

DNT Technical Report on Coatings

DNTコーティング技報

No.21

2021年10月発行

DAI NIPPON TORYO

DNTコーティング技報 No.21

CONTENTS

- ニューノーマル時代での新商品開発 1
- 技術報文(Technical Reports)
 1. 犠牲防食作用を有する粘着テープを用いた防食工法の開発と性能評価 2~8
Development of an Anticorrosion Method Using an Adhesive Tape with the Sacrificial Anticorrosion Effect, and Performance Evaluation of the Adhesive Tape
 2. PFOA定量分析手法の確立 9~15
Establishment of PFOA Quantitative Analysis Method
 3. 大気汚染物質(オゾン)の発生が低減された溶剤形塗料の開発 16~22
Development of Solvent-Borne Coatings with Occurrence Reduced Air Pollutants (Ozone)
- 技術解説(Technical Reviews)
 1. 剥離抑制型塗料適用による効果の検証 23~32
Verification of the Effect by Applying Peeling-Resistance Paint
 2. イムノクロマト方式検査キット用の抗体標識物(高耐性銀ナノプレート) 33~41
Antibody Label for an Immunochromatographic Test Kit. (High Resistance Silver Nanoplates)
- 新商品紹介(New Products)
 1. 基部腐食対策塗装システム「ポールダンサーシステム」 42
「Pole Dancer System」
 2. 鉄・非鉄金属用塩害環境向け高遮断塗装システム「タイエンダーシステム」 43
「Taiender System」
 3. 環境対応低温焼付形一液性ポリウレタン樹脂塗料「Vクロマ#100ECO-LB」 44
「V-CHROMA#100ECO-LB」
 4. 超低臭形皮脂軟化対策塗料「アクアマリンタックレス 凜」 45
「Aqua Marine Tackless Rin」
- 学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル(2020.7~2021.6) 46~47

ニューノーマル時代での新商品開発



執行役員
スペシャリティ事業部門長

須川 哲夫

DNTコーティング技報No.21の発刊にあたりご挨拶申し上げます。

本報では発刊当初より当社が取り組んできました「環境対応」・「新機能」を中心とした新技術と新商品をご紹介しますが、昨年の新型コロナウイルスによる感染症拡大により生活様式や働き方は大きく変わりニューノーマル時代となりました。このように新型コロナウイルス感染拡大防止を契機に社会環境が急激に変化しております。テレワークなどへの対応に伴いデジタル化が一気に加速し、その流れは地球温暖化防止へも向かい脱炭素社会を目指した2050年CO₂など温暖化ガス排出量削減目標値を日本含め世界各国が改めて宣言しました。「デジタル化」、「脱炭素社会」この2つのキーワードは私たち塗料業界においても新たな変革をもたらすものであり、これまで以上に高度な技術開発にチャレンジしていかなければなりません。

当社の経営理念は「新しい価値の創造を通じて地球環境や資源を護り、広く社会の繁栄と豊かな暮らしの実現に貢献できる企業を目指します。」であり、長年培ってきた基盤技術の伝承・強化と共に、弛まぬ研究開発により社会・市場が要望する技術革新と新商品を生みだしてきております。近年では抗菌・抗ウイルス機能を付与した水性室内塗料「COZY PACK Air」、塩害環境向け高遮断塗装システム「タイエンダーシステム」などを上市しました。また、昨年開所しましたコーティング技術センターと防食技術センターをお客様と共に活用することにより「デジタル化」、「脱炭素社会」に対応した新しい価値の創造を続けてまいります。

今回の「DNTコーティング技報」No.21では粘着テープを用いた新たな防食工法、環境規制(POPs規則・化審法)物質であるPFOA定量分析手法の確立、独自開発した技術である金属ナノ粒子を用いてコロナウイルス、インフルエンザウイルスの診断が期待できる検査キット用抗体標識剤開発などを掲載しています。これらの当社の得意技術は国内のみならずグローバル市場でも社会の一翼を担うことのできる新技術と考えております。

技術進化を続けニューノーマル時代でも遅れることなく提案型の新商品を創り続けてまいります。新型コロナウイルス感染症の一刻も早い収束を祈願するとともに、本誌が日頃ご愛顧を頂いているお客様をはじめとした皆様のお役に立ちお喜び頂けますことを心より期待しております。

犠牲防食作用を有する粘着テープを用いた防食工法の開発と性能評価

Development of an Anticorrosion Method Using an Adhesive Tape with the Sacrificial Anticorrosion Effect, and Performance Evaluation of the Adhesive Tape

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



吉田 新
Arata YOSHIDA



田邊 康孝
Yasutaka TANABE

要 旨

鋼構造物の防食手法として一般的に塗料が用いられているが、塗膜は様々な環境要因によって劣化するため、定期的なメンテナンスを必要とする。メンテナンスの方法として、部分塗り替え塗装が一般的に行われているが、部分塗り替え塗装には4～6日の施工日数が必要であり、近年メンテナンス需要が増大している状況から、十分な対策がとられていない事例が多く認められている。そのため、より簡便な補修方法が必要とされている。

著者らはより簡便な補修方法として、粘着テープを用いた工法を検討し、従来の重防食塗装と同等な防食性能を有する工法を開発したので、本報にて報告する。

Abstract

Paint is commonly used as an anticorrosive method for steel structures. However, regularly maintenance is required, because the coating film deteriorates due to various environmental factors.

Partial repainting is generally performed as a maintenance method. It takes application period about 4-6 days, sufficient measures do not take despite the increasing demand for maintenance, therefore, it requires a better and easier method than before.

In this report, we describe as a simpler repair method what we developed construction method performance the same as current heavy-duty anticorrosion coatings.

1. はじめに

1.1 国内インフラの現状

国内には橋梁などの鋼構造物、タンクや配管など各種プラント設備が数多く存在している。中でも橋梁は、高度経済成長期にその多くが建設されたことから、建設後50年以上経過したものが2023年度には47%、2033年度には67%を占めると推計されている¹⁾。我が国の財政事情を考慮すると、これらの長期経年した橋梁を建設しなおすことは現実的ではない。そのため、橋梁に適切な維持管理を施し、長期にわたり供用していくことが重要となる。

一方、国内の橋梁の約7割を管理する市町村では、「維持修繕予算の減少」や「土木技術者の不足」などの要因により、満足な維持管理が行えていないのが現状である²⁾。

こうした背景から、橋梁の維持管理の負担軽減を目的とした、高い耐候性と防食性を有し、かつ省工程である工法の開発が強く求められている。

1.2 部分塗り替え塗装について

国土交通省国土技術政策総合研究所は「鋼道路橋の部分塗り替え塗装要領(案)」において「部分塗り替え塗装は、部分的に劣化が進行した部材・部位を塗替えることにより、塗膜全体の防食機能の維持と腐食の進行防止を図ることを目的とする」と提言している³⁾。劣化が進行した塗膜を部分的に塗り替えることで塗膜全体の防食性を維持し、ライフサイクルコスト(LCC)の低減を図るという考え方である。

しかし、従来の塗料による部分塗り替え塗装には最短4日の施工日数が必要である。表1に部分塗り替え塗装の工程例を示す。

「予算不足」「人材不足」の中、部分塗り替え塗装による補修を適切な時期に行うことが困難な場合が多く、より簡便な補修方法が必要とされている。

表1 従来の部分塗り替え塗装工程

工程		塗装間隔
工程①	素地調整(2種ケレン(電動工具))	4時間以内
工程②	1層目 有機ジンクリッチペイント	1日~10日
工程③	2層目 弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	1日~10日
工程④	3層目 弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗	1日~10日
工程⑤	4層目 弱溶剤形ふっ素樹脂塗料用中塗	1日~10日
工程⑥	5層目 弱溶剤形ふっ素樹脂塗料上塗	—

1.3 本検討の目的

このような課題を解決するために、著者らは粘着テープを用いた防食工法の検討を行ってきた。複数の工程が必要な従来の「塗装」から、「貼る」だけで施工が完了する工法に転換すれば、橋梁の維持管理の負担を大幅に削減することができる。また、工場成型品の粘着テープを用いることで、施工時の膜厚管理などが不要となる利点もある。本検討では、従来の重防食塗装と同等な防食性能を付与できる「粘着テープを用いた防食工法」を開発することを目的とした。

2. 開発コンセプト

2.1 粘着テープとは

一般的な粘着テープの構成を図1に示す。粘着テープは主に次のような層で構成される。

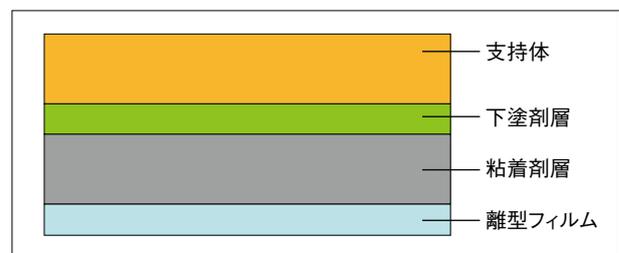


図1 一般的な粘着テープの構成

- ①支持体:紙、布、金属、プラスチックなどで構成され、粘着層を均一に塗工するための母体。
- ②下塗剤層:支持体と粘着剤層を強固に接着するた

めの層。支持体と粘着剤の種類によっては不要となる場合がある。

- ③粘着剤層:粘着性を持つ高粘度液体で構成される層。アクリル系、シリコーン系、ウレタン系などの種類がある。
- ④離型フィルム:粘着剤層を剥がしやすいような表面処理が施されたフィルム。巻き取り式の粘着テープの場合、支持体表面に加工される場合もある。

2.2 目標性能

本工法は施工を1工程で完了させるため、粘着剤層と支持体に以下の性能をもたせることを目標とした。自己修復機能については、施工後に飛び石などにより粘着剤層および支持体が損傷を受けた場合に、防食性を保持するために必要な機能である。

◆粘着剤層

- ・重防食塗装系と同等の防食性
- ・長期の供用を可能とする強力な粘着性
- ・外的要因によって生じる傷に対する耐性(自己修復機能)

◆支持体

- ・粘着層と鋼材を保護するための環境遮断性
- ・長期の供用を可能とする耐候性

これらのコンセプトを基に、次節に記載する粘着テープを開発した。

3. 開発品の概要

3.1 開発品の構成

開発した粘着テープ(以下、開発品と記す)は、①支持体、②亜鉛末含有粘着層(以下、粘着層と記す)、および③離型フィルムの3層からなる。開発品の構成を図2に示す。

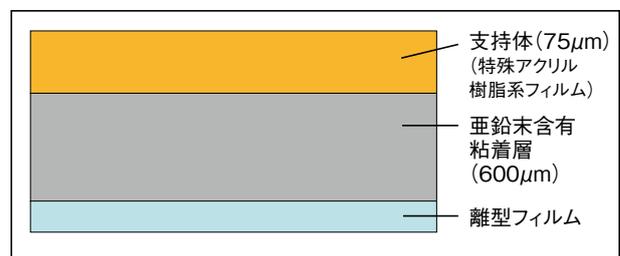


図2 開発品の構成

3.2 開発品各層の概要

粘着層は膜厚約600μmであり、亜鉛末を含有する層である。亜鉛末を含有させることにより、ジンクリッチペイントと同水準の犠牲防食作用・長期耐久性を期待した。また、柔軟性の高い粘着剤を採用した。これは、粘着層の自己修復機能の発現を期待したためである。粘着剤は押し広げられても元の状態に戻ろうとする弾性を持っており、再接着することで傷が修復する。この機能が自己修復機能である。自己修復機能のメカニズムを図3に示す。

支持体は約75μmの特殊アクリル樹脂系フィルムを採用し、高い耐候性と環境遮断性を期待した。

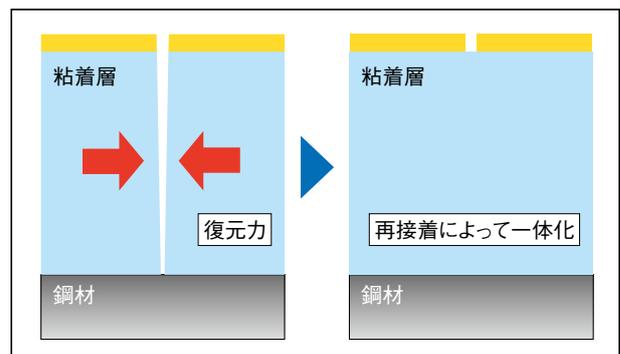


図3 自己修復機能の概要

4. 性能評価

4.1 試験片作製

試験片は一般構造用圧延鋼材(70×150×t3.2mm以下、鋼材と記す)にグリッドブラスト処理(RzJIS=25μm)したものをを用いた。開発品は任意のサイズに裁断した後、手動式圧着装置(2kg)を2往復させることで接着

した。

また、比較として重防食塗装系の試験片を供試した。その仕様を表2に示す。塗装はエアスプレーにて行い、養生期間は塗装後7日間(23°C、50%RH)とした。

表2 試験水準

		開発工法	新設仕様(C-5塗装系)	塗替え仕様(Rc-1塗装系)
仕様	素地調整	グリッドブラスト処理 (ISO Sa 2 1/2)	グリッドブラスト処理 (ISO Sa 2 1/2)	グリッドブラスト処理 (ISO Sa 2 1/2)
	粘着テープ	開発品	—	—
	防食下地	—	ゼッターOL-HB (無機ジंकリッチペイント)	ゼッターEP-2HBスマイル (有機ジंकリッチペイント)
	ミストコート	—	エポニックス#30下塗 HB (エポキシ樹脂塗料下塗)	—
	下塗り	—	エポニックス#30下塗 HB (エポキシ樹脂塗料下塗)	エポオールスマイル (弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗)
	下塗り	—	—	エポオールスマイル (弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料下塗)
	中塗り	—	Vフロン#100H中塗 (ふっ素樹脂塗料用中塗)	Vフロン#100Hスマイル中塗 (弱溶剤形ふっ素樹脂塗料用中塗)
	上塗り	—	Vフロン#100H上塗 IG (ふっ素樹脂塗料上塗)	Vフロン#100Hスマイル上塗 IG (弱溶剤形ふっ素樹脂塗料上塗)

