as Both Top and Under Coat

V-SILICONE SUPER

塗料事業部門 建築•構造物塗料事業部

各種構造物の維持管理が増加しているなか、工程短縮によるコスト削減や環境負荷低減を望む市場からの声が益々大きくなっている。

その要求に合わせ、当社は2006年より変性エポキシ樹脂塗料の防食性とシリコン樹脂塗料の耐候性を併せ持つ、弱溶剤厚膜形シリコン変性エポキシ樹脂系下上兼用塗料「Vシリコンスーパー」を販売している。この度、さらに耐候性をグレードアップしたリニューアル品を開発・上市した。



特長

優れた防食性と耐候性

変性エポキシ樹脂塗料と同等の防食性と、シリコン樹脂塗料と同等の耐候性・耐汚染性を有している

優れた作業性と厚塗り性

刷毛・ローラー・エアレス塗装作業性が良好であり、 厚塗り性に優れている

工程短縮が可能

下上兼用塗料であり、また1回塗りで80μmを確保できるため、工程の短縮化が可能

幅広い下地適性

各種の素材や旧塗膜に対する付着性に優れ、特に 塗り替えメンテナンス用に適している

環境対応

環境への影響が少ない塗料用シンナーで希釈・洗浄 ができる



用途

プラント諸設備…

電力、ガス、石油プラント、配管類、その他付属物の内外面(大気部)

建築物…

鉄骨、門扉、シャッター、 その他付属物の内外面(大気部)



旧塗膜への適応性

- タイコーマリン上塗
- グリーンズボイド上塗
- ・ラバータイト#100上塗
- ・VトップH上塗
- ·Vフロン#100H上塗



| 塗膜性状

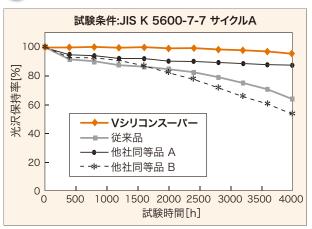
項	目	内 容			
容	姿	二液性			
色	相	白、各色			
光	沢	つや有り			
密度	塗 料	1.30g/cm³			
(23°C)	揮発分	0.80g/cm³			
加索	残分	72%			
	温度	5°C	20°C	30°C	40°C
乾燥 時間	指 触	2時間	1時間	40分	30分
5 (1-5)	半硬化	6時間	2時間	1.5時間	1時間



塗装基準

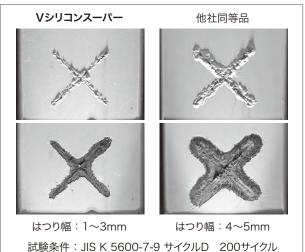
	項目			内?	容		
	下地処理		ISO St	ISO St2以上			
	希釈剤		塗料用	塗料用シンナー			
	塗装方法		刷毛・ローラー		エアレス		
冷	希釈率		0~10%		5~15%		
塗装法	装標準使用量		240g/m³/回		320g/m³/回		
法	法 標準膜厚		80µm/回		80µm/回		
	ウエット管理膜厚		150µm/回		150μ	·m/回	
	A 111	温	度	5°C	20°C	30°C	40°C
_	塗装 間隔	最	小	24時間	12時間	8時間	6時間
		最	大	14日	14日	7日	7日

促進耐候性





防食性





標準塗装仕様例

一般環境(タンク・配管・架台など)

工程	商品名 涂装方法 ボー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		商品名		標準膜厚 (μm/回)	塗装間隔 (20℃)	
素地調整		動力工具処理によりさび・劣化塗膜は除去し、鋼材面を露出させ、 金属光沢を呈するまで十分な処理を行う。					
補修塗装	エポオールスマイル	刷毛・ローラー	5~10	(0.17)	(50)	16時間~14日	
下塗り	エポオールスマイル	刷毛・ローラー	5~10	0.17	50	16時間~14日	
上塗り	Vシリコンスーパー	刷毛・ローラー	0~10	0.24	80	_	

※本仕様は代表例であり、他の仕様を選定することもできます。詳しくは当社までお問い合わせ下さい。



環境配慮型高性能二液ウレタン樹脂塗料「Auto Vトップモナーク Excellent」

Environment-Friendly High Performance Two Component Polyurethane Coating

[Auto V-TOP MONARCH Excellent]

塗料事業部門 車輌産機・プラスチック塗料事業部 自動車補修チーム

- ★地球環境への配慮、美しさと使い良さを追求
- ★特定化学物質障害予防規則(特化則)対象物質非含有(一部特殊塗色を除く)
- ★高級感あふれる美しい仕上がり外観
- ★幅広い使用環境に応えるエココーティングシステム



