

DNTコーティング技報

DNT Technical Report on Coatings

No.19

2019年10月発行

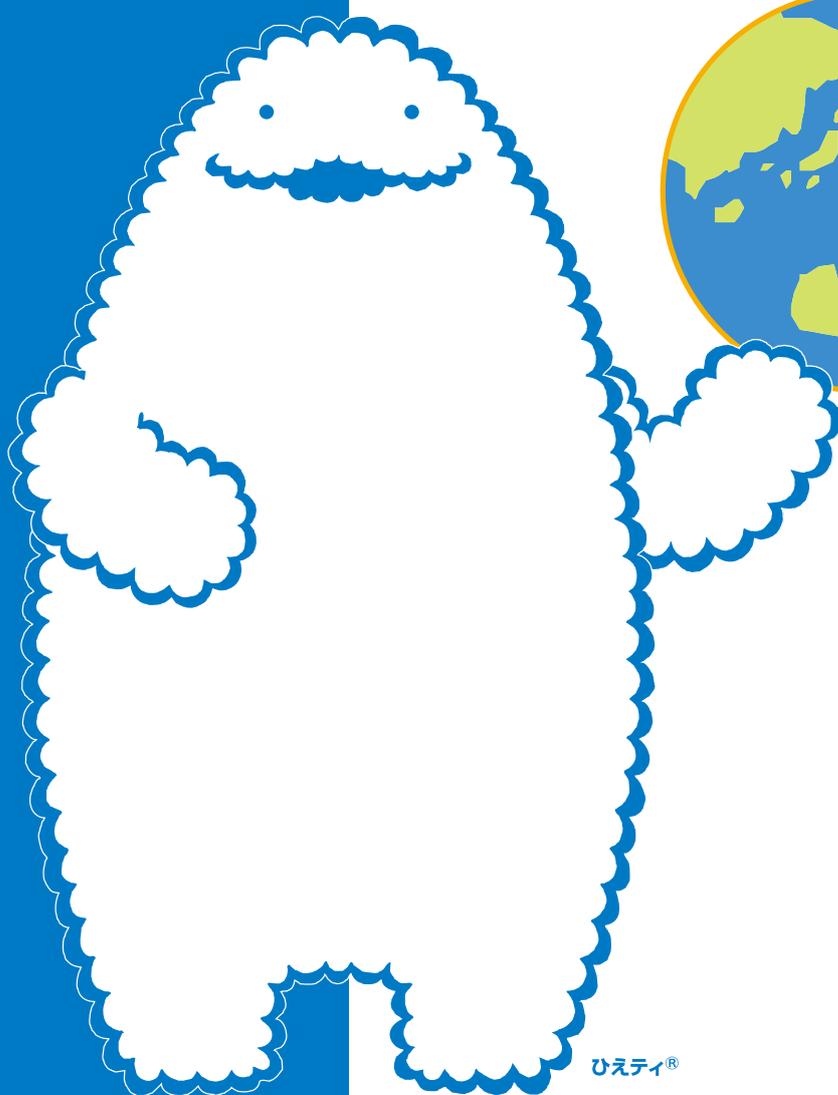


DAI NIPPON TORYO

地球に もっと いいこと

豊かなくらしに貢献する企業へ

あらゆるコーティング製品を開発し続け90年。
DNTはこれからも、新しい価値の創造を通じて、
地球環境や資源をまもり、
豊かなくらしの実現に貢献する企業を目指します。



ひえティ®



・・・彩りに優しさをそえて・・・
未来へつなぐ

DNT
DAI NIPPON TORYO

大日本塗料株式会社
<https://www.dnt.co.jp/>
いーないる
塗料相談室フリーダイヤル 0120-98-1716

DNTコーティング技報 No.19

CONTENTS

- 持続的成長に向けて、新たな高付加価値化へ挑む—
創立90周年の節目を迎え、さらなる飛躍を …………… 1
- 最新の技術基盤を構築し、新たな価値創造で社会貢献……………2
- 技術報文(Technical Reports)
 1. 耐はく離性を向上させた防食塗料の開発 …………… 3~12
Development of Anticorrosion Coating with
Improved Peel Resistance
 2. 耐皮脂軟化塗料の開発 …………… 13~19
Development of Anti Softening Coatings by Human Sebum
 3. パラジウム被覆金ナノロッド粒子を用いたセンシング技術……………20~26
Sensing Technology Using Palladium-Coated Gold Nanorods
- 技術解説(Technical Reviews)
 1. 金属調塗料の開発動向……………27~31
Development trend of metalfeel paint
 2. ISO 12944の改定 …………… 32~39
Revision of ISO 12944
 3. 鉄道車両・産業機械・鋼製建具向け塗料の市場動向……………40~47
Market Trend of Paint for Rolling Stock and Machinery
 4. 防食塗装に関する表面分析……………48~56
Surface Analysis of Anticorrosion Coating
- 新商品紹介(New Products)
 1. 非水系低臭気ふっ素樹脂塗料
「Vフロン#201 ニオイの少ないタイプ」……………57~58
「V-FLON#201 Low Odor Type」
 2. 剥離抑制型弱溶剤変性エポキシ樹脂塗料「ケルビン α 2.5」……………59~60
「KELBIN α 2.5」
 3. 弱溶剤系変性エポキシ樹脂プライマー「エポティ」……………61~62
「Epoty」
 4. スピード&クオリティに環境配慮をプラスした下地システム
「Auto D-NexT システム」……………63~64
New Under Coating System「Auto D-NexT System」
- 学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル
(2018年7月~2019年6月)……………65~66

持続的成長に向けて、新たな高付加価値化へ挑む— 創立90周年の節目を迎え、さらなる飛躍を



代表取締役社長

里 隆幸

当社は、本年7月25日に創立90周年を迎えました。90年という長きにわたり支えてくださったお客様、株主・投資家をはじめとするすべてのステークホルダーの皆様に、心より感謝を申し上げます。

当社発足の1929年当時の日本では、産業発展のため塗料の国産化が強く求められていた時代でした。この社会的要請に応えるために開発されたのが、欧米製品を凌駕する防錆機能をもった亜酸化鉛粉さび止め塗料「ズボイド」です。当社の経営理念で掲げる「広く社会の繁栄と豊かな暮らしの実現に貢献」という一節は、創業精神からの変わらぬ思いを示しております。その後の歴史のなかで、総合塗料メーカーとして新しい塗料技術や施工方法を開発、近年では、環境に配慮した製品・技術の開発にも積極的に取り組んでまいりました。

今後は、2020年以降の社会の変化を見据えたビジネスモデルの構築を進め、持続的成長力をもつ企業を目指してまいります。本年度は、従来の高付加価値化戦略を継続・発展させ、それを支える研究開発体制や生産体制の再構築に主眼を置き、計画を着実に実行してまいります。これによって当社にしかできないサービス、当社にしかない技術・製品を増やすことで、さらなる飛躍を図ります。

それを達成する第一のエッセンスとして、強みを活かし、新規需要の創出に邁進するために那須事業所に劣化建造物の総合的な補修対策の研究を主軸とした「DNT防食センター(仮称)」、また小牧事業所に産業構造の変革に伴う素材の変化に適合する塗料、塗装方法に関する研究を主軸とした「DNT新素材センター(仮称)」の設置を予定しております。また中国では生産力向上と環境規制への適応を目指し、溶剤・水系・粉体塗料を製造する新工場の設立を決定しました。第二のエッセンスとして、お客様の満足度をいかに向上させるか、この一点を第一に考えたお客様との共存共栄を図るための行動指針「カスタマー・ファースト」と、業務効率化や教育体制の充実による人材のレベルアップを図る「働き方改革」の2つのキーワードを合言葉に、高収益体質の実現に向けて取り組んでまいります。第三のエッセンスとして、企業価値と社会的信頼の向上を目指し社業の発展だけでなく、世界の動向に呼应し、環境に配慮した製品づくり、特にSDGs(持続可能な開発目標)に基づいた取り組みを積極的に進めてまいります。

これから10年後の創立100周年、さらにはその先の将来においても成長し続ける企業を目指すべく、視野は広く、視点は細やかに、日々着実な歩みを進めてまいります。

読者の皆様におかれましては、なお一層のご支援を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

最新の技術基盤を構築し、新たな価値創造で社会貢献



取締役 執行役員
塗料事業部門長

山本 基弘

DNTコーティング技報No.19の発刊にあたり、一言ご挨拶を申し上げます。

本年5月1日に祝賀ムードの中で元号が「平成」から「令和」に改元されました。また、来年には東京五輪が開催されます。それに関連した様々な建設が活発に行われています。さらに2025年には大阪で万国博覧会の開催が決まるなど、経済効果への期待の高まりが感じられます。

そのような中、当社は本年で創立90周年を迎えました。これまで、お客様にとっての価値をご提供させて頂くことを第一義に捉えて、製品・技術を開発し、様々な分野で、物に色彩を与え、安全・安心が得られ、快適な環境を創り出すことに貢献して参りました。近年では、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、また様々な素材へのコーティング技術、高度な意匠技術などが必要とされ、それらを解決するための製品・技術を開発してきております。その研究開発機能を拡充するべく、2つの技術開発センターを来春に開所致します。1つは、防食技術の研究開発施設です。様々な温度・湿度設定ができる大型塗装スペースを保有し、実寸大の構造物部材の施工実験が可能です。また、塗膜や躯体の寿命予測技術の開発も行います。もう1つは、様々な素材に最適なコーティングシステムを研究開発する施設で、素材の表面や塗膜と素材の界面を高度に分析できる設備や、開発したコーティングシステムを実寸大の部材に塗装実験できる塗装ラインを有しています。また、インクジェットプリンターによる意匠付与開発も行います。何れのセンターもお客様とともに研究開発を行い、完成した製品・技術の早期実用化に繋がるようにしていきたいと考えております。

「DNTコーティング技報」では、毎号最新の研究成果、商品開発、新商品情報などの一端を紹介しております。本報に掲載しております製品や技術も、各々の分野における課題を解決することができる機能性を有しております。

当社は、今まで培ってきた基盤技術をさらに進化させ、次の創立100周年に向けて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すなわち価値をより速くご提供し、社会に貢献して参ります。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。

耐はく離性を向上させた防食塗料の開発

Development of Anticorrosion Coating with Improved Peel Resistance

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



清水 悠平
Yuhei SHIMIZU



松本 剛司
Tsuyoshi MATSUMOTO

資材本部 購買部
Procurement Div.
Purchasing Dept.



宮下 剛
Tsuyoshi MIYASHITA

要 旨

鋼構造物の維持管理においては塗装による補修が広く適用されており、日本国内に存在する膨大な数の鋼構造物は補修塗装の繰り返しにより延命化が図られてきた。しかしながら、これら鋼構造物の既存塗膜は度重なる補修塗装によって膜厚が著しく過大な状態にあり、塗膜内部の応力増大に起因する自然はく離現象が散見されている。本課題に対して、著者らの研究グループは塗膜の線膨張係数に着目した新たなコンセプトの塗料開発を行った。その結果、塗装することで塗膜の自然はく離現象を抑制可能なこれまでにない全く新しい塗料の開発に成功したので、本報において報告する。

Abstract

Repair painting has been applied widely to maintenance of steel structure, and it has been tried to maintain a huge amount of steel structures by repetition of repair painting in Japan. However, existing coating film on steel structure become excessively thick by repeated repair painting, as a consequence, a self-peeling phenomenon caused by the increasing of stress inside of coating film is seen. Therefore, our research group developed a paint of novel concept focused on “Linear Expansion Coefficient” of coating film. As a result, we succeeded to develop a novel unprecedented paint which is able to suppress the self-peeling phenomenon by painting.

1. はじめに

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鋼構造物が建設され、現在においてもその多くが供用され続けている。これら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装による補修が幅広く適用されてきた。鋼構造物の補修塗装では、既存塗膜の劣化が顕著である場合や、従来の補修方法では防食機能が維持できないと判断された場合、1種ケレン(ブラスト法)により既存塗膜を完全に除去した後に複層塗りで補修が行われている¹⁾。一方で、既存塗膜の劣化程度が軽微であり、防食機能が維持された状態であると判断された場合、もしくは経済性や施工上の制約がある場合、3種ケレンや4種ケレン(動力工具と手工具との併用)による素地調整で既存塗膜を残した状態で補修塗装が行われる。一般的に補修塗装により繰り返し塗り重ねが行われ過剰膜厚となった塗膜は、塗膜内応力の増大により、塗膜はく離のリスクが高まっていくことが知られており、現在供用されている多くの鋼構造物が過剰膜厚となった塗膜のはく離リスクを抱えているのが実情である。鋼構造物の維持管理におけるこの差し迫った課題に対応すべく、著者らの研究グループは塗膜の耐はく離性向上に寄与する防食塗料の開発を行った。そこで本報においては、開発に成功した剥離抑制型弱溶剤変性エポキシ樹脂塗料とそのメカニズムに関して報告する。

2. 塗膜はく離に対する支配的要因²⁾

2.1 要因の考察

塗膜のはく離現象は塗膜が収縮・膨張した際に発生する応力によって引き起こされる。すなわち、塗膜が収縮・膨張すると塗膜/素地界面で応力が発生し、応力が塗膜の付着力を上回る場合に塗膜のはく離が発生する。塗膜の収縮・膨張は大別して①塗膜内樹脂の硬化反応に起因するもの(硬化収縮)、②温度変化に起因するもの(熱膨張・熱収縮)がある。

そこでまずは、①および②の要因に関して、いずれが塗膜はく離に対して支配的であるのか検証するため、以下の試験を行った。

2.2 試験条件

①供試塗料

一般的な変性エポキシ樹脂塗料を試作し試験に供した。

②試験片の作製

繰り返しの補修塗装によって過剰膜厚となり、自然はく離に至る塗膜を模擬するため、SPCC-SD鋼板(70×150×t3.2mm)に対して、容易にはく離する脆弱なビニル樹脂系塗膜50 μ mを塗装し試験下地とした。その上に供試塗料を60 μ m×1回塗り、および60 μ m×3回塗りにて塗装したものを試験片とした。試験下地のはく離のし易さを図1に示す。

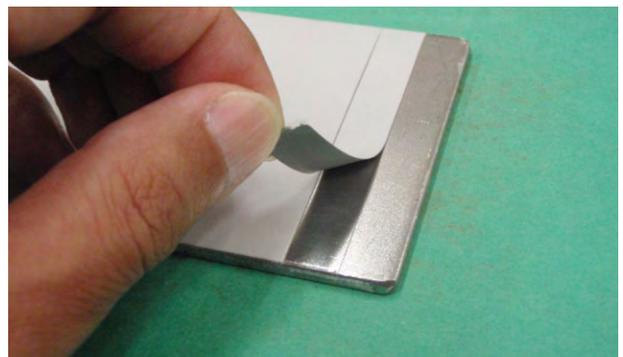


図1 試験下地のはく離のし易さ

また塗装完了後、塗膜に対して鋼材まで達する#形のカットを施し、以下の養生を行った。カットの施工状況を図2に示す。

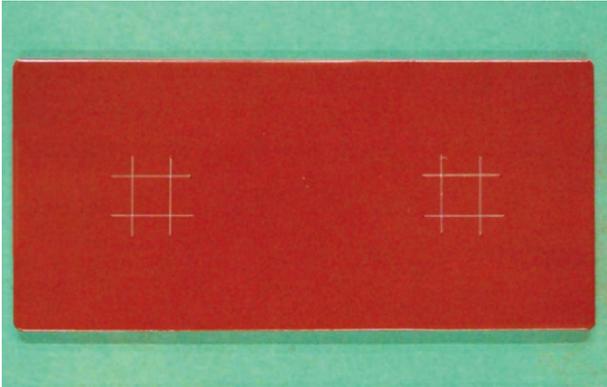


図2 カット施工状況

③試験片の養生条件

塗装完了後の試験片の養生条件は、23°C×168時間(7日間)、および50°C×1200時間(50日間)の2水準とした。

④試験方法

養生完了後の試験片を50°C(2時間)→常温(1時間)→-30°C(2時間)→常温(1時間)を繰り返すヒートサイクル試験10サイクルに供した。

2.3 試験結果

ヒートサイクル試験後の塗膜の変状状態を表1に示す。ヒートサイクル試験前:養生条件によらず、いずれの塗膜に関しても変状は生じていなかった。

ヒートサイクル試験後:養生条件の異なるいずれの塗膜に関しても塗膜はく離が発生し、両者とも膜厚の増加にともなってはく離の状態が悪化する傾向を認めた。

表1 ヒートサイクル試験結果

養生条件		23°C×168時間		50°C×1200時間	
膜厚		60μm×1回塗り	60μm×3回塗り	60μm×1回塗り	60μm×3回塗り
初期 (養生完了後)	塗膜外観				
	変状状態	変状無し	変状無し	変状無し	変状無し
10サイクル	塗膜外観				
	変状状態	はく離小	はく離大	はく離小	はく離大

2.4 支配的要因の推定

上記の試験結果より、塗膜はく離に対して支配的な要因は前述した②温度変化に起因する塗膜の熱膨張・熱収縮であり、①塗膜内樹脂の硬化反応に起因する硬化収縮と比較し、影響度がはるかに大きいことがわかった。従って、実環境下で発生する塗膜のはく離現象については、昼夜間・季節間の温度差で生じる熱膨張・熱収縮の繰り返しによる応力が強く関与しているものと推定した。

3. 塗膜の耐はく離性向上手法^{3)~8)}

3.1 設計のアプローチ

前述した検証試験の結果から、②温度変化に起因する塗膜の熱膨張・熱収縮に焦点を当て、塗膜はく離に影響を及ぼす塗膜内応力を考察した。

鋼構造物に塗装された塗膜は、供用されている環境の影響を受け、常に温度変化を生じている。温度変化が T_1 から T_2 の範囲で生ずるとした時、塗膜の熱膨張・熱収縮による応力 σ は式(1)で表すことができる。

$$\sigma = \int_{T_1}^{T_2} \alpha \cdot E dT = \int_{T_1}^{T_g} \alpha_1 \cdot E_1 dT + \int_{T_g}^{T_2} \alpha_2 \cdot E_2 dT$$

式(1)

式(1)において、 T_g は塗膜のガラス転移温度を示し、 α_1 、 α_2 はそれぞれガラス領域およびゴム領域における塗膜の線膨張係数を示す。また、 E_1 、 E_2 はそれぞれの領域における塗膜の弾性率を示す。ここで、 $\alpha_1 < \alpha_2$ 、 $E_1 \gg E_2$ であることから、式(1)は式(2)のように簡略化される。

$$\sigma \doteq \int_{T_1}^{T_g} \alpha_1 \cdot E_1 dT$$

式(2)

式(2)より、応力 σ を低減させるためには、ガラス転移温度 T_g 、線膨張係数 α_1 、弾性率 E_1 を小さくすることが有効であることがわかる。応力低減という観点から、従来の防食塗料に対する設計では T_g や E_1 を下げる手法が多く用いられてきたが、一般的に本手法は塗膜の環境遮断性を低下させる傾向にある。そこで著者らの研究グループは、塗膜内応力の低減に対し有効な第三のパラメータである線膨張係数 α_1 に着目した設計アプローチにより、はく離抑制機能を有し、かつ高い環境遮断性を示す新たな塗料の開発に着手した。

3.2 線膨張係数

線膨張とは温度変化に応じて物体の寸法が変化(膨張・収縮)する現象であり、温度が 1°C 上昇した時に生じる線膨張の変化を線膨張係数で表す。線膨張係数は物質固有の数値であり、物質の種類により大きく異なる。代表的な素材の線膨張係数を表2に示す。

表2 種々素材の線膨張係数

線膨張係数 [$10^{-5}/\text{K}$]			
鉄		1.2	
一般的な塗膜		鉄の5~6倍	
代表的な素材の線膨張係数			
素材	線膨張係数 [$10^{-5}/\text{K}$]	素材	線膨張係数 [$10^{-5}/\text{K}$]
アルミニウム	2.4	ニッケル	1.3
金	1.4	ポリエチレン	18.0
銀	1.9	ポリカーボネイト	7.0
銅	1.7	エポキシ塗膜	6.5
亜鉛	3.3	ウレタン塗膜	9.7

種々素材の中で鉄は線膨張係数が小さく、温度変化に対する寸法安定性に優れる素材といえる。一方で、一般的な塗膜の線膨張係数は鉄の5倍以上高い数値を示し、温度変化に応じて大きく寸法が変化する材料であるといえる。

4. 塗膜の線膨張係数とはく離現象の相関性

前項では温度変化に晒される環境において、塗膜の線膨張係数を低減することで耐はく離性の向上が見込めるとの仮説を導いた。本仮説を検証するため、変性エポキシ樹脂塗料一般品（線膨張係数 α_1 =大）、および意図的に線膨張係数を低減させた変性エポキシ樹脂塗料開発品（線膨張係数 α_1 =小）を試作し、同様のヒートサイクル試験に供した。試験の詳細を以下に報告する。

4.1 試験条件

①供試塗装仕様

数多くの鋼構造物に対して、実際に適用されてい

る防食塗装仕様⁹⁾を参考に表3に示す5種類の塗装仕様を試験に供した。

②試験片の作製

2.2 ②と同様の方法で作製したビニル樹脂系塗膜50 μ mを試験下地とし、各塗装仕様を塗り重ね、以下条件にて養生を行った。

③試験片の養生条件

養生条件は23 $^{\circ}$ C \times 168時間(7日間)の1水準とした。

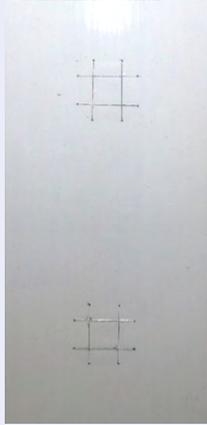
④試験方法

養生完了後の試験片に対して、鋼材まで達する#形のカットを施し、50 $^{\circ}$ C(2時間) \rightarrow 常温(1時間) \rightarrow -30 $^{\circ}$ C(2時間) \rightarrow 常温(1時間)を繰り返すヒートサイクル試験に供した。なお、試験サイクル数は前項試験の10倍に相当する100サイクルとした。

表3 供試塗装仕様

仕様No.	仕様1	仕様2	仕様3	仕様4	仕様5	
塗装仕様	下塗り	開発品 60 μ m	開発品 60 μ m \times 2回塗り	開発品 60 μ m \times 6回塗り	一般品 60 μ m	一般品 60 μ m \times 6回塗り
	中塗り	ふっ素樹脂塗料用 中塗 30 μ m	ふっ素樹脂塗料用 中塗 30 μ m	ふっ素樹脂塗料用 中塗 30 μ m	ふっ素樹脂塗料用 中塗 30 μ m	ふっ素樹脂塗料用 中塗 30 μ m
	上塗り	ふっ素樹脂塗料 上塗 25 μ m	ふっ素樹脂塗料 上塗 25 μ m	ふっ素樹脂塗料 上塗 25 μ m	ふっ素樹脂塗料 上塗 25 μ m	ふっ素樹脂塗料 上塗 25 μ m
	総膜厚	115 μ m	175 μ m	415 μ m	115 μ m	415 μ m

表4 ヒートサイクル試験結果

仕様No.	仕様1	仕様2	仕様3	仕様4	仕様5
塗膜外観					
変状状態	カット部のみ 割れ発生	変状なし	変状なし	全面に著しい割れ・ はく離発生(20サイクル)	全面に著しい割れ・ はく離発生(5サイクル)

4.2 試験結果

ヒートサイクル試験後の塗膜の変状状態を表4に示す。

変性エポキシ樹脂塗料一般品を適用した仕様4および仕様5に関して、仕様4は20サイクル時点で、仕様5はわずか5サイクル時点で塗膜全体の著しい割れおよびはく離現象を認めた。また、膜厚の増加にともなって塗膜のはく離現象も促進される傾向を確認した。本傾向はこれまでの通説¹⁰⁾どおり、実際の鋼構造物において、過剰膜厚となった既存塗膜が膜厚増加にともなって自然にはく離する現象を再現しているものと考えられる。

一方で、線膨張係数の小さい変性エポキシ樹脂塗料開発品を適用した塗装仕様である仕様1に関しては、100サイクル経過後においてもカット施工部周辺にわずかに割れが発生したのみであり、顕著なはく離抑制効果を示した。また、仕様1と比較し、膜厚を増加させた仕様2および仕様3においては、一切の塗膜変状を認めず、はく離抑制効果がさらに向上している傾向を確認した。

4.3 結果の考察

試験結果より、線膨張係数を低減させた塗料を塗り重ねることで、脆弱な塗膜（過剰膜厚となり、付着力の低下した既存塗膜を模擬）に対して、はく離抑制効果を付与できることがわかった。また、はく離抑制効果は低線膨張係数塗膜の膜厚の増加にともない向上していくといった従前の通説を覆す傾向を確認した。

前述のとおり、塗膜のはく離現象に対して支配的な要因は温度変化に起因する塗膜の熱膨張・熱収縮である。線膨張係数を低減させた開発品は温度変化に対する寸法安定性に優れ、熱膨張・熱収縮による寸法変化が小さいという特長を有している。このため、寸法変化の大きい旧塗膜上に開発品を塗り重ねた場合、旧塗膜の熱膨張・熱収縮による寸法変化が抑制され、旧塗膜を含む塗膜全体の寸法安定性が向上する。これにより、塗膜全体の応力が低減され、結果としてはく離抑制効果を発現しているものと考えられる。また、開発品の膜厚が増加することで、旧塗膜を含む塗膜

全体の寸法変化を抑制する効果が高まり、はく離抑制効果が向上したものとする。(図3、図4)