4.2 粘着力試験

粘着力試験はJIS Z 0237:2009に準拠した90°引きはがし法にて実施した。試験の概要を図4に示す。粘着力試験には精密万能試験機((株)島津製作所製オートグラフAG-Xplus)を使用した。また、実環境中での供用を考慮し、各種劣化試験後の開発品においても同様の粘着力試験を実施し、初期との比較を行った。

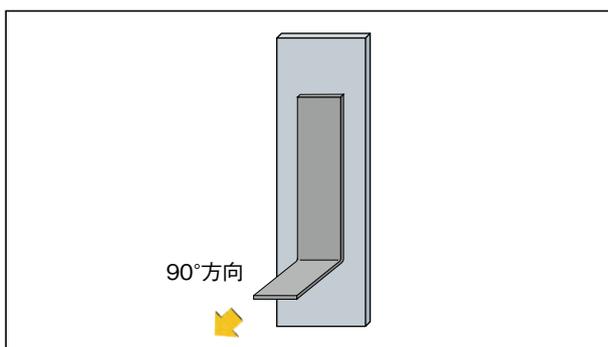


図4 粘着力試験の概要

4.3 防食性試験

防食性試験として、耐複合サイクル試験(JIS K 5600-7-9:2006 サイクルD 以下、CCTと記す)、耐中性塩水噴霧性試験(JIS K 5600-7-1:1999 以下、SSTと記す)を実施した。クロスカットは刃厚0.38mmのカッターナイフにて鋼材に達するまで行い、試験時間2500時間とした。なお、従来の重防食塗装系も同時に供試し、開発品との比較を行った。

4.4 自己修復機能の確認

CCT試験後の試験体のカット部断面を走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテク製SU-70 以下SEMと記す)にて観察した。

4.5 犠牲防食機能の確認

鋼材に露出部としてすき間1mmの間隔を設けて開発品を貼りつけ、CCTに10サイクル供試後の鋼材露出部および開発品貼付部の様子を評価した。試験片の模式図を図5に示す。

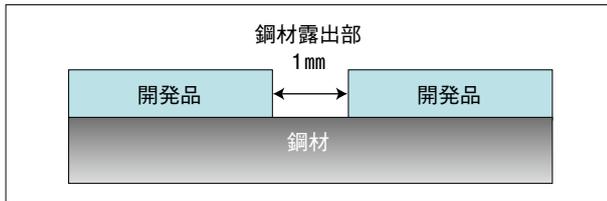


図5 犠牲防食機能確認用試験板の概要

犠牲防食が機能している場合、粘着層中の亜鉛末から生成する酸化物によって鋼材が保護されることが期待できる。評価は目視観察および電子線マイクロアナライザ((株)島津製作所製EPMA-1720 以下EPMAと記す)にて行った。

4.6 促進耐候性試験

促進耐候性試験はキセノンランプ法(JIS K 5600-7-7:2008)を2000時間実施し、外観・光沢保持率・白亜化の等級を確認した。

5. 結果と考察

5.1 粘着力試験

粘着力試験の結果を表3に示す。開発品は、初期および各種劣化試験後においても、40N/25mm以上の高い粘着力を有していることを確認した。これは、住宅建築材料の固定などに用いられる粘着剤と同等の性能である。

表3 粘着力試験結果

促進試験	規格	目標値 (N/25mm)	粘着力 測定結果 (N/25mm)	
初期(23℃、3日後)	—	40以上	55.2	合格
耐複合サイクル試験 (480時間後)	JIS K 5600 -7-9:2006 サイクルD		55.7	合格
耐水性試験(240時間後)	JIS K 5600 -6-1:2016		42.4	合格
耐湿潤冷熱繰返し性試験 (10サイクル後)	JIS K 5600 -7-4:1999		55.8	合格
耐熱性試験 (160℃、30分間)	JIS K 5551 :2018		62.5	合格

5.2 防食性試験

防食性試験の評価結果を表4に示す。何れの試験片においても一般部およびカット部に異常は見られず、従来の重防食塗装系と同等以上の防食性を有していることを確認した。

表4 防食性試験結果

	試験名	開発工法		新設仕様(C-5塗装系)		塗替え仕様(Rc-1塗装系)	
		CCT	SST	CCT	SST	CCT	SST
初期	写真						
2500時間	写真						
	一般部	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	カット部	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	ふくれ:1.0mm	ふくれ:1.0mm

5.3 自己修復機能

CCT試験後の試験片断面(300倍)を図6に示す。カット部の支持体には破断跡が確認されるが、粘着層には破断が確認されず、均一な層となっていることを確認した。

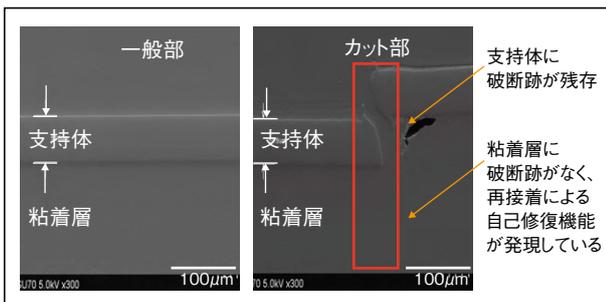


図6 SEMによる開発品の断面観察(300倍)

5.4 犠牲防食機能

CCT試験後のEPMA結果を図7に示す。

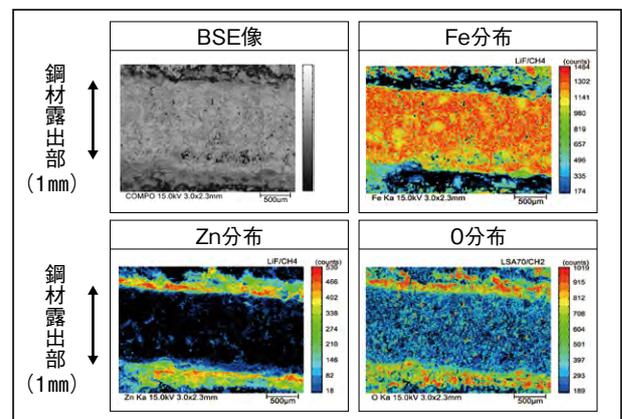


図7 EPMAによる鋼材露出部の観察

目視観察において露出部に錆などの異常は見られず、犠牲防食機能の発現が示唆された。またEPMAの結果より、開発品貼付部では酸化亜鉛や水酸化亜鉛の生成が示唆された。このことから、粘着層に含まれる亜鉛により犠牲防食機能が発現したと考えられる。

5.5 促進耐候性試験

促進耐候性試験結果を表5に示す。開発品の外観に異常はなく、光沢も95%保持されており、従来仕様と同等の耐候性があることを確認した。

表5 促進耐候性試験結果

	開発工法	新設仕様 (C-5塗装系)	塗替え仕様 (Rc-I塗装系)
初期			
2000 時間			
	外観に異常なし	外観に異常なし	外観に異常なし
	光沢保持率:97%	光沢保持率:96%	光沢保持率:95%
	白亜化の等級:0	白亜化の等級:0	白亜化の等級:0

6. まとめ

支持体(特殊アクリル樹脂系フィルム)、亜鉛末含有粘着層、離型フィルムからなる粘着テープと、それを用いた防食工法を開発した。本開発工法は各種試験前後において、高い粘着力を保持しており、耐久性に優れていることを確認した。また、亜鉛末含有粘着剤による犠牲防食機能を示唆する結果が得られており、優れた防食性能を期待できる。

当社は今後も新商品の開発を通じて、広く社会の繁栄に貢献していきたいと考えている。

7. 謝辞

本開発品は積水化学工業株式会社様との共同研究によって得られた成果です。関係者各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 国土交通省道路局:道路構造物の現状(橋梁)(2013)
- 2) 国土交通省:道路の老朽化対策の本格実施に関する提言(2014)
- 3) 国土交通省国土技術政策総合研究所:
鋼道路橋の部分塗替え塗装要領(案)(2012)
- 4) 浦濱圭彬:日本ゴム協会誌,
粘着テープの基礎と物性 1. 粘着テープの概要,
76, 7, p255-261 (2003)

PFOA定量分析手法の確立

Establishment of PFOA Quantitative Analysis Method

管理本部 環境品質保証部
Administrative Div.
Environment & Quality Assurance Dept.

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 Div.
Research Dept.
Research Group 1,
Analysis & Physical Properties Team



北村 瑠里
Ruri KITAMURA



伊郷 宗一郎
Soichiro IGO



加藤 伸佳
Nobuyoshi KATO



戸松 春花
Haruka TOMATSU

要 旨

ストックホルム条約(POPs条約)の廃絶物質に指定されたペルフルオロオクタン酸(PFOA)の定量分析手法について検討を行った。その結果、PFOAの抽出溶媒はメタノールおよび試料と相溶性の良い溶媒を選択し、抽出温度と時間は25°Cで15分とした。濃縮・精製方法については固相抽出法を選択した。測定にはLC/QTOF-MSを使用し、さらにリテンションギャップ法と同位体標準試料による内部標準法を用いることによりppbレベルの精度の良い分析が可能となり、PFOAの定量分析手法を確立することができた。

Abstract

It was examined that a quantitative analysis method of Perfluorooctanoic acid (PFOA) designated as a certain substances that are subject to extinction under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). As an extraction solvent for PFOA, a solvent having best compatibility with methanol and sample was selected, the best conditions were that the extraction temperature and time were 25°C for 15minutes. For the concentration and purification method, a solid phase extraction method was selected, and LC/QTOF-MS was used for the apparatus. In addition, by using the retention gap method and the internal standard method using the same-type standard sample, it could be performed accurate analysis at ppb level, and a quantitative analysis method of PFOA was established.

1. はじめに

ペルフルオロオクタン酸(PFOA)は、生物への高い蓄積性と毒性が疑われる有機化合物である。そのため、2019年にストックホルム条約(POPs条約)の廃絶物質に指定された。これにより、EUではPOPs規則にて2020年7月よりPFOAを25ppb以上含む製品およびPFOA関連物質が合計1000ppbを超えて含有する混合物や成型品の製造時使用と上市が禁止となり、日本でも化審法にて2021年10月より規制される予定である。

PFOAはふっ素系原料の不純物として含まれており、当社の製品の一部は意図せず前述の規制対象となるため、原料ごとの分析が必須となる。PFOAの定量分析はすでに既知の分析方法¹⁾²⁾がいくつか存在するが国際規格はない。そこで当社はPFOA定量分析手法を確立することにより原料および製品の分析を随時行うことのできる環境を整え、より環境に配慮した安全性の高い製品の開発を目指した。

本報では、PFOAの類似物質であるペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)の分析に関する規格であるCEN/TS 15968(2010)³⁾を基に行ったPFOAの抽出、濃縮、精製方法および分析装置、分析条件などの検討について報告する。

2. スtockホルム条約(POPs条約)について

2.1 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)について

ストックホルム条約(POPs条約)とは、2001年5月にストックホルムで採択され、残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)から人の健康と環境を保護することを目的とし、(1)PCB等18物質(附属書A掲載物質)の製造・使用・輸出入の禁止、(2)DDT等2物質(附属書B掲載物質)の製造・使用・輸出入の制限、(3)非意図的に生成されるダイオキシン等4物質(附属書C掲載物質)の削減等による廃棄物等の適正管理を定めてい

る。これらPOPs条約にて規定された物質は、環境中での残留性、生物蓄積性、人や生物への毒性が高く、長距離移動性が懸念される物質の製造および使用の廃絶・制限、排出の削減、これらの物質を含む廃棄物等の適正処理等を規定し、対象物質については、残留性有機汚染物質検討委員会(POPRC)において議論されたのち、締約国会議(COP)において決定される。第9回 COP 2019年4~5月でPFOAとその塩およびPFOA関連物質について、廃絶対象物質(附属書A)への追加が決定された。

2.2 スtockホルム条約(POPs条約)追加物質と日本国内での化審法について

日本では、POPs条約の対象物質について、化審法第一種特定化学物質に指定し、製造、使用等を制限する等の措置を講じて、条約の義務を履行してきている。近年、廃絶対象物質となったPFOA等について、化審法第一種特定化学物質へ追加、および当該第一種特定化学物質を使用した製品を輸入禁止製品に追加指定する改正施行令が2021年4月21日に公布され、2021年10月22日に施行される予定である。

第一種特定化学物質に追加されると、試験研究用途や必要不可欠用途(エッセンシャルユース)以外での製造・輸入は原則禁止となる。ただし、他の化学物質を製造する際に副生される第一種特定化学物質については、「利用可能な最良の技術(BAT: Best Available Technology/Techniques)」の原則が適用される。すなわち、第一種特定化学物質を「工業技術的・経済的に可能なレベル」まで低減すべきとの考え方のもと、副生第一種特定化学物質の低減方策と自主的に管理する上限値を設定し、厚生労働省、経済産業省、環境省に対して事前確認を受けた上で報告した場合、副生第一種特定化学物質が上限値以下の場合に限り、化審法の第一種特定化学物質として取り扱わないこととなっている。

3. 実験

3.1 試料

検討用試料として、代表的な塗料の原材料の中から組成とPFOA含有量のそれぞれ異なる試料を3種類選定した。試料の組成とPFOA濃度を表1に示す。また、実際の試料として、塗料原料であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の現行品2種類、および原料メーカーにてPFOA含有量の低減を目的に製造方法を改善したPFOA対策品2種類の測定を行った。