特長

環境対応型

鉛・クロム・トルエン・キシレン・エチルベンゼン・MIBK・スチレン非含有

良好な作業性と高外観

ベースコート(メタリック、パール)の良好な馴染み性によるボカシ塗装・仕上がり

メタリックムラが起こりにくい

従来品に比べ、メタリックムラが起こりにくい

高肉持ち感

良好なシンナー希釈性で、肉持ち感良好

幅広い使用方法

硬化剤とシンナーの幅広いラインナップにより、 大型車の全塗装からタッチアップまで塗装可能



従来品との比較

		Auto Vトップモナーク Excellent	従来品(Auto Vトップモナーク)
ポットライフ	20°C	6時間	6時間
指触乾燥	20°C	10分	15分
半硬化乾燥	20°C	90分	120分
五法攸州	60°C	40分	60分
再補修性	20°C	16時間	24時間
メタリック塗膜上へのクリヤー塗装時の戻りムラ		非常に良い	良い
仕上がり性(60°光沢値)		非常に良い(94)	非常に良い(93)
コンパウンド性(60°C 乾燥1時間後)		非常に良い	良い



🌘 塗装システム一覧

1コートソリッド

	主剤	Auto Vトップモナーク Exce	lent 100	各色
ソリッドカラー	硬化剤	Auto ウレタン硬化剤	25	#05, #10, #20, #30, #40
	シンナー	Auto ウレタンシンナーECO	20~40%	#50, #100, #200, #300, #350, #400

2コート(ソリッド、メタリック、パール)

	主剤	Auto Vトップモナーク Excel	lent 100]	各色
ベースコート	硬化剤	Auto ウレタン硬化剤	25	#05, #10, #20, #30, #40
	シンナー	Auto ウレタンシンナーECO	50~100%	#50, #100, #200, #300, #350, #400
	主剤	Auto ブレインクリヤーLG	ر 100	_
クリヤー	硬化剤	Auto ウレタン硬化剤	25	#05, #10, #20, #30, #40
	シンナー	Auto ウレタンシンナーECO	10~30%	#50, #100, #200, #300, #350, #400

3コートパール

	主剤	Auto Vトップモナーク Excellent 100]	各色
カラーベース	硬化剤	Auto ウレタン硬化剤 25		#05, #10, #20, #30, #40
	シンナー	Auto ウレタンシンナーECO 50~100)%	#50, #100, #200, #300, #350, #400
	主剤	Auto Vトップモナーク Excellent 100]	#800スタビライザー + 各ミキシングパール
パールベース	硬化剤	Auto ウレタン硬化剤 25		#05, #10, #20, #30, #40
	シンナー	Auto ウレタンシンナーECO 70~100)%	#50, #100, #200, #300, #350, #400
	主剤	Auto ブレインクリヤーLG 100]	_
クリヤー	硬化剤	Auto ウレタン硬化剤 25		#05, #10, #20, #30, #40
	シンナー	Auto ウレタンシンナーECO 10~309	6	#50, #100, #200, #300, #350, #400

軟質プラスチック塗装(軟化剤仕様)

Auto Vトップモナーク	主剤	Auto ハイフレックス	Auto ウレタン硬化剤	備考
Excellent	100	20	30	・シンナー番手および希釈は各塗装仕様に応じて行って下さい。 ・ハイフレックスを入れた状態での色確認が必要です。

軟質プラスチック塗装(柔軟性硬化剤仕様)

Auto Vトップモナーク	主剤	Auto 樹脂パーツ用硬化剤	備考
Excellent	100	25	・シンナー番手および希釈は各塗装仕様に応じて行って下さい。 ・樹脂パーツ用硬化剤を入れた状態での色確認が必要です。

超軟質プラスチック塗装(超柔軟性硬化剤仕様)

Auto Vトップモナーク	主剤	Auto スポイラー用硬化剤	備考
Excellent	100	35	・シンナー番手および希釈は各塗装仕様に応じて行って下さい。 ・スポイラー用硬化剤を入れた状態での色確認が必要です。



DNT焼付プライマーシリーズ

「AKプライマー」エポキシ変性アルキドメラミン樹脂系下塗塗料「PEプライマー」エポキシ変性ポリエステル樹脂系下塗塗料「FBプライマー」特殊変性エポキシ樹脂系塗料

「DNT Baking Under Coat Paint Series」

「AK PRIMER」Epoxy Modified Melamine Alkyd Resin Under Coat Paint

「PE PRIMER」Epoxy Modified Polyester Resin Under Coat Paint

FB PRIMER | Specialty Modified Epoxy Resin Under Coat Paint

塗料事業部門 金属焼付塗料事業部

近年の金属製品の種類は広範囲にわたり、要求される塗膜や仕上がり外観も一様ではない。 このような背景から、被塗物の素材・要求される塗膜性能や仕上がり外観から最適な下塗塗料 を選定していただくために、「DNT焼付プライマーシリーズ」をラインアップした。