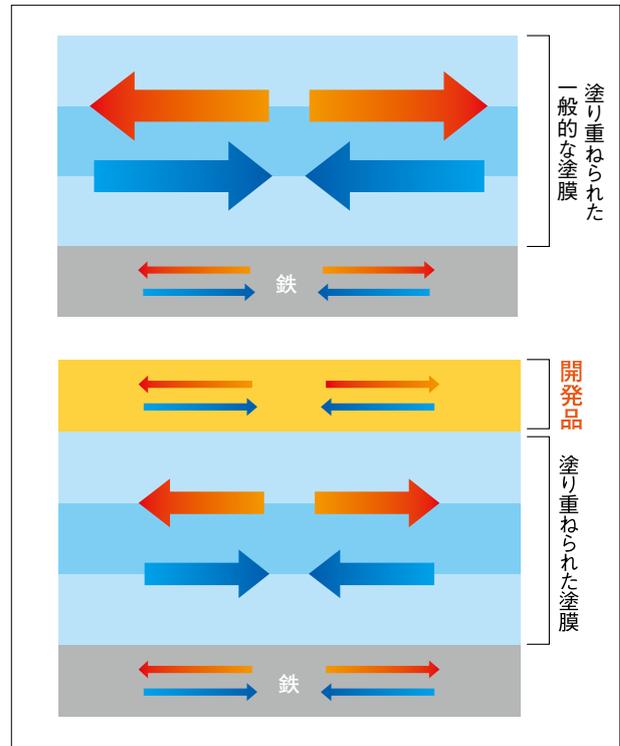


図3 開発品による寸法変化抑制

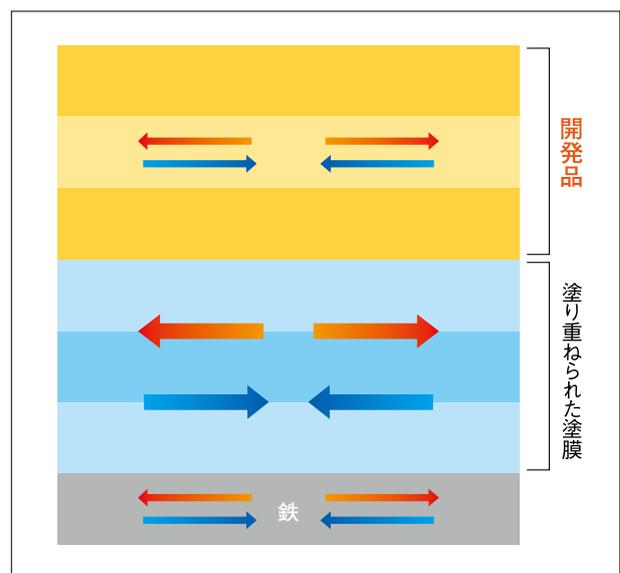


図4 開発品の膜厚増加に伴う抑制効果向上

(注) 図中における は伸縮の大きさを表す。

5. 開発品の品質

塗膜内応力 σ を低減する手法として、ガラス転移温度 T_g 、線膨張係数 α_l 、弾性率 E_l を小さくすることが有効であるが、 T_g および E_l を下げる手法は一般的に塗膜の環境遮断性を低下させる傾向にあることを既に述べた。本項では線膨張係数を低減させた開発品の品質に関して、変性エポキシ樹脂塗料の品質規定において最も代表的な規格の一つである日本産業規格(JIS)に準じて報告する。加えて防食塗料の耐久性を考察する上で、特に注視すべき環境遮断性の良否に関して考察を行っていく。

5.1 日本産業規格 品質項目適合性の評価

開発品は、鋼構造物の補修塗装にて数多くの実績を有する弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗に分類される塗料であることから、日本産業規格 構造物用さび止めペイント JIS K5551:2018 C種 1号・2号に規定される種々品質項目に対する評価試験を行った¹¹⁾。なお、比較塗料として変性エポキシ樹脂塗料一般品についても同様の試験を行った。結果を表5に示す。

試験結果より、いずれの品質項目においても開発品は良好な性能を示し、弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗として、十分な品質を有していることを確認し

表5 JIS K5551:2018 C種1号・2号 品質試験結果

項目		品質	開発品	一般品(比較塗料)
容器の中の状態		かき混ぜた時、堅い塊がなくて 一樣になる	主剤・硬化剤ともにかき混ぜた時 堅い塊がなくて一樣になる	主剤・硬化剤ともにかき混ぜた時 堅い塊がなくて一樣になる
半硬化乾燥性	23℃	16時間以内	16時間以内に半硬化する	16時間以内に半硬化する
	5℃	24時間以内	24時間以内に半硬化する	24時間以内に半硬化する
塗装作業性		支障がない	支障がない	支障がない
塗膜の外観		正常である	正常である	正常である
ポットライフ	23℃	5時間	5時間で利用できる	5時間で利用できる
	5℃	5時間	5時間で利用できる	5時間で利用できる
たるみ性		たるみがない	たるみがない	たるみがない
上塗り適合性		支障がない	支障がない	支障がない
耐おもり落下性		割れ及びはがれがない	割れ及びはがれがない	割れ及びはがれがない
付着性		分類1又は分類0	分類0	分類0
耐熱性	塗膜の外観	外観が正常である	正常である	正常である
	付着性	分類2、分類1又は分類0	分類0	分類0
サイクル腐食性		さび、膨れ、割れ及び はがれがない	さび、膨れ、割れ及び はがれがない	さび、膨れ、割れ及び はがれがない
塗膜中の鉛の定量 (質量分率%)		0.06以下	0.06以下 (検出限界以下)	0.06以下 (検出限界以下)
塗膜中のクロムの定量 (質量分率%)		0.03以下	0.03以下 (検出限界以下)	0.03以下 (検出限界以下)
屋外暴露耐候性		さび、膨れ、割れ及び はがれがない	試験中 (但し、同様の暴露試験から一般 品と優位差ないことを確認済み)	さび、膨れ、割れ及び はがれがない

た。また、環境遮断性の良否に関連するサイクル腐食性の試験結果についても、一般品同等以上の性能を有していた。なお、開発品については同塗料規格の認証取得を今後計画している。

5.2 環境遮断性に関する考察¹²⁾

塗装鋼が腐食環境に曝される際の塗膜の劣化プロセスは、おおよそ次のように進行するとされている¹³⁾。

- ①腐食性物質の塗膜への浸透・拡散と塗膜/鋼界面への集積
- ②浸透・拡散した腐食性物質による塗膜/鋼界面での腐食反応の開始
- ③腐食生成物による塗膜の付着力低下と、これによる膨れ・さびの発生

Mengesら¹⁴⁾は塗膜寿命を腐食性物質が鋼面に到達するまでの時間(腐食誘導期間=塗膜厚の二乗に比例)と腐食性物質が鋼面に到達した後、付着破壊が生じるまでの時間(腐食進展期間=塗膜欠陥が表面化するまでの期間)の和で説明しており、腐食性物質が鋼表面に到達するまでの時間をできるだけ延長し、さらに付着力を確保することが塗膜の長期耐久性の維持に繋がるとしている(式3参照)。

$$L = t^2 / 6D + \tau$$

L : 耐用期間 D : 拡散係数 (mm²/sec)
 t : 膜厚 (mm) τ : 付着力その他の要因

式3 塗膜耐久性に関する
 G. Menges, W. Schneiderらの関係式

式3中のD(拡散係数)は酸素、水、塩化物イオンなどの腐食性成分が塗膜中に侵入し、内部に拡散する度合いを単位面積当たりの時間で示した値である。また、腐食性成分が鋼面に到達しても、塗膜の付着力が維持されている間は鋼界面への腐食性成分の滞留や横方向への拡がりは妨げられるので致命的な欠陥には至らない(腐食誘導期間)。しかし、塗膜の付着不良が生じた段階で付着不良部へ腐食性成分が滞留し、徐々に腐食を生じていく。そのため、鋼表面に腐食性成分が到達した後、膨れや発錆など外観上の欠陥と

して表面化するまでの塗膜付着性が維持されている期間(腐食進展期間)をτとしている。

一方で、Guruviah、BaumannおよびFunkeらは、塗膜の透湿度は大きくても、酸素透過性は必ずしも大きいとは限らず、酸素の透過性が腐食反応の律速条件と成り得ることを報告している^{15)~17)}。つまり、金属の酸化反応(さびの発生・進行)に必須となる成分である酸素の遮断性の良否が塗装仕様の耐用年数を大きく左右すると推定している。

これら既往の研究成果を総括すると、①腐食性成分である酸素の拡散速度の遅い(=酸素遮断性に優れる)塗膜層を有し、かつ②鋼表面への付着力に優れた塗装仕様が耐用年数の長い優れた塗装仕様であると言える。

前述のとおり開発品を適用した塗装仕様については、はく離抑制効果を有する塗装仕様、すなわち塗膜内応力が低減されることで塗膜付着力の低下が抑制される塗装仕様であるため、上記②の要件については一般品以上の性能を有しているといえる。

そこで本報においては、式3におけるD(拡散係数)と耐用年数の関係に着目し、腐食反応速度を支配する酸素に対する遮断機能について、弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料一般品を比較とし酸素透過速度の測定を行った。測定結果を表6に示す。

表6 各塗料の酸素透過速度

塗料名	酸素透過速度 [cc・60μm/m ² /day]
開発品	48
弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料一般品	48

酸素透過速度の測定結果より、いずれの塗料についても優位差は認めなかった。従って、線膨張係数に着目した設計アプローチにより開発された本塗料は、従来技術においては両立することが困難であった「塗膜内応力の低減による耐はく離性の付与」と「高い環境遮断性」を併せ持つ、これまでにない優れた防食塗料であると考えられる。

6. 開発品適用による効果

塗膜は補修塗装により膜厚が増加すると環境遮断性が向上していく。一方で、厚膜化により塗膜内応力が増加していくことで、塗膜の付着力は徐々に低下していく。補修塗装の繰り返しにより厚膜化した塗膜は、いずれ塗膜内応力が下地との付着力を上回り、塗膜の割れやはく離などの変状に至る(図5)。本現象は従来の塗料を適用している限り避けられないため、これを未然に防ぎ健全な防食状態を維持する目的で、ブラスト法などによる定期的な塗膜の全面除去が必要となる。

しかし、線膨張係数が低く塗膜のはく離抑制効果を有する開発品を適用した場合、厚膜化による塗膜の環境遮断性向上は同様であるが、厚膜化するほどはく離抑制効果が高まるという特長を有していることから、旧塗膜を含む塗膜全体の付着力は維持される。従って、塗膜の全面除去を伴わない素地調整(3種ケレンや4種ケレン)を実施する補修塗装においても、塗膜のはく離の危険性を回避あるいは延引することが可能になると考える(図6)。

7. まとめ

供用後繰り返し補修塗装が行われ過剰膜厚となった鋼構造物が抱えている維持管理上の課題に対して、塗り重ねることで塗膜の自然はく離を抑制できるはく離抑制型弱溶剤変性エポキシ樹脂塗料を開発した。また、本塗料の開発検討の中で以下の知見を見出した。

- ①塗膜のはく離現象に影響を及ぼす支配的な要因は、温度変化に起因する塗膜の熱膨張・熱収縮である。
- ②塗膜の応力理論に基づく考察から、線膨張係数の小さい塗膜を塗り重ねることで、温度変化に対する塗膜の寸法安定性が向上し、脆弱な付着性を示す旧塗膜に対してはく離抑制効果を付与できる。
- ③はく離抑制効果は開発塗料の膜厚増加にともなって向上する傾向にあることから、開発塗料を鋼構造物の補修塗装に適用していくことで、長期的なはく離抑制効果が期待できる。
- ④開発塗料は変性エポキシ樹脂塗料一般品と同等の環境遮断性を示し、かつ塗膜内応力の増加に起因する塗膜の付着力低下を抑制する機能を有

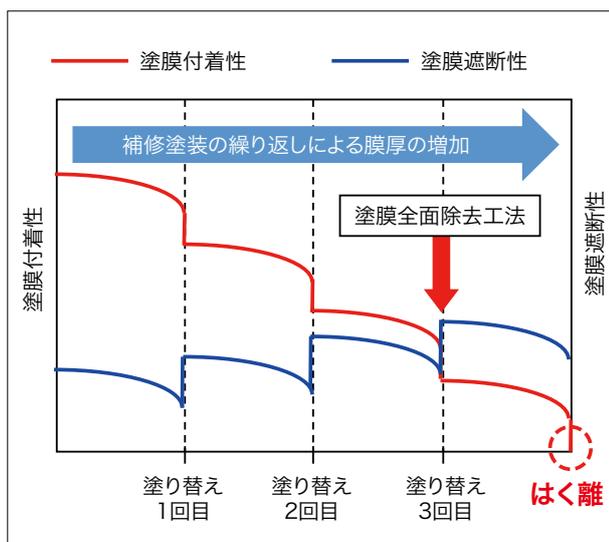


図5 塗膜の付着性/遮断性推移モデル
(従来品適用時)

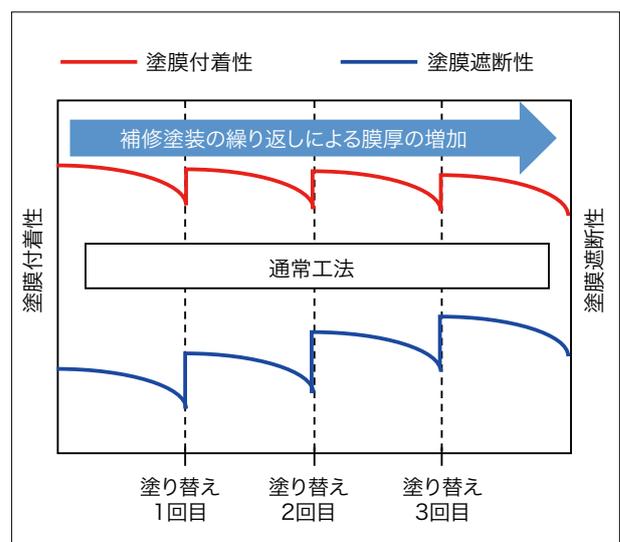


図6 塗膜の付着性/遮断性推移モデル
(開発品適用時)

することから、従来の塗装仕様と比較し鋼構造物の耐久性向上に貢献することができる。

8. 終わりに

今回開発した剥離抑制型弱溶剤変性エポキシ樹脂塗料は、経済性に優れる「塗装」という手段によって、現在供用されている多くの構造物が抱えている維持管理上の課題を解決し得る性能を有している。

また、本技術は新設・塗り替え用途問わず、様々な塗料種へ応用展開していくことができ、あらゆる構造物の維持管理に対する常識を一新し得る可能性をも秘めている。当社は開発塗料の製造・提供を通して、高齢化を迎えつつある鋼構造物のさらなる長期供用とライフサイクルコスト低減を実現し、今後も幅広く社会に貢献していきたいと考えている。

9. 謝辞

本開発品は株式会社四国総合研究所殿、関西ペイント株式会社殿、神東塗料株式会社殿と当社の共同研究により得た成果です。関係者各位のこれまでの精力的な活動に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 公益財団法人日本道路協会：鋼道路橋防食便覧，
P. P.II-111-120, 2014
- 2) 第41回鉄鋼塗装技術討論会発表予稿集
「線膨張係数に着目した塗料の今後の展望」
P.37-46, 2018.11
- 3) 第38回防錆防食技術発表大会講演予稿集

- 「劣化旧塗膜の剥離を抑制する
新型変性エポキシ樹脂塗料の開発」
P.25-28,2018.7
- 4) 第39回防錆防食技術発表大会講演予稿集
「線膨張係数に着目した塗料の今後の展望について」
P.103-107,2019.7
- 5) 土木学会第73回年次学術講演会
「耐はく離性を向上させた防食塗料の開発
(耐はく離性に寄与する因子)」
I-036, P.71-72,2018.8
- 6) 土木学会第73回年次学術講演会
「耐はく離性を向上させた防食塗料の開発
(線膨張係数の閾値検討)」
I-037, P.73-74, 2018.8
- 7) 第41回鉄鋼塗装技術討論会発表予稿集
「塗膜はく離に影響する因子の考察および
塗膜はく離抑制塗料の開発」P.27-30, 2018.11
- 8) 第41回鉄鋼塗装技術討論会発表予稿集
「線膨張係数に着目した塗料の実用展開」
P.31-36, 2018.11
- 9) 公益財団法人日本道路協会：鋼道路橋防食便覧，
P.II-118, 2014
- 10) 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，P.III-18, 2013
- 11) 一般財団法人日本規格協会：
JISハンドブック30塗料，P.667-686, 2019
- 12) 大日本塗料株式会社：
DNTコーティング技報No.18, P.43-47, 2018
- 13) 山崎曜：表面技術 超厚膜塗装技術の現状と問題
点, Vol.46, No.6, 1995
- 14) G. Menges & Schneider : Kautschuk und
Gummi Kunststoffe, 25, (5), 213, 1972
- 15) S. Guruviah : J. O. C. C. A., 53[8],
669-67, 1970
- 16) K. Baumann :
Plaste und Kautschuk, 19, 455-461, 1972
- 17) W. Funke : Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.,
17[1], 50-53, 1978

耐皮脂軟化塗料の開発

Development of Anti Softening Coatings by Human Sebum

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.
Decorative Coatings Dept.
Technical Support Group



常盤 勇斗
Hayato TOKIWA

技術開発部門 研究部
研究第二グループ 樹脂合成チーム
Technical Development Div.
Research Dept.
Research Group 2
Resin Synthesis Team



齋藤 磨美
Mami SAITO

要 旨

建築分野においては環境対応や工期短縮などを理由に、水性エマルジョン塗料が多く使用されている。しかしながら、水性エマルジョン塗料は溶剤系二液ウレタン塗料などに比べると塗膜性能で及ばない部分がある。例えばドアノブ周辺や手すりなどの人が触れる機会の多い部分では、人体から分泌される皮脂が塗膜に付着することにより、塗膜の軟化(皮脂軟化)が起こり、黒ずみなどの汚れや塗膜はく離が生じることがある。今般、塗料中の水性エマルジョン樹脂の溶解性パラメーター、樹脂構造およびガラス転移点を最適化することにより、塗膜の皮脂軟化を抑制できることを見出し、耐皮脂軟化性を有する水性エマルジョン塗料を開発したので報告する。

Abstract

In the construction field, water-based emulsion paints are typically used because of environmental measures and/or construction period shortening. However, the water-based emulsion paint has a portion which is inferior in coating film performance to the solvent-based two-component urethane paint or the like. For example, sebum that is secreted from the human body adheres to the coating film in areas around the doorknob, handrails, and the others where people are likely to touch. As a result, It may occurred darken and/or peeling as a become softening of the coating (softening of the sebum). We find that the sebum softening of the coating can be suppressed by optimizing the solubility parameters, resin structure and glass transition temperature of the emulsion resin in the paint. We report this by developing the anti softening coatings by human sebum.

1. はじめに

建築塗料分野の屋内鉄部塗り替え市場においては、従来より弱溶剤合成樹脂調合ペイント、弱溶剤一液ウレタン樹脂塗料、強溶剤二液ウレタン樹脂塗料、水性エマルジョン塗料が使用されている。水性エマルジョン塗料はVOC (Volatile Organic Compounds：揮発性有機化合物) が少なく環境に優しいことや乾燥が速いなどのメリットがあり、環境対応や工期短縮を目的にその使用量が増加傾向にある。しかしながら図1に示すように、ドアノブ周辺や手すりなどの人が触れる機会の多い箇所では、人体から分泌される皮脂が塗膜に付着することにより、塗膜の軟化(皮脂軟化)が起こり、黒ずみなどの汚れや塗膜はく離が生じるなど、溶剤系塗料に比べると塗膜性能で及ばないため、鉄扉や手すりには溶剤系塗料が多く使用されている。

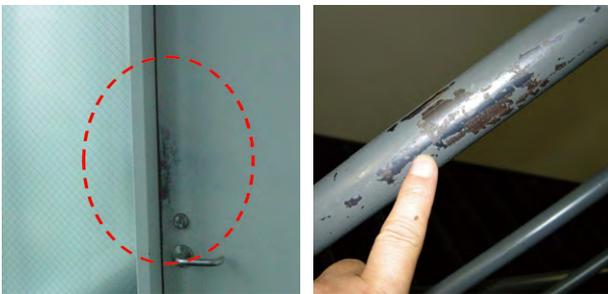


図1 皮脂軟化による塗膜の不具合

しかし、近年、鉄扉や手すりにおいても水性エマルジョン塗料を適用したいとのニーズが高まっていることから、当社では、溶剤系塗料と同等以上の耐皮脂軟化性を有する水性エマルジョン塗料を開発した。本報では、耐皮脂軟化について水性エマルジョン樹脂のガラス転移点、溶解性パラメーターおよび樹脂構造の観点から検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 皮脂軟化現象

人体の皮膚や体毛の表面には皮脂腺から分泌された皮脂が薄くコーティングされており、保護や保湿の役割を果たしている。皮脂の成分を表1に示す。皮脂成分のうち、遊離脂肪酸(特にオレイン酸)が樹脂に対して高い溶解性を示す傾向がある。また、図2に皮脂軟化現象のモデル図を示す。図2に示すように、人体が塗膜に触れることで体表の皮脂が塗膜に付着し、塗膜に徐々に浸透する。ドアノブ周辺や手すりなどの人が触れる機会が多い部分では、皮脂の付着・浸透が繰り返され、やがて浸透した皮脂により塗膜が軟化する。塗膜が軟化すると皮脂を含む汚れが付着・浸透し易くなり、黒ずみや塗膜の摩耗・はく離が発生する。

表1 皮脂組成

成分	比率
グリセリド系 (トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド)	30~40%
遊離脂肪酸 (オレイン酸、パルミチン酸)	20~30%
脂肪族アルコールの脂肪酸エステル	約20%
スクワレン	約10%
コレステロールなどのステロール類	数%
脂肪族炭化水素	約10%

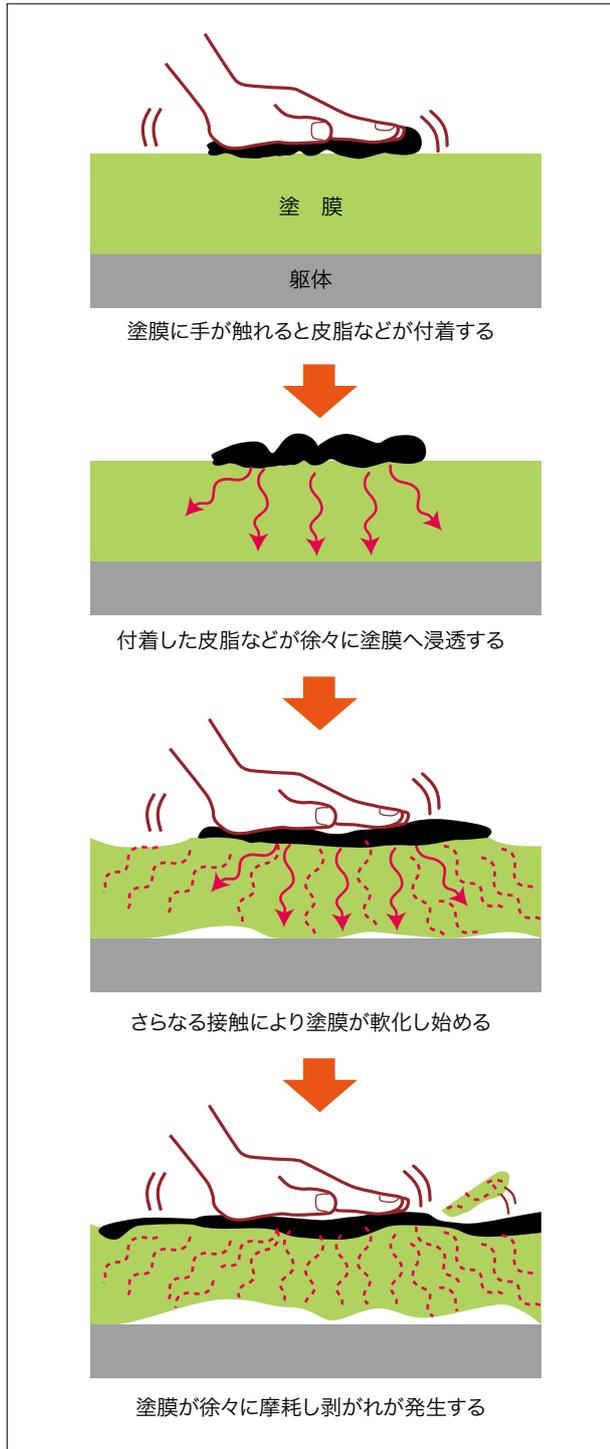


図2 皮脂軟化のメカニズム

2.2 開発目標

目標とする塗料性能を表2に示す。図2より、皮脂軟化を防止するためには塗膜への皮脂の浸透と軟化を防ぐことが重要であることが分かる。塗膜への皮脂の浸透は、塗膜が傷付きやすい場合や、塗膜が皮脂に溶解しやすい場合に起こると考えられるため、塗膜硬度や皮脂と塗膜の溶解性パラメーターの影響を受けると推測される。また、塗膜の軟化は塗膜構造(樹脂の架橋構造)の影響を受けると推測される。

表2 目標とする塗料性能

試験項目	目標性能
耐水性*	脱イオン水に96時間浸漬し異常が無い事。
耐アルカリ性*	飽和消石灰水溶液に7日間浸漬し異常が無い事。
耐洗浄性*	1000往復で異常が無い事。
耐湿潤冷熱繰り返し性*	(浸漬18時間 → -20°C3時間 → 50°C3時間)を7サイクル実施し異常が無い事。
促進耐候性*	キセノンランプ法で480時間照射し、光沢保持率が60%以上である事。
耐皮脂軟化性	比較試験において溶剤系塗料と同等以上である事。

* JIS K 5660 : 2008 つや有り合成樹脂エマルジョンペイントに準ずる。

塗膜における硬度、溶解性パラメーターおよび塗膜構造は、それぞれ、塗料に用いている水性エマルジョン樹脂のガラス転移点、溶解性パラメーター、および樹脂構造に起因するため、以下の①～③に着目して水性エマルジョン樹脂を開発した。

- ①塗膜の傷付き防止:ガラス転移点
- ②塗膜への浸透防止:溶解性パラメーター
- ③塗膜の軟化防止 :樹脂構造

2.2.1 塗膜の傷付き防止:ガラス転移点

ガラス転移点とは、樹脂がガラス状態からゴム状態へと変化する温度であり、一般的にガラス転移点が高い程、得られる塗膜の硬度は高くなり、塗膜の傷付き防止に寄与するが、水性エマルジョン樹脂においては塗料から塗膜へと成膜する過程に大きく影響する。

図3に水性エマルジョン樹脂の成膜過程を示す。水性エマルジョン樹脂は水の中に樹脂粒子が分散した状

態であり、水が揮発することで樹脂粒子が最密充填状態となり、樹脂粒子同士が融着して均一な塗膜を形成する。このような均一な塗膜が得られる最低限の温度を最低成膜温度と言ひ、樹脂のガラス転移点によって異なる。一般に最低成膜温度はガラス転移点よりもやや高い温度であることが知られている。水性エマルジョン樹脂の場合、成膜助剤と呼ばれる有機溶剤を添加することで樹脂粒子同士の融着を補助し、最低成膜温度を下げる事が可能であるが、環境対応の観点から必要最小限の添加量とすることが望ましい。特に、建築

野においては、成膜性の観点から最低成膜温度を5°C以下に設定することが求められている。

したがって、塗膜の傷付き防止のためにはガラス転移点を高くすることが望ましいが、一方で最低成膜温度を5°C以下になるよう調整する必要がある。そこで、水性エマルジョン樹脂のガラス転移温度および成膜助剤量が及ぼす最低成膜温度への影響を評価した。

2.2.2 塗膜への浸透防止：溶解性パラメーター

溶解性パラメーターとは、凝集エネルギー密度の平方根で定義される物性値であり、物質の溶解性を示す数値である。図2より、塗膜への皮脂の浸透は、水性エマルジョン樹脂が皮脂に溶解しやすい場合に起こると考え、両者の溶解性パラメーターの関係に着目し、両者が近い場合に塗膜は溶解し、離れた場合に溶解しない塗膜が得られると考えた。皮脂の成分の中で、特に樹脂に対する溶解力が大きいオレイン酸の溶解性パラメーターは9.2であることから、水性エマルジョン樹脂の溶解性パラメーターを9.25~9.75とした場合の耐皮脂軟化性を評価した¹⁾。