表1 検討用試料

	組成 *1	PFOA濃度 *2
試料A	ふっ素変性ポリエチレンワックス	<10ppb
試料B	ポリエチレンワックスとPTFEワックスの混合物	80ppb
試料C	PTFEの水分散体	790ppb

*1 原料メーカーのSDSより *2 (株)住化分析センターの分析値より

3.2 試薬

検量線作成用試料としてウェリントンラボラトリー製のPFOA標準試料 (50 μ g/mL) およびPFOA同位体標準試料 (50 μ g/mL) を用いた。

溶媒抽出には関東化学製のメタノール (LC/MS用) を用いた。

固相抽出には関東化学製のメタノール (LC/MS用)、林純薬工業製の25%アンモニア水 (特級) を関東化学製のメタノール (LC/MS用) で調整した0.1%アンモニア/メタノール溶液および和光純薬製の酢酸 (LC/MS用) とシグマアルドリッチ製の酢酸アンモニウム (LC/MS用) を超純水で調整した酢酸緩衝液を用いた。

LC/MSの移動相にはシグマアルドリッチ製の酢酸アンモニウム (LC/MS用) を超純水で調整した5mM酢酸アンモニウム水溶液および和光純薬製のアセトニトリル (PFOS・PFOA分析用) を用いた。

3.3 装置および条件

超音波抽出にはシャープ製の超音波洗浄器UT-105 HSを用いた。

遠心分離装置は久保田商事製のModel7000を用いた。遠沈管はサーモサイエンティフィック製のPPCOを使用した。

固相抽出システムはウォーターズ製のSep-PakコンセントレーターUniを用いた。充填剤はウォーターズ製のOasis WAX Plus Extractionを用いた。

LC/MSはウォーターズ製のACQUITY UPLC H-Class Plus, Xevo G2-XS QToFを用いた。カラムはACQUITY UPLC BEH C18 50 \times 2.1mm, 1.7 μ mを用いた。その他の条件は表2に示す。

表2 LC/MS条件

LC条件	カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 50 \times 2.1mm, 1.7 μ m
	移動相A	5mM酢酸アンモニウム水溶液
	移動相B	アセトニトリル
	流速	0.35mL/min
	グラジエント条件	A : B = 99 : 1 ~ A : B = 10 : 90
MS条件	イオン化法	ESI法 Negative
	測定モード	MS/MS
	選択質量	PFOA (m/z 413 > 368.9760) ¹³ C ₄ -PFOA (m/z 417 > 371.9861)
	コリジョンエネルギー	10V

4. 結果と考察

4.1 CEN/TS 15968(2010)

本報はPFOAの類似物質であるPFOSの分析に関する規格であるCEN/TS 15968(2010)を基に検討を行った。この規格はPFOS濃度範囲0.5~50ppbの定量分析に適用される。試料の前処理としてPFOSの抽出、濃縮、精製方法および分析装置、分析条件などが規定されている。

4.2. 条件検討

4.2.1 溶媒抽出条件の検討

CEN/TS 15968(2010)によると抽出溶媒はメタノール、抽出条件は60°Cで2時間超音波抽出とされている。

適切な抽出溶媒の確認のため表1に示す3種類の試料をメタノールと混合したところ、試料AおよびBは分散し、試料Cは沈殿が生じる結果となった。メタノールを抽出溶媒とすると相溶性が悪く試料中のPFOAをすべて抽出できない可能性が考えられる。そこで、それぞれの試料に対して相溶性の良い溶媒を選択した。なお、相

溶性の良い溶媒は溶媒抽出後メタノールへと置換しており、溶媒が測定結果に影響しないことを確認した。また、抽出溶媒変更に伴い、抽出条件は文献⁴⁾を参考に25°Cで15分間超音波抽出した。

4.2.2 精製・濃縮条件の検討

CEN/TS 15968(2010)によると精製・濃縮条件は10倍濃縮し必要に応じて活性炭処理法または固相抽出法で精製するとされている。そこで精製と濃縮が同時にできる固相抽出法を選択した。固相抽出法とはLC分析の前処理に用いられる代表的な精製手法であり、固相抽出カートリッジを使用して目的成分を選択的に回収することができる。固相抽出法の概要図を図1に示す。固相抽出カートリッジの充填剤は目的成分であるPFOAが酸性かつ疎水性の高い化学構造であるため、弱陰イオン交換/逆相ミックスタイプを選択した。

固相抽出法の前処理として不溶分を除去し溶媒をメタノール水溶液に置換する必要がある。そのため溶媒抽出後にメタノールを添加し、減圧濃縮により溶媒置換を行った。さらに遠心分離で不溶分を沈降させて除去し、超純水で希釈することにより溶媒を10%未満のメタノール水溶液に調整した。

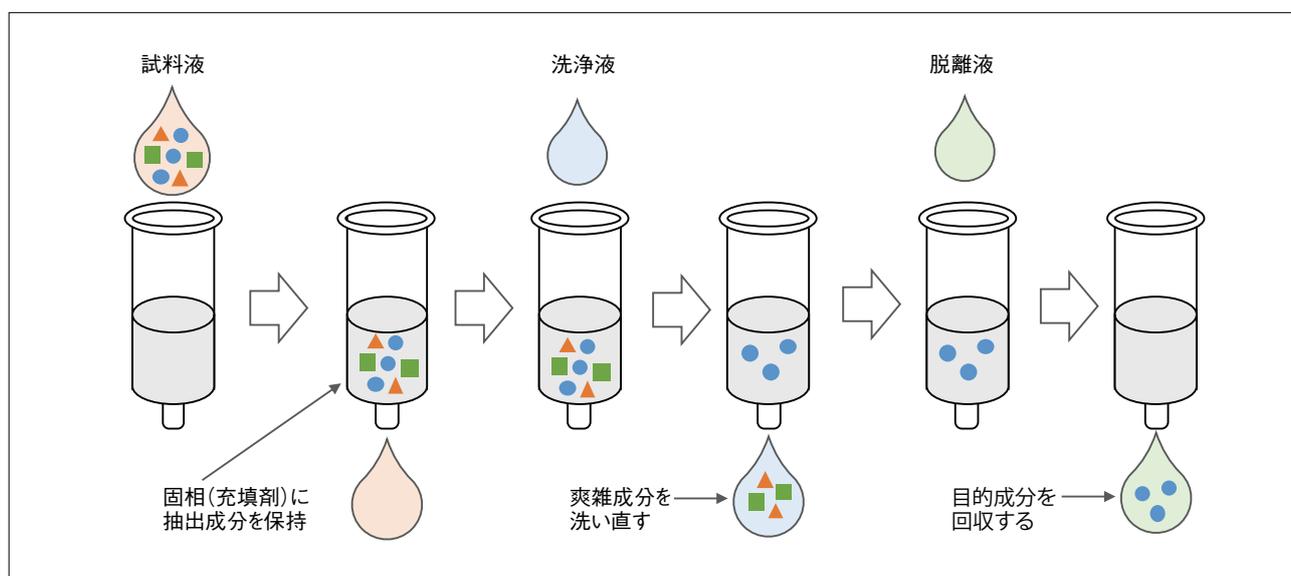


図1 固相抽出法の概要図

4.2.3 LC/MS条件の検討

CEN/TS 15968(2010)によるとLC-タンデム型質量分析計またはLC-四重極型質量分析計で試料を測定することとされており、前者の一種であるLC/QTOF-MSで測定した。LC/QTOF-MSの装置概要図を図2に

示す。カラムはPFOAと相性の良いC18系の逆相カラムを選択し、移動相条件はPFOAがシャープなピークとして検出される5mM酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルのグラジエント条件を設定した。

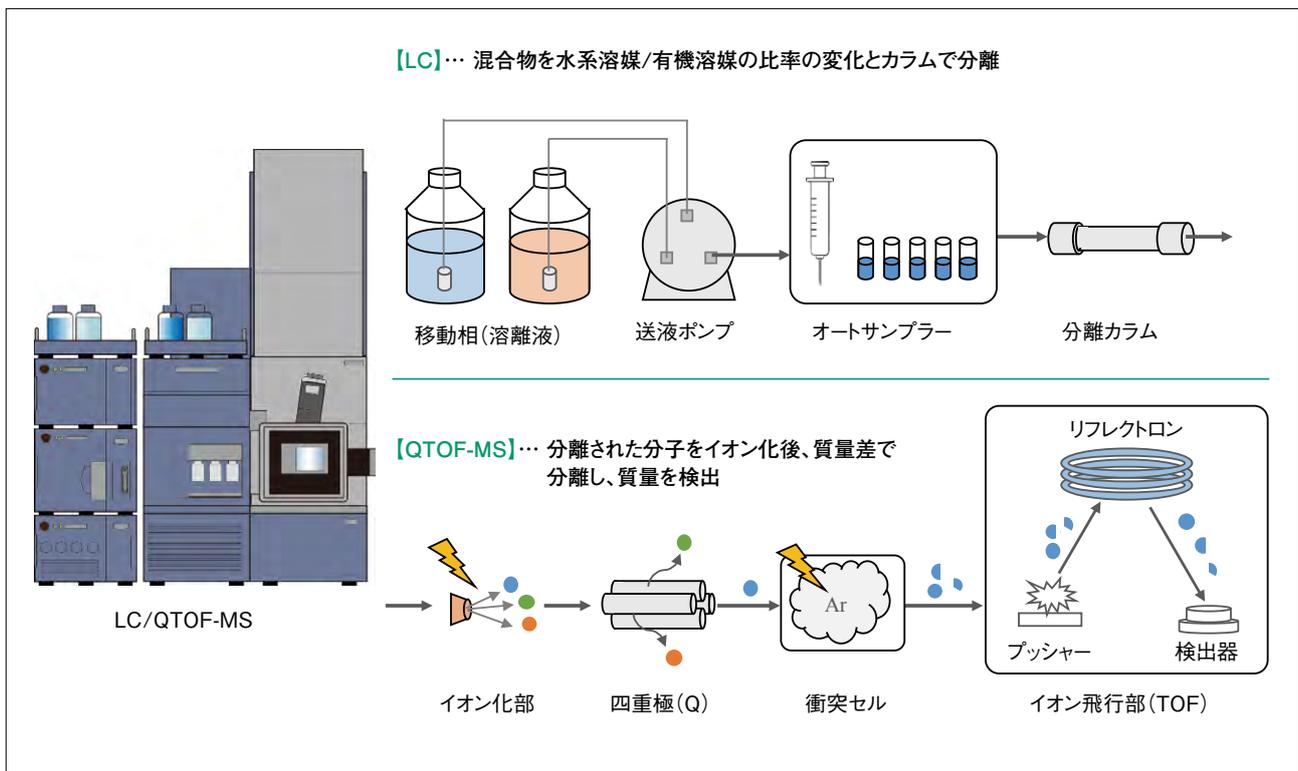


図2 LC/QTOF-MSの概要図

4.3 分析法の検証・改善

4.3.1 コンタミの排除

PFOAの標準試料を0.1ppb、1ppb、5ppbの濃度に希釈しブランク試料(0ppb)とともに測定を行ったところ、0.1ppb、1ppb、5ppbと濃度変化が確認できたが、図3のようにブランク試料でもPFOAが0.1ppbと同程度検出された。これは移動相に不純物として含まれるPFOAや装置のテフロン部品より溶出するPFOAが検出されたと考えられる。そこで定量下限値を下げるため送液ポンプとオートサンプラーの間にプレカラムを取り付け、移動相や装置由来のPFOAの溶出時間をずらし