3種類の樹脂系プライマーを ラインアップ

アルキド・ポリエステル・エポキシの各種樹脂系プライマーから性能・素材・上塗りにより選択が可能

あらゆる塗装法に適応

シンナーの使い分けによって、静電霧化・エアスプ レーを問わず、あらゆる塗装法に適応

塗装の省工程化

種々の上塗りに対してウエットオンウエットでの塗 装が可能

商品体系と特長

AKプライマー (アルキド樹脂系)	 1)鉄素材に適応 従来のアルキド樹脂系プライマーより防錆力が優れる 2)アルキド樹脂溶剤系の上塗塗料に適応 デリコンシリーズなどアルキド樹脂溶剤系焼付塗料の下塗りとして使用可能 3)厚膜塗装が可能 1コートで100μmまで塗装可能
PEプライマー (ポリエステル樹脂系)	1)各種素材に適応 鉄・非鉄を問わず、各種素材と密着する ※1 2)各種溶剤系の上塗塗料に適応 アルキド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂など溶剤系焼付塗料の下塗りとして使用可能 3)高外観 上塗りの吸い込みが少なく、非常に高い鮮映性が得られる
FBプライマー (エポキシ樹脂系)	 1)各種素材に適応 鉄・非鉄を問わず、各種素材と密着する ※2 2)各種上塗塗料に適応 溶剤系や粉体の焼付塗料・溶剤系の常乾塗料の下塗りとして使用可能 3)環境対応 F☆☆☆☆(日本塗料工業会 証明)

- ※1 黒皮鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板には適応できません。
- ※2 溶融亜鉛めっき鋼板には適応できません。



塗膜性能例

塗装工程		2コート1ベーク				
素材		SPCC-SD(150×70×0.8mm) (りん酸亜鉛処理鋼板)				
下塗り塗装(エアスプレー)	塗料	AKプライマー	PEプライマー	FBプライマー		
「空り坐表(エアスプレー)	膜厚	20∼25µm	20∼25µm	10∼15µm		
セッティング		3~10分(室温)		5~10分(室温)		
1 冷り冷壮(エフコゴ)	塗 料	デリコン#300 淡彩色				
上塗り塗装(エアスプレー)	膜厚	20~30μm				
セッティング		3~10分(室温)		10~20分(室温)		
乾燥条件 (素材温度)		130°C×20分				
塗膜外観		異常なし	異常なし	異常なし		
付着性(クロスカット 1mm)		分類1	分類1	分類1		
衝撃性 (φ1/2 500g×30cm)		合格	合格	合格		
引っかき硬度(三菱ユニ〈キズ法〉)		F合格	F合格	F合格		
耐アルカリ性 5%炭酸ソーダ浸漬40℃		96時間 異常なし	96時間 異常なし	96時間 異常なし		
耐酸性 5%硫酸浸漬20℃		24時間 異常なし	24時間 異常なし	24時間 異常なし		
耐湿性	時間	120時間	240時間	240時間		
50°C95%RH以上	外 観	異常なし	異常なし	異常なし		
耐中性塩水噴霧性	時間	144時間	240時間	500時間		
5%塩水噴霧	はく離幅	0~0.5mm	0~0.5mm	0~0.5mm		
耐カッピング性		6mm合格	6mm合格	6mm合格		



耐中性塩水噴霧試験結果

上記「塗膜性能例」記載条件で作製した塗装板を用いて耐中性塩水噴霧試験を実施した結果、 従来品と比較して良好な試験結果が得られている。



学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル(2014.7~2015.6)

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2014年7月から2015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 2014年7月~2015年6月

(発行順)