2.2.3 塗膜の軟化防止：樹脂構造

図3に示したように、水性エマルジョン樹脂の塗膜は樹脂粒子が融着して均一な塗膜を形成するが、粒子同士の接着面に化学的な結合は存在せず、皮脂の浸透により軟化する可能性がある。そこで、図4に示すように、樹脂粒子同士を化学的な結合で架橋することにより、皮脂の浸透と軟化を防ぐことができると考えた。

本報では、水性エマルジョン樹脂に特殊な官能基を導入し、塗料の成膜過程においてそれらの官能基が架橋する樹脂構造を採用し、粒子間架橋構造の必要量を検討した。

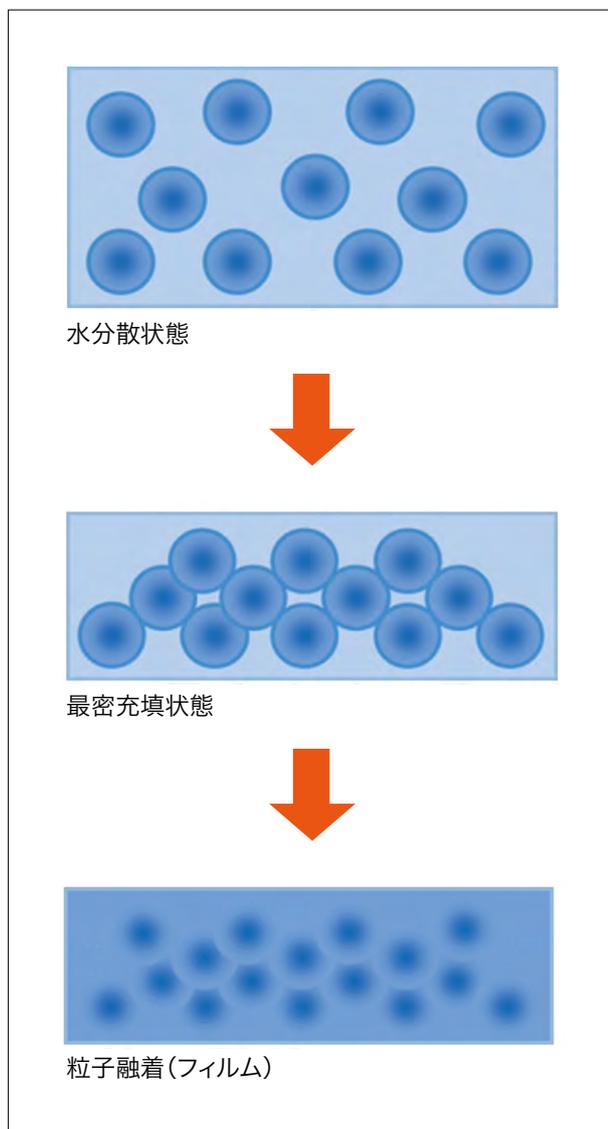


図3 水性エマルジョン樹脂の成膜過程

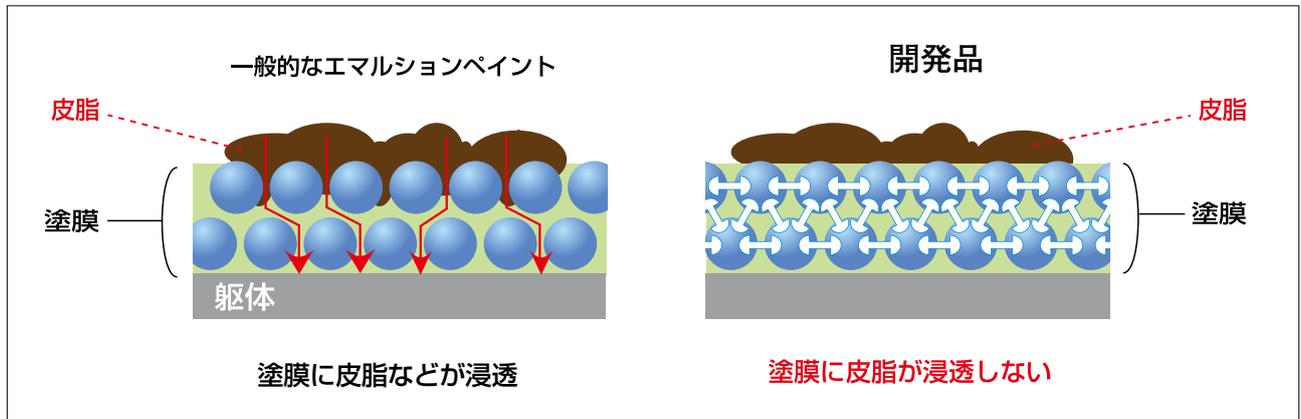


図4 樹脂構造

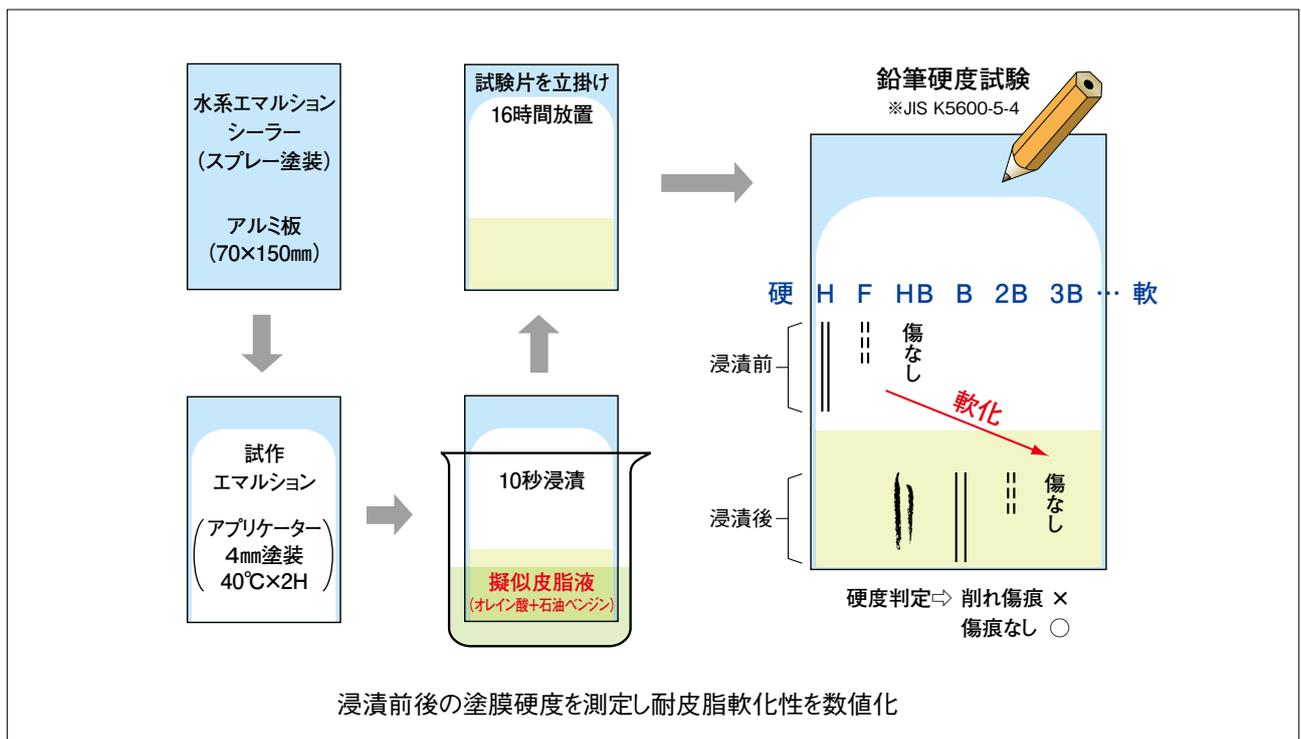


図5 耐皮脂軟化の評価方法

2.3 評価方法

図5に耐皮脂軟化性の評価方法を示す。予め水性エマルジョンシーラー（大日本塗料株式会社製「マイティー万能水性シーラー」）をスプレー塗装（ $0.11\text{kg}/\text{m}^2$ ）し、 $20^\circ\text{C}\times 24$ 時間乾燥させたアルミ板に、4milアプリケーションを用いて試験塗料を塗布し、 $40^\circ\text{C}\times 2$ 時間強制乾燥することで試験板を作成した。この試験板を、

オレイン酸（遊離脂肪酸）と石油ベンジン（脂肪族炭化水素）の混合物である擬似皮脂液に一定時間浸漬した後乾燥することで、長期間皮脂が付着した状態を再現した。塗膜の硬度をJIS K 5600-5-4:1999に定められる鉛筆硬度試験方法で測定し、硬度の変化を数値化することで耐皮脂軟化性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 ガラス転移点

図6に水性エマルジョン樹脂のガラス転移温度および成膜助剤量が及ぼす最低成膜温度への影響を示す。環境対応の観点から、塗料中の成膜助剤を含む塗料中のVOC量を5%未満にすることが望ましい。図6より、塗料中のVOC量が5%未満であり、且つ最低成膜温度が5°C以下となる水性エマルジョン樹脂のガラス転移点は25°C以下であった。

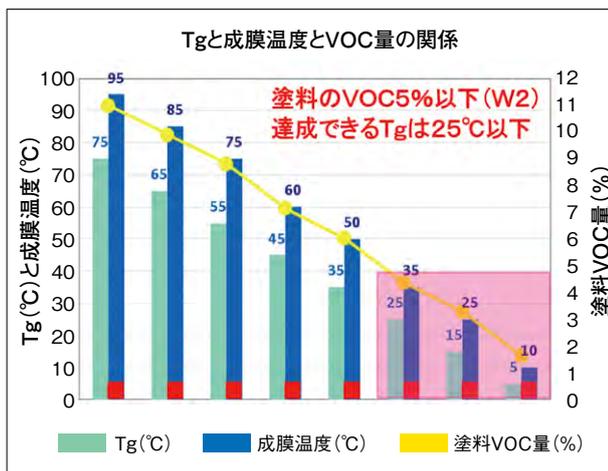


図6 ガラス転移点と最低成膜温度

ガラス転移点が25°Cの水性エマルジョン樹脂の耐皮脂軟化性評価試験前の鉛筆硬度はHBであったが、試験後の鉛筆硬度は4Bとなり、4段階も低下した。ガラス転移点の最適化だけでは耐皮脂軟化性が不十分であった。

3.2 溶解性パラメーター

図7に溶解性パラメーターと耐皮脂軟化性の関係を示す。

オレイン酸の溶解性パラメーター9.2に近い溶解性パラメーター9.25の耐皮脂軟化性試験前後の鉛筆硬度の差は4段階であったが、より離れた溶解性パラメーター9.5および9.75の水性エマルジョン樹脂の鉛筆硬度の差は2段階であった。これは、本検討におけ

る溶解性パラメーターの考え方を裏付ける結果であると考えられる。

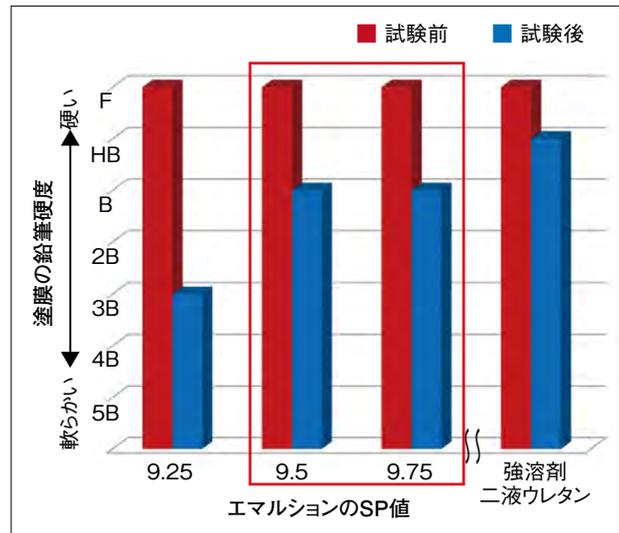


図7 SP値と耐皮脂軟化性評価

3.3 樹脂構造

図8に粒子間架橋構造の量による耐皮脂軟化性の評価結果を示す。塗料中に粒子間架橋構造を2%導入することにより、耐皮脂軟化性試験前の鉛筆硬度がFからHに1段階向上し、試験前後の鉛筆硬度の差も2段階から1段階に低減され、強溶剤二液ウレタン樹脂塗料に匹敵する耐皮脂軟化性が得られた。

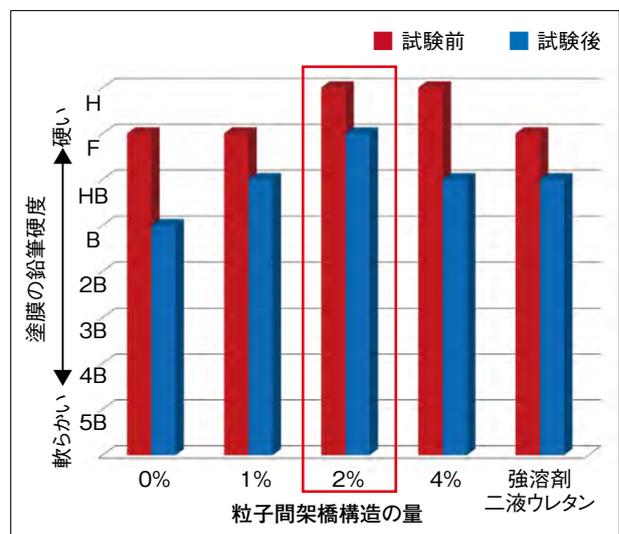


図8 粒子間架橋と耐皮脂軟化性評価

3.4 塗料性能

開発した水性エマルジョン樹脂を用いた塗料の性能を表3に示す。強溶剤二液ウレタン塗料と同等以上の塗膜硬度と耐皮脂軟化性を有し、JIS K 5660:2008の性能を有している。

表3 開発品の塗料性能

試験項目	条件	商品性能
耐水性*	脱イオン水に96時間浸漬し異常が無い事。	144時間異常なし
耐アルカリ性*	飽和消石灰水溶液に7日間浸漬し異常が無い事。	10日間異常なし
耐洗浄性*	1000往復で異常が無い事。	1500往復異常なし
耐湿潤冷熱繰り返し性*	(浸漬18時間 → -20°C3時間 → 50°C3時間)を7サイクル実施し異常が無い事。	10サイクル異常なし
促進耐候性*	キセノンランプ法で480時間照射し、光沢保持率が60%以上である事。	800時間異常なし
耐皮脂軟化性	比較試験において溶剤系塗料と同等以上である事。	強溶剤二液ウレタン同等

* JIS K 5660 : 2008 つや有り合成樹脂エマルジョンペイントに準ずる。

4. まとめ

水性エマルジョン樹脂のガラス転移点、溶解性パラメーター、樹脂構造を最適化することにより、強溶剤二液ウレタン塗料と同等以上の塗膜硬度と耐皮脂軟化性を有する水性エマルジョン塗料を開発した。本塗料はVOCが少ない環境に優しい塗料であることから、地球環境と塗装環境に配慮した塗装が可能である。また、良好な耐皮脂軟化性を有することからドアノブ周辺や手すりなどの人が触れる機会の多い部分においても美観を保つことができ、建築物の所有者と使用者にとって有用であると考えられる。

参考文献

- 1) K.L.Hoy, J.Paint Technology, 42, [541], 76(1970)

パラジウム被覆金ナノロッド粒子を用いた センシング技術

Sensing Technology Using Palladium-Coated Gold Nanorods

スペシャリティ事業部門 新事業創出室
New business Creation Dept.



鈴木 重明
Shigeaki SUZUKI



光延 愛美
Manami MITSUNOBU



林堂 好紘
Yoshihiro HAYASHIDO

要 旨

異方性貴金属ナノ粒子である金ナノロッドにパラジウム被覆を行ったナノ粒子は、可視域でフラットな分光特性を示して黒色を呈することが報告されている。本報では、パラジウム被覆金ナノロッドの分光特性に着目し、イムノクロマト方式の検査キットの黒色呈色材として応用した研究に関して報告する。

Abstract

Palladium-coated gold nanorods (AuPd) in anisotropic noble metal nanoparticles show black color due to the flat spectral characteristics in visible region.

We focused on spectral characteristics of AuPd, researched potential of AuPd as black materials. In this report, we introduce the use of AuPd as black materials in lateral flow immunoassays.

1. はじめに

金、銀などの貴金属のナノ粒子は特有の光学特性を示す¹⁾。例えば、直径数十ナノメートルの球状金ナノ粒子は530nm付近の波長を吸収して鮮やかな赤紫色を呈するため、古くより色材として利用されている。また、抗原-抗体反応といった特異的な反応を検出原理とするインフルエンザ検査キットや妊娠検査キットにおいて、目視判定に使用する呈色材に利用されている²⁾。これらの検査キットはイムノクロマト方式検査キットと呼ばれる。

検査にも利用されている貴金属ナノ粒子の着色は、局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance:LSPR)と呼ばれる光学特性であり、金属の自由電子の集団的な振動が特定の周波数を吸収して起こる。LSPRの周波数(波長)は、貴金属の種類、形状、周囲の誘電率、さらに組織化(集積、配列など)に強く依存することが報告されており、生きた生体組織の内部を観察する生体内イメージングや分子の検出を行う表面プラズモンセンサーなど様々な分野において研究対象になってきた。

金ナノ粒子の場合、球状の他に様々な異方性形状のナノ粒子が研究されており、ロッド状、プレート状、ワイヤー状、針状などの合成方法や粒子成長メカニズムが報告されている^{3~6)}。近年では、異方性形状の貴金属ナノ粒子表面に異種金属を被覆する技術が報告されており、異種金属の被覆により光学特性が大きく変化する点が注目されている。このような異方性貴金属ナノ粒子は、光学特性を制御することで多彩な色を呈するためイムノクロマト方式の呈色材として有望であり⁷⁾、呈色材としての性能(検出感度)の改良が継続されている。

本報では、異方性形状の貴金属ナノ粒子としてパラジウムを被覆した金ナノロッドがフラットな分光特性を示して黒色を呈することに着目し、イムノクロマト方式の検査キットとしてのセンシング技術への応用研究を行った。

2. 異方性貴金属ナノ粒子

2.1 金ナノロッド

異方性貴金属ナノ粒子は、精密な粒子形状の制御を目的に界面活性剤を溶解した溶媒中で金属イオンを還元する方法が多く報告されている⁸⁾。界面活性剤はナノ粒子表面に吸着し、特定の結晶面の成長の促進や抑制、および溶媒中で安定分散するための分散剤として機能している。例えば、金ナノロッドは、形状制御と安定分散のために界面活性剤として四級アンモニウム塩のセチルトリメチルアンモニウムブロミド(以下CTAB)を過剰に含む水溶液中で金イオンを還元して合成する方法(ソフトテンプレート法)が代表的である。さらに、金ナノロッドの表面に異種金属を被覆する方法が研究されており、異種金属としてパラジウム、ニッケル、銀、銅を被覆すると光学特性が大きく変化することが報告されている^{9~12)}。

2.2 パラジウム被覆金ナノロッド

金ナノロッドは、短軸方向のLSPRに起因する530nm付近の吸収と、長軸方向のLSPRに起因する吸収が近赤外域に発現することが報告されている³⁾。特に、長軸方向の吸収はアスペクト比(長軸長/短軸長)に大きく依存し、アスペクト比が大きくなると吸収ピーク波長は長波長側にシフトし、可視域から近赤外域で確認される。金ナノロッドにパラジウムを被覆したパラジウム被覆金ナノロッド(以下AuPd)は、パラジウムの被覆膜厚が厚くなるにつれて近赤外域の特徴的な長軸方向のLSPRが短波長側にシフトし、可視域がフラットな吸収特性を示して黒色を呈することが確認されている¹³⁾。例えば、化学還元と光還元を組み合わせた新留らの金ナノロッドの合成方法¹⁴⁾は、長軸長が45nm、短軸長が9nmでLSPRのピークを900nm付近に示す単結晶の金ナノロッドの単分散系を再現性良く合成可能である。この粒子サイズの金ナノロッドをコア粒子とするAuPdに関する研究を報告した辻らの方法¹⁵⁾で調製すると、長軸長が約 65 ± 4 nm、短軸長が約 20 ± 2 nmの直方体形状のAuPdの単分散系が再現良く得られる。この金ナ

ノロッド表面には約10nm以下の膜厚でパラジウムが被覆されており、AuPd分散液は黒色を呈している(図1)。得られたAuPdの分光特性は、可視領域(400~780nm)でフラットな分光特性を示す(図2)。また、吸光度2.0に調製したAuPd水分散液のCIE1976色空間(L^* , a^* , b^*)は、 $L^*=1.9$, $a^*=+0.1$, $b^*=+0.3$ であり、黒色を呈しており、はっきりとしたコントラストが得られる。

地を背景にした場合、はっきりとしたコントラストが得られる。

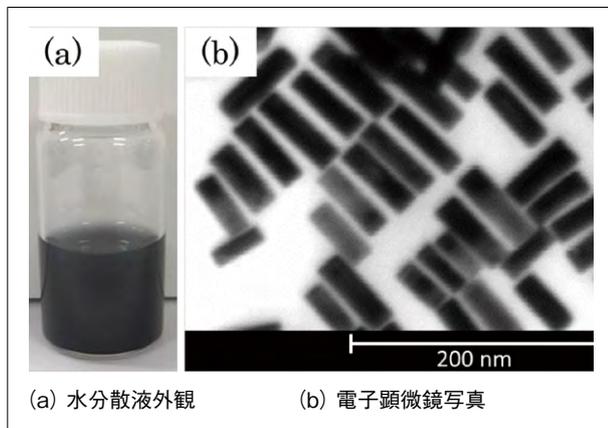


図1 パラジウム被覆金ナノロッド

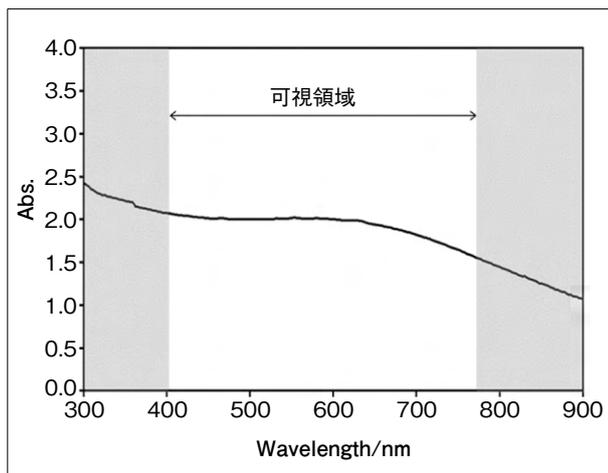


図2 パラジウム被覆金ナノロッド水分散液の分光特性

3. センシング材料としてのイムノクロマト方式検査キットへの適用

3.1 イムノクロマト方式検査キット

イムノクロマト方式の検査キット(以下検査キット)は一般的に①給水紙、②ニトロセルロースメンブレン、③コンジュゲートパッド、④サンプルパッドで構成される(図3)。検査は、抗原を含む検体溶液をサンプルパッドへ滴下して開始する。検体溶液は毛細管現象で④→③→②→①の順にフローする。コンジュゲートパッドには抗体修飾したナノ粒子が担持されており、滴下された検体溶液に含まれる抗原と反応しながらニトロセルロースメンブレンへ溶出する。ニトロセルロースメンブレンには「検出ライン」と呼称する抗原と特異的に結合する抗体をライン状に固定化した部位があり、抗体を介してナノ粒子と結合した抗原とさらに結合する。この反応により、検出ラインにナノ粒子が集積す

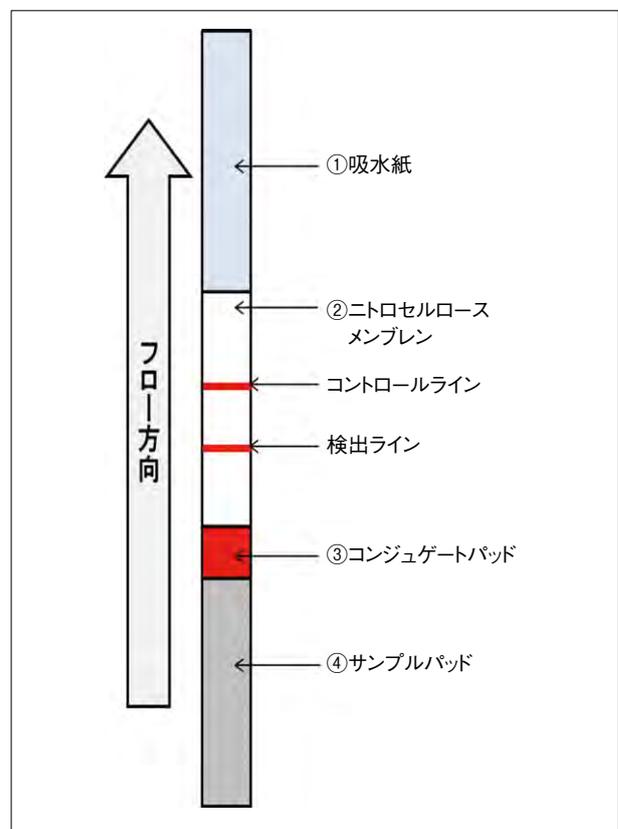


図3 イムノクロマト試験紙概略図

るため、ナノ粒子の色調でライン部が呈色して目視判定が可能となる。また、図3の「コントロールライン」と呼称する部位は、ナノ粒子がニトロセルロースメンブレン中をフローする過程で、検出ラインを通過しているか確認する機能がある。

呈色材としては、貴金属ナノ粒子や着色ラテックス粒子が使用されている。代表的な呈色材は赤色を呈色する球状金ナノ粒子であり、①静電吸着や疎水性相互作用により抗体修飾が容易、②ニトロセルロースメンブレン中をフロー可能、③視認性のよい粒子サイズが選択可能、④化学的安定性に優れるなどの特性を有する。一般的なイムノクロマト試験では、鼻水や尿などの透明な検体が用いられるため、赤色を呈する球状金ナノ粒子の視認性は高い。しかし、心筋梗塞といった検体に血液を利用するイムノクロマト試験において、球状金ナノ粒子は血液と同じ赤色のため、目視判定が困難な場合があり、赤色以外に呈するナノ粒子が求められている。筆者らは、AuPdの光学特性を分光光度計で確認した場合に可視域でフラットとなる理想的な黒の分光特性を示すことを応用し、イムノクロマト方式の検査キットの呈色材として検討した。

3.2 AuPdの調製

AuPd表面は粒子合成やパラジウム被覆のために必要な界面活性剤であるCATBが吸着している。AuPdを呈色材に適用するためには粒子表面に抗体を修飾する必要がある、CATBの除去が必要となる。筆者らは、Weiら¹⁶⁾や川崎ら¹⁷⁾の金ナノロッド表面のCATBを高度に除去する方法を応用し、AuPd表面に吸着するCATBの除去技術を確認した。この方法では、適切な高分子と溶媒の選択および処理方法を工夫することでAuPd表面に吸着しているCATBの除去が可能である。CATB除去後のAuPdは、クエン酸三ナトリウムなど球状金ナノ粒子でも使用される抗体修飾に影響の少ない低分子量の分散剤で分散可能であり、疎水性相互作用など汎用的に用いられる抗体修飾の手法が適用可能であることを確認している。