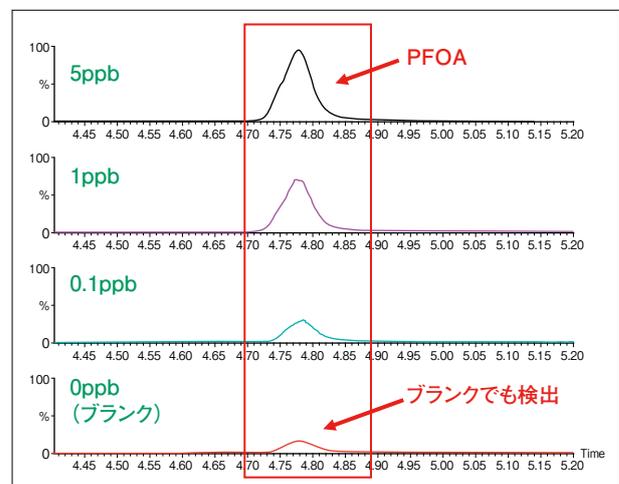


図3 PFOA標準試料測定結果

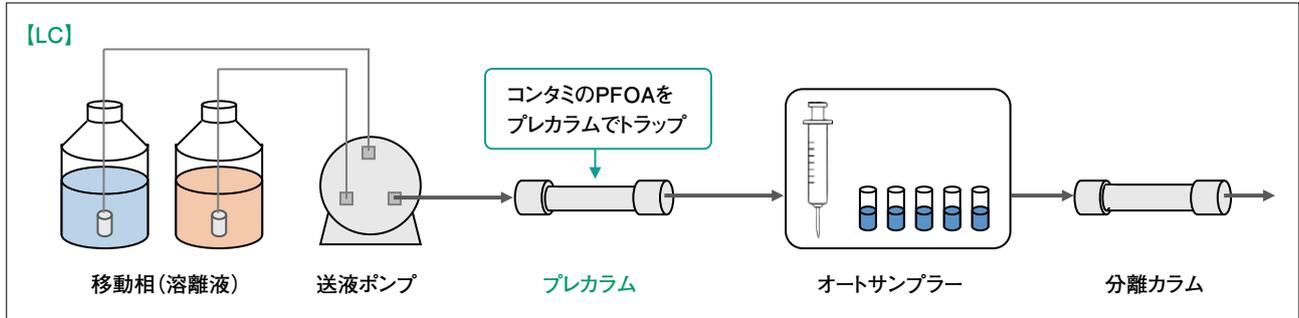


図4 リテンションギャップ法の概要図

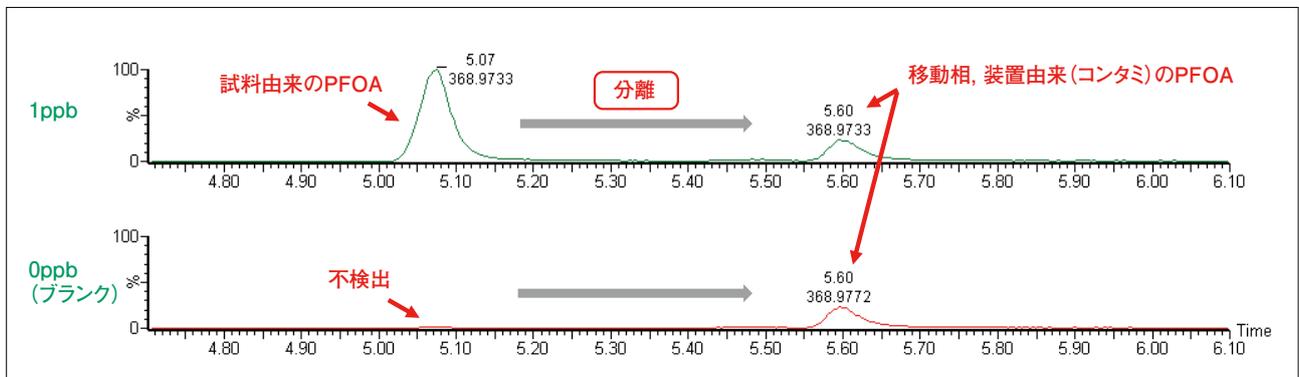


図5 リテンションギャップ法適用後のPFOA標準試料測定結果

て試料由来のPFOAと分離することができるリテンションギャップ法⁵⁾を用いて測定を行うこととした。リテンションギャップ法の概要図を図4に示す。リテンションギャップ法を用いて再度測定を行ったところ、図5のようにブランク試料中に試料由来のPFOAのピークは検出されなかった。このことよりリテンションギャップ法の適用がPFOAの定量分析手法に適していることが示された。

4.3.2 回収率の補正

PFOAの標準試料を100ppbに希釈し、固相抽出の後に測定すると回収率が83.4%と低下した。これは前処理によってPFOAの回収率が低下したためと考えられる。そこでPFOAと同じ化学構造のため前処理時の減少率が一致し、かつ質量が異なるためLC/MSで判別可能であるPFOAの同位体(¹³C₄-PFOA)を使用し内部標準法を用いて測定を行った。PFOAとPFOA同位体の測定結果を図6に示す。内部標準を添加した0~100ppbまでの一連の濃度のPFOA標準試料を測定したところ、検量線の決定係数R²は0.99954であり良好

な直線性が得られた。内部標準法を用いて100ppbのPFOA標準試料を再度測定したところ、補正後の定量値は104ppbであり100ppbに近い値を示した。このことより内部標準法の適用がPFOAの定量分析手法に適していることが示された。

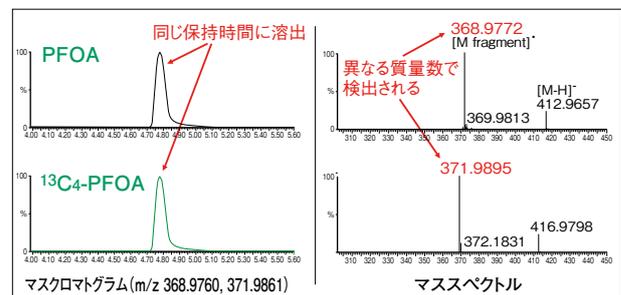


図6 PFOA、PFOA同位体標準試料測定結果

4.5 実試料分析への適用

本研究で確立した手法を用いてPFOA濃度が既知である3種類の検討用試料を測定した。結果を表3に示す。既知の値と同様な値が得られており本手法は適切であることが確認された。

また、実際の試料としてPTFEの現行品2種類およびPFOA対策品2種類の測定を行った。結果を表4に示す。PFOA対策品は現行品と比較して含有するPFOA濃度が低減していることが判明した。本手法により各原料のPFOA含有濃度が明確となりこの情報をもとにPFOA対応を進めることが可能となった。

表3 検討用試料の測定結果

PFOA濃度		
試料	本研究で確立した手法で測定した値	既知の値
試料A	2ppb	<10ppb
試料B	77ppb	80ppb
試料C	635ppb	790ppb

表4 実試料の測定結果

試料		PFOA濃度
PTFE (A)	現行品	983ppb
	PFOA対策品	55ppb
PTFE (B)	現行品	451ppb
	PFOA対策品	6ppb

5. まとめ

PFOAの溶媒抽出条件、精製・濃縮条件およびLC/MS条件などの検討によりPFOA定量分析手法が確立された。さらに分析手法の検証と改善を重ねたことによりppbレベルの精度の良い分析が可能となった。本手法の確立により当社は原料および製品の迅速で精度の良いPFOA定量分析を可能とし、環境に配慮した安全性の高い製品の開発を進めている。

参考文献

- 1) 岩本卓治: 神奈川県産業技術センター研究報告 No.20/2014
LC-TOFMSを用いた有機フッ素化合物の分析方法の検討
- 2) 佐々木和明、八重樫香、斎藤憲光
(岩手県環境保健研究センター): 環境水・底質・生物中のペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) ペルフルオロオクタン酸(PFOA)の分析
- 3) CEN/TS 15968(2010)
- 4) アジレント・テクノロジー株式会社
アプリケーションノート UHPLC
ハイフネーテッドトリプル四重極タンデム質量分析を用いた動物由来食品マトリックス中のPFOSおよびPFOAの定量
- 5) 佐藤信武、加藤紀子、小西泰二、
江崎達哉(日本ウォーターズ)、
中野武(兵庫県健康環境研究センター)
: 第18回環境化学討論会 ポスター発表
UPLC_MS_MSにおけるリテンションギャップ法を用いたPFCs分析

大気汚染物質(オゾン)の発生が低減された溶剤形塗料の開発

Development of Solvent-Borne Coatings with Occurrence Reduced Air Pollutants (Ozone)



日塗化学株式会社
技術部 塗料技術グループ
NITTO CHEMICAL CO., LTD.
Technical Department, Paint Technical Group

堀 隆典
Takanori HORI

要 旨

高度経済成長期の日本では華やかな経済成長の裏で、大気汚染物質の増加といった社会問題が発生した。このような大気汚染物質から国民の健康を守り、地球環境を保全することを目的として大気汚染防止法が打ち出され、塗料業界においては、従来の溶剤形塗料から低VOC塗料、水性塗料といった、大気中に揮発するVOCの排出量に着目した環境対応形塗料の開発が進められてきた。ここでは、VOC毎の大気汚染物質(オゾン)の生成効率を数値化したMIR (Maximum Incremental Reactivity)に着目し、水性塗料と同等の環境対応が可能となった溶剤形塗料を開発したので報告する。

Abstract

In Japan during the period of high economic growth, behind the high economic growth, social problems such as an increase in air pollutants occurred. The Air Pollution Control Law was enforced with the aim of protecting both global environment and the health of the people from such air pollutants. In the paint industry, the development of environmentally friendly coatings focused on the emissions of VOC volatilized in atmosphere, such as conventional solvent-borne coatings to low VOC coatings and water-borne coatings has been promoted.

This reports the development of a solvent-borne coatings materials that enables comparable adapted to the environment to water-borne coatings, focusing on a Maximum Incremental Reactivity that quantifies the production efficiency of air pollutants (ozone) for each VOC.

1. はじめに

18世紀より始まった産業革命以降、目覚ましい勢いで人類の文明は発達してきた。しかしその陰で、人類存続に脅威となりうる環境問題も生じている。その問題の一つが大気汚染である。

大気汚染の中でも、「光化学スモッグ」の原因物質であるVOC(Volatile Organic Compounds 揮発性有機化合物)を削減する取り組みについては、2006年の改正大気汚染防止法施行以降、継続的に実施されており、徐々に削減傾向にある。しかしながら排出量として「塗料」の占める割合は未だ高い(図1)¹⁾。

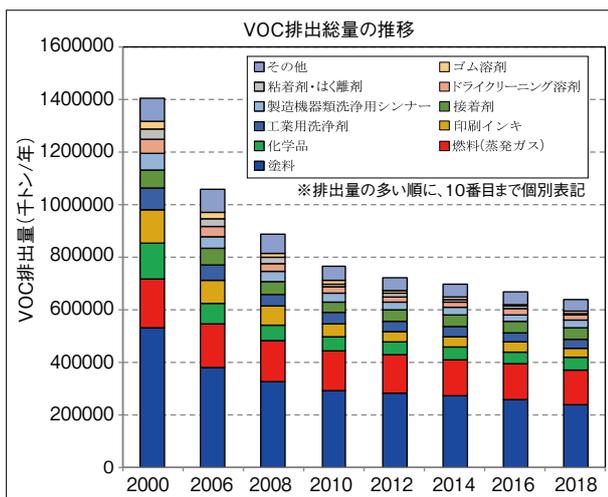


図1 VOC総排出量の推移

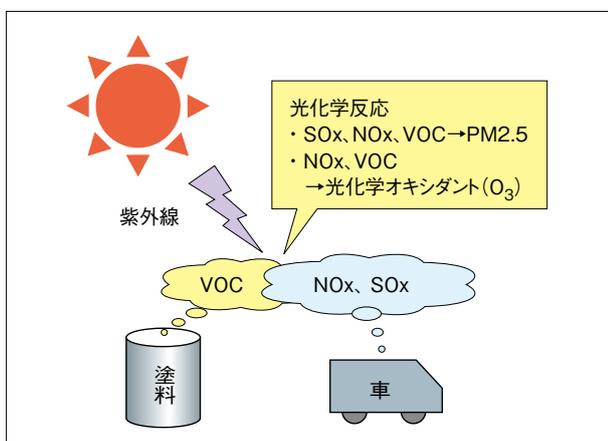


図2 VOCの大気汚染メカニズム

光化学スモッグ発生のメカニズムを図2に示す。塗料などに含まれるVOCは空气中に放出されると太陽光に含まれる紫外線により、空气中の窒素酸化物などとラジカル反応を起こし、オゾンやパーオキシアセチルナイトレート(PAN)などの光化学オキシダントを発生させる。この光化学オキシダントが溜まることで白く靄(もや)がかかった状態を「光化学スモッグ」と呼ぶ(図3)。



図3 光化学スモッグ

周知の通り、光化学スモッグは人体に有害であるため、光化学オキシダントの空气中濃度には、「1時間値が0.06ppm以下であること」が環境基準として設けられている。しかし、VOCの削減は進むも、この環境基準の達成率は毎年1%に満たないのが現状である²⁾。

本報では、この問題解決の一助とすべく溶剤形塗料でありながら、水性塗料と同等の環境性能、つまり水性塗料と同程度まで大気汚染物質の発生が削減された低溶剤形塗料を新たに開発したので報告する。

2. 塗料業界の環境対応とそれらの課題

塗料には、製造上の制約や塗装作業性の調整を目的にVOCが含まれており、VOCを多く排出しうる製品である。このことから塗料業界では含有するVOC削減を目的とした様々な環境対応形塗料の開発が進められている。具体的には無溶剤化や水性化などが挙げられ、いずれも大気汚染物質の削減に寄与し、大気汚染状況の改善に効果を有する。しかしその反面、無溶剤

塗料は可使時間が短く、大掛かりな塗装機を必要とし、水性塗料は塗装時に厳しい温湿度コントロールを必要とするなどの課題がある(図4、5)。そのため、現場の補修塗装においては前記の塗料ではなく、塗料中の溶剤を減らした低溶剤形塗料が主に採用されることから、今回の開発品は低溶剤形塗料として設計した³⁾。



図4 無溶剤用二液エアレス塗装機

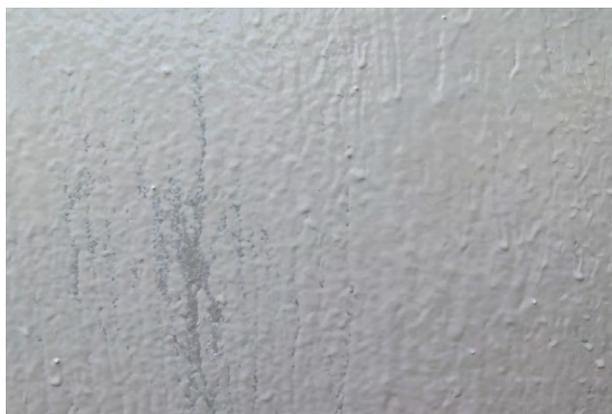


図5 水性塗料の外観異常(高湿度環境)

3. 開発塗料の環境性能

3.1. 環境性能指標MIR (Maximum Incremental Reactivity)

VOCの有害性はその構成物質の毒性のみならず、前述の通りオゾンやPANといった光化学オキシダントの生成にあり、VOC各種でその生成量が異なる。このオゾンの生成能はMIR(Maximum Incremental Reactivity)値で評価される⁴⁾。MIR値は1gのVOCから発生するオゾンのg数を表す値であり、オゾンは大気汚染の原因となる光化学オキシダントであることから、このMIR値が小さいほど環境に優しいVOCであるといえる。