氏 名	発表テーマ	発表先/投稿紙名	団体・協会・新聞・出版
増田清人	水性さび止め塗料の塗装環境と成膜性	「塗装工学」2014年8月号	日本塗装技術協会
畠山 忠 青木 隆一	ポリシロキサン自己支持膜のクラックに対する UV光の影響	月刊「JETI」2014年9月号	(株)ジェティ
岩瀬 嘉之	鋼構造物の適正な塗り替え周期・仕様を選定する 塗膜診断システム	月刊「建築仕上技術」 2014年10月号	(株)工文社
山内健一郎	弱溶剤厚膜形ふっ素樹脂塗料による 長期耐久性塗装仕様	月刊「建築仕上技術」 2014年11月号	(株)工文社
宮下剛	重防食塗装に関する近年の動向と将来展望	「色材協会誌」2014年10月号	(一社)色材協会
青木 隆一	防食塗料用樹脂	月刊技術誌「防錆管理」 2014年12月号	(一社)日本防錆技術協会
松野 英則	室内環境対応形機能性水系塗料の概要	月刊「建築仕上技術」 2014年12月号	(株)工文社
北川 将司	ポリエステルとふっ素樹脂からなる 混合粉体塗膜の耐候性評価	月刊「JETI」 2014年12月臨時増刊号	(株)ジェティ
宮下剛	重防食塗装に関する近年の動向と将来展望	月刊「JETI」2014年12月号	(株)ジェティ
宮下剛	重防食塗装に関する近年の動向と将来展望	月刊「塗装技術」2015年1月号	(株)理工出版社
櫻田 将至	高日射反射率塗料「エコクールシリーズ」	「建築設備と配管工事」 2015年1月増刊号	日本工業出版(株)
溝口 大剛 宮澤 雄太 室内 聖人	銀ナノプレートを用いた マルチカラーセンシング技術	プラズモニック化学研究会 WEBニュースレター2014年度No.10	プラズモニック化学研究会
岩瀬 嘉之	塗膜診断による鋼構造物の維持管理	「色材協会誌」2015年3月号	(一社)色材協会
増田 清人桑原 幹雄	実環境を想定した水性さび止め塗料の適用性評価	月刊「JETI」2015年3月号	(株)ジェティ
木口 忠広	塗膜の耐久性評価について	月刊技術誌「防錆管理」 2015年4月号	(一社)日本防錆技術協会
青木 隆一	防食塗料用樹脂~常温硬化形樹脂の基礎	「色材協会誌」2015年5月号	(一社)色材協会
宮下剛	コンクリートと塗装	月刊「JETI」2015年4月号	(株)ジェティ
櫻田 将至	高日射反射率塗料	「クリーンエネルギー」 2015年5月号	日本工業出版(株)
堀田 裕貴 森田さやか	カレントインタラプタ法による 屋外暴露塗膜の耐久性評価	月刊「JETI」2015年6月号	(株)ジェティ

口頭発表リスト 2014年7月~2015年6月

(発行順)

				(光1]順)
氏	名	発表テーマ	発表先/投稿紙名	団体・協会・新聞・出版
桑原	幹雄	塗装現場における耐火塗料の着色化による 施工品質の確保	2014年度日本建築仕上学会大会 学術講演会	(一社)日本建築仕上学会
北川	将司	ポリエステルとふっ素樹脂を混合した 粉体塗膜の耐候性評価 その2	2014年度日本建築仕上学会大会 学術講演会	(一社)日本建築仕上学会
鈴木	晃	環境保全に配慮した焼付け塗装仕様の検討 その19 素地調整が異なる暴露試験片の分析	2014年度日本建築仕上学会大会 学術講演会	(一社)日本建築仕上学会
水野	俊之	アルキド樹脂からのアルデヒド類の 発生に関する研究	2014年度色材協会研究発表大会	(一社)色材協会
櫻田	将至	塗料・塗装の基礎<上級編>	2014年冬季セミナー 表面処理基礎講座(II)	(一社)処理技術協会
山本	義明	環境対応型塗装の最新動向 ~VOCを削減するふっ素樹脂粉体塗装について~	アルミニウム合金材料工場塗装工業会	アルミニウム合金材料 工場塗装工業会
岩瀬	嘉之	塗装鋼板の塗膜劣化に伴うインピーダンス変化と 下地金属の腐食性	2014年度秋期講演大会 第61回 材料と環境討論会	(公社)腐食防食学会
岩瀬	嘉之	洋上風力発電施設への防食塗装	日本風力発電協会・技術セミナー	(一社)日本風力発電協会
木口	忠広	エポキシ樹脂の塗料分野(重防食、粉体)	第38回 公開技術講座	エポキシ樹脂技術協会
八尾	允康	焼付塗料と塗装	名古屋市工業研究所講演発表会	名古屋市工業研究所 技術支援室
心光	秀忠	粉体塗料・粉体塗装について	名古屋市工業研究所講演発表会	名古屋市工業研究所 技術支援室
吉岡	環	現代の塗料と色彩「橋梁の色彩」	色彩講演会 大阪・東京	(一社)日本塗料工業会
吉岡	環	橋梁色彩の変遷	環境色彩研究会発表会 特別講演	日本色彩学会
		1	ı	