3.3 イムノクロマト試験結果

筆者らが本報で検討したイムノクロマト方式の一般的な簡易試験概要を以下に示す(図4(a))。また、本検討では、抗原として妊娠中に産生されるホルモンであるヒト絨毛性ゴナドトロピン(hCG)を用いた。手順①：検出ライン部位にhCG抗体(hCG Ab)を固定したニトロセルロースメンブレンを準備する。手順②：第一の展開液としてhCGを含む検体溶液をニトロセルロースメンブレンに展開し、抗原-抗体反応であらかじめ検出ライン部位に固定したhCG AbでhCGを捕捉する。手順③：第二の展開液として、hCG Abを修飾したAuPdの分散液をニトロセルロースメンブレンに展開し、手順②で検出ライン部位に固定化されたhCG Abと反応する。手順④：検出ライン部位に集積したAuPdを目視で確認する。

AuPdを呈色材とするイムノクロマト試験結果を図4(b)に示した。AuPdは検出ライン部位で集積して黒色ラインを呈していることを目視で確認した。また図4(c)に示した、一般的な検査キットで用いられている赤色粒子(球状金ナノ粒子(粒子径40nm)以下AuSP)の結果と比較した場合、目視で同等レベルの濃淡が確認された。この結果より、AuPdは検査キットの呈色材として応用可能であることが判明した。

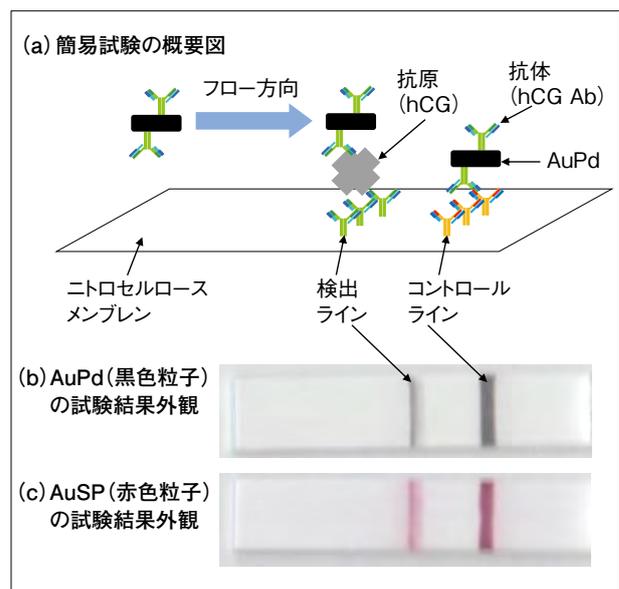


図4 イムノクロマト試験

3.4 試験の結果解析

近年、検査キットの目視判定における信頼性や検出感度の向上を目的に、球状金ナノ粒子(赤色呈色)以外のマルチカラー技術が期待されており、青色金ナノ粒子や市販の着色ラテックスを用いた開発が進められている¹⁸⁾。また、目視判定の診断精度を改善すべく、マルチカラー化に対応した測定機器の導入も進められている。AuPdは、こういったマルチカラー技術の一つとして期待できる。本報では、前述と同試験方法で、AuPdとAuSPの検出感度を比較した。

解析装置に浜松ホトニクス株式会社製イムノクロマトリーダー(C10066-10)を使用して、2波長(赤色系と青色系)の発色強度の検出限界を確認することで検出可能な最低抗原濃度量(検出限界、以下DL)を比較している。なおDLは、JIS K 0462:2008非競合免疫測定方法(サンドイッチ法)通則によると、検量線が原点を通る直線となるとき、下記のように定義されている。

$$DL = 3.3\sigma/a \cdots (1)$$

(σ : blank試料の吸光度の標準偏差、 a : 検出限界付近の検量線の勾配)

この(1)式を用いて、DLの解析を行った。

AuPdとAuSPを使用したイムノクロマト試験の検出ラインを赤色系と青色系での測定、各波長の測定値を加算し比較した。AuPdの結果を図5、AuSPの結果を図6に示す。これらの図は横軸に抗原量、縦軸に吸光度を

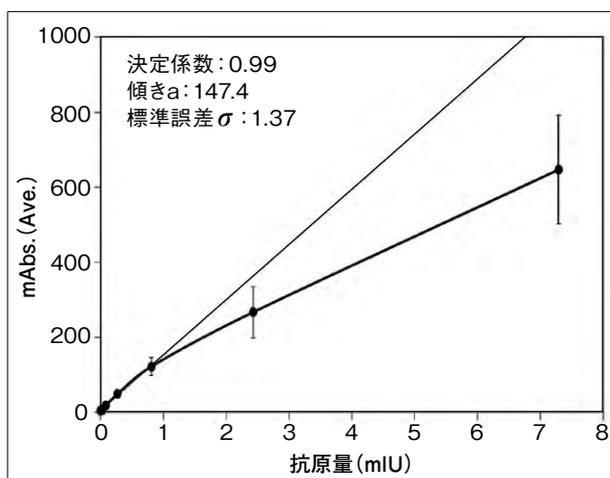


図5 赤色系と青色系の測定結果を足し合わせたAuPdの結果

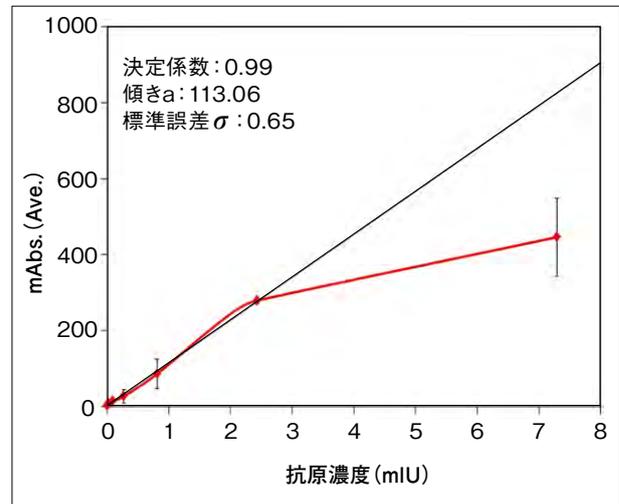


図6 赤色系と青色系の測定結果を足し合わせたAuSPの結果

示したグラフである。

(1)式より、AuPdとAuSPのDLはそれぞれ0.03mIUと0.02mIUであり、同等の感度であった。AuSPと比較し、AuPdは幅広い抗原量に対して発色強度が大きく変化するため、定量性試験への応用が期待できる。

この結果は、呈色材として黒色を呈するAuPdを適用した場合、血液を用いたイムノクロマト試験においては、ニトロセルロースメンブレンが血液により赤く染まることがあるため、黒色の検出ラインを呈するAuPdの適用で視認性の向上が期待される。

4. まとめ

特別な機器を必要としない目視判定可能な検査キットは、家庭や電力が得られない環境でも迅速検査が可能なツールとして利用できるため、利便性がよい。本報では、AuPdが黒色を呈することを応用し、イムノクロマト方式の検査キットの色材としての可能性を報告した。

新規の黒色ナノ粒子は高い視認性が得られるため高感度検出への期待も高く、新しい診断ツールとして有望である。

参考文献

- 1) J. A. Creighton, D. G. Eadon : J. Chem. Soc. FARADAY TRANS., 87, 3881 (1991).
- 2) E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed : Chem. Soc. Rev., 41, 2740 (2012).
- 3) K. Torigoe, K. Esumi : Langmuir, 8, 59 (1992).
- 4) R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Zheng : Science, 294, 1901 (2001).
- 5) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy : Chem. Commun., 617 (2001).
- 6) C. L. Nehl, H. Liao, J. H. Hafner : Nano Lett., 6 [4], 683 (2006).
- 7) 溝口大剛, 宮澤雄太, 室内聖人 : プラズモニク化学研究会Webニュースレター, 2014年度No.10 (2015).
- 8) Y. Chen, Z. Fan, Z. Zhang, W. Niu, C. Li, N. Yang, B. Chen, H. Zhang : Chem. Rev., 118, 6409 (2018).
- 9) Y. Xiang, X. Wu, D. Liu, X. Jiang, W. Chu, Z. Li, Y. Ma, W. Zhou, S. Xie : Nano. Lett., 6, 2290 (2006).
- 10) M. Grzelczak, B. R-Gonzalez, J. P-Juste, L. L-Marzan : Adv. Mater., 19, 2262 (2007).
- 11) Y. Okuno, K. Nishioka, Y. Niidome : Chem. Lett., 38, 60 (2009).
- 12) Y. Yoshida, K. Uto, M. Hattori, M. Tsuji : CrystEngComm, 16, 5672 (2014).
- 13) Y. Xiang, X. Wu, D. Liu, X. Jiang, W. Chu, Z. Li, Y. Ma, W. Zhou, S. Xie : Nano. Lett., 6, 2290 (2006).
- 14) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, S. Yamada : Chem. Commun., 2376 (2003).
- 15) M. Tsuji, K. Ikedo, K. Uto, M. Matsunaga, Y. Yoshida, K. Takemura, Y. Niidome : CrystEngComm, 15, 6553 (2013).

-
- 16) J. G. Mehtala, D. Y. Zemlyanov, J. P. Max,
N. Kadasala, S. Zhao, A. Wei :
Langmuir, 30, 13727 (2014).
- 17) K. Nishida, H. Kawasaki : RSC Adv., 7,
18041 (2017).
- 18) B. P. Khanal, E. R. Zubarev :
J. AM. CHEM. SOC., 130, 12634 (2008).
-

金属調塗料の開発動向

Development trend of metalfeel paint

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



木下 拓哉
Takuya KINOSHITA



井上 貴公
Takahiro INOUE

1. はじめに

近年光輝感が強く、より金属やめっきに近い外観を有する金属調塗料と呼ばれる新しい意匠を持つ塗料が注目を集めている。めっきは形状や大きさなどに制限があり、また近年では加工業者数も減少してきており、塗装での代替需要が大きくなってきている。自動車分野では電動化や燃費向上を目的に金属部品のプラスチック部品への代替が進んでおり、プラスチックに金属に近い意匠を表現できる金属調塗料の採用拡大が見込まれる。

本報では当社での金属調塗料開発の取り組みおよび今後の開発動向について報告する。

2. 金属調意匠の実現手法

金属調塗料は、従来のメタリック塗料と比較して粒子感を感じさせることなく光輝感を付与するために、添加しているアルミニウムフレーク(以下アルミ)を均一に配向させることで光の反射を正反射させ、散乱光が少ない鏡面のような意匠を得ることができる。

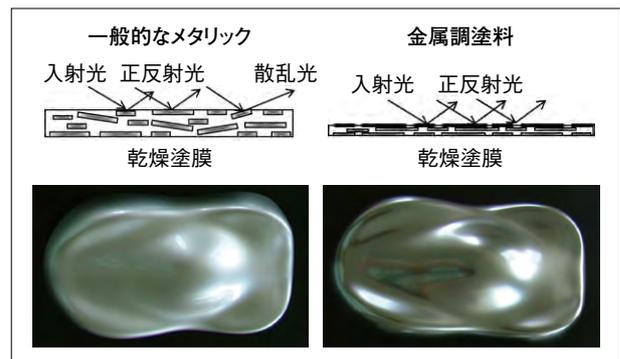


図1 金属調の特長

2.1 アルミの配向性コントロール

金属感を得るためにはアルミをより均一に配向させ、光を正反射させる必要がある。

このため、塗装時に塗料を微粒化し、塗着時の塗料粒子中に含まれるアルミ量を均一化させる。また、体積収縮率が高い樹脂を選択し、塗装時から乾燥時に塗

膜の体積を急激に収縮させることで均一に配向していないアルミを均一に配向させる。

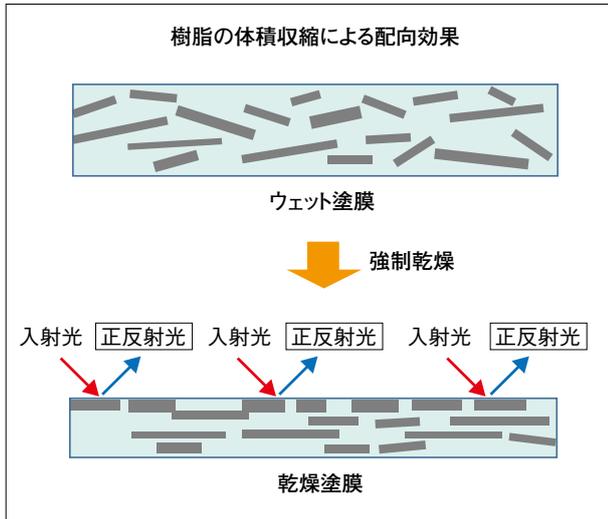


図2 樹脂の体積収縮によるアルミニウムフレークの配向性向上

2.2 アルミの選定

金属感の強い意匠性を得るためには従来のメタリック塗料と比較して、より表面が滑らかで粒度分布およびアスペクト比が均一なアルミを使用する必要がある。従来のアルミは微細化したアルミ粉をボールミルなどで粉碎、研磨して製造されているが、近年の粉碎、研磨および分級技術の向上により平滑性が高く、粒度分布の均一なアルミが開発されている。また、フィルム上にアルミを蒸着した後に、はく離、粉碎して製造した蒸着アルミは従来品と比較するときわめて薄く、平滑であり、塗膜内に均一に配向させることにより、より高い光輝感が得られる。

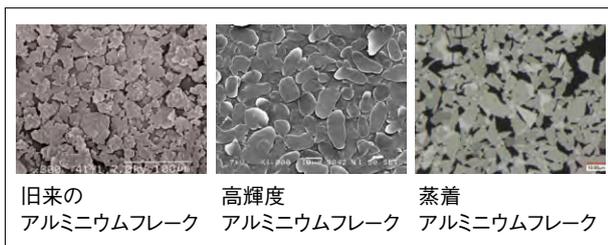


図3 アルミニウムフレークのSEM写真
 写真提供：東洋アルミ株式会社

2.3 当社金属調塗料について

当社においては2002年発売以来、様々な金属調塗料が用途別に採用されている。これまでの当社開発塗料を表1に示す。

〈スーパーブライトNo.2000(シルバー)〉

3コート3ベークタイプの塗料でホイールや外装プラスチックパーツ、釣り具などに幅広く採用されている。また、昨今、西武鉄道の新型特急車両ラビュー(図4)の外装色に採用され、注目を集めている。

蒸着アルミを採用しており、より薄膜のアルミを均一に配向させ、これまでにない鏡面に近い意匠性を得ることができる。蒸着アルミを使用しているため塗膜性能および意匠性を確保するため専用の下塗り、上塗りを使用した工程となる。

〈アクリタンMY-51〉

2コート1ベークタイプの塗料で自動車の内外装で採用が増えている。粉碎アルミを使用しているが、粒度分布が均一であり、厚みがより薄いアルミを用いることで、より金属感の強い意匠が得られる。また、従来のメタリックベースと同様の作業性を有しており、塗装が容易で高い意匠が得られる。

〈アクリタンHMG〉

1コート1ベークタイプの塗料で家電や自動車内装で多数採用されている。アクリタンMY-51と同様のアルミを使用しているが1コートのため、塗膜性能を確保する必要からコーティングアルミを使用している。また、1コートのため塗装作業性は優れるが、意匠面ではアクリタンMY-51に比べ劣る。



図4 スーパーブライトが採用された西武鉄道様特急車両ラビュー

表1 当社金属調塗料の特長

塗料名	工 程	特 徴	意 匠
スーパーブライト No.2000(シルバー)	3コート3ベーク	<ul style="list-style-type: none"> ●蒸着アルミニウムフレークを使用したメタリックベース ●物性を確保するため下塗りが必要 	
アクリタンMY-51	2コート1ベーク	<ul style="list-style-type: none"> ●高輝度アルミニウムフレークを使用したメタリックベース ●通常メタリックと同等の塗装作業性 ●ABSの場合プライマーが不要のため作業性良好 	
アクリタンHMG	1コート1ベーク	<ul style="list-style-type: none"> ●高輝度コーティングアルミニウムフレークを使用したメタリックベース ●1コートで塗装作業性が安易 ●ABSの場合プライマーが不要のため作業性良好 	

3. 次世代金属調塗料の開発状況

前述したようにこれまでも1コートから3コートタイプまで様々な仕様および意匠に対応するため金属調塗料を開発し、市場において好評を得ているが、金属やめっきなどが持つ本物の質感には至っていない。

意匠面では各顧客のデザイナーからさらに金属やめっきの持つ金属本来の質感により近づけることが求められ、生産面ではより省工程で作業性の優れる塗料が求められている。

当社において現在これまでにない意匠を持つ次世代金属調塗料の開発を行っており、その状況を以下に説明する。

3.1 金属感の評価方法

新しい金属調塗料を開発するために金属感を評価するための指標が必要である。そこで、目視による金属感と相関を有する定量評価方法の検討を行った。金属感は、正面から見た時と傾けて見た時の陰影差が大き

いほど感じられる。様々な検証の結果、フリップフロップインデックス(FI)がより目視に近い評価結果が得られたため本指標により今後金属感を評価していく。FI値の算出式を式1に示す。なお、各L値は多角度色差計(X-Rite:MA68II)にて測定した15°、45°、110°の値を用いて算出した。

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

式1 フリップフロップインデックス(FI)算出式

3.2 金属感の向上

金属感の向上を図るうえで重要なのは既に記載してきているが使用するアルミをより高輝度のものを選定し、アルミの配向性をコントロールすることより、光の反射をより正反射に近づけることである。

3.2.1 新規アルミの検討

アルミにおいてはこれまでも粒度分布および厚みが均一で平滑性の優れたものを選定してきた。平滑性お

よび厚みにおいては粉碎アルミと比較して蒸着アルミはより平滑で薄く、高い光輝感が得られる。昨今、従来の蒸着アルミと比較してより粒度分布が均一で厚みの薄いものが開発されてきている。また、粒子径もこれまでのものより細かくすることで粒子感が感じられず、より薄いことで粒子同士の重なりによる配向のずれも少なくなり、より光の正反射が得られやすくなる(図5)。図6に当社金属調塗料のポジショニングを開発品と共に示す。また、蒸着アルミは非常に薄いため、物性面で耐酸性などの外的要因影響を受けやすいが、コーティング技術の進化により表面コーティングを微細に施すことができるようになり、2コートタイプなどにも展開できるようになっている。

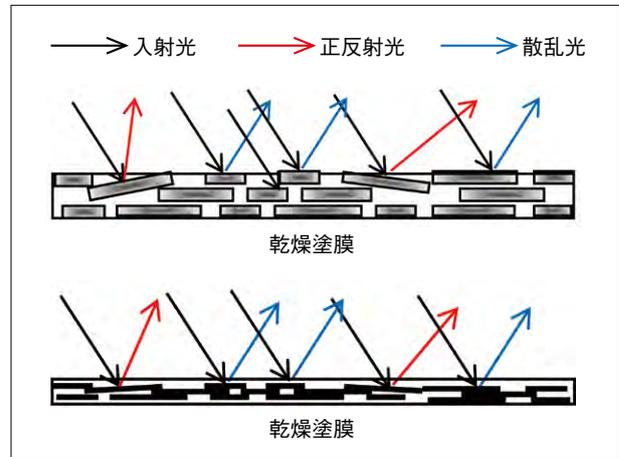


図5 アルミニウムフレークの薄膜化による正反射の増加

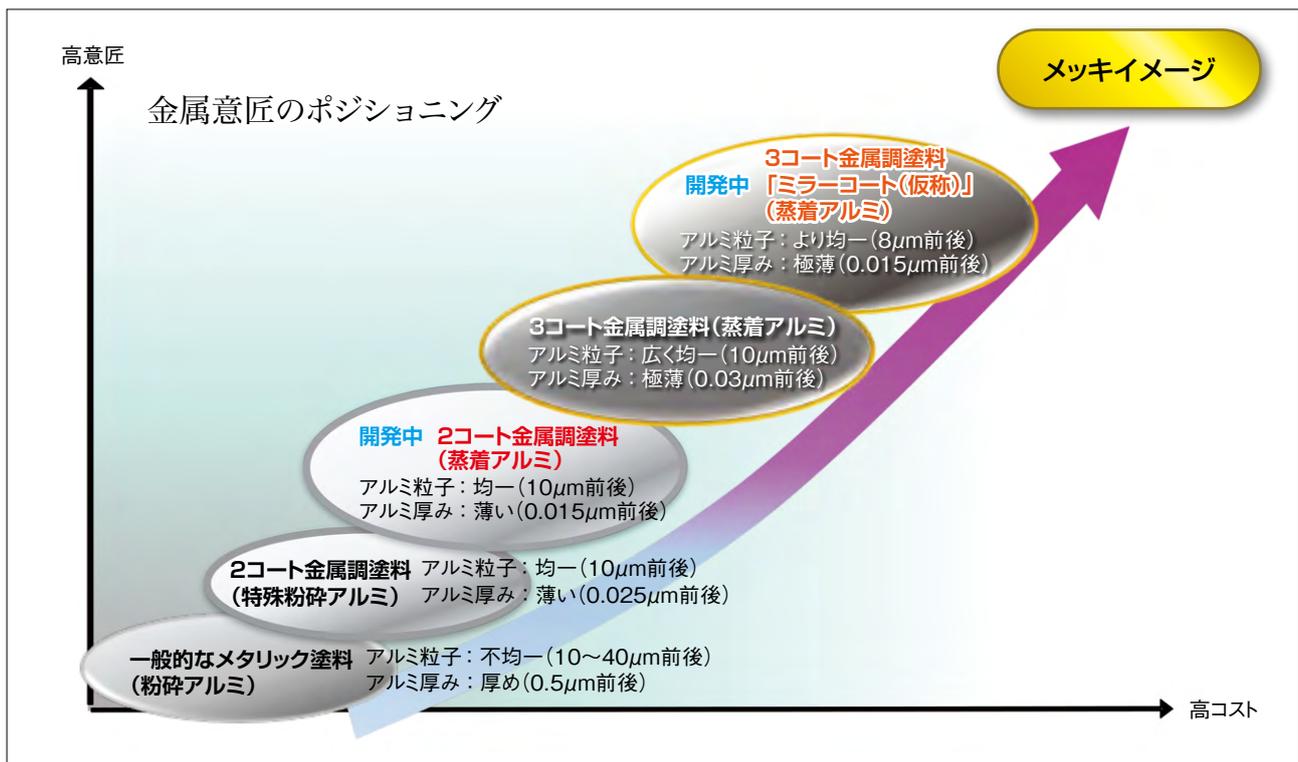


図6 これまでの金属調採塗料用採用アルミと新規開発品使用アルミとのイメージ

3.2.2 アルミの配向性向上

アルミと樹脂のバランスをコントロールし、アルミの一定量内での分散をより均一にできるようにすることで配向性の向上を試みた。これにより塗装時に塗料が微粒

化される際に各粒子内に含まれるアルミ量がより均一になり、塗着時にアルミが均一に配向しやすくなる。また、樹脂の選定においても、より収縮応力の高い物を選定した。

3.2.3 プライマー、クリアーの検討

3コートの場合、各層を乾燥させた後に各層の塗装を行っていくが、プライマーの乾燥が十分でない場合やベースコートの希釈溶剤の溶解力が強い場合は、ベースコート層がプライマー層膜を侵してしまい、アルミの配向性に悪影響を及ぼす。このためベースコート層がプライマー層を侵さないようにする必要がある。

本開発においてはプライマー層が十分に反応し(ゲル分率が80%以上)、ベースコート層の溶剤が下層を侵さなくするような弱溶剤にすることで、アルミの配向を侵さないような設定を行った。

クリアー層においても上記同様にクリアーコート層がベースコート層を侵さないような溶剤選定を行い、ベースコート層のアルミの配向性を侵さないようにする。

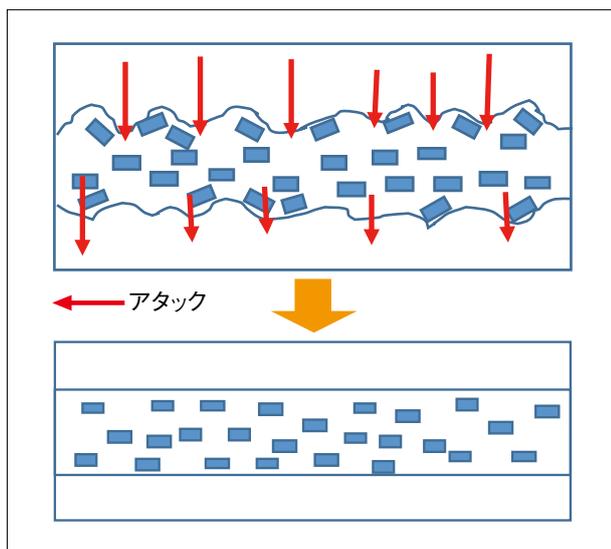


図7 樹脂種、溶剤種選定による各層の混相抑制

3.2.4 次世代金属調塗料の現状

新規アルミの選定および配向性のコントロールと各層の選定を行うことにより、めっきに近く鏡面のような意匠を持つ金属調塗料を開発した。写真を図8にデータを表2に示す。

本開発品において光輝感が高く、より鏡面のような金属調塗料を開発に至ったが、塗膜物性面および作業性面で適用範囲が狭いため、さらに試験を進め完成度を上げるための検討を実施中である。



図8 新規開発次世代金属調写真

表2 金属調塗料のFI値比較

塗料	タイプ	X-LITE MA68II多角度 色差計					FI値	
		15度	25度	45度	75度	110度		
アクリタン HMG	1コート 1ベーク	L	152.47	96.75	40.08	24.73	23.54	24.76
アクリタン MY-51	2コート 1ベーク	L	155.47	110.08	49.99	28.07	25.1	20.73
スーパーブライト No.2000	3コート 3ベーク	L	141.99	81.38	34.62	19.24	16.55	27.24
次世代 金属調	3コート 3ベーク	L	80.31	40.88	14.95	9.24	6.93	30.94

5. おわりに

金属調塗料分野においては今後もより金属に近い意匠が求められていくと考えられ、当社も次世代金属調塗料を開発しており、近々市場展開する予定である。今後も更に意匠性の向上を図るだけでなく、環境面やお客様での塗装工程面でより貢献できるよう開発に取り組んでいく。

参考文献

- 1) Hans-Joachim Streitberger, Karl-Fredrich: Antomocive Paints and Coatings, P.181 (2008)

ISO 12944の改定

Revision of ISO 12944



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

田辺 知浩
Tomohiro TANABE

1. はじめに

鋼構造物を腐食環境から護るための塗装は、一般的に種々の機能(例えば鋼材表面において、さびの発生を抑制する機能や塗膜表面の美観を長期間維持する機能など)を有した塗膜の組み合わせで構成される。その塗膜の組み合わせは、塗装システム、あるいは塗装仕様と呼ばれ、その塗膜品質、および塗装システムの基準となる標準規格が各国・各地域で多数制定されている。それらのうち最も活用されているものが、ISO(国際標準化機構)が定める、ISO 12944シリーズ(Paint and varnishes-Corrosion Protection of steel structures by protective paint systems: 塗料とワニス-防食塗装システムによる鋼構造物の腐食防食)である。