代表的なVOCのMIR値を図6に示す^{5),6)}。脂肪族炭

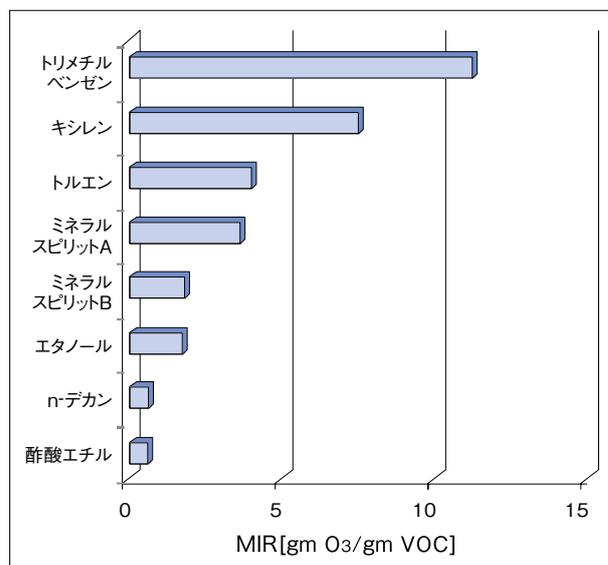


図6 主なVOCのMIR値

化水素系溶剤で主に構成されているミネラルスピリット(弱溶剤)は、強溶剤であるトルエンやキシレンよりもMIR値が小さい値となることが確認できる。このことが、弱溶剤形塗料が強溶剤形塗料よりも環境に良いとされる所以の一つである。しかしながら、ミネラルスピリットには芳香族炭化水素系溶剤であるトリメチルベンゼンを多く含む製品もあり、図6で示すように、ミネラルスピリットAのMIR値はミネラルスピリットBのMIR値よりも高く、トルエンと大差ない値となっている⁷⁾。このように、

VOCのMIR値に着目することは環境対応において重要であり、MIR値が低い溶剤を選択することで環境に優しい塗料を作ることが可能となる。

3.2. 塗料の設計

以上のことに加えて、比較的人体に優しい塗料を開発することをコンセプトに、エタノールを主たる溶剤として選定した。さらに排出されるVOC量を可能な限り低減させられるよう、塗料の低溶剤化を行った。

開発塗料の組成と性状を表1に示す。溶剤含有量は

表1 開発品の組成と性状

組成	樹脂成分	エポキシ樹脂 アミン樹脂 自製特殊オリゴマー
	溶剤成分	エタノール他
加熱残分	90%以上	
標準膜厚 (wet/dry)	140/120 μ m	
最大付着量 (wet)	200 μ m	
労働安全衛生法 通知対象溶剤	エタノール イソプロピルアルコール	

10%未満とし、使用している溶剤の8割以上をエタノールとする変性エポキシ樹脂重防食塗料とした。また自製特殊オリゴマーを配合することで、塗膜の硬くて脆いという弱点を克服し、柔軟な塗膜の形成を可能とした(図7、8)。このような柔軟な塗膜では内部応力が低く、損傷

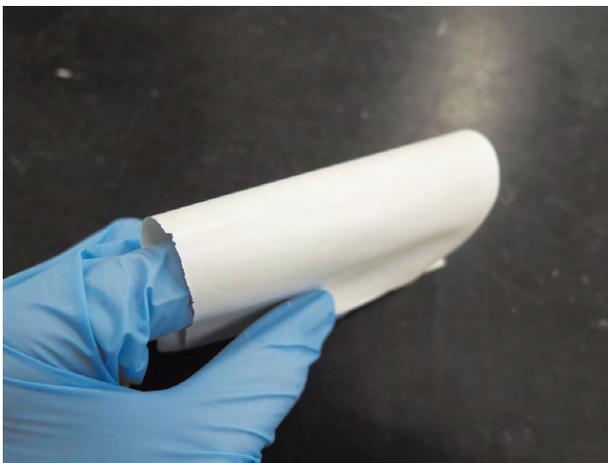


図7 開発品の塗膜(割れない)



図8 一般的な塗膜(割れる)

部からの塗膜はく離が進行しにくいというメリットも得られる^{8),9)}。

開発に関して最も重視した環境性能について、市販の各種構造物向け重防食塗料と開発品のMIR値を、製品SDSの溶剤含有量をもとに算出した結果を表2に示す。溶剤のエタノールへの置き換えと低溶剤化によ

表2 主な市販構造物向け重防食塗料と開発品のMIR値

	含有溶剤	揮発分 %	塗料のMIR値 gmO ₃ /gm Paint
重防食塗料A (溶剤形塗料)	キシレンなど	37	1.6
重防食塗料B (弱溶剤形塗料)	ミネラルスピリット など	30	1.1
重防食塗料C (低溶剤形塗料)	トルエン、キシレン など	26	0.9
重防食塗料D (水性塗料)	水、ブチルセロ ソルブなど	38	0.2
重防食塗料E (開発品)	エタノールなど	8	0.2

り、開発品のMIR値は水性塗料と同程度あることが分かる。

続いて、大気汚染の直接の原因である光化学オキシダント(O₃)の発生量はMIR値だけではなく、塗料の使用量によっても左右されることから、塗布量を考慮し、120 μ mの膜厚で1万m²の塗装を各種塗料で行った場合に発生するオゾンの量を算出した(図9)。

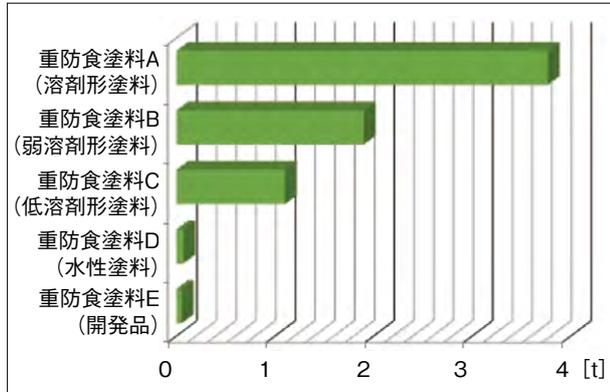


図9 各種塗料の1万m²塗装時のオゾン発生量

水性塗料は溶剤形塗料と比較して顕著にO₃発生量が少ないが、開発品も水性塗料と同様にO₃の発生を低減できていることが分かる。このことから、開発品は水性塗料と同等の環境性能を有していると言える。

また、エタノールの使用による人体有害性への影響について、数値的に確認するために代表的ないくつかの溶剤について急性毒性(吸入)を表3に示す。急性毒性

表3 主なVOCの急性毒性(吸入)

溶剤名	LC50 ラット(4H) [mg/L]
トルエン	18.06
キシレン	12.08
エチルベンゼン	17.34
エタノール	63.00

の指標として他に経口や経皮が存在するが、人体への侵入経路として最も一般的と考えられる蒸気の吸入毒性を示した。急性毒性(吸入)の値を比較するとエタノールのラット半数致死量はトルエンなどの溶剤よりも優位に大きく、塗料で用いる溶剤の中でエタノールは比較的毒性が低い溶剤である。よって開発品はエタノールを主たる溶剤とすることで一般の溶剤形塗料と比較して、人体への有害性を低減できたと言える。

4. 開発品の性能確認

4.1 耐食性

SPCC-SD 3.2×70×150mmにRzjis 40μmのブラスト処理を施し、膜厚がdry120μmとなるように各種塗料の塗装を行った。その後一定期間養生し、十字の人工傷を付与したものを耐食性試験に供した。耐食性の確認は耐中性塩水噴霧性試験とし、試験条件はJIS K 5600-7-1:1999に準拠した。また、試験時間は720時間とした。

試験後の試験片の人工傷からのハツリ幅を調べると、開発品の耐食性は溶剤形塗料や水性塗料と同程度であった(図10)。

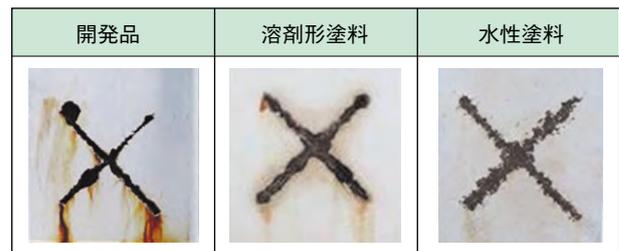


図10開発品の耐食性試験結果

4.2. 塗装実績

4.2.1. タンク

タンクへの塗装は、比較的過酷な海浜地区に位置する日塗化学(株)戸畑工場内で行った。素地調整は手動工具による3種ケレンで行い、浮き錆や浮き塗膜は皮スキを用いて除去した。塗装は表4の仕様で行った。2021年5月現在、塗装より1年経過したが、塗膜に膨れ、さび、割れなどの外観不良は認められない(図11)。

表4 塗装仕様

1層目	開発品(120μm)
2層目	ウレタン樹脂系塗料(30μm)
総膜厚	150μm



図11 塗装1年後のタンク

4.2.2. 屋根

補修塗装を想定し、一液形瀝青質塗料の既存塗膜が残る箇所で塗装を行った。下地処理はタンク塗装時と同様の下地処理を行い、塗装には20mm長毛ローラーを用い、膜厚はdry120 μ mとなるよう、ウェットゲージで膜厚管理を行った。塗装は夏季と冬季それぞれで実施した。

夏季の直射日光が照射する50 $^{\circ}$ C以上になる鋼板の上では、可使時間が短い無溶剤塗料の塗装は一般的に困難であるが、開発品はそのような環境でも混合1時間後に良好な作業性を確保しながら塗装が可能であった。また、水性塗料ではこのような高温被塗物への塗装時にエマルションが壊れて増粘し、塗膜外観が悪くなることがあるが、開発品はそのような外観不良を生じることなく塗装が可能であった(図12)。

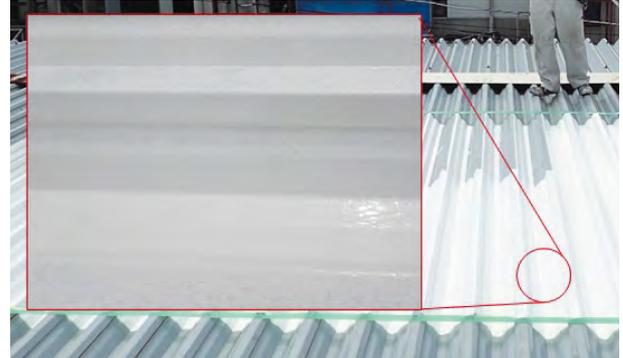


図12 夏季施工時の塗膜の状態

さらに冬季のように温度変化で結露が生じやすい条件では、水性塗料塗膜はタレなどの外観不良を生じることがあるが、開発品はそのような比較的厳しい環境でも外観不良を生じなかった(図13)。

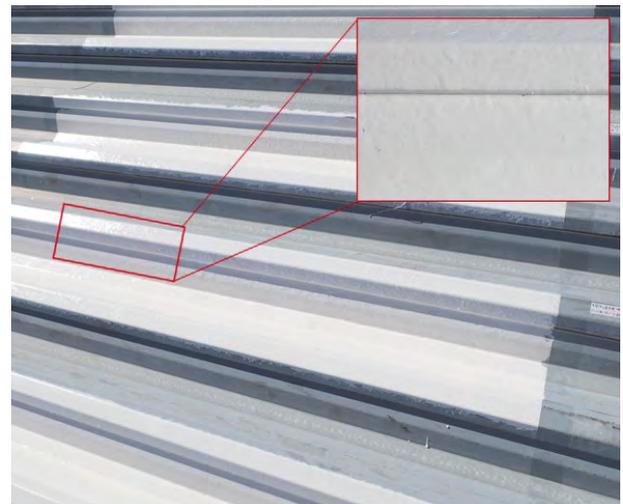


図13 冬季施工時の塗膜の状態

またいずれの塗装でも、一液形瀝青質塗料の既存塗膜を侵すことによる外観不良を生じなかった。このことから開発品は強溶剤形塗料よりも旧塗膜を侵しづらく、より多くの塗り重ね適合性を有している。

5. まとめ

低溶剤化とエタノールの使用により、水性塗料と同等の環境対応が可能で、かつ人体に比較的優しい塗料を開発した。また、この開発品は耐食性や塗装作業性にも問題はないことが確認された。

6. 謝辞

塗装試験場所の提供、性状面での塗料設計に適切な助言を頂いた三晃金属工業株式会社 富田部長、村山課長に深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 環境省 揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ検討会:揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリについて(2020)
- 2) 環境省:平成24年度 大気汚染状況について(一般環境大気測定局、自動車排出ガス測定局の測定結果報告)(お知らせ)(2014)
- 3) 富山禎仁:河川構造物管理研究セミナー, VOC(揮発性有機化合物)の排出量を抑えた河川鋼構造物用防食塗料, P11(2013)
- 4) 公益社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参考-95,96(2013)
- 5) William P. L. Carter: REACTIVITY ESTIMATES FOR SELECTED CONSUMER PRODUCT COMPOUNDS (2008)
- 6) 一般社団法人日本塗料工業会:重防食塗料ガイドブック 第5版, P206 (2020)
- 7) 星 純也, 上野 広行, 飯村 文成, 天野 冴子: 東京都環境科学研究所年報, 石油系混合溶剤の成分組成調査 (2007)
- 8) 中嶋泰治: 傷からのはく離進行を抑制した新しい重防食塗料について, 防錆管理, Vol.46, No.2, p.41~45(2002)
- 9) 中嶋泰治、佐々木徹、藤本省吾: 安定した防食性能を発揮する塗料, 第17回評価・診断に関するシンポジウム(2018)