DNT大日本塗料株式会社

```
社 ☎06-6466-6661 〒554-0012 大阪市此花区西九条6-1-124
大阪事業所 ☎06-6466-6661 〒554-0012 大阪市此花区西九条6-1-124
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 小牧市三ッ淵字西ノ門878
相模製造所 2046-246-1361 〒243-0801 厚木市上依知1043
滋賀製造所 ☎0748-77-5428 〒520-3114 滋賀県湖南市石部口3-3-1
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
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)
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 ☎022-236-1020 〒983-0034 仙台市宮城野区扇町5-6-20
北関東営業所 ☎0285-24-0123 〒323-0025 小山市城山町2-10-14(日光堂ビル)
埼玉営業所 ☎048-601-0711 〒330-0843 さいたま市大宮区吉敷町4-261-1
新潟営業所 ☎025-244-7890 〒950-0087 新潟市中央区東大通1-4-1(マルタケビル)
千 葉 営 業 所 ☎043-225-1721 〒260-0015 千葉市中央区富士見2-7-5(富士見ハイネスビル)
神奈川営業所 ☎042-246-1362 〒243-0801 厚木市上依知1043
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
大阪営業所 ☎06-6466-6618 〒554-0012 大阪市此花区西九条6-1-124
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 ☎076-451-9470 〒930-0997 富山市新庄北町5-1
京 滋 営 業 所 ☎075-595-7761 〒607-8085 京都市山科区竹鼻堂ノ前町46-1(三井生命京都山科ビル)
神戸営業所 ☎078-362-0091 〒650-0025 神戸市中央区相生町1-2-1(東成ビル)
岡山営業所 ☎086-255-0151 〒700-0034 岡山市北区高柳東町13-5
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Iビル)
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 2095-824-3457 〒850-0033 長崎市万才町3-4(長崎ビル)
```

●フリーダイヤル

塗料相談室フリーダイヤル 0120-98-1716 ハロービュー事務局フリーダイヤル 0120-95-8616

http://www.dnt.co.jp/

●表紙について

DNT及びDEVELOP(開発する)の「D」に未来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.15

- ●発行日 2015年10月10日
- ●発行人 江藤 史雄
- ●発 行 大日本塗料株式会社 管理本部 総務部
- ●編 集 同 技術開発部門 技術企画室 TEL 06-6466-6644

禁無断転載

DNT重防食塗

NETIS 登録

コンクリート構造物

NETIS 登録番号 CG-120004-A

浸透性吸水防止システム シラン・シロキサン系表面含浸材

RESISOAK Type I

اعوريا

コンクリート構造物予防保全

塩害防止

NETIS 登録番号 CB-120014-A

水性無機系コンクリート片はく落防止システム

FRM-トンネル内装システ

万一の災害に備えた安全性の高い塗装システム

不燃性

完全水系

高耐久性

省工程

視認性向上

耐汚染性

NETIS 登録番号 KT-120079-A

最適な仕様選択により さまざまな環境条件・要求性能に対応

多機能付与形コンクリート保護

巣穴充填・不陸調整・下地作り機能を備えた「レジガードボン ドSD」を中心に、性能※やコスト面から、さまざまな仕様を組む ことができるコンクリート保護工法です。

※コンクリート表面のひび割れ対策、落書き・貼紙防止対策、コンクリート片はく落防止など

櫹 浩 物

平成27年度

新技術活用システム検討会議 (国土交涌省)

NETIS登録番号 KT-060143-VE

さびを固めて安定化

塗布形素地調整軽減剤

従来の物理的な素地調整法が不要、又は軽減できる塗布形 素地調整軽減剤です。従来のプライマーや下塗りに分類さ れるものでなく、物理的素地調整法を塗布形に転換します。

NETIS 登録番号 KK-130038-A

重防食塗装すべてが、水性に。

防食下地(ジンクリッチペイント)から上塗りまで、 重防食塗装すべてが水性にて可能

DNT水性重防食システム

水性ポリウレタンシステム) 水性ふっ素システム

NETIS 登録番号 CG-150007-A

環境に優しい超耐久性塗装システム

超耐候性 環境対応 省工程

厚膜性

厚膜形ふっ素樹脂塗料

*** 彩りに優しさをそえて *** 未来へつなぐ



大日本塗料株式会社

〒554-0012 大阪市此花区西九条6-1-124 塗料相談室0120-98-1716 http://www.dnt.co.jp/