このISO12944シリーズは、1990年に設立された分科会であるISO/TC35/SC14(Protective paint systems for steel structures: 鋼構造物用防食塗装システム委員会)での審議を経て、1998年に初版が制定された。その際、日本塗料工業会を事務局とする日本国内の同委員会メンバーも策定作業に参加した。この規格は、塗料メーカー、設計エンジニア、顧客、塗装業者を対象に、鋼構造物に対する防食塗料、および防食塗装システムを選定するための要領について紹介している。最近では海外展開する鋼構造物の建設に際して、この規格に準

拠した案件が増加するなど、益々その有用性が注目されつつある。

この規格の変遷として、初版発行後に同シリーズのPart.5が2007年に改定され、次いで初版発行から約20年が経過し、さらに見直すべき内容が議論された結果、2017年11月から2018年2月にかけて、シリーズ全般において改定発行がなされた。本報はそれら新版の内容につき初版(一部旧版)と比較し概説する。

2. ISO 12944シリーズの概要と各Partの変遷

ISO 12944シリーズは、1998年の初版発行の際に構成されたPart.1からPart.8(Part.5のみ2007年に一度改定)と2018年1月に追加されたPart.9を含めた計9つのPartからなる。Part.9は、これまでISO 20340 (Paint and varnish – Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures: 海洋構造物および関連構造物向け防食塗装システムの要求性能)として別途定められていた規格を元にした内容として、この規格に組み込まれたものである。

Part.1: General introduction

総論

Part.2: Classification of environments

環境分類

Part.3: Design considerations

設計上の考慮

Part.4: Types of surface and surface preparations

素地の種類と素地調整

Part.5: Protective paint systems

防食塗装システム

Part.6: Laboratory performance test methods

実験室における性能試験方法

Part.7: Execution and supervision of paint work

塗装作業の実施と監督

Part.8: Development of specifications for new work and maintenance

新規および補修における仕様展開

Part.9: Protective paint systems and laboratory performance test methods for offshore and related structures

海洋構造物および関連構造物向け

防食塗装システムの実験室における

性能試験方法

以下に、新版において特に重要な改定がなされた、Part.1, 2, 5, 6, 9について解説する。

2.1 ISO 12944-Part.1: 総論 (General introduction)

Part.1では、ISO 12944の導入として規格の適用範囲、定義、要求事項が記載されている。

Part.1の新版(第2版、2017年11月発行)で主に改定された箇所は期待耐用年数(The expected life)に関して定めた部分である。その初・新版対比を表1に示す。

表1 ISO 12944-1 期待耐用年数分類の改定

分類	レベル	初版	新版(第2版)
L	low: 低い	2~5年	~7年未満
M	medium: 中程度	5~15年	7~15年
H	high: 高い	15年以上	15~25年
VH	very high: 極めて高い	—	25年以上

※セルの色: 新版での追加部分

初版にて定められた、L(low:低い)、M(medium:中程度)、H(high:高い)の3分類に、新版ではVH(very high:極めて高い)が加わり、各分類での期待耐用年数範囲も改定されたことで、25年以上の耐用年数を期待する塗装システムの選択肢に対応しうようになっている。ただし、この期待耐用年数は所有者が維持補修計画を立てる際の技術的検討数値であること、期待耐用年数は「保証期間」ではないこと、保証期間はこの規格の範疇外であること、保証期間と期待耐用年数との間に関連性はないこと、保証期間は概ね期待耐用年数より短いことなどに留意せねばならない。

表2 ISO 12944-2 腐食環境分類の改定(大気腐食)

分類	レベル	初版	新版 (第2版)	単位面積当たりの質量/厚み損失(初年度)			
				低合金炭素鋼		亜鉛	
				質量損失 [g/m ²]	厚み損失 [μm]	質量損失 [g/m ²]	厚み損失 [μm]
C1	very low corrosivity: 極めて低い	✓	✓	≤ 10	≤ 1.3	≤ 0.7	≤ 0.1
C2	low corrosivity: 低い	✓	✓	>10~200	>1.3~25	>0.7~5	>0.1~0.7
C3	medium corrosivity: 中程度	✓	✓	>200~400	>25~50	>5~15	>0.7~2.1
C4	high corrosivity: 高い	✓	✓	>400~650	>50~80	>15~30	>2.1~4.2
C5-I	very high corrosivity (industrial): 非常に高い(工業)	✓		>650~1500	>80~200	>30~60	>4.2~8.4
C5-M	very high corrosivity (marine): 非常に高い(海洋)	✓		>650~1500	>80~200	>30~60	>4.2~8.4
C5	very high corrosivity: 非常に高い		✓	>650~1500	>80~200	>30~60	>4.2~8.4
CX	extreme corrosivity: 極めて高い		✓	>1500~5500	>200~700	>60~180	>8.4~25

※セルの色：新版での追加部分

2.2 ISO 12944-Part.2: 環境分類 (Classification of environments)

Part.2では、腐食環境の分類を「大気腐食」と「水中および土中埋設腐食」に分けて定めている。このPart.2も新版(第2版、2017年11月発行)で以下の改定がなされている。

まず「大気腐食」環境に関して、初版では、
 C1(very low corrosivity: 極めて低い腐食性)
 C2(low corrosivity: 低い腐食性)
 C3(media corrosion: 中程度の腐食性)
 C4(high corrosion: 高い腐食性)
 C5-I(very high corrosion(industrial): 非常に高い腐食性(工業))
 C5-M(very high corrosion(marine): 非常に高い腐食性(海洋))
 の6分類であった。

新版では、C1~C4はそのままに、C5をvery high corrosion(非常に高い腐食性)に統一して初版の工業、海洋の区域細分類を無くし、新たにCX(extreme corrosion(offshore): 極めて高い腐食性(沖合))を加えた6分類へと変更がなされている(表2参照)。

また「水中および土中埋設腐食」環境に関しては初版では、Im1(immersion in fresh water: 淡水浸せき)、Im2(immersion in sea or brackish water: 海水あるいは汽水浸せき)、Im3(buried in soil: 土中埋設)の3分類であった。新版では、Im1とIm3はそのままに、Im2がimmersion in sea or brackish water(without cathodic protection): 海水あるいは汽水浸せき(電気防食なし)の細分類に変更となり、新たにIm4としてimmersion in sea or brackish water(with cathodic protection): 海水あるいは汽水浸せき(電気防食あり)の細分類が加えられ4分類となった(表3参照)。

表3 ISO 12944-2 腐食環境分類の改定
(水中および土中埋設腐食)

分類	レベル	初版	新版 (第2版)
Im1	Fresh water: 淡水浸せき	✓	✓
Im2	Sea or brackish water: 海水または汽水浸せき	✓	
Im2	Sea or brackish water (without cathodic protection) : 海水または汽水浸せき(電気防食なし)		✓
Im3	medium corrosion: 中程度	✓	✓
Im4	Sea or brackish water (with cathodic protection) : 海水または汽水浸せき(電気防食あり)		✓

※セルの色：新版での追加部分

表4 ISO 12944-5: 2007 旧版(第2版)低合金炭素鋼C5-I, C5-M, Im1-3環境推奨塗装システム例

塗 装 システム No.	プライマー				次 層 樹脂系	塗装システム		期待耐用性											
	樹脂系	種 別	塗装 回数	公称 膜厚		塗装 回数	公称 膜厚	C5-I			C5-M			Im1~3					
								L	M	H	L	M	H	L	M	H			
A5I.01	EP, PUR	Misc.	1~2	120μm	AY, CR, PVC	3~4	200μm												
A5I.02	EP, PUR	Misc.	1	80μm	EP, PUR	3~4	60μm												
A5I.03	EP, PUR	Misc.	1	150μm	EP, PUR	2	120μm												
A5I.04	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60μm	EP, PUR	3~4	240μm												
A5I.05	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60μm	EP, PUR	3~5	320μm												
A5I.06	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60μm	AY, CR, PVC	4~5	320μm												
A5M.01	EP, PUR	Misc.	1	150μm	EP, PUR	2	300μm												
A5M.02	EP, PUR	Misc.	1	80μm	EP, PUR	3~4	320μm												
A5M.03	EP, PUR	Misc.	1	400μm	—	1	400μm												
A5M.04	EP, PUR	Misc.	1	250μm	EP, PUR	2	500μm												
A5M.05	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60μm	EP, PUR	4	240μm												
A5M.06	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60μm	EP, PUR	4~5	320μm												
A5M.07	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60μm	EPC	3~4	400μm												
A5M.08	EPC	Misc.	1	100μm	EPC	3	300μm												
A6.01	EP	Zn(R)	1	60μm	EP, PUR	3~5	360μm												
A6.02	EP	Zn(R)	1	60μm	EP, PURC	3~5	540μm												
A6.03	EP	Misc.	1	80μm	EP, PUR	2~4	380μm												
A6.04	EP	Misc.	1	80μm	EPGF, EP, PUR	3	500μm												
A6.05	EP	Misc.	1	80μm	EP	2	300μm												
A6.06	EP	Misc.	1	800μm	—	—	800μm												
A6.07	ESI	Zn(R)	1	60μm	EP, EPGF	3	450μm												
A6.08	EP	Misc.	1	80μm	EPGF	3	800μm												
A6.09	EP, PUR	Misc.	—	—	—	1~3	400μm												
A6.10	EP, PUR	Misc.	—	—	—	1~3	600μm												

※EP:エポキシ(2液形,水系), EPC:変性エポキシ(2液形), ESI:エチルシリケート(1,2液形,水系), PUR:ポリウレタン(1,2液形,水系),
PURC:変性ポリウレタン(2液形), AY:アクリル(1液形,水系), CR:塩化ゴム(1液形), PVC:ポリ塩化ビニル(1液形), EPGF:エポキシガラスフレーク(2液形),
Zn(R):ジンクリッチプライマー, Misc.:その他の樹脂系

2.3 ISO 12944-Part.5: 防食塗装システム (Protective paint systems)

Part.5は、最も核をなす防食塗装システムにつき記載している。この規格のみ2007年9月に一度改定され第2版が発行されている。よって新版では第3版(2018年2月発行)となる。

第2版(旧版)では、鋼材を基材とした腐食環境分類における期待耐用年数ごとの推奨塗装システムを総括した一覧表が示されている。次いで、各腐食環境分類における期待耐用年数ごとの推奨塗装システムが示された

一覧表、素地が溶融亜鉛めっきである場合や金属溶射表面である場合の推奨塗装システムが別途順次紹介されている。C5-I環境以上向けの推奨塗装システムを抜粋し、表4に示す。

新版(第3版)では、各腐食環境分類に適応する代表的塗装システム例が一覧表としてAnnex C(鋼材用塗装システム)に順次紹介されている。ただし、先述のCX、およびIm4環境の推奨塗装システムについてはPart.9のみに該当するため、このPart.5には含まれていない。C5環境以上向けの推奨塗装システムを抜粋し、表5に示す。

表5 ISO 12944-5: 2018 新版(第3版)低合金炭素鋼C5, Im1~3環境推奨塗装システム例

塗 装 システム No.	プライマー				次 層	塗装システム		期待耐用性										
	樹脂系	種 別	塗装 回数	公称 膜厚		樹脂系	塗装 回数	公称 膜厚	C5				Im1~3					
									L	M	H	VH	L	M	H	VH		
C5.01	EP, PUR, ESI	Misc.	1	80~160 μm	EP, PUR, AY	2	180 μm											
C5.02	EP, PUR, ESI	Misc.	1	80~160 μm	EP, PUR, AY	2~3	240 μm											
C5.03	EP, PUR, ESI	Misc.	1	80~240 μm	EP, PUR, AY	2~4	300 μm											
C5.04	EP, PUR, ESI	Misc.	1	80~200 μm	EP, PUR, AY	3~4	360 μm											
C5.05	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60~80 μm	EP, PUR, AY	2	160 μm											
C5.06	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60~80 μm	EP, PUR, AY	2~3	200 μm											
C5.07	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60~80 μm	EP, PUR, AY	3~4	260 μm											
C5.08	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60~80 μm	EP, PUR, AY	3~4	320 μm											
1.01	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60~80 μm	EP, PUR	2~4	360 μm											
1.02	EP, PUR, ESI	Zn(R)	1	60~80 μm	EP, PUR	2~5	500 μm											
1.03	EP, PUR, ESI	Misc.	1	80 μm	EP, PUR	2~4	380 μm											
1.04	EP, PUR, ESI	Misc.	1	80 μm	EP, PUR	2~4	540 μm											
1.05	—	—	—	—	EP, PUR	1~3	400 μm											
1.06	—	—	—	—	EP, PUR	1~3	600 μm											

※EP:エポキシ(2液形, 水系), PUR:ポリウレタン(1,2液形, 水系), ESI:エチルシリケート(1, 2液形), AY: アクリル(1液形, 水系),
 Zn(R):ジンクリッチプライマー, Misc.:その他の樹脂系,
 ※PURについては、そのほかポリロキサン樹脂、ポリアスパラギン酸樹脂、ふっ素樹脂 (FEVE:フルオロエチレン/ビニルエーテル共重合体)も適用可能。

2.4 ISO 12944-Part.6: 実験室における性能試験方法 (Laboratory performance test methods)

Part.6は実験室における防食塗装システムの試験方法と条件について定めている。ただし、試験で得られた結果は塗装システムを選定する手段であり、正確な耐久性を決定するためのものではない、としている。

2.4.1 ISO 12944-Part.6: C2~C5(-M)環境での試験項目

初版では、4種の耐久性試験(ISO 2812-1:耐薬品性、ISO 2812-2:水浸せき、ISO 6270:耐湿性、ISO 7253(現ISO 9227):耐中性塩水噴霧性)に対し、各腐食環境分類の期待耐用年数に応じた試験期間が規定されていた。

新版(第2版、2018年1月発行)では、初版に定められていた試験項目のうち、耐薬品性試験が無くなり、耐中性塩水噴霧性は該当試験規格であるISO 7253(1996年版)から新たに制定されたISO 9227(2006

年版)へと変更され、腐食環境分類とその期待耐用年数の改定に応じた試験期間が規定し直されるとともに、新たに付属書Bに記載のサイクル促進試験が追加されている。そのサイクル促進試験の条件は、a) ISO 16474-3に準拠したUVA-340nmランプ暴露4時間(60±3°C)と結露4時間(50±3°C)の繰り返しを72時間、次いでb) ISO 9227に準拠した中性塩水噴霧を72時間、さらにc)低温暴露を24時間(-20±2°C)の合計168時間を1サイクルとして規定合計時間繰り返しものである。

2.4.2 ISO 12944-Part.6: Im1~Im3環境での試験項目

初版では、3種の耐久性試験(ISO 2812-2:水浸せき、ISO 6270:耐湿性、ISO 7253(現ISO 9227):耐中性塩水噴霧性)に対し、各腐食環境分類の期待耐用年数に応じた試験期間が規定されていた。

新版では、期待耐用年数分類が改定されたため、それに応じて試験期間が規定し直されている。

表6 ISO 12944-6 におけるC2～C5(-M), Im1～3環境向け耐久性試験方法・条件の改定

腐食環境分類	期待耐用性	ISO 2812-1	ISO 2812-2		ISO 6270-1		ISO 7253 (現ISO 9227)		付属書B: サイクル 促進試験
		耐薬品性	水浸せき		耐湿性		耐中性塩水噴霧性		
		初版	初版	新版 (第2版)	初版	新版 (第2版)	初版	新版 (第2版)	新版 (第2版)
C2	L	—	—	—	48時間	48時間	—	—	—
	M	—	—	—	48時間	48時間	—	—	—
	H	—	—	—	120時間	120時間	—	—	—
	VH	—	—	—	—	240時間	—	480時間	—
C3	L	—	—	—	48時間	48時間	120時間	120時間	—
	M	—	—	—	120時間	120時間	240時間	240時間	—
	H	—	—	—	240時間	240時間	480時間	480時間	—
	VH	—	—	—	—	480時間	—	720時間	—
C4	L	—	—	—	120時間	120時間	240時間	240時間	—
	M	—	—	—	240時間	240時間	480時間	480時間	—
	H	—	—	—	480時間	480時間	720時間	720時間	—
	VH	—	—	—	—	720時間	—	1440時間	1680時間
C5-I	L	168時間	—	—	240時間	—	480時間	—	—
	M	168時間	—	—	480時間	—	720時間	—	—
	H	168時間	—	—	720時間	—	1440時間	—	—
C5-M	L	—	—	—	240時間	—	480時間	—	—
	M	—	—	—	480時間	—	720時間	—	—
	H	—	—	—	720時間	—	1440時間	—	—
C5	L	—	—	—	—	240時間	—	480時間	—
	M	—	—	—	—	480時間	—	720時間	—
	H	—	—	—	—	720時間	—	1440時間	1680時間
	VH	—	—	—	—	—	—	—	2688時間
Im1	M	—	2000時間	—	720時間	—	—	—	—
	H	—	3000時間	3000時間	1440時間	1440時間	—	—	—
	VH	—	—	4000時間	—	2160時間	—	—	—
Im2	M	—	2000時間	—	—	—	720時間	—	—
	H	—	3000時間	3000時間	—	—	1440時間	1440時間	—
	VH	—	—	4000時間	—	—	—	2160時間	—
Im3	M	—	2000時間	—	—	—	720時間	—	—
	H	—	3000時間	3000時間	—	—	1440時間	1440時間	—
	VH	—	—	4000時間	—	—	—	2160時間	—

※セルの色：新版での追加部分

削除部分

表7 ISO 12944-9とISO 20340の対比(塗装システムと初期最低要求性能)

基 材	プラスト処理鋼板 (素地清浄度:Sa 2½~3: ISO 20340, Sa 2½: ISO 12944-9)					溶融亜鉛めっき 亜鉛系溶射		備 考	
	沖合 (C5-M, CX)		飛沫・干満帯 (C5-M / Im2, CX / Im4)			没水部 (Im2, Im4)			沖合 (C5-M, CX)
腐食環境分類								()内 左:旧版 ISO 20340 右:新版 ISO 12944-9	
	初期最低付着力 (ISO4624)	3 5	4 5	3 5	4 5	4 5	8 5	3 5	旧版 単位: MPa 新版 単位: MPa
第1層	Zn(R)	他の プライマー	Zn(R)	他のプライマー		他のプライマー		—	
公称膜厚	≥ 40	≥ 60	≥ 40	≥ 60	≥ 200	—	≥ 150	—	単位: μm
最少塗装回数	3	3	3	3	2	1	2	2	
塗装システム 公称膜厚	≥ 280	≥ 350	≥ 450	≥ 450	≥ 600	≥ 800	≥ 350	≥ 200	単位: μm

※旧: ISO 20340: 2009, 新: ISO 12944-9: 2018, Zn(R): ジンクリッチプライマー

※セルの色: 新版での 追加部分

2.5 ISO 12944 – Part.9: 海洋構造物および 関連構造物向け防食塗装システムの実験室 における性能試験方法 (Protective paint systems and laboratory performance test methods for offshore and related structures)

Part.9は海洋(関連)構造物用防食塗装システムの実験室での試験方法について定めている。この規格はISO 20340(第2版、2009年4月)にてISO 12944-2の初版に準じたC5-MとIm2の腐食環境分類を対象に規

定されていた内容を元に、新たな腐食環境分類として、ISO 12944-2の新版に準じたCXとIm4を対象とする形で制定し直されたものである。推奨塗装システムと初期性能の最低要求事項を表7に示す。

品質試験に関しては主としてISO 20340での腐食環境分類であるC5-MとIm2が、それぞれISO 12944-9のCX(沖合)とIm4に置き換わる改定であり、試験項目(耐エージング性、陰極はく離、海水浸せき)やそれらの各試験条件・試験期間は変更されていない。

表8 ISO 12944-9とISO 20340の対比(品質試験項目)

旧版: ISO 200340 ⇒		腐食環境 C5-M(海洋)	飛沫・干満帯 C5-MとIm2の複合腐食環境	腐食環境 Im2
新版: ISO 12944-9 ⇒		腐食環境 CX(沖合)	飛沫・干満帯 CX(沖合)とIm4の複合腐食環境	浸せき環境 Im4
試 験*	切削線*			
サイクル促進試験 (旧版: Annex A, 新版: Annex B)	あり	4200時間	4200時間	—
陰極はく離試験 (ISO 15711: 2003, A法)	なし (意図的欠損部を作製)	—	4200時間	4200時間
海水浸せき試験 (ISO 2812-2)	あり	—	4200時間	4200時間

※試験方法、および切削線の寸法や位置の詳細は各規格参照

※セルの色: 新版での 追加部分

8. おわりに

防食塗装システムに関する国際規格であるISO 12944シリーズの主要なPartにおける新版での改定概要について述べた。

初版発行から約20年が経過し、塗料、およびその塗膜性能も進歩してきた。鋼構造物資産の維持管理の面で、より最適な防食設計がなされるよう幅広い塗装システムの選択肢へと拡充された結果であるといえる。

この規格が各国、各地域での個別の関連規格に与える影響は非常に大きいと思われる。塗料メーカーに課せられた使命は、これら規格の品質基準、性能合格判定基準を十分満たしつつ、地球環境への負荷やライフサイクルコストを軽減する優れた防食塗装システムを開発し、それらを進化させ続けていくことと考える。

鉄道車両・産業機械・鋼製建具向け塗料の市場動向

Market Trend of Paint for Rolling Stock and Machinery

車両産機・プラスチック塗料事業部
車両産機テクニカルサポートグループ
車両産機チーム
Rolling Stock, Machinery & Plastic Coatings Dept.
Rolling Stock & Machinery Coatings Technical Support Group
Rolling Stock & Machinery Coatings Team



行森 靖高
Yasutaka YUKIMORI



栗本 彰人
Akihito KURIMOTO



入江 達也
Tatsuya IRIE

1. はじめに

18世紀後半の産業革命以降、鉄鋼製品は様々なものに姿かたちを変え、輸送、鉱業、製造、建築などの産業の近代化に貢献してきた。そしてそれらを腐食から護り、陰で支えてきたのが塗料である。石油製品を原料とした塗料が実用化されて100年以上が経ち、塗料の主な目的である防錆性や耐候性が向上していくと同時に、さらなる高意匠性や高機能性など、塗料に求められる役割も増えていった。一方で、塗料に含まれる鉛やクロムといった有害物質による環境汚染や、有機溶剤による人体への影響なども無視できなくなり、これからの商品開発を左右する重要な要素となっている。

本報では、「鉄道車両」、「産業機械」、「鋼製建具」において、それぞれの分野で使用される塗料の特長や昨今の市場動向について報告する。

2. 鉄道車両向け塗料

2.1 デザインとしての鉄道車両への塗装

鉄道車両は自動車と同じように色やつや、模様がつけられ、幅広いデザインのもの流通している。また、その使用用途に合わせた構体素材と要求デザインに合わせた意匠付与が要求されている。

通勤車両の構体は耐久性の高いステンレスが主流となっており、腐食しにくいと、塗装よりもメンテナンス性の良いフィルムの使用が多くなっている。

一方で、通勤車両とは異なり、新幹線や特急車両は軽量化を目的としたアルミ構体が主流となり、そのデザインは、鮮烈で高級感のある塗色が求められている。具体的にはメタリック、パールといった自動車に求められるような高意匠が要求されている。これらの例を挙げると、ゴールドメタリック色としてJR九州の「或る列車」、小田急電鉄の新型ロマンスカー「70000形GSE」(2019年鉄道友の会「ブルーリボン賞」受賞)があり、車両外板用上塗塗料として当社のアクリル・ウレタン樹脂系塗料「Vトップ車両用ゴールド」が採用されている。

このように、現代の鉄道車両では塗膜性能はもとよりバラエティー豊かなデザインが増え、より美しさを求める傾向にある。



図1 JR九州「或る列車」



図2 小田急電鉄新型ロマンスカー「70000形GSE」

最近では特急車両のデザインについては、鉄道業界外の建築デザイナー、カーデザイナーなどが起用され、デザインの幅が広がっている。西武鉄道の001系新型特急車両「Laview」は、いままでに見たことのない新しい車両を目指して、デザインコンセプトのひとつ「都市や自然の中でやわらかく風景に溶け込む特急」を実現できる塗料として、「メタリック」や「パール」ではなく、「金属調」塗料のスーパーブライトNo.2000が採用された。ここでは、鉄道車両への「金属調」塗料スーパーブライトNo.2000の塗装について紹介する。



図3 西武鉄道001系新型特急車両「Laview」

2.2 メタリック塗料と金属調塗料のちがい

2.2.1 メタリック塗料

メタリック塗料には、粉碎アルミニウム顔料という、純度の高いアルミを粉碎・研磨し非常に薄い鱗片状に加工されたアルミフレーク顔料を含んでおり、角度によって反射光強度が異なる塗膜を形成することができる。このアルミフレークがいわゆる「粒子感」を表現し、メタリック感と呼ばれる意匠性を表現することができる。

2.2.2 金属調塗料

金属調塗料とは、一般的なメタリック塗料とは異なり、「粒子感」を感じさせない微粒子のアルミを平滑に並べることで、その塗膜表面を光で反射させ、鏡のように人や物を映すことを特長とする。当社の金属調塗料

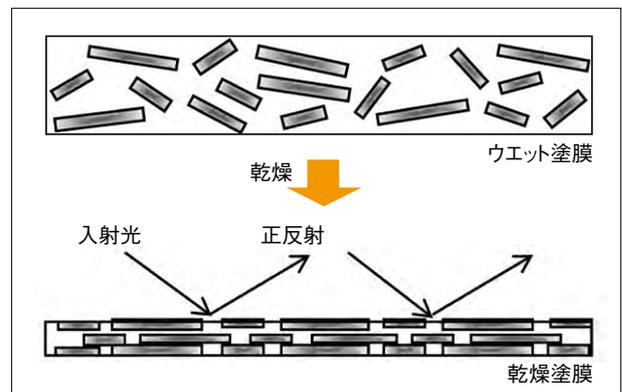


図4 体積収縮によるアルミ配向性向上の機構

スーパーブライトNo.2000は、フィルム上に蒸着され形成されたアルミニウム膜をはく離・粉碎した特殊な蒸着アルミニウム顔料が含まれている。非常に薄膜で輝度が高いこの蒸着アルミニウム顔料を使用することで得られる鏡面仕上げの輝きが特長である。また、アルミの配向性を良好にするために、体積収縮率が高い樹脂を選択し、塗膜表面の乾燥性を速くすることが重要である。