剥離抑制型塗料適用による効果の検証

Verification of the Effect by Applying Peeling-Resistance Paint

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



清水 悠平
Yuhei SHIMIZU



寺田 悠貴
Yuki TERADA



山内 健一郎
Kenichiro YAMAUCHI

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。これら鋼構造物の多くは補修塗装の繰り返しにより維持管理され延命化が図られてきた。しかしながら、繰り返し塗り重ねが行われ過剰膜厚となった塗膜は、塗膜内に蓄積した応力の増大に起因して、塗膜剥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同様のリスクを抱えていると言われている。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を研究し、塗り重ねるほど塗膜の自然剥離現象を抑制可能な「剥離抑制型塗料」の開発に成功した¹⁾。本開発塗料はこれまでの塗料にはない機能を有しており、既に様々な鋼構造物にて実用化が進められ、徐々にではあるが防食塗料として浸透し始めている。

本報においては、本開発塗料適用による剥離抑制効果のさらなる検証を目的とし、種々の試験を新たに実施したので結果を報告する。また、これらの知見を基に現在開発を進めている新たな機能を付与した剥離抑制型塗料についても、開発経緯・設計コンセプトに焦点を当て概要を報告する。

2. 剥離抑制型塗料

2.1 線膨張係数

塗膜の自然剥離現象は、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・膨張すると塗膜と素地の界面で応力が発生し、応力が素地に対する塗膜の付着力を上回る場合に塗膜の剥離が発生する。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(塗膜の硬化収縮)、②温度変化に起因するもの(塗膜の熱収縮・熱膨張)がある。著者らの研究グループは過去の検討の結果から、塗膜の自然剥離現象に対して支配的な要因は②温度変化に起因する塗膜の熱収縮・熱膨張であり、①塗膜内樹脂の硬化反応に起因する硬化収縮と比較し、影響がはるかに大きいことを見出した²⁾。

②はすなわち温度変化に対する塗膜の寸法変化であり、温度が1℃変化した時の寸法変化は線膨張係数という塗膜特性で表される。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1に示す。

種々素材の中で鉄は線膨張係数が低く、温度変化に対する寸法安定性に優れた素材といえる。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、温度変化に応じて寸法が大きく変化する材料であるといえる。

表1 種々素材の線膨張係数

線膨張係数 [10 ⁻⁵ /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 /K]	素材	線膨張係数 [10 ⁻⁵ /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

2.2 剥離抑制メカニズム

前述のとおり、塗膜の自然剥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収縮・熱膨張である（以降、本現象を線膨張現象と称する）。鋼材と比較し線膨張係数が高い一般塗膜で補修塗装を繰り返した場合、両者の線膨張係数の差に起因して塗膜の自然剥離現象が生じる。一方で、線膨張係数を低減させた剥離抑制型塗料は温度変化に対する熱収縮・熱膨張が小さく寸法安定性に優れるという特長を有している。このため、一般塗膜上に剥離抑制型塗料を塗り重ねた場合、一般塗膜の熱収縮・熱膨張による寸法変化が抑制され、一般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、結果として剥離抑制効果が発現する。また、剥離抑制型塗料を塗り重ね塗膜全体に占める剥離抑制型塗膜の膜厚割合が増加することで、塗膜全体の寸法変化を抑制する効果が高まり、剥離抑制効果もさらに向上していく。本機能は膜厚の増加に伴い自然剥離リスクが増大していく従来の塗料とは異なる全く新しい機能である。（図1、図2）

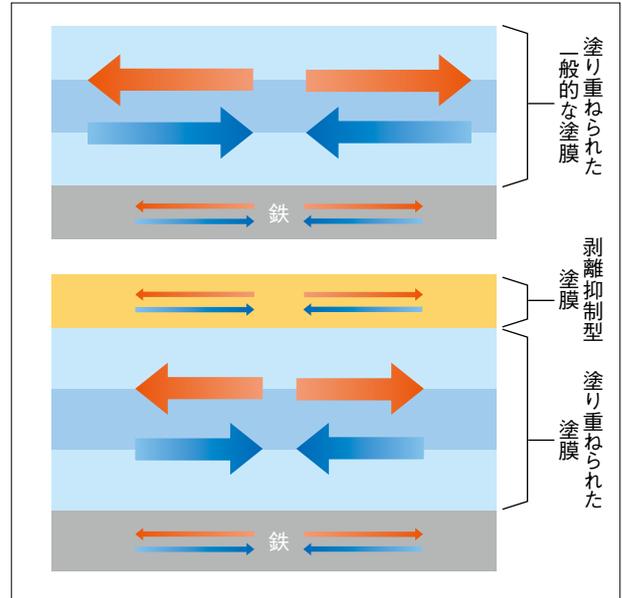


図1 剥離抑制型塗料による寸法変化抑制

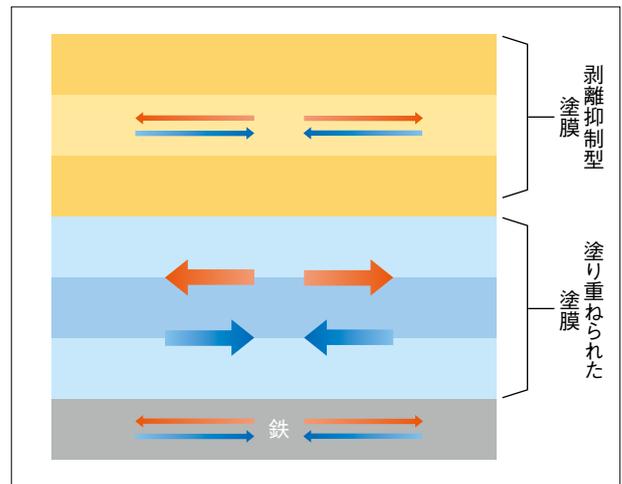


図2 剥離抑制型塗料の膜厚増加に伴う抑制効果向上

2.3 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増していく。一方で、厚膜化により塗膜内応力が増加するため、付着力は徐々に低下していく。補修塗装の繰り返しの厚膜化した塗膜は、いずれ塗膜内応力が鋼材との付着力を上回り、塗膜の割れや剥離などの変状に至る（図3）。本現象は線膨張係数の高い従来の

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機能を維持する目的で、ブラスト法などによる定期的な既存塗膜の全面除去工法が必須となる。

しかし、線膨張係数の低い剥離抑制型塗料を適用した場合、厚膜化による塗膜の環境遮断性向上は同様であるが、厚膜化するほど剥離抑制効果が高まるという特長を有していることから、既存塗膜を含む塗膜全体の付着力が維持される。従って、既存塗膜の全面除去を伴わない3種ケレンや4種ケレン程度の素地調整を実施する補修塗装においても、塗膜剥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4)。

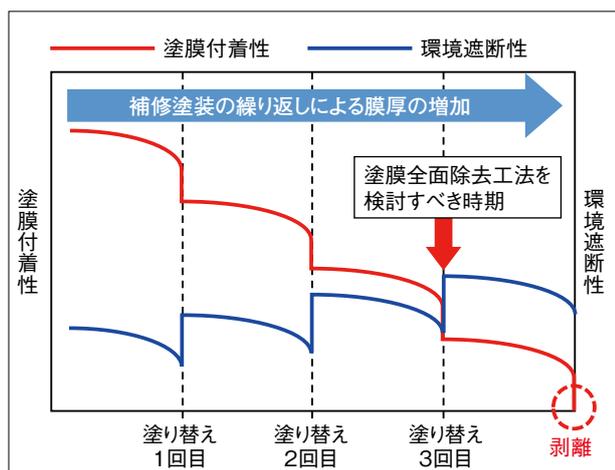


図3 塗膜の付着性/遮断性推移モデル (従来塗料適用時)

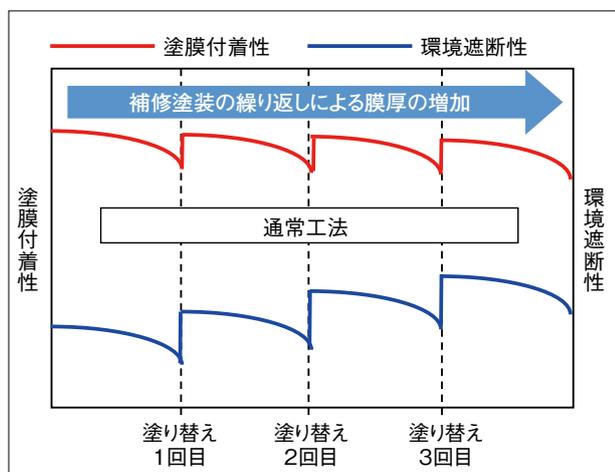


図4 塗膜の付着性/遮断性推移モデル (剥離抑制型塗料適用時)

3. 剥離抑制効果の検証

3.1 検証の目的

これまでの検討結果から、線膨張係数を低減した剥離抑制型塗料を塗り重ねることで、既存塗膜を含む塗膜全体の線膨張係数が低下し、塗膜の自然剥離現象が抑制される傾向にあることを見出している。加えて、剥離抑制型塗料の膜厚増加に伴い、剥離抑制効果はさらに向上していくことがわかっている。これらの知見から、剥離抑制型塗料の剥離抑制効果は塗膜の線膨張係数のみで決まるものではなく、既存塗膜および剥離抑制型塗膜それぞれの膜厚因子に強く影響を受けていることが示唆される。

そこで本報においては剥離抑制型塗料適用による効果の定量化を目的とした検証の一環として、線膨張係数が明らかな塗膜からなる塗装系を対象とし、塗装系の塗り重ね回数を変化させることで膜厚因子による自然剥離現象への影響を検討した。また、繰り返しの塗り重ねにより剥離現象を生じやすくなった上記塗装系に対して、剥離抑制型塗料を複数の膜厚水準で塗り重ね、剥離抑制効果の膜厚依存性を検証した。

3.2 検証1: 脆弱既存塗膜に対する検証

3.2.1 試験条件

①試験下地の作製

繰り返しの補修塗装によって過剰膜厚となり、蓄積した塗膜内応力により付着性を失った塗膜(死膜)の自然剥離現象を模擬するため、SPCC-SD鋼板(70×150×t3.2mm)に対して容易に剥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。試験下地の剥離状態を図5に示す。

②試験片の作製

作製した試験下地の上に公益社団法人日本道路協会発刊「鋼道路橋防食便覧」に規定されるRc-III塗装系を1回、3回、6回塗り重ねた3種類の試験片を作製した。本試験片は繰り返し補修塗装が行われた既存塗膜を模擬している。次いで、これら3種類の試験片に対し



図5 試験下地の剥離状況

て、同じくRc-III塗装系をベースに下塗工程を剥離抑制型塗料に置き換えた剥離抑制型Rc-III塗装系を塗り重ね試験に供した。これら供試塗装仕様と各塗膜の線膨張係数を表2に示す。

剥離抑制型塗料の塗り回数は1回、2回、3回、6回の4水準とし、段階的に膜厚が変化するように設定した。また、比較として剥離抑制型Rc-III塗装系を塗り重ねない水準も設けた。なお、各塗料の塗装間隔は1日と

表2 塗装系詳細

Rc-III塗装系

工程 ¹⁾	品名	膜厚 [μm]	線膨張係数 [$10^{-5}/\text{K}$]
下塗	変性エポキシ樹脂塗料下塗	60	4.25
下塗	変性エポキシ樹脂塗料下塗	60	4.25
中塗	ふっ素樹脂塗料用中塗	30	6.62
上塗	ふっ素樹脂塗料上塗	25	8.58
Total		175	—

1) 鋼材露出部のみを対象としたタッチアップ工程は割愛

Rc-III塗装系

工程	品名	膜厚 [μm]	線膨張係数 [$10^{-5}/\text{K}$]
下塗	剥離抑制型塗料	60-360 ¹⁾	2.52
中塗	ふっ素樹脂塗料用中塗	30	6.62
上塗	ふっ素樹脂塗料上塗	25	8.58
Total		115-415	—

1) $60\mu\text{m} \times 1$ 回塗り ~ 6 回塗り

し、最終層塗装完了後、 $23^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ 環境下にて168時間養生したものを試験に供した。

③試験方法

養生完了後の試験片に対して、鋼材まで達する井形のカットを施し、 50°C (2時間) \rightarrow 降温(1時間) $\rightarrow -30^\circ\text{C}$ (2時間) \rightarrow 昇温(1時間)を繰り返す1サイクル6時間のヒートサイクル試験に供した。試験開始後25サイクル、50サイクル、100サイクル時点で試験片を観察し、塗膜の変状有無および変状程度を評価した。表3に塗膜変状状態の判定基準を示す。

表3 判定基準

判定結果	変状程度	塗膜外観例
○	カット部のみ局所的に塗膜の浮きが発生	
△	カット部を起点とする20mm以上の塗膜浮き、割れが発生	
×	全面変状発生	

3.2.2 試験結果

ヒートサイクル試験後の評価結果を表4に示す。

検証グループA:Rc-III塗装系1回(膜厚175 μm)

Rc-III塗装系のみを1回適用したTP.1-1に関しては、50サイクル経過時点よりカット部周辺を起点とした塗膜浮きおよび割れを生じ、100サイクル経過時点で試験片全面に変状が進展した。本結果は脆弱な試験下地の介在により、鋼材と塗膜が適切に付着していない状態でのヒートサイクル試験という今回の試験条件を考えれば、