2.3 鉄道車両向け金属調塗装への挑戦

2.3.1 鉄道車両向け金属調塗装の課題

本来スーパーブライトNo.2000は、自動車部品向けとして設計されたものであり、その意匠性については内外装共に高く評価されている。しかし、鉄道車両のような大型被塗物に対する塗装には十分な検討が進んでいなかった。スーパーブライトNo.2000は、環境条件(温度・湿度)の影響を受けやすい傾向にあり、低温度の条件では密着不良を引き起こし、高湿度の条件では白化(ブラッシング)を引き起こすおそれがある。自動車部品など小型被塗物の塗装ラインでは温湿度の管理が可能であるが、鉄道車両塗装では温湿度が調整できるブースはなく、加温ブース程度しかない。そのため、塗装環境によってどのような影響が出るか、どの条件であれば正常に塗装可能であるかを確認する必要があった。

また、スーパーブライトNo.2000の特長として、速い乾燥性がある。小型被塗物では、塗装ストロークが狭く塗り重ねのインターバルが短いためダストむらが生じにくい。大型被塗物の場合、塗装ストロークが長く、より塗り重ねのインターバルが長い。そのため、塗膜の乾燥が速くダストむらが生じやすい。そのため、大型被塗物向けにダストむらが生じない塗装方法の最適化を行う必要があった。

2.3.2 塗装温度・湿度環境の確立

大型被塗物に塗装する際に様々な温度・湿度環境下において、最良の仕上がり外観を得るための条件を表1に示す。

表1により、低温条件(橙)では密着不良が発生し、高湿度条件(黄)では、白化(ブラッシング)が発生する。○

表1 温度・湿度条件作業性マップ

湿度	温度							
	5℃	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
90%RH	×	×	×	×	×	×	×	×
80%RH	×	×	×	×	×	×	×	×
70%RH	×	×	○	○	○	×	×	×
60%RH	×	×	○	○	○	○	○	×
50%RH	×	×	○	○	○	○	○	○
40%RH	×	×	○	○	○	○	○	○
30%RH	×	×	○	○	○	○	○	○

○ 作業性、仕上り外観問題なし
 × 高湿度領域(黄)については、ブラッシングが発生し、仕上り外観不良。
 低温領域(橙)については、低温の為、塗料中の溶剤が抜けきらず、密着不良。

に該当する温度・湿度環境下では、塗装作業性に問題はなく、鉄道車両塗装時のように温湿度が調整できないブースでも塗装可能である。

2.3.3 大型被塗物時の塗装方法の最適化

大型被塗物に塗装する場合にダストむらを防ぐ方法として、塗りむらにならない程度の適度なウエット感が必要である。そのため、塗り重ねインターバルの長い大型被塗物時は、小型被塗物塗装時よりも、被塗物とスプレーガンの距離を近づけ、かつスプレーガンのスピードを遅くすることで、大型被塗物でも適度なウエット感を保たせることで可能となる。

表1の温度・湿度作業性マップの条件で、かつ上記塗装方法を順守することで、鉄道車両のような大型被塗物でも小型被塗物時と変わらない金属調の外観を得ることができる。

2.4 鉄道車両向け金属調塗装のまとめ

以上のことから、適切な温度・湿度条件を順守し、適切な塗装方法で塗装することによって、小型被塗物向けと考えていたスーパーブライトNo.2000は、鉄道車両のような大型被塗物に対しても良好な外観を得ることが可能となった。

今回、鉄道車両への金属調塗装の実績より、一層バラエティー豊かなデザインが要望される鉄道車両に対し、当社は高意匠性塗料を提案することによって貢献できると考える。

3. 産業機械向け塗料

3.1 産業機械向け塗料の特徴

産業機械とは、クレーンやパワーショベルのような土木、建設、輸送用の機械や、製造現場で使用される工作機械などの総称である。従来は塗料としてはアルキドラッカー系塗料やフタル酸樹脂系塗料が広く一般的に使用され、耐候性や耐食性などの外観よりも、塗装作業性やコストが重視される傾向にあった。

しかし近年、建設、輸送機械などの高性能、高品質化に伴い、製品外観においても高耐食・高耐候性が求められるようになり、高性能な二液のウレタン樹脂系塗料やエポキシ樹脂系塗料が使用されるようになってきた。

また近年、日本の労働安全衛生法施行令や特定化学物質障害予防規則(特化則)などの改正に加えて、中国では改正中華人民共和国大気汚染防止法が施工されるなど、世界的にVOC(Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)の削減が進められており、産業機械向け塗料の水性化や粉体化、特化則対応形塗料による環境対応が課題となっている。

3.2 環境対応形塗料

当社も特化則対応商品として、上塗塗料には耐候性に優れたアクリル・ウレタン樹脂系塗料「Vトップ車輛用ゴールド」を商品化しており、鉄道車両分野だけでなく産業機械分野においても各種実績を持っている。そして今回、特化則対応の下塗塗料として「コスモレックス#1200F」を開発、上市した。

表2 塗料性状・塗膜性能比較結果

試験項目	コスモレックス#1200F グレー					コスモレックス#1000T グレー				
	ダル鋼板	亜鉛めっき鋼板 ペンタイト	アルミ A5052	アルミ A6061	ステンレス SUS304	ダル鋼板	亜鉛めっき鋼板 ペンタイト	アルミ A5052	アルミ A6061	ステンレス SUS304
試験板膜厚 プライマー	30μm					30μm				
上塗り	30μm(Vトップ車輛用ゴールド)					30μm(Vトップ車輛用ゴールド)				
初期付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐湿240H後付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	99/100	100/100	99/100	100/100	100/100
耐湿360H後付着性	—	100/100	100/100	100/100	100/100	—	100/100	100/100 線はく離	100/100	100/100
塩水噴霧試験 240H後さび幅 全幅(mm)	0.4	0	0	0	0	0.4	0	0	0	0
ふくれ幅 片側(mm)	0.5	0.3	0	0.3	0	1.0	0.4	0.4	0.4	0
塩水噴霧試験 360H後さび幅 全幅(mm)	—	0	0	0	0	—	0	0	0	0
ふくれ幅 片側(mm)	—	0.4	0	0.3	0	—	0.4	0.4	0.4	0
折り曲げ試験φ6mm	割れなし	割れなし	割れなし	割れなし	割れなし	割れなし	割れなし	割れなし	割れなし	割れなし
標準膜厚	20~60μm					30~50μm				
乾燥時間 (20℃)	指触乾燥:5~10分、半乾燥:15~20分					指触乾燥:10~15分、半乾燥:20~25分				
塗色ラインナップ	グレー					赤さび、グレー、ライトグレー、白				
専用シンナー	コスモレックス#1200Fシンナー					コスモレックス#1000シンナー				

3.3 コスモレックス#1200F

「コスモレックス#1200F」は、一液変性エポキシ樹脂系下塗塗料「コスモレックス#1000T」の特化則対応品である。従来のコスモレックス#1000Tと同様に鉄部材のみだけでなく、アルミやステンレスのような非鉄金属に対しても優れた密着性、耐食性を有し、同等の塗装作業性を有している。

表2にコスモレックス#1200Fと#1000Tとの塗料性状・塗膜性能比較結果を、図5に塩水噴霧試験240時間後の試験板写真を示す。



図5 塩水噴霧試験240時間比較性能図

3.4 建設機械・産業機械向け塗料のまとめ

世界的なVOC削減や環境対応の動きに対し、当社も特化則対応として、耐食性に優れた一液変性エポキシ樹脂系下塗塗料「コスモレックス#1200F」と、耐候性に優れたアクリル・ウレタン樹脂系上塗塗料「Vトップ車輛用ゴールド」の組み合わせによる塗装仕様を確立した。現在、産業機械分野への特化則対応形塗装仕様としての展開を行っている。

4. 鋼製建具向け塗料

4.1 鋼製建具向け塗料の規格

ドアやシャッター、サッシといった建築用資材は、総称として鋼製建具と呼ばれている。これらは建物の構造や強度、安全性にとって重要であり、さびなどの腐食から護るため塗料には性能基準が定められている。国土交通省の定める「公共建築工事標準仕様書」では、自治体運営の体育館やホール、学校施設の建設においては、工事に使用される材料や機材などの標準的な仕様が示されている。

このうち鋼製建具向けの塗料としては、これまで「JIS K 5629 鉛酸カルシウムさび止めペイント」の塗装仕様が制定されていた。しかしこの塗料には有害物質である鉛由来原料が含まれており、平成28年12月にこの規格は廃止となった。その代替として一般社団法人 日本塗料工業会が定める、「JPMS28 一液変性エポキシ樹脂さび止めペイント」の規格が新たに制定された。図6に鋼製建具の一例を示す。



図6 鋼製建具(サッシ枠)

4.2 JPMS28規格への対応

JPMS28規格に対応するため、鉛酸カルシウムさび止めペイントから一液変性エポキシ樹脂さび止めペイントへの切り替え検討を行った。当初、実績のあるコスモレックス#1000T(以下、コスモ#1000Tと記す)をベースに検討を行ったが、以下の問題点が発生した。

- ①鋼製建具メーカーでは、塗装後直ぐに屋外で保管する場合があります、屋外保管中に降雨にさらされると図7のような雨ジミが発生した。これはウォータースポットと呼ばれ、乾燥が不十分な塗膜と水が接触することで起こる白化現象である。原因として塗膜中の樹脂成分が水分により変質し白化することが挙げられる。
- ②一液変性エポキシ樹脂さび止めペイントは、従来の鉛酸カルシウムさび止めペイントよりも膜厚が付きにくく、その結果、規定膜厚 $30\mu\text{m}$ に達するための塗装回数が増えることになった。原因として、鉛酸カルシウムさび止めペイントの塗料固形分が70%以上であるのに対して、コスモ#1000Tは50%前後しかなく、塗装1回当たりの膜厚が薄くなる傾向があった。

そこで、ウォータースポット性の改良とさらなるハイソリッド化を達成するための改良が必要となった。

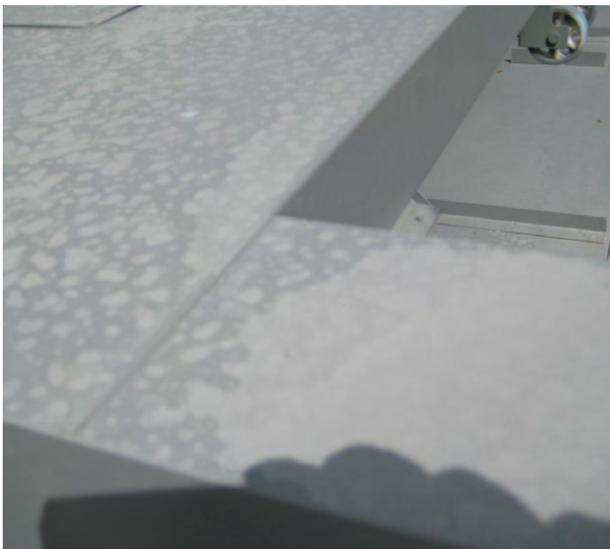


図7 ウォータースポット

4.3 「コスモレックスサッシ用プライマーβ HS」の開発

この問題を解決するため開発されたのが「コスモレックスサッシ用プライマーβ HS」(以下、サッシ用β HSと記す)である。本製品は、JPMS28に規定される要求性能をすべて満たしており、コスモ#1000Tと比較しても遜色ない塗膜性能を持つことを確認している。また、さらなる速乾性を持たせたことで、ウォータースポット性や耐ブロッキング性なども従来品と比べて向上し、一度に塗布できる膜厚も鉛酸カルシウムさび止めペイントと同等であることを確認している。

以降、各性能評価の結果を解説する。

4.4 ウォータースポット性の向上

ウォータースポット性の評価方法は下記の通り。

- ①エアスプレーにてブリキ板に規定膜厚を塗装し、常温で1時間乾燥させる。
- ②塗膜上にイオン交換水を1.0ml滴下し、蒸発防止のためポリカップを被せて18時間放置する。
- ③規定時間後ポリカップを外して水分をふき取り、塗膜表面の白化の程度を確認する。

図8に、コスモ#1000Tとサッシ用β HSのウォータースポット性評価の結果を示す。コスモ#1000Tはスポット跡がはっきりとわかるほど白化しているのに対して、サッシ用β HSではそれが見られない。

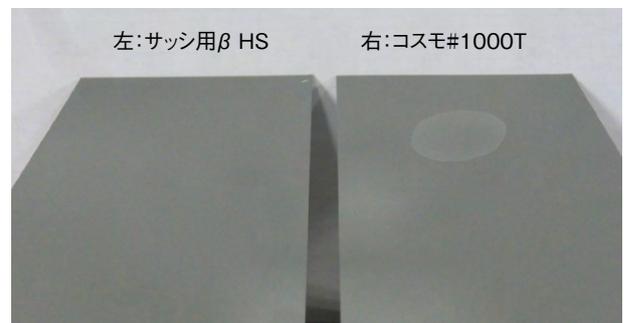


図8 ウォータースポット性評価結果

一液変性エポキシ樹脂を耐水性の高いものに変更したほか、高い顔料濃度によって乾燥性が向上し、乾燥途中の水による影響を抑えたことが白化の抑制につながっていると考えられる。

4.5 ハイソリッド化と塗装作業性の向上

コスモ#1000Tに比べて塗料中の顔料濃度を増加させたほか、メイン樹脂の粘度を低いものに変更したため内部溶剂量を少なくすることが可能となった。これにより塗料固形分は70%まで大幅に増加した。また塗装時の適正希釈率も減少しており塗着固形分の増加に貢献している。図9はサッシ用β HSとコスモ#1000Tを同様に塗装した場合の膜厚の推移を示している。このグラフから、サッシ用β HSの塗装回数当たりの膜厚が従来品に比べて大幅に増加していることがわかる。これらによって膜厚確保に要する塗装時間を短縮できるためユーザーにとって非常にメリットがある。

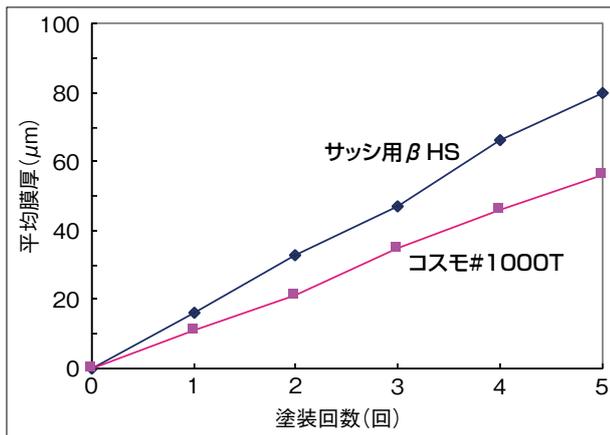


図9 塗装回数と合計塗装膜厚

4.6 耐ブロッキング性の向上

鋼製建具の多くは大型かつ重量物であり、ユーザーによっては敷地内のスペース確保のため塗装後十分な乾燥時間をおかずに塗装物を積み上げる場合がある。この時、圧力のかかる箇所の塗膜どうしが固着し跡がつく場合があり、この現象をブロッキングと呼ぶ。

表3は耐ブロッキング性を評価したものである。試験方法は下記の通り。

- ① エアスプレーにて100×100×0.3mmのブリキ板に規定膜厚を塗装し、常温で30分間乾燥させる。
- ② 塗面どうしを重ね合わせて平滑な台の上に置き、荷重が均一になるよう厚みのある鉄板の上から20kgの荷重を30分間掛ける。
- ③ 規定時間後おもりを取り除き、塗板どうしをはがして固着や跡残りを確認する。

結果、規定膜厚の30μmではどちらも跡残りは見られないが、膜厚が増えていくほど塗膜のはく離が大きくなるコスモ#1000Tに比べ、サッシ用β HSははがれの程度が少ない。これは、サッシ用β HSの高い顔料濃度、高沸点溶剤の含有量を極力少なくしたことにより、残存溶剤が減少し、ブロッキング性の向上へとつながった。

表3 耐ブロッキング性評価

膜厚	30μm	45μm	60μm
コスモレックス #1000T			
コスモレックス サッシ用 プライマーβ HS			

表4 JPMS28規格試験および独自規格試験一覧

	項目	項目	コスモ #1000T	サッシ用βHS
JPMS28 試験規格	容器の中の状態	かき混ぜたとき、堅い塊がなく一様になる(JIS K 5600-1-1 4.1.2 a)	○	○
	塗装作業性	はけ塗り作業に支障を感じない(JIS K 5600-1-1 4.2.3 a 一回塗りの場合による)	○	○
	表面乾燥性	100μmのアプリケーションで塗装し、8時間後に表面乾燥している(JIS K 5600 3-2)	○	○
	塗膜の外観	塗装48時間後の外観が見本に比べて大差ないこと(JIS K 5600 1-1 4.4)	○	○
	上塗り適合性	プライマー塗装後、合成樹脂調合ペイント1種白(JIS K 5516)を塗り重ね、作業に支障なく塗膜に外観異常が見られない。	○	○
	付着安定性	キセノンウェザーメーター(JIS K 5600 7-7、サイクルA)60時間照射後、JIS K 5516に規定する合成樹脂調合ペイント1種白を1回塗り重ね、16時間乾燥させる。再度キセノンウェザーメーターによる同条件の暴露を行ったのち、JIS K 5600 6-1により24時間没水後取り出し乾燥させる。その後クロスカットテープ剥離試験を行う。	○	○
	耐塩水性	クロスカットを施した塗板を23℃塩水(3%)に96時間浸漬し、さび、われ、はがれ等の異常がないこと。	○	○
	付着性	耐塩水性が終わった試験片について、直ちにクロスカット部のテープ剥離試験を行う。はがれ1.5mm以内。	○	○
	屋外暴露耐候性	12ヶ月の屋外暴露を行い、ふくれ、はがれ及びわれのないこと(JIS K 5600-7-6)	○	○
独自規格	塩水噴霧試験	5%塩水、35±1℃、95%RH、240時間実施後、クロスカット部テープ剥離実施(JIS K5600-7-1)	○	○
	パテ適合性	プライマー塗装後、ポリパテによるパテ付けを行い、ちぢみ等の外観異常が見られない。	○	○
	ウォータースポット性	プライマー塗装1時間後、塗膜表面に純水1mlを滴下し、蒸発防止のためポリカップを被せて放置。18時間経過後水滴をふき取り外観を確認。	×	○
	耐沸騰水性	沸騰水98℃×1時間浸漬し、24時間乾燥後基盤目テープ剥離試験実施。	○	○
	ブロッキング性	100×100×0.3mmのブリキ板にプライマーを塗装し、30分後0.2kg/cm ² の荷重を30分掛ける	×	○
	貯蔵安定性	50℃×1カ月貯安実施し、著しい粘度変化や堅い塊が無く一様になること。	○	○

4.7 鋼製建具向け塗料のまとめ

表4にコスモ#1000Tを比較としたサッシ用β HSのJPMS28規格試験および独自規格試験結果を示す。

サッシ用β HSは、コスモ#1000Tにあったウォータースポット性、塗装作業性の問題について大きく改善された商品であり、今後広く市場に展開していく。

5. おわりに

鉄道車両、産業機械、鋼製建具の3つの業界の動向と当社の塗料開発について紹介した。

1) 鉄道車両においては、新幹線や特急車両が鮮烈

で高級感のあるデザインが求められ、当社では新たに金属調塗料「スーパーブライトNo.2000」を鉄道車両に展開した。

2) 産業機械においては、環境対応が求められており、当社でも環境対応形のECO商品として、特化則対応かつトルエン・キシレンを含まない下塗塗料「コスモレックス#1200F」を展開した。

3) 鋼製建具においては、「JPMS28 一液変性エポキシ樹脂さび止めペイント」規格が採用され、当社ではその規格に適合した塗料のハイソリッド化を行い、塗装作業性や速乾性を大幅に向上させた「コスモレックスサッシ用βプライマー HS」を開発した。

今後も車輛産機業界の動向に注視し、商品の開発に取り組んでいく。

防食塗装に関する表面分析

Surface Analysis of Anticorrosion Coating

技術開発部門
研究部 研究第一グループ
分析物性チーム
Technical Development Division,
Research Dept. Research Group 1
Analysis & Physical Properties Team



濱中 政爾
Seiji HAMANAKA



八木沢 隼
Hayato YAGISAWA



伊郷 宗一郎
Soichiro IGO

1. はじめに

橋梁、プラント、自動車などに用いられる材料に対して、防錆性・防食性を付与する場合、塗膜による保護は常套手段となっている。一般的に防食塗料の塗膜には次のような機能が要求される。(1)塗膜が水や酸素などの腐食の原因となる物質を透過しにくいこと、(2)塗膜を透過して侵入した水や酸素などの腐食の原因となる物質を無害化する成分を塗膜中に含んでいること、(3)塗膜の設置される環境に耐える耐候性、耐水性、耐薬品性などを有すること、(4)被塗物への十分な付着性を有すること、(5)必要な美観を保つこと。これら全ての機能を満たすためには、被塗物の適切な素地調整法を選択することや目的に応じた機能を持つ塗料を数種類塗り重ねる必要がある。例えば、素地調整にはブラスト法やディスクサンダー法が用いられる。防食用に使用される塗料には、下塗りとして被塗物面への付着性と防食性能に優れた塗料が使用され、上塗りには耐候性や腐食性物質の侵入遮断機能が優れた塗料が使用される。このような組み合わせを塗装システムと呼び、そのシステム構成は多様である。

近年、高度経済成長期に架設された橋梁が50年を経過して高齢橋となり、補修・補強が必要とされる割合が大幅に増加している。新たな塗装系の提案や塗膜性

能を維持管理する上では、塗装システムの各層の表面分析を確立し、樹脂、顔料、そして添加剤といった塗膜構成成分や塗膜の層構成状態を把握することは重要となる。

本報では、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:以下SEM)、SEMに搭載されているエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-Ray Spectrometry:以下EDS)および熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry:Py-GC/MS)の原理と装置構造、近年の高分解能化技術について解説し、本装置を用いた防食塗装に関する表面分析例についても紹介する。

2. SEMの原理と装置構造

2.1 SEMの原理

図1にSEMの原理を模式的に示す。試料表面に細く絞った電子線を照射すると、二次電子(Secondary Electron:以下SE)をはじめ、後方散乱電子(Backscattered Electron:以下BSE)、特性X線、カソードルミネッセンスなどの様々な信号が放出される。電

2.3.1 ①電子銃

電子銃は、電子の放出方法により熱電子銃、電界放出形(Field Emission:以下 FE)電子銃、ショットキー電子銃の3つのタイプに分類される。表1に各電子銃の特徴²⁾、図4にFE電子銃および熱電子銃におけるフィラメントの外観を示す。SEMにおける分解能は、試料上に照射されるプローブサイズ(電子線の大きさ)で決定される。プローブサイズが小さければ小さいほど高い分解能が得られるが、それを実現するためには、電子銃から発生する電子線の輝度(密度)を高める必要がある。熱電子銃は、最も汎用的な電子銃であり、タングステンフィラメントやLaB₆単結晶チップに電流を流して加熱した際に発生する熱電子を用いており、輝度はあまり高くないことから汎用機に搭載されることが多い。ショットキー電子銃は、タングステン単結晶チップの表面をZrO₂で被覆し、より電子を放出しやすくしているタイプの電子銃であり、高い輝度の電子線を得ることができる。FE電子銃は、先端を鋭く加工したタングステン単結晶チップの表面に対し、高電界を加えて電子を引き出す仕組みとなっており、熱電子銃と比較して約1000倍もの高い輝度の電子線を得ることができる。その結果として、FE電子銃では、1nm以下の空間分解能を達成している。そのため、現代の高分解能SEMには、もれなくFE電子銃が搭載される。

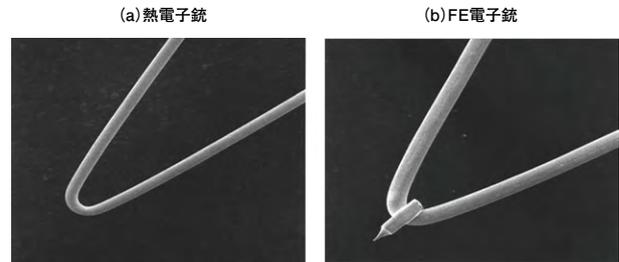


図4 FE電子銃および熱電子銃におけるフィラメントの外観

2.3.2 ②対物レンズ

対物レンズは、電子銃より得られた電子線を収束させる最終的な役割を担う。一般的なアウトレンズ形のほかに、分解能を高めるために焦点距離を短縮したインレンズ形やセミインレンズ形(シュノーケル形)がある。図5に各対物レンズの構造を模式的に示す。アウトレンズ形は、作動距離(レンズ磁極下面と試料表面との間の距離)を大きく取ることができるため、大形の試料、或いは磁性を有する試料の観察に適している。その反面、構造上、分解能に影響する焦点距離の短縮には限界があるため、高い分解能には期待ができない。一方で、インレンズ形は、試料をレンズ磁場の中に配置することで、試料とレンズの距離を短縮し、超高分解能を得ることができるタイプのレンズである。また、セミインレンズ形に関しては、上述した2種の性能の中間的な位置づけとされており、高い分解能とインレンズ形の欠点である試料サイズの制限を払拭したタイプとなっている。

表1 電子銃の種類と特徴

	熱電子銃		電界放出形 電子銃	ショットキー 電子銃
	タングステン	LaB ₆		
光源サイズ	15-20μm	10 μm	5-10nm	15-20nm
輝度(Acm ² rad ⁻²)	105	106	108	108
エネルギー幅(eV)	3-4	2-3	0.3	0.7-1
寿命	50h	540h	数年	1-2年
陰極温度(K)	2800	1900	300	1800
電流変動 (1時間当たり)	<1%	<2%	>10%	<1%

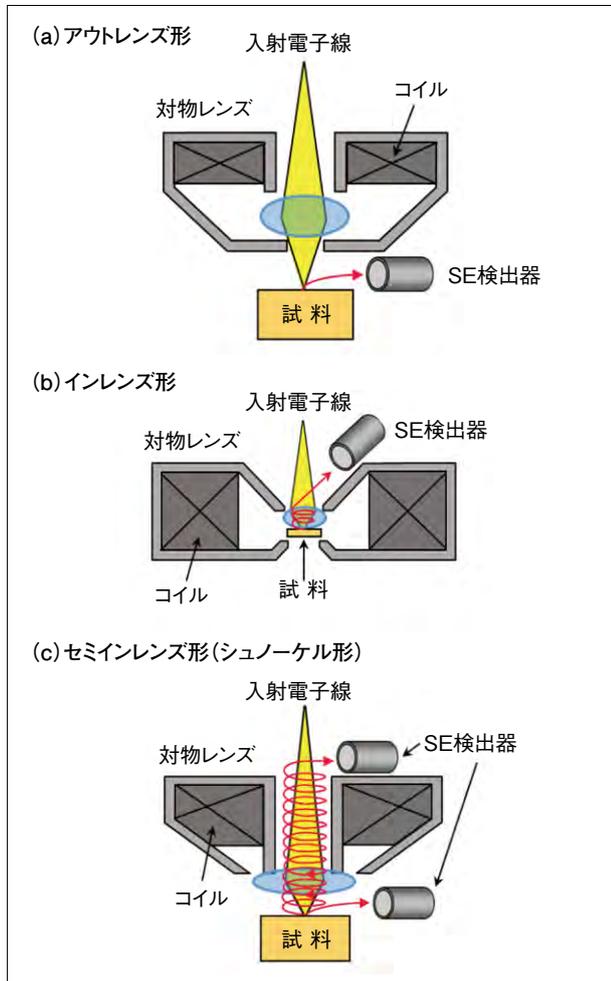


図5 対物レンズの種類

2.3.3 ③リターディング法(試料バイアス印加法)

特に帯電やダメージを受けやすい試料に対して有効な手法であり、近年注目されている技術である。試料バイアス印加法や減速電界法とも呼ばれる。図6にリターディングの原理を示す。試料ステージに逆バイアスを印加し、試料に入射する電子を減速する仕組みとなっている。例えば、電子線を電子銃で2kVに加速し、試料に-1.5kVを印加すれば、試料に照射される入射電子線は500Vに減速される³⁾。これにより、帯電や試料ダメージが低減され、実質的に分解能を高めることができる。

上記①～③の項目をまとめると、電子銃はFE電子銃、対物レンズはインレンズ形、或いはセミインレンズ形をそれぞれ搭載し、またリターディング機能を持ち合わ

せたSEMが、現代の超高分解能SEMとして、最高のスペックを誇ることとなる。

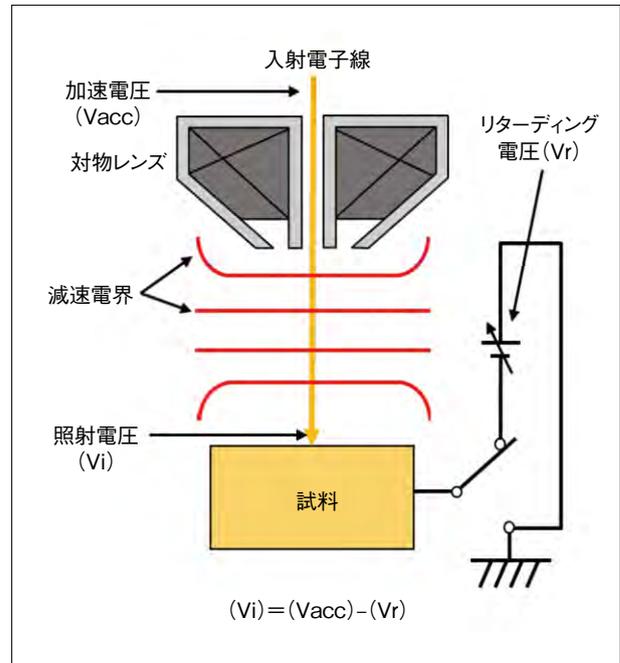


図6 リターディング法の原理

3. EDSの原理と装置構造

3.1 EDSの原理

前項で試料に電子線を照射した場合に様々な信号が放出されることを述べた。このうちEDSは、特性X線を検出する装置である。図7に特性X線の発生原理を示す。試料に侵入した電子線により、原子内殻の電子が放出されて空孔が生じる。原子は安定になろうとして、空孔に外殻の軌道から電子を取り入れる働きをする。これを遷移という。このときに発生するのが特性X線と呼ばれる信号であり、電子の遷移前後の差に相当するエネルギーを持っている。このエネルギーは元素によって異なるため、得られた特性X線のエネルギーを解析することで元素の定性、その強度から定量的な分析が可能である。また、SEやBSEと同様に、分析視野を走査し、各元素の検出強度を分布化する「元素マッピング」

と呼ばれるイメージング手法は、微小領域における元素の偏在などを視覚的に捉えることができる方法として、古くから多用されている。

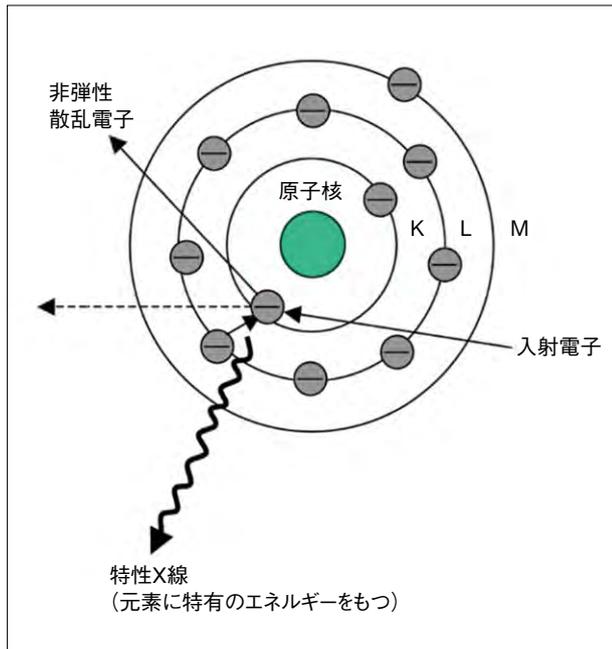


図7 特性X線の発生原理

3.2 EDSの装置構造

EDSの検出器には、一般に検出素子としてシリコン半導体が使用されている。あるエネルギーを持つ特性X線がシリコン半導体に入射すると、特性X線に比例した数の電子(-)と正孔(+)の対が生成される。ここに電圧をかけることにより発生する電流を計測し、特性X線のエネルギーに換算する仕組みとなっている。EDSの検出器としては、図8に示す2種類がある。(a)は、高純度のシリコンにリチウムを付加したSi(Li)検出器と呼ばれる検出器であり、過去より使用されていた。ここ数年では、(b)に示すSDD(Silicon Drift Detector)検出器が主流となってきている。その理由として、従来の検出器と比較して、エネルギー分解能を維持したまま、多くの特性X線を検出できる、すなわち感度が大幅に向上している点にある。これにより、分析時間の短縮や検出下限の底上げなどが期待できる。またSDD検出器は、

Si(Li)検出器において必須であった液体窒素による冷却の必要がなく、小型・軽量で取り扱いやすいといった特長もある。

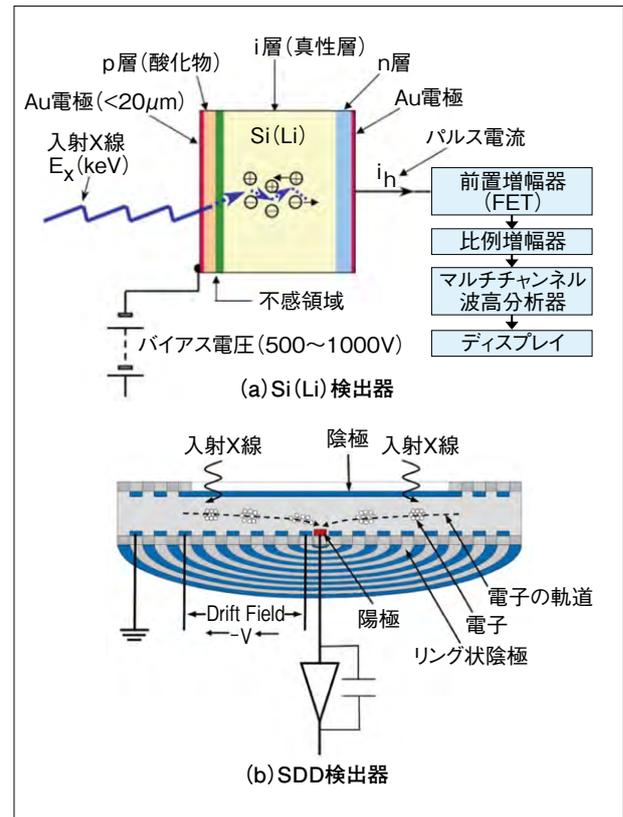


図8 EDSの構造

4. Py-GC/MSについて^{4) 5) 6)}

Py-GC/MSは高分子材料の組成分析および構造キャラクタリゼーションに広く用いられている分析手法である。不溶性試料や複合材料を含むあらゆる形態の試料を、煩雑な前処理無しに0.1mg程度以下の極微量の試料で、高分子の定性や組成分析を行うことができる。加えて、他の手法では得難い樹脂の構造情報が得られることから、高分子分析の分野で近年大きな役割を担うようになってきた。

高分子材料の直接の分析法としては、全反射(ATR)法による赤外分光(FT-IR)分析も簡便な操作で多くの情報を得ることができるため広く利用されているが、顔

料などの無機物が多く含まれる場合、複数の有機成分が混合されている場合、また有機成分が劣化により変質している場合は、良好なスペクトルが得られず解析が困難となることも多い。Py-GC/MSは、①熱分解装置(Py)における温度による分解、②ガスクロマトグラフ(GC)におけるカラム固定相との相互作用による分離、③質量分析計(MS)における質量による同定、と3種類(分解・分離・同定)の分析手法を一連で備えているため、FT-IRによる解析が困難な試料においてもPy-GC/MSならば高分子に関する多くの情報を得ることが可能である。

4.1 Py-GC/MSの装置構成

図9に模式的に示すように、Py-GC/MSはGCの試料注入口にPyが直結され、その分離カラム出口にはMSが接続されている。高分子試料の熱分解は通常400～900℃の一定温度で、ヘリウムや窒素などの不活性なキャリアーガスの気流中で行われる。熱分解生成物は連続的にGCの分離カラムへ送られて分離され、質量分析計により質量スペクトルが得られ、未知成分の同定が行われる。

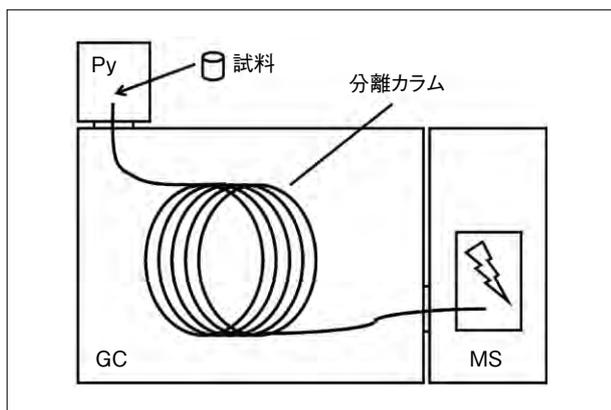


図9 Py-GC/MS装置の概略図

4.2 代表的な熱分解装置について

Py-GC/MSにおける高分子試料の熱分解は、熱分解生成物にもとの高分子の化学構造を的確に反映させるために、システムの検出感度が許す限り微量(数～数百 μg 程度)の試料を用いて、高温に急速にさらして、試料

全体にわたり均一かつ瞬間的(0.1～数秒以内)に熱分解を行うことが重要である。これは、熱重量測定(TGA)や示差走査熱量測定(DSC)などの熱分析法のように数～数十mg程度の試料を用いて、10℃/分程度の緩やかな昇温条件で加熱する場合は著しく異なっている。後者のような緩やかな熱分解条件では試料は分子内のみならず分子間の熱分解反応が起こり、必ずしも元の高分子の化学構造が反映されているとは限らない。したがって、Py-GC/MSにおける熱分解装置には以下の条件が要求される。

- ①三次元構造を含むあらゆる形態の高分子試料が再現よく熱分解温度まで加熱されて瞬間分解できること。
- ②高分子鎖の共有結合の一次開裂によって生成したフラグメントが、二次的な反応を起こさないように装置内壁などは不活性な材質を用いていること。
- ③分解室のデッドスペースがなるべく小さく、熱分解生成物がキャリアーガスによって速やかにGCに移行されること。
- ④高分子試料によって適正な熱分解温度がかなり異なっていることから、熱分解装置の温度設定が広範囲にしかも正確に制御できること。

こうした条件を満たすPyとしては、図10に示すような(a)誘導加熱型(キューリーポイント型)、(b)加熱炉型の二種類が代表的であり、国内において広く利用されている。

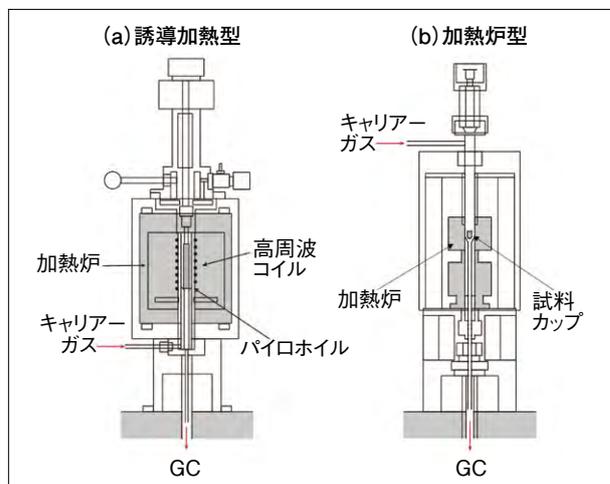


図10 Py-GC/MSに用いられる代表的な熱分解装置⁷⁾

5. 分析実施例

5.1 プラスト板の養生時間による表面の酸化状態の観察

塗装現場にて、素地調整の段階で鋼材のプラスト処理を施すことが多い。これは、アンカー効果と同時に、鋼材表面のクリーニングを目的としている。しかしながら、現場の環境によっては、プラスト処理から塗装までの時間が空いてしまうと、鋼材表面の酸化劣化が進行し、後の欠陥に繋がるケースも報告されている⁷⁾。実際に考えられる過酷な環境下で、プラスト処理面の劣化がどれほど進行しているか調査するため、グリッドプラスト板(150×70×3.2mm, RZ JIS 38.77 μ m)を用いて、40℃×85%RHでの環境下で時間の経過ごとの基材表面状態の変化を追跡した。目視およびSEMでの観察結果、EDSによる元素分析結果を図11に示す。4hr経過後の目視では明らかな異状はないように思われるが、SE像を見ると、微細な結晶の生成が確認できる。当該部位についてのEDSによる元素分析より、0hrと比較してFe(鉄)に対するO(酸素)の検出比率が多いことがわかる。8hr経過板では、更なる結晶の成長とO(酸素)の増加が確認され、散水+8hr経過板では、目視でも明らかなさびの発生が確認できる。本結果から、見た目の変

化が無くとも、鋼材が微視的に変化していることが捉えられ、過去より言われているプラスト後4hrを限度として、速やかに塗装を行う必要性が示された。

5.2 旧塗膜の鉛含有調査

橋梁などの塗り替えに際し、旧塗膜の構成や仕様が不明なケースも少なくない。ケレンにより旧塗膜を除去した場合、問題となるのは排出された旧塗膜片が有害産業廃棄物に該当するか否かである。対象の元素としては、Pb(鉛)とCr⁶⁺(六価クロム)がある。そこで、実橋梁より採取した旧塗膜について、塗膜中の鉛やクロムの含有判別、および含有塗膜層の特定を目的に断面からのスクリーニング分析を試みた。塗膜は、常温硬化タイプのエポキシ樹脂にて包埋し、機械研磨・バフ仕上げにより断面を得た。断面観察および分析マッピングの結果を図12に示す。光学顕微鏡にて、本塗膜は14層構成であることが確認された。EDSの元素マッピングより、主に14層目(最下層)において、多量の鉛の含有が確認された。本結果をもとに、二次スクリーニング分析として誘導結合プラズマ発光分析法(ICP)にて定量的な評価を行った結果、塗膜中に約0.2%の鉛を含有していることがわかり、有害産業廃棄物として処理する運びとなった。

	(a)0hr(開封直後)	(b)40℃×85%RH×4hr	(c)40℃×85%RH×8hr	(d)散水+40℃×85%RH×8hr
目視				
SE像 (×30k)				
O/Fe比	8.17/91.83	8.78/91.22	10.75/89.25	21.62/78.38

図11 各試験板の目視外観とSEMでの表面観察、EDSによる元素分析の結果(O/Fe比)

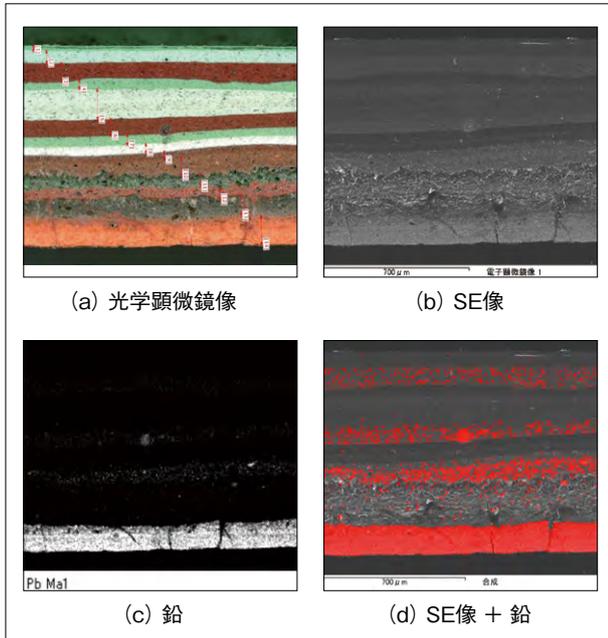


図12 断面観察およびEDSによる
元素マッピングの結果(Pb)

5.3 塗装履歴が不明な未知塗膜の同定

過去の塗装履歴が不明である場合、分析による塗装系の把握は補修・補強において重要であると考えられる。実部材に塗装されている塗膜は、通常複層膜であるので、事前にマイクロscopeなどで断面観察し層構造を把握しておくことが望ましい。本塗膜の断面写真を図13に示す。合計8層構造であり、過去に数回の塗り替えが実施されたことが予想できる。本試料は、各層共に顔料の比率が高く、また劣化が進行していたためFT-IR分析では樹脂種が同定できるような明確なスペクトルが得られなかった。そこで、試料量が少量でも樹脂の特徴的な成分情報が得られるPy-GC/MS分析を行った。各層から、カッターおよびメスで約0.5mgの試料を採取し分析に供した。例として、表面から1層目、3層目、8層目について分析を行い得られたパイログラムを図14に示す。1層目はアクリル成分であるアクリル酸メチル(methyl acrylate : MA)とメタクリル酸メチル(methyl methacrylate : MMA)、およびイソシアネート成分であるヘキサメチレンジイソシアネート(hexamethylene

diisocyanate : HDI)が検出されたことより、アクリルウレタンであると推測された。塗膜の劣化が進行している場合、ピークの種類および検出強度は標準塗膜と若干異なることがあるが、樹脂種は高精度で同定が可能である。3層目はビスフェノールAとフェノールおよび種々のフェノール誘導体が検出されたことよりエポキシ塗膜であると推測された。8層目は、通常のPy-GC/MS分析では特徴的な成分は明確に検出されなかった。そのため、試料に特異なアルカリ反応試薬を添加して分析を行うThermally Assisted Hydrolysis and Methylation (THM)-GC/MS分析を行ったところ、フタル酸や安息香酸、アゼライン酸、高級脂肪酸のメチル誘導体といったアルキド樹脂に特徴的な成分が検出されたことより、アルキド塗膜であると推測された。

本塗膜の各層についてPy-GC/MS分析を行ったところ、次に示すように各層の樹脂成分を同定することができた。すなわち、最表面より1:アクリルウレタン、2:エポキシ樹脂、3:エポキシ樹脂、4:アクリルウレタン、5:エポキシ樹脂、6:エポキシ樹脂、7:アルキド樹脂、8:アルキド樹脂である。この結果より、エポキシ樹脂は通常下塗りに用いられるため1-3層、4-6層は各1セットの塗り替え施工であると考えられ、7、8層を含めると過去には合計3回以上の塗り替えがなされたと推測できる。以上のように、過去の塗装履歴が不明な場合でも、塗膜の分析をすることでその塗装系を把握することが可能である。

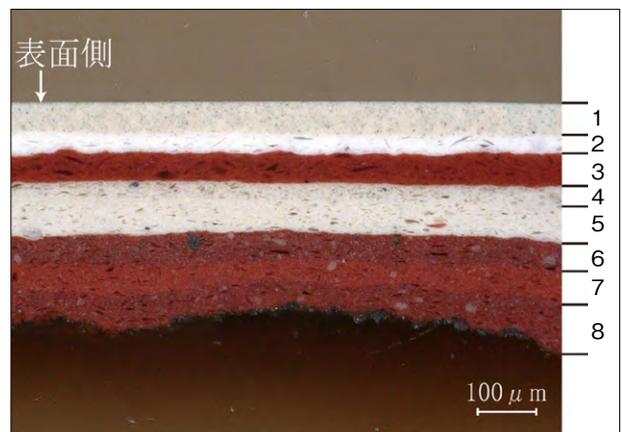


図13 分析に用いた塗膜の断面写真

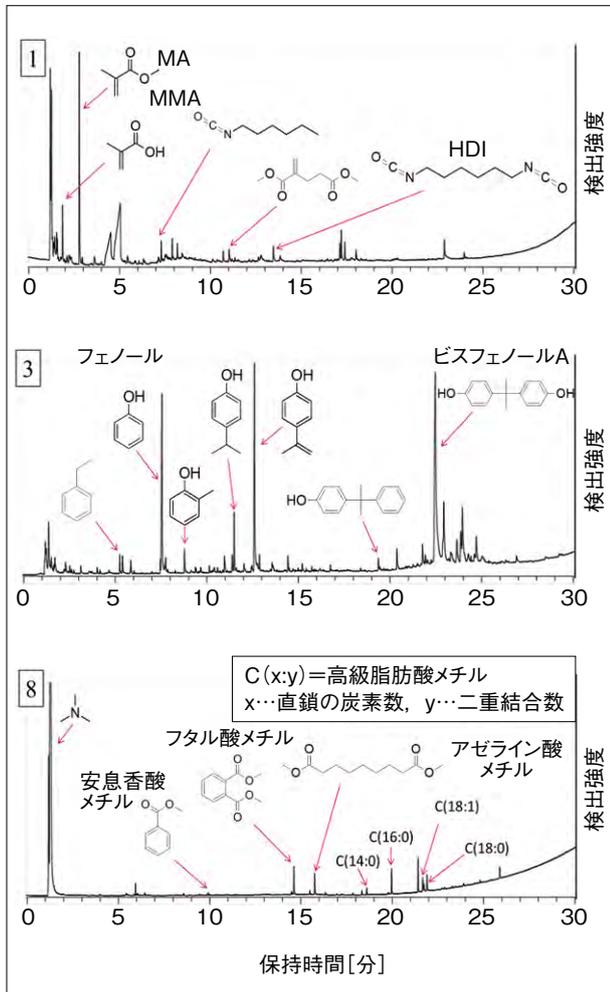


図14 未知塗膜の各層についてのパイログラム
 (上より表面から1,3,8層目)

5. まとめ

本報では、SEM、EDSおよびPy-GC/MSの原理から装置について解説した。また、いくつかの分析例を用い、防食塗装に関する表面分析を行う上で、本装置の有用性を示した。従来と比較して、最近では高感度・高分解能の装置が一般化しており、その分析・活用事例も各種文献にて広く述べられている。今後も表面解析のための分析手法の検討を行い、腐食、防食分野に限らず、様々な分野における材料開発や評価・同定への応用展開を図りたい。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり、株式会社日立ハイテクノロジーズの関係者の皆様には多大なご協力を賜りました。この場を借りて深謝申し上げます。

参考文献

- 1) (株)日立ハイテクノロジーズ, SEMと友だちになろう, 5-6(2015)
- 2) 日本電子(株):SEMを使うための基礎知識, 16-17
- 3) 柘植新, 大谷肇, 渡辺忠一: 高分子の熱分解GC/MS基礎及びパイログラム集, p.3-36, 180, 354, テクノシステム (2006)
- 4) 寒川喜三郎, 大栗直毅編: 熱分解ガスクロマトグラフィー入門, p.2-14, 技報堂出版 (1994)
- 5) 大谷肇, 佐藤信之, 高山森, 松田裕生, 後藤幸孝: 分析化学実技シリーズ応用分析編4高分子分析, p.116-144, 共立出版 (2013)
- 6) 第37回防錆防食技術発表大会:102塗膜形成過程における施工条件が塗膜耐久性に及ぼす影響 (2017)
- 7) 中村洋: 分析試料前処理ハンドブック, p.435, 丸善(2003)

非水系低臭気ふっ素樹脂塗料 「Vフロン#201 ニオイの少ないタイプ」

「V-FLON#201 Low Odor Type」

塗料事業部門
建築塗料事業部

建築物が密集している場所や人の往来が多い場所での塗装は臭気が問題となる。高い気密性を有するオフィスビルにおいては、一旦臭気が屋内に入ると抜けにくく、休館日に塗装した場合においても、翌日からの勤務に影響を与えることもあった。水系塗料の使用により臭気は低減できるが、環境の影響を受けやすいことから溶剤系塗料の使用が必要となるケースが多い。そのような背景から環境の影響を受けにくい非水系塗料でニオイの少ない、ふっ素樹脂塗料を開発した。また同時に専用の下塗塗料も開発した。

特長

(1) 低臭気

既存の溶剤系塗料より臭気が少ない。

具体的には「室内臭気測定試験(東京都建設局)」により臭気値300以下を満たす。

(2) 性能面

従来の強溶剤系、弱溶剤系ふっ素樹脂塗料と同等以上であり、JIS K 5658-1級を満たす。

(3) 作業性

強溶剤、弱溶剤塗料並みの塗装作業性を有する。

塗料設計のポイント

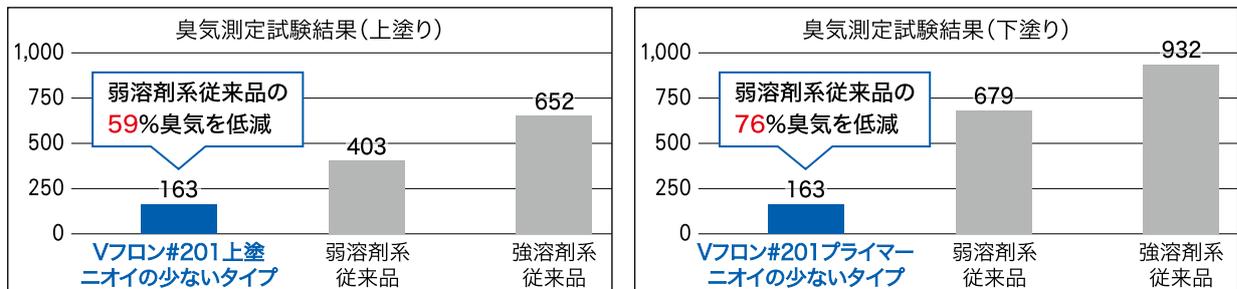
(1) 塗料の臭気の発生は、乾燥する際に揮発する有機溶剤の影響が大きいことから、下記の条件を満たす有機溶剤を選定した。

- ・臭気が少ない
- ・溶剤系塗料並みの乾燥性を有する
- ・樹脂(ふっ素樹脂やエポキシ樹脂)の溶解性が高い

(2) 既に市場で20年以上実績のある溶剤系ふっ素樹脂塗料と同じ樹脂を使用する設計により、耐候性や耐久性を確保している。

従来品との性能比較

(1) 塗料の臭気(東京都建設局-室内臭気測定試験)



【基準】東京都建設局では道路用高日射反射率塗料の臭気基準として300以下を提示している。

※塗装工事に用いる塗料の臭気基準としては上記が唯一のものである。

【試験方法】

- ① 吸気口と排気口を設置したアクリル樹脂製の箱を用意し、臭気センサおよび風速計を設置する。
- ② 箱の中の状態を、温度23℃、相対湿度50RH%、風速0.2m/secに保ち試料を静置する。
- ③ 測定間隔1秒毎のモニタリングモードで30分間の臭気測定を計3回実施し、最大値を評価する。