表4 評価結果一覧

工 程	検証グループA：Rc-III塗装系1回(膜厚175 μ m)										
	TP.1-1		TP.1-2		TP.1-3		TP.1-4		TP.1-5		
	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	
Rc-III塗装系 ¹⁾	4 (1)	175	4 (1)	175	4 (1)	175	4 (1)	175	4 (1)	175	
剥離抑制型塗料	0	0	1	60	2	120	3	180	6	360	
ふっ素樹脂塗料用中塗	0	0	1	30	1	30	1	30	1	30	
ふっ素樹脂塗料上塗	0	0	1	25	1	25	1	25	1	25	
Total ¹⁾	4	175	7	290	8	350	9	410	12	590	
評価結果	25サイクル	○		○		○		○		○	
	50サイクル	△		○		○		○		○	
	100サイクル	×		○		○		○		○	

工 程	検証グループB：Rc-III塗装系3回(膜厚 525 μ m)										
	TP.1-6		TP.1-7		TP.1-8		TP.1-9		TP.1-10		
	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	
Rc-III塗装系 ¹⁾	12 (3)	525	12 (3)	525	12 (3)	525	12 (3)	525	12 (3)	525	
剥離抑制型塗料	0	0	1	60	2	120	3	180	6	360	
ふっ素樹脂塗料用中塗	0	0	1	30	1	30	1	30	1	30	
ふっ素樹脂塗料上塗	0	0	1	25	1	25	1	25	1	25	
Total ¹⁾	12	525	15	640	16	700	17	760	20	940	
評価結果	25サイクル	△		○		○		○		○	
	50サイクル	×		△		○		○		○	
	100サイクル	×		△		○-△		○		○	

工 程	検証グループC：Rc-III塗装系6回(膜厚 1,050 μ m)										
	TP.1-11		TP.1-12		TP.1-13		TP.1-14		TP.1-15		
	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	
Rc-III塗装系 ¹⁾	24 (6)	1,050	24 (6)	1,050	24 (6)	1,050	24 (6)	1,050	24 (6)	1,050	
剥離抑制型塗料	0	0	1	60	2	120	3	180	6	360	
ふっ素樹脂塗料用中塗	0	0	1	30	1	30	1	30	1	30	
ふっ素樹脂塗料上塗	0	0	1	25	1	25	1	25	1	25	
Total ¹⁾	24	1,050	27	1,165	28	1,225	29	1,285	32	1,465	
評価結果	25サイクル	×		△		○		○		○	
	50サイクル	×		△		△		○		○	
	100サイクル	×		×		△		○		○	

1) 塗装回数の()内数値は塗装系の適用回数、()外数値は塗装系を構成する各塗膜の総塗装回数

Rc-III塗装系適用塗料の線膨張係数から容易に推測できる妥当な結果である。一方で、Rc-III塗装系の上に剥離抑制型Rc-III塗装系を塗り重ねたTP.1-2～TP.1-5の試験片に関しては、100サイクル経過後も塗膜変状を認めず、試験開始前と同様の塗膜外観を維持していた。本試験結果よりRc-III塗装系1回塗り(175 μ m)に対しては、同塗装系がほとんど付着性を有してい

ない状態であっても、剥離抑制型塗料1回塗り(60 μ m)で十分な剥離抑制効果を発現することがわかった。

検証グループB:Rc-III塗装系3回(膜厚525 μ m)

Rc-III塗装系を3回塗り重ねたTP.1-6に関しては、25サイクル経過時点よりカット部周辺を起点とした塗膜浮きおよび割れを生じ、50サイクル経過時点で全面変状に至った。TP.1-1の結果と比較し、Rc-III塗装系の膜厚

増加に伴って塗膜の剥離現象が促進される結果となった。一方で、Rc-III塗装系を3回塗り重ねた上に剥離抑制型塗料を1層適用したTP.1-7、および2層適用したTP.1-8に関しては、剥離抑制型塗料の膜厚に比例して塗膜の剥離現象が抑制されていく傾向を認めた。なお、剥離抑制型塗料の塗装回数を2回以上($\geq 120\mu\text{m}$)としたTP.1-8以降の試験片においては、100サイクルのヒートサイクル試験後も塗膜の浮き・割れの進展は生じなかった。

検証グループC:Rc-III塗装系6回(膜厚 1,050 μm)

TP.1-1およびTP.1-6の結果と比較し、Rc-III塗装系を6回塗り重ねたTP.1-11に関しては、さらに塗膜の剥離現象が促進され25サイクル経過時点で塗膜の全面変状を生じた。また、検証グループBの結果と同様、Rc-III塗装系の膜厚増加に伴って剥離抑制に必要な剥離抑制型塗料の膜厚も増加する傾向を認め、剥離抑制型塗料180 μm (TP.1-14)の適用で剥離抑制効果を発現した。

これらの検証結果から、塗膜の剥離現象および剥離抑制型塗料の剥離抑制効果に関し、いずれも明確な膜厚依存性を認めた。剥離抑制型塗料の剥離抑制有効膜厚はRc-III塗装系1回(175 μm)に対して1層60 μm 、Rc-III塗装系3回(525 μm)に対して2層120 μm 、Rc-III塗装系6回(1,050 μm)に対してもわずか3層180 μm であり、概ねRc-III塗装系の20%程度の膜厚で十分な剥離抑制効果が得られる結果であった。なお、今回の試験条件はほとんど付着性を有していない状態の既存塗膜上、かつ温度差80 $^{\circ}\text{C}$ にもおよぶヒートサイクル条件下での検討であったことから、実際の鋼構造物がおかれている状況と比較し極めて厳しい条件下での試験であったと考える。従って、実際の鋼構造物への適用においては、上記結果以上に剥離抑制効果は高まるものと推測する。

3.3 検証2:新設塗装系に対する効果検証

前記検証1の結果より、Rc-III塗装系1回(TP.1-1=175 μm)の試験片においても微弱ながら塗膜の線膨張現象に起因する付着性の低下を生じていることがわかる。本結果より、線膨張係数の高い塗膜から構成される塗装仕様に関しては、外観上観測可能な塗膜変状までは至らない状態においても、塗膜の線膨張現象による塗膜内応力は断続的に発生し続けており、鋼材に対する塗膜の付着性は経時で低下していく傾向にあることが示唆される。すなわち、新設塗装の段階から、塗膜の線膨張現象に起因する塗膜付着性低下は生じ続けており、経年で塗膜耐久性に悪影響をおよぼしているものと推察する。本推察に基づき、著者らの研究グループでは新設塗装向け剥離抑制型塗料も開発しており、前記補修塗装向け剥離抑制型塗料と同様に良好な剥離抑制効果を認めている³⁾。

一方で、新設塗装向けの塗装仕様に着目すると、新設塗装に特有な塗料である無機ジンクリッチペイントが防食下地として適用されている。無機ジンクリッチペイントは亜鉛末による犠牲防食作用により鋼の腐食を抑制する機能を有しており、同機能を発現させるため塗膜中に多量の亜鉛末を含んだ塗料である(JIS K 5553の規定では加熱残分中の亜鉛末量は $\geq 75\text{wt}\%$)。亜鉛の線膨張係数は $3.3 \times 10^{-5}/\text{K}$ のため、亜鉛末を多量に含んだ本塗料の線膨張係数は他塗料と比較し低いことが予想される。従って、線膨張係数の大きく異なる無機ジンクリッチペイント塗膜と一般エポキシ樹脂系塗膜に対して温度変化が加わった場合、両塗膜の線膨張現象の程度も異なる。すなわち、熱収縮・熱膨張の違いにより発生した塗膜間応力が両塗膜の層間に集中することとなる。本現象を検証するため、C-5塗装系および同塗装系に対してRc-III塗装系を塗り重ね、意図的に過剰膜厚とした試験片にヒートサイクル試験を実施した。加えて、過剰膜厚試験片にさらに剥離抑制型Rc-III塗装系を塗り重ね、本塗装系においても3.2項と同様の剥離抑制効果が発現するのか検証を行った。

3.3.1 試験条件

①供試塗装仕様

グリットブラスト処理を施したSS400鋼(Rzjis=25 μ m、70×150×t3.2mm)に対して、鋼道路橋防食便覧に規定されるC-5塗装系を塗装した。表5にC-5塗装系と各塗膜の線膨張係数を示す。次いでRc-III塗装系を1, 3, 6回塗り重ね、段階的に膜厚が増加していく試験片を製作した。本試験片は新設塗装後、繰り返し補修塗装が行われた既存塗膜を模擬している。加えて、C-5塗装系にRc-III塗装系を6回塗り重ねた試験片に対しては、さらに剥離抑制型Rc-III塗装系を塗り重ねた。なお、剥離抑制型塗料の塗り回数は1回, 2回, 3回, 6回の4水準とし、段階的に膜厚が変化するように設定した。また、比較としてRc-III塗装系を塗り重ねないC-5塗装系だけの試験片、および剥離抑制型Rc-III塗装系を塗り重ねないC-5塗装系+Rc-III塗装系6回の試験片も併せて供

試した。なお、各塗料の塗装間隔は原則1日とし、最終層塗装完了後、23°C/50%RH環境下にて168時間養生したものを試験に供した。

②試験方法

試験方法は3.2.1 ③項記載の方法と同一とした。

表5 C-5塗装系

工程	品名	膜厚 [μ m]	線膨張係数 [10 ⁻⁵ /K]
防食下地	無機ジンクリッチペイント	75	測定不可 ¹⁾
ミストコート	エポキシ樹脂塗料下塗	—	3.95
下塗	エポキシ樹脂塗料下塗	120	3.95
中塗	ふっ素樹脂塗料用中塗	30	6.42
上塗	ふっ素樹脂塗料上塗	25	9.33
Total		250	—

1) 塗膜特性から測定サンプルの製作が困難なため未測定

3.3.2 試験結果

ヒートサイクル試験後の評価結果を表6に示す。

表6 評価結果一覧

工程	検証グループA：自然剥離現象の膜厚依存性の検証								
	TP.2-1		TP.2-2		TP.2-3		TP.2-4		
	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	
C-5塗装系 ¹⁾	5 (1)	250	5 (1)	250	5 (1)	250	5 (1)	250	
Rc-III塗装系 ¹⁾	0	0	4 (1)	175	12 (3)	525	24 (6)	1,050	
剥離抑制型塗料	0	0	0	0	0	0	0	0	
ふっ素樹脂塗料用中塗	0	0	0	0	0	0	0	0	
ふっ素樹脂塗料上塗	0	0	0	0	0	0	0	0	
Total	5	250	9	425	17	775	29	1,300	
評価結果	25サイクル	○		○		△		×	
	50サイクル	○		○		△		×	
	100サイクル	○		△		×		×	

工程	検証グループB：剥離抑制型Rc-III塗装系による効果検証								
	TP.2-5		TP.2-6		TP.2-7		TP.2-8		
	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	塗装回数	膜厚 [μ m]	
C-5塗装系 ¹⁾	5 (1)	250	5 (1)	250	5 (1)	250	5 (1)	250	
Rc-III塗装系 ¹⁾	24 (6)	1,050	24 (6)	1,050	24 (6)	1,050	24 (6)	1,050	
剥離抑制型塗料	1	60	2	120	3	180	6	360	
ふっ素樹脂塗料用中塗	1	30	1	30	1	30	1	30	
ふっ素樹脂塗料上塗	1	25	1	25	1	25	1	25	
Total	32	1,415	33	1,475	34	1,535	37	1,715	
評価結果	25サイクル	△		○		○		○	
	50サイクル	×		△		○		○	
	100サイクル	×		△		○		○	

1) 塗装回数の()内数値は塗装系の適用回数、()外数値は塗装系を構成する各塗膜の総塗装回数

表6の結果を以下にまとめる。

検証グループA:自然剥離現象の膜厚依存性検証

前述の検証1とは異なり、本項の検証では脆弱な試験下地が存在していないため、C-5塗装系のみ適用のTP.2-1およびC-5塗装系にRc-III塗装系を1回塗り重ねたTP.2-2に関しては、100サイクルのヒートサイクル試験後も概ね良好な結果を示した。一方、C-5塗装系にRc-III塗装系を3回塗り重ねたTP.2-3、および6回塗り重ねたTP.2-4に関しては塗膜剥離が生じ、膜厚の増加に伴って変状も甚大となっていく傾向を認めた。なお、剥離現象を認めたTP.2-3、TP.2-4のいずれに関しても、剥離の起点は無機ジंकリッチペイント層内表層側(エポキシ樹脂塗料下塗側)の凝集破壊であった(図6)。

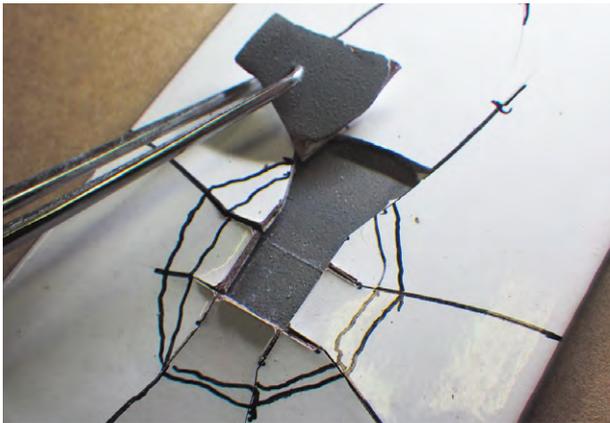


図6 塗膜剥離状況

検証グループB:剥離抑制型Rc-III塗装系適用による効果の検証

25サイクル経過時点で著しい塗膜割れを生じたTP.2-4の塗膜に対して、剥離抑制型Rc-III塗装系を塗り重ねたTP.2-5～TP.2-8の試験片については明確な剥離抑制効果を認めた。剥離抑制型塗料を3回以上塗り重ねたTP.2-7、TP.2-8の試験片については、100サイクル経過後も塗膜変状の進展が抑制されていた。

今回の検証で確認された破壊形態は、前述の無機ジंकリッチペイントおよびエポキシ樹脂塗料下塗の線膨張係数差に起因する塗膜間応力による剥離プロセスを示唆する結果であると考えられる。すなわち、C-5塗装系(TP.2-1)やC-5塗装系にRc-III塗装系を1回適用した

試験片(TP.2-2)の様に塗り重ねられた一般塗膜の膜厚が薄い条件では、「無機ジंकリッチペイント塗膜の凝集力>線膨張現象による塗膜内応力」となるため、塗膜欠陥として顕在化することはない。一方で、前述のとおり線膨張現象による塗膜剥離には膜厚依存性があることから、度重なる塗り重ねによる膜厚の増大に伴って、線膨張現象による塗膜内応力も増加していく。そのため、「無機ジंकリッチペイント塗膜の凝集力<線膨張現象による塗膜内応力」となる条件において、初めて塗膜の剥離現象として変状が確認されることとなる。

新設塗装時にC-5塗装系が適用され、Rc-III塗装系により補修塗装が行われた鋼構造物の報告は未だ少ない。しかしながら、耐久性に優れ長期にわたり高い防食性能を維持し得るC-5塗装系に関しても、将来的には維持管理周期を迎え補修塗装を行う必要が生じる。その際に線膨張係数の高い一般塗膜からなるRc-III塗装系を適用し、補修塗装を繰り返していった場合、高齢化した多くの鋼構造物が現在抱えている塗膜の自然剥離現象を再現してしまう危険性があることを本検証結果は示唆していると考えられる。今回の検証においては、剥離現象を促進的に評価することを目的に意図的に過剰な塗り重ねを行い、剥離の傾向を評価した限定的な検証である。本件については、より定量性をもった試験結果を得ることを目的とし、今後も追加検証を予定している。

4. 剥離抑制型塗料の今後の展望

塗装鋼が腐食環境に曝される際の塗膜の劣化過程は、おおよそ次のように進行するとされている⁴⁾。

- 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、これによる塗膜変状の発生

Mengesら⁵⁾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=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1参照)。

式1 塗膜耐久性の考え方に関する
G.Menge,W.Schneiderらの関係式

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

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

式中D(拡散係数)は酸素、水、塩化物イオンなどの腐食性物質が塗膜中に侵入し、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、腐食性物質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と塗膜界面への腐食性物質の滞留や、鋼と塗膜界面に沿った横方向への腐食進展は妨げられるので、致命的な欠陥にはならない。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物質が滞留し、徐々に腐食現象を拡大していく。そのため、鋼表面に腐食性物質が到達した後、塗膜の膨れや鋼の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力が維持されている期間(腐食進展期間)を τ としている。つまり、式1から①塗膜厚が厚く、②鋼表面への付着力に優れ、かつ③腐食性物質の拡散速度の遅い塗膜層を有する塗装仕様が耐久性に優れ、耐用年数の長い塗装仕様であると解釈できる。

長期にわたり供用されている鋼構造物に対して本解釈を落とし込むと、①に関しては度重なる補修塗装により塗膜が厚膜化しているため要件を満たしている。一方で、②に関しては同様の理由から塗膜内応力が蓄積された状態にあり、塗膜厚が厚くなるほど付着力が低下していく傾向を示し、最終的には塗膜剥離に至ることから要件を満たしていない。従って、既存の補修塗装仕様においては、①と②が相反する要件となる。これに対し、著者らの開発した剥離抑制型塗料については、塗膜厚

が厚くなるほど塗膜剥離を抑制する機能を有する(=付着性に優れ、かつ良好な付着性を維持し続けることができる)ことから、①と②を両立させることが可能であり、塗膜の耐久性向上に大きく寄与することができるものとする。

一方で、③に対する剥離抑制型塗料の性能は従来塗料と同等である。これに対し西森らの報告⁶⁾では、塗膜内応力に影響を及ぼす塗膜特性として、ガラス転移温度・弾性率・線膨張係数を挙げ、このうちガラス転移温度・弾性率に関しては塗膜内応力の緩和を目的に低減させること自体は可能であるが、同時に塗膜の環境遮断性の低下を惹起することから望ましくない手法であることを指摘している。一方で、第三の塗膜特性である線膨張係数に関しては、同じく低減させることで塗膜内応力の緩和が可能であり、かつ環境遮断性の低下を必ずしも伴わないという興味深い考察がなされている。本考察より、塗膜の線膨張係数をコントロールし塗膜内応力を緩和している剥離抑制型塗料については、③に対する性能向上の検討裕度が高い状態にあると推測する。そのため、剥離抑制型塗料をベースに環境遮断性を向上させることで、塗膜の耐用年数を決める①～③の要件全てを高い水準で兼ね備えた新たな塗料の開発が可能であり、これまでの既存塗料では到達できなかった超長期耐用年数を実現できる可能性を秘めている。

上記高遮断性を有する剥離抑制型塗料については、新設塗装向け塗料・補修塗装向け塗料ともに既に開発を概ね完了し、大気部用塗料でありながら水中部向け塗料同等の環境遮断性を有することを確認している⁷⁾。なお、これらの開発塗料も当社より近日発売予定である。

5. 終わりに

現在供用されている多くの鋼構造物が抱える維持管理上の課題に対して、剥離抑制型塗料は経済性に優れた補修塗装という手段を用いて解決し得る性能を有している。加えて、優れた耐久性を有する重防食塗装系に対して剥離抑制型塗料を適用することで、これまで以上の耐久性の向上、および耐用年数の延伸が可能となる。

近年増加の一途を辿る高齢化した鋼構造物の長期供用化の実現、および維持管理上の腐食対策コストの圧縮は、もはや社会的ニーズであり、塗料のみならずあらゆる技術開発をとおして達成せねばならない極めて重要な課題である。とりわけ塗料並びに塗装に関しては、効果的かつ経済的な側面から広く適用されてきた長い歴史をもつ防食法であることから、これら塗料を提供する立場にある塗料メーカーの技術開発が負う社会的役割は今後益々大きくなるものと考えられる。当社は社会的な課題を解決する塗料の開発と提供、およびさらなる付加価値の創出を通じて、今後も広く社会の繁栄と豊かな暮らしの実現に貢献していきたいと考えている。

6. 謝 辞

今回報告の検証結果は株式会社四国総合研究所、関西ペイント株式会社殿と当社の共同研究により得た成果です。関係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) 大日本塗料株式会社：DNTコーティング技報 No.19, P.3-12, 2019
- 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39回防錆防食技術発表大会講演予稿集「低線膨張係数を有する弱溶剤変性エポキシ樹脂塗料の性能評価」P.99-102, 2019.7
- 4) 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
- 5) G. Menges & Schneider : Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 25, (5), 213, 1972
- 6) 第43回鉄鋼塗装技術討論会発表予稿集「高遮断性を有する剥離抑制型変性エポキシ樹脂塗料の設計と今後の展望」P.1-14, 2021.1
- 7) 第43回鉄鋼塗装技術討論会発表予稿集「高遮断性を有する剥離抑制型変性エポキシ樹脂塗料の開発」P.15-22, 2021.1

イムノクロマト方式検査キット用の抗体標識物 (高耐性銀ナノプレート)

Antibody Label for an Immunochromatographic Test Kit.
(High Resistance Silver Nanoplates)

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



宗 芳和
Yoshikazu SO



光延 愛美
Manami MITSUNOBU



宮澤 雄太
Yuta MIYAZAWA

1. はじめに

感染症は身近に潜む脅威であり、近年では2002年に重症急性呼吸器症候群(SARS)¹⁾、2012年に中東呼吸器症候群(MARS)²⁾、2014年にはエボラ出血熱³⁾が流行し、人々の生活に少なからず影響を与えた。また、2019年に出現した新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)の蔓延は日本経済に大きな打撃を与え、2020年度の実質GDPは2019年度比で4.8%(約27兆円)の減少となった⁴⁾。感染症を引き起こすウイルスや細菌は、遺伝子変異により感染力や毒性といった性質が変わるため根絶は困難であり、今後も共生せざるを得ない存在である⁵⁾。

感染を予防または軽症化する有効な手段としてワクチン接種があるものの、感染症に罹患する人は少なくない。現にインフルエンザのワクチン接種が広く行われているにもかかわらず、2017年/2018年シーズンの全罹患患者推計値は1,458万人であった⁶⁾。

こうした状況の中、感染症の早期発見や治療薬の開発は感染による被害を低減する重要な対策の一つである。早期発見は、感染拡大の防止や重症化リスクの軽減が可能であるため、インフルエンザの場合、迅速・簡便に診断が可能なイムノクロマト方式検査キット(Immunochromatographic Test Kit:ICキット)が広

く利用されている。ICキットは、患者から採取した検体⁷⁾を緩衝液で希釈し滴下するだけで10~30分後には診断結果が得られるため重宝されている。陽性と陰性は「検出ライン」と呼ばれる赤色や青色のラインの出現有無で判断される。検出ラインには貴金属ナノ粒子、着色したラテックスナノ粒子およびセルロースナノファイバー粒子などが「抗体標識物」として使用されており、診断薬メーカー各社で様々な検討が進められている。

抗体標識物の一つである貴金属ナノ粒子は、自由電子に由来する局在表面プラズモン共鳴(LSPR:Localized Surface Plasmon Resonance)により光吸収特性を有し⁸⁾、ICキットに広く使用されている。特に化学的安定性の高い金を材質とする赤色の球状金ナノ粒子が広く使用されているが、色のバリエーションに乏しいため、ICキットの検出ラインの色調が限定的となっている。近年、貴金属ナノ粒子を使用したICキットの検出ラインを多色化する方法として、銀を材質とするプレート状の粒子(銀ナノプレート)の適用が報告されている⁹⁾。LSPRは金属の材質やサイズ、形状、周囲の誘電率によって光吸収特性が変化する⁸⁾¹⁰⁾。銀は可視領域でLSPRが確認され、かつ波長の調整が可能のため銀ナノプレートはマルチカラーの表現が可能である⁹⁾。一方で、銀は酸化耐性が低いため、ICキットに使用する緩衝液との接触やICキット製造時の乾燥工程において銀ナノプレートの色調が変化、消失する課題があった。

本報では、ICキットとイムノクロマト試験法、抗体標識物に関する概要を解説する。また、色彩豊かな金属ナノ粒子である銀ナノプレートの酸化や凝集耐性を改良し、ICキットの抗体標識物用に適用した高耐性銀ナノプレートについても解説する。

2. イムノクロマト方式検査キット

2.1 概要

ICキットは、イムノクロマト試験法によって細菌やウイルス、またはホルモンなどの抗原(被検物質)の有無を判定する際に使用する。ICキットにはイムノクロマト試験紙の他に、綿棒などの検体を採取する器具、検体を希釈する緩衝液など試験に必要な一式が含まれている。

前述のように、イムノクロマト試験法は患者から採取した検体溶液を滴下するだけで検査結果が数分で得られる迅速・簡便な手法である。本法は1950年代に基本的な概念が発明された後、1980年代までに部材や抗体に関する様々な周辺技術が洗練され¹¹⁾、1988年にUnipath社が妊娠検査薬として初めて上市した¹²⁾。現在ICキット市場では、病院用としてはインフルエンザウイルスやアデノウイルス、A群β溶連菌、RSウイルスの診断用に、市販用としては妊娠判定用に販売されている¹³⁾。2019年に出現したSARS-CoV-2についても診断にICキットが使用されており、今後感染症分類¹⁴⁾が変更され、すべての病院で診断が可能となった場合には広く利用されることが予想される¹⁵⁾。

2.2 構造

イムノクロマト試験法では幅3~5mm、長さ60~70mmほどの試験紙を使用する。試験紙は以下の五点から構成される。(図1)

- ① サンプルパッド
- ② コンジュゲートパッド
- ③ メンブレン

④ 吸水紙

⑤ ①~④の土台(バックングシート)

①のサンプルパッドはセルロース製、ガラス繊維製、レーヨン製などが使用されており、滴下された検体溶液を保持するために使用される¹¹⁾。

②のコンジュゲートパッドはガラス繊維製やポリエステル製、レーヨン製のもが使用されており、抗体と抗体標識物の複合体を乾燥した状態で保持している¹¹⁾。

③のメンブレンはニトロセルロース製のもが使用されており、液体が展開する速度(Flow Rate)で規格化されている。例えば、90秒/4cm、120秒/4cm、180秒/4cmといったものがあり、試験項目に合わせて選択される。テストライン(検出ライン)には、検体中の抗原と結合する抗体がライン状に塗布、固定化されている。コントロールラインには、抗体と結合する二次抗体がライン状に塗布、固定化されており、検査の成否を確認できる。ナイロン製やポリフッ化ビニリデン(PVDF)製のメンブレンもあるものの使用範囲は限定的である¹¹⁾。

④の吸水紙はセルロース製のもが使用されており、メンブレンを展開した液体を捕集する役割がある¹¹⁾。

⑤のバックングシートは粘着剤のついたポリスチレンなどのプラスチックシートであり、①~④を組み立てる際の土台となる¹¹⁾。

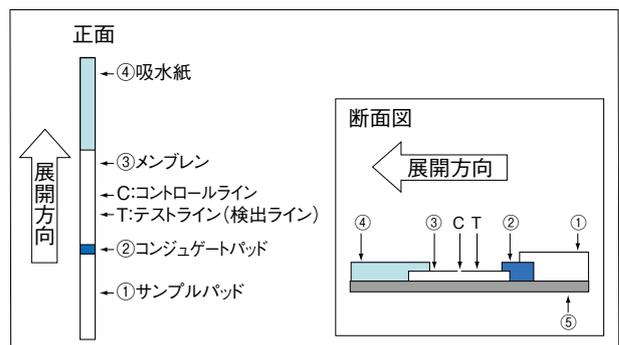


図1 イムノクロマト試験紙の概要

2.3 イムノクロマト