(2) 塗膜の性能(JIS K 5658-1級)

項目	試験条件	開発品	弱溶剤系従来品	強溶剤系従来品
鏡面光沢度	60°鏡面光沢 70以上	82	80	80
隠ぺい率	90以上	94	94	94
耐衝撃性	デュボン式 300g×500mm	合格	合格	合格
耐アルカリ性	飽和消石灰水浸漬 168時間	異常なし	異常なし	異常なし
耐酸性	5g/L硫酸水溶液浸漬 168時間	異常なし	異常なし	異常なし
耐湿潤冷熱繰返性	23℃水中18時間→-20℃気中3時間 →50℃気中3時間を10回繰り返し	異常なし	異常なし	異常なし
促進耐候性	キセノンアーク灯式 2500時間照射 光沢保持率80%以上	96.9%	93.4%	95.0%

塗装仕様

工程	商品名	色・つや	塗装方法	標準使用量 kg/m ² /回	塗装間隔 (20℃)
下地調整	各種素材対応				
下塗り	Vフロン#201プライマー ニオイの少ないタイプ	白	刷毛・ローラー	0.08~0.10	16時間以上 14日以内
			エアレス	0.13~0.15	
上塗り1回目	Vフロン#201上塗り ニオイの少ないタイプ	各色・ つや有~3分つや	刷毛・ローラー	0.08~0.10	16時間以上 14日以内
			エアレス	0.13~0.15	
上塗り2回目	Vフロン#201上塗り ニオイの少ないタイプ	各色・ つや有~3分つや	刷毛・ローラー	0.08~0.10	16時間以上 14日以内
			エアレス	0.13~0.15	

(1) 希釈は上塗り下塗り兼用の専用シンナーを使用する。

(2) 金属カーテンウォールの塗り替え、モルタル・コンクリートなどの新設・塗り替えに使用できる。

新商品紹介-2

New Products

剥離抑制型弱溶剤変性エポキシ樹脂塗料
「ケルビンα2.5」

「KELBINα2.5」

塗料事業部門
構造物塗料事業部

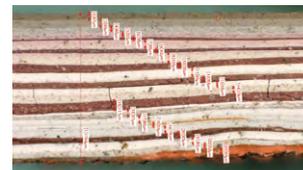
鋼構造物の保守・保全においては、主に塗り替え工事による維持管理が行われているが、工事予算や施工上の制約からケレングレードは3種ケレン(劣化部のみ鋼材露出)となる場合が多く、度重なる塗り替えにより旧塗膜は膜厚過剰となり、塗膜自身が溜めこんだ応力によって割れ・はがれを生じるケースが見られる。このため、現状の維持管理では、はく離剤やブラスト処理などによる旧塗膜の全面除去が定期的に必要なとなり、素地調整に多額の費用がかかっている。さらに旧塗膜に含まれる有害重金属に対する作業者の安全面への負担が大きく、産業廃棄物の処分費用も高額となっている。

超過剥膜厚になった旧塗膜の課題

1. 旧塗膜のはく離による鋼構造物自体の寿命低下
2. 超過剥膜厚となった旧塗膜の除去には高額な素地調整が必要であり、鋼構造物の維持管理におけるLCC高騰



脆弱な旧塗膜のはく離



はく離塗膜の断面

当社はこの課題解決として、塗膜の線膨張係数(α)に着目した塗料設計を行い、塗装することで旧塗膜のはく離を抑制し、さらに塗り重ねて厚膜にするほど、はく離リスクが低減できる剥離抑制型弱溶剤変性エポキシ樹脂塗料「ケルビンα2.5」を開発した。

特長

(1)劣化した旧塗膜のはく離を抑制

度重なる補修塗装により厚膜化し、はく離リスクが高まった劣化旧塗膜のはく離を抑制。

(2)補修コストの大幅な低減

ケルビンα2.5を塗装することで、はく離リスクが低減するため、旧塗膜の除去時期を遅らせることが可能。

線膨張係数

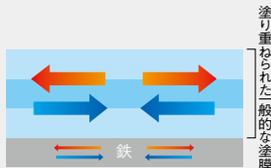
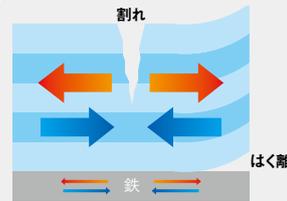
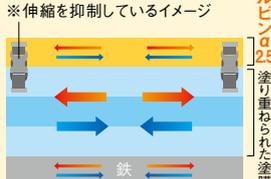
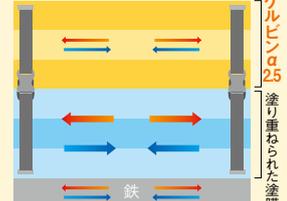
線膨張とは温度変化に応じて物体の寸法が変化(膨張・収縮)する現象をいう。温度が1°C上昇した時に生じる線膨張の変化を線膨張係数で表す。

線膨張係数は物質固有の値であり、物質によって値は大きく異なる。中でも鉄は線膨張係数が小さく、寸法安定性に優れる。一方、有機物である塗膜は鉄の5~6倍の値を示し、温度変化に応じて大きく伸縮する材料といえる。

ケルビンα2.5はユニークな設計技術により線膨張係数を大きく低減させている。

各物質における線膨張係数[$10^{-5}/K$]

はく離抑制機構

<p>一般的な塗膜</p> <p>鉄との線膨張係数の違いが大きく、温度変化による伸縮幅の違いも大きいため、経年で塗膜の付着力が徐々に失われていき、最終的にははく離に至る。</p>	<p>線膨張係数が鉄よりも大きい塗膜は、塗り重ねられるほど伸縮幅の違いによるストレスが増加。</p>  <p>塗り重ねられた一般的な塗膜</p>	<p>厚膜化により増加したストレスが塗膜の付着力を超えると、はく離に至る。塗膜内のストレスを緩和するために割れを生じることがある。</p>  <p>割れ</p> <p>はく離</p>
<p>ケルビンα2.5</p> <p>線膨張係数を鉄に近づけたケルビンα2.5は、塗膜の伸縮を抑制し、はく離リスクを低減できる。</p>	<p>線膨張係数が小さいケルビンα2.5は寸法安定性に優れ、塗り重ねられた旧塗膜の伸縮を抑制し、ストレスを緩和する。</p> <p>※伸縮を抑制しているイメージ</p>  <p>ケルビンα2.5</p> <p>塗り重ねられた塗膜</p>	<p>ケルビンα2.5を塗り重ねるほど旧塗膜の伸縮を抑え込む力が増し、はく離抑制機能が向上。</p>  <p>ケルビンα2.5</p> <p>塗り重ねられた塗膜</p>

(注) 図中における   は伸縮の大きさを表す。

はく離抑制効果の評価

冷熱繰返し試験

超過剥膜厚の塗膜がはく離に至る状況を模擬するため、脆弱な下地上での冷熱繰返し試験を行った。

その結果、ケルビンα2.5を適用した仕様にて顕著なはく離抑制効果を認め、同塗膜の膜厚増加に伴ってその効果も向上した。



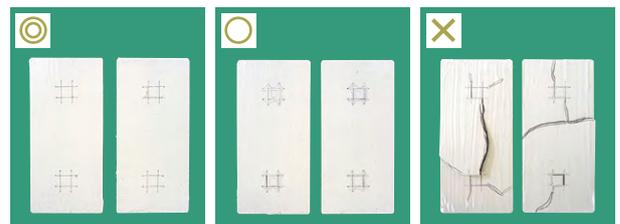
試験条件

試験片 ビニル樹脂系塗膜50μm(脆弱下地層、容易にはく離する付着不良塗膜)を塗装し、各塗装仕様を塗り重ねた。塗装完了後、塗膜に鋼材まで達する井形のカットを施し、試験に供した。

温度 50°C(2時間)→ 常温(2時間)
→ -30°C(2時間)→ 常温(2時間)
1サイクル8時間

試験期間 100サイクル

判定例: ◎、○、×



試験結果

		仕様1	仕様2	仕様3	仕様4	仕様5
塗装仕様	下塗り	ケルビンα2.5 60μm	ケルビンα2.5 60μm×2回塗り	ケルビンα2.5 60μm×6回塗り	変性エポキシ樹脂系 下塗塗料 60μm	変性エポキシ樹脂系 下塗塗料 60×6回塗り
	中塗り	ふっ素樹脂塗料用中塗 30μm	ふっ素樹脂塗料用中塗 30μm	ふっ素樹脂塗料用中塗 30μm	ふっ素樹脂塗料用中塗 30μm	ふっ素樹脂塗料用中塗 30μm
	上塗り	ふっ素樹脂塗料上塗 25μm	ふっ素樹脂塗料上塗 25μm	ふっ素樹脂塗料上塗 25μm	ふっ素樹脂塗料上塗 25μm	ふっ素樹脂塗料上塗 25μm
	総合膜厚	115μm	175μm	415μm	115μm	415μm
試験結果	判定	○	◎	◎	×	×
	変状状態	カット部のみ わずかに割れ発生	変状なし	変状なし	20サイクルで全面に 著しい割れ・はく離発生	5サイクルで全面に 著しい割れ・はく離発生

新商品紹介-3

New Products

弱溶剤系変性エポキシ樹脂プライマー
「エポティ」

「Epoty」

塗料事業部門
構造物塗料事業部

耐腐食性や軽量化などを目的とした金属素材の進歩により、鉄鋼に代わりステンレス鋼、アルミニウムなどの非鉄金属素材が建造物に用いられるようになってきている。また、鉄鋼表面に耐食性に優れた亜鉛などによるめっきを施し、耐食性を付与する場合も多い。これら非鉄金属面においても、保護と美装の観点から塗装の必要性は依然としてあるため、各素材向けに適した塗料がそれぞれ上市されている。しかし、防食性が要求される鉄鋼と、塗膜が付着しにくいという特性を持つ亜鉛めっき鋼などの非鉄金属面に対して共通で適用可能な塗料はほとんど例がない。

これらの背景から、当社では塗膜に柔軟性を付与することで亜鉛めっき鋼を中心としたあらゆる金属に対して優れた付着力を持ち、さらに鉄鋼に対する良好な防食性を示し、且つ環境性能にも優れた弱溶剤系変性エポキシ樹脂プライマー「エポティ」を開発した。

特長

(1) 幅広い下地適性

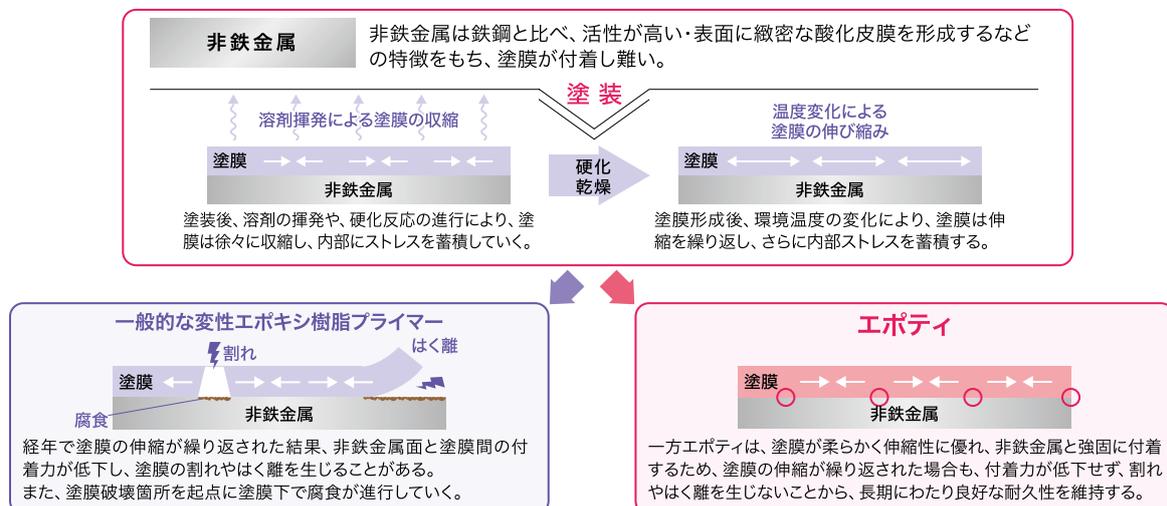
柔軟性に優れた塗膜を形成することで、鉄鋼のみならず亜鉛めっき鋼、ステンレス鋼、アルミニウムなどの各種非鉄金属面に対して優れた付着力を発揮する。

(2) 優れた防食性

複数の無公害特殊防錆顔料を最適な比率で配合することで、極めて優れた防食性を発揮し、長期耐久性が期待できる。

(3) 優れた環境性能

弱溶剤形塗料のため、臭気がマイルドであり人と環境への負荷が少ない。また、特定化学物質障害予防規則（特化則）に該当しないため、塗装作業環境の改善や健康被害に対するリスク低減ができる。



● 付着安定性の評価

冷熱繰返し試験

試験片: 溶融亜鉛めっき鋼板

(Z350、サンドペーパー研磨)

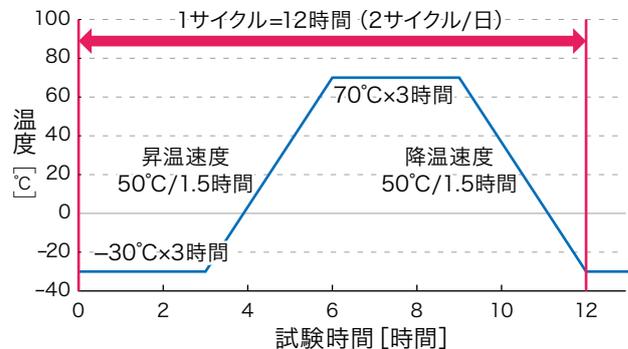
温度: $-30^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ (常時90%RH)

温度変化: $50^{\circ}\text{C}/1.5$ 時間、12時間/1サイクル

試験期間: 90日 (180サイクル)

供試仕様: (1層目)変性エポキシ樹脂プライマー $60\mu\text{m}$

(2層目)鋼構造物用耐候性塗料上塗 $30\mu\text{m}$



試験結果①

	弱溶剤系変性エポキシ樹脂プライマー (従来品)	エポティ
試験後外観		
試験後付着強度	測定不能	9.5MPa

試験結果②

エポティ 各素材の試験片の1層目にエポティを塗装し、冷熱繰返し試験を行った後の基盤目付着性試験結果	溶融亜鉛めっき鋼		電気亜鉛めっき鋼		ステンレス鋼				
	新設	塗り替え	新設	塗り替え	SUS304	SUS316	SUS430		
	アルミニウム				ガルバリウム鋼	溶融アルミニウムめっき鋼	純銅	炭素鋼 (SS400)	
	A1050	A1050P	A2024P	A5052	A5052P				

全ての素材に対して良好な付着性を示す (分類0)

● 塗装仕様例

公共建築改修工事 耐候性塗料塗り (DP)

亜鉛めっき鋼面耐候性塗料塗り【B種】

工程	商品名	色相	混合比率 (重量比)	希釈率 (%) (重量比)	塗装方法	塗付量 (kg/m ²)	塗装間隔 (20°C)
1 下塗り	エポティ	グレー ライトグレー Dホワイト	主剤90: 硬化剤10	0~10	刷毛・ローラー スプレー	0.14	8時間以上 30日以内
				0~10			
2 研磨紙ざり	研磨紙P120~220						清掃後
3 中塗り	Vフロン#100Hスマイル中塗	指定色	主剤90: 硬化剤10	5~10	刷毛 スプレー	0.14	24時間以上 7日以内
				5~15			
4 上塗り	Vフロン#100Hスマイル上塗	指定色	主剤90: 硬化剤10	5~10	刷毛 スプレー	0.10	—
				10~20			

新商品紹介-4

New Products

スピード&クオリティに環境配慮をプラスした下地システム 「Auto D-NexT システム」 ニューアンダーコーティングシステム

New Under Coating System
「Auto D-NexT system」

塗料事業部門
車輛産機・プラスチック塗料事業部

「Auto D-NexT」シリーズは地球環境・作業環境に配慮した新しい下地システムとして開発した。幅広い分野でのニーズに応えるために、PRTR、特化則に対応し、研磨性・付着性・乾燥性に優れている。

🌐 特 長：4つのポイント「従来品からの進化」

地球環境・作業環境に配慮した下地システム

クロム、鉛などの重金属・PRTR対象物質・特化則に該当する物質を使用していない(2019年9月現在)。

軽量化素材への対応可能なウレタンプライマー

薄型高張力鋼板をはじめ、アルミ板など軽量化素材へ確実に付着する。

ひずみが起こりにくいスチレンフリーパテ

新開発したスチレン不使用のパテは、発熱が小さく硬化時の収縮を極限まで抑制し、高張力鋼板にも安心して使用可能。

上塗り色に合わせた明度の調整が可能なウレタンプラサフ

3色のプラサフ(ブラック、グレー、ホワイト)を混合し任意の明度に調整可能。
また、カラープラサフ仕様として、エナメル原色を混合することができ、低隠ぺい性上塗り色への対応が可能。

 **商品ラインナップ**

Auto D-NexT Primer

Autoディー・ネクスト プライマー

トルエン・キシレン・エチルベンゼンを含まない環境対応型

金属素地(鉄・アルミ)に対する付着が良く、新車時の電着プライマーの代わりに使用するさび止めプライマー。
輸入車用亜鉛めっき鋼板に対し、直接パテが付着しない場合にもプライマーとして使用可能。
旧塗膜のフェザーエッジを次工程(パテ*・ブラサフ・上塗り)の溶剤から護るシール効果もある。

鉄・アルミ・亜鉛めっき鋼板用
さび止めプライマー

主剤	硬化剤
100	25

*パテを塗布する場合は 60℃×20 分の強制乾燥が必要。

Auto D-NexT LIGHT PUTTY

Autoディー・ネクスト ライトパテ

スチレンモノマー不使用

低収縮型で乾燥時にひずみが起こらない。
付着性に優れ、研磨性が非常に良好な軽量ボディーフィラー(中間パテ)。
5mm程度の厚付け及びブラサフ前の仕上げも可能。

厚付け用中間パテ

主剤	硬化剤
100	2

Auto D-NexT POLY PUTTY

Autoディー・ネクスト ポリパテ

スチレンモノマー不使用

特にへら伸び性が良く、ライトパテだけでは埋まらなかった巣穴や、小さな傷を埋めることができる
仕上げ用細地パテ。
研磨性が良好なため、パテ際などの処理が非常に楽に行える。2mm以下の薄付に適している。

薄付け用仕上げパテ

主剤	硬化剤
100	2

Auto D-NexT Primer Surfacer

プライマーサーフェーサー

Autoディー・ネクスト プライマーサーフェーサー

トルエン・キシレン・エチルベンゼンを含まない環境対応型

乾燥性、研磨性が優れたウレタンブラサフ。
ホワイト、ブラック、グレーを混合し明度の調整が可能。
「AutoD-1ベースHS」、「AutoVトップモナークExcellent」、「Autoスイフト2K」
の各指定エナメル原色を最大20%まで混合可能。※淡彩色使用不可原色は使用できない。

主剤	硬化剤
100	20

学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル(2018.7～2019.6)

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2018年7月から2019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 2018年7月～2019年6月

氏名	発表テーマ	掲載紙名	団体・協会・出版
宮下 剛	インフラ向け重防食塗装の特徴と今後の動向	「表面技術」2018年7月号	(一社)表面技術協会
宮下 剛	重防食塗装に関する近年の動向と将来展望	「安全工学便覧」第4版	(株)コロナ社
尾田 光	冬季における水性重防食塗料による鋼道路橋の塗り替え塗装	月刊誌「JETI」2018年10月号	(株)ジェティ
島岡 宏	高耐久・高耐候仕上げ材 「EXTRAシリーズ」	月刊誌「建築仕上技術」 2018年11月号	(株)工文社
坂井 勝也	これからのストック社会に貢献できる 金属製カーテンウォール改修向けローラーで 塗装可能なメタリック塗料	月刊誌「建築仕上技術」 2019年1月号	(株)工文社
古泉 雅史	陽極酸化皮膜処理アルミニウム合金材料に対する 塗装改修仕様の検討 その2	月刊誌「リフォーム」2019年2月号	(株)テツアドー出版
溝口 大剛 宮澤 雄太 光延 愛美 鈴木 重明	黒色ナノ粒子のセンシング技術への応用	「色材協会誌」2019年2月号	(一社)色材協会
松本 剛司 鎌田 由佳	高摩擦有機ジンクリッチペイントの開発	月刊誌「JETI」2019年5月号	(株)ジェティ
北川 将司	屋外暴露試験片の表面解析による 二層分離形複合樹脂粉体塗料の耐候性評価	月刊誌「JETI」2019年5月号	(株)ジェティ
八木沢 隼	走査型電子顕微鏡 ／エネルギー分散型X線分析(SEM/EDS)	「防錆管理」2019年5月号	(一社)日本防錆技術協会
伊郷 宗一郎	熱分解ガスクロマトグラフィー ／質量分析(Py-GC/MS)	「防錆管理」2019年6月号	(一社)日本防錆技術協会

口頭発表リスト 2018年7月～2019年6月

氏名	発表テーマ	発表先	主催団体・協会
宮下 剛	劣化旧塗膜の剥離を抑制する新型変性エポキシ樹脂塗料の開発	第38回防錆防食技術発表大会	(一社)日本防錆技術協会
堀田 裕貴	実橋における耐候性鋼用保護性さび形成促進処理剤塗布10年後の調査結果	第38回防錆防食技術発表大会	(一社)日本防錆技術協会
木口 忠広	塗膜の耐久性(耐候性)	第51回塗料基礎講座	(一社)色材協会
宮下 剛	耐はく離性を向上させた防食塗料の開発(耐はく離性に寄与する因子)	土木学会 全国大会 第73回年次学術講演会(平成30年度)	(公社)土木学会
宮下 剛	耐はく離性を向上させた防食塗料の開発(線膨張係数の閾値検討)	土木学会 全国大会 第73回年次学術講演会(平成30年度)	(公社)土木学会
古泉 雅史	陽極酸化アルミニウム合金材料に対する塗装改修仕様の検討	2018年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
尾田 光	溶融亜鉛めっき高力ボルトの塗装品質向上に関する検討	2018年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
古泉 雅史	陽極酸化皮膜処理アルミニウム合金材料に対する改修塗装仕様の検討	2018年度色材協会研究発表大会	(一社)色材協会
田邊 祥子 甲斐上 誠 坂井 勝也	技術賞「ローラ塗装が可能なふっ素樹脂メタリック料の開発」	2018年度色材協会研究発表大会	(一社)色材協会
田邊 弘往 定石 圭司 増田 清人	HIGH WEATHER RESISTANCE OF COATING SYSTEMS BASED ON OF ZINC RICH PRIMER AND FLUOROPOLYMER COATING	The 3rd International Workshop on Corrosion and Protection of Materials (CPM 2018)	The Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology
木口 忠広	二層分離形複合樹脂粉体塗料の開発	塗装技術協会 第2回講演会	(一社)日本塗装技術協会
古泉 雅史	陽極酸化皮膜処理アルミニウム合金材料に対する塗装改修仕様の検討 その2	2018年度日本建築仕上学会大会	(一社)日本建築仕上学会
楠戸 博貴	初期乾燥を早めた水系さび止め塗料の性能評価	2018年度日本建築仕上学会大会	(一社)日本建築仕上学会
宮下 剛	線膨張係数に着目した塗料の実用展開	第41回鉄構塗装技術討論会	(一社)日本鋼構造協会
櫻田 将至	塗装・塗料の基礎 上級編 塗膜の耐久性、耐候性について	2018年冬季セミナー 表面処理基礎講座(II)	(一社)表面技術協会
坂井 勝也	カーテンウォール改修工事向けローラー塗装用メタリック塗料の開発	塗料講演会/保守・補修に関する塗料と塗装および診断技術	(一社)色材協会

DNT 大日本塗料株式会社

本社・大阪事業所 ☎06-6266-3102 〒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 ☎022-236-1020 〒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 (キャピタルビル)
 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 ☎076-451-9470 〒930-0997 富山市新庄北町5-1
 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 (大樹生命京都山科ビル)
 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 ☎095-824-3457 〒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 0120-98-1716 いーないろ
 住まいの塗り替えハロービュー事務局 0120-95-8616 ハローいろ

●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.19

- 発行日 2019年10月10日
- 発行人 小島 英嗣
- 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 06-6266-3141

禁無断転載

リベット構造型水性硬質塗料

F☆☆☆☆

アクアマリンタックレス

人の手が触れる箇所の皮脂による汚れ・塗膜軟化対策に

特長

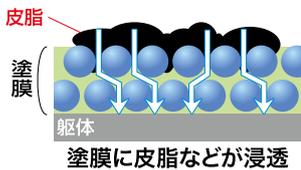
- 皮脂による塗膜軟化や汚れに強いです。
- 粘着性(タック)のない塗膜を形成します。
- 耐水性に優れています。
- 水性で環境に優しい塗料です。【放散等級F☆☆☆☆】
- 作業性に優れ、仕上がり性が良好です。
- 強溶剤ポリウレタン樹脂塗料並みの塗膜硬度を有しています。



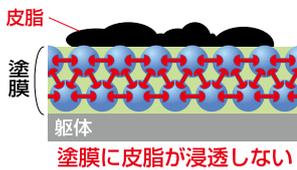
耐皮脂軟化メカニズム

リベット構造の樹脂が強固な塗膜を形成。皮脂の侵入を防ぎます。

一般的なエマルジョンペイント



アクアマリンタックレス



用途
(屋内用)

建築物の鉄部・木部・
コンクリート・モルタル・
各種ボードなどの新設及び
塗り替え(建築内部)

※上記以外の用途に使用される場合は、
弊社にお問い合わせ下さい。

容量

15kg、4kg

色相

白、各色

つや

つや有り、5分つや、3分つや、

お問い合わせは——建築塗料事業部 大阪 ☎06-6266-3117 東京 ☎03-5710-4503

NETIS 登録番号 SK-190005 (国土交通省新技術情報提供システム)

予防保全は新たなステージへ

共同研究開発による次世代塗料が誕生!



ケルビン KELBIN α 2.5

剥離抑制型弱溶剤変性エポキシ樹脂塗料

鋼構造物の予防保全課題に対する革新的ソリューション

塗膜の線膨張係数(α)に着目した全く新しい次世代の防食技術

塗ることで旧塗膜のはく離を抑制する塗料

塗膜の線膨張係数を鉄に近づけることで、旧塗膜のはく離を抑制し、塗り重ねて厚膜にするほど、はく離リスクが低減できるという画期的な特性を有しています。

お問い合わせは——構造物塗料事業部 大阪 ☎06-6266-3119 東京 ☎03-5710-4502

DNT 大日本塗料株式会社

DNT

DAI NIPPON TORYO

大日本塗料株式会社

<https://www.dnt.co.jp/>



地球環境への負荷軽減のために、
植物油インキを使用しています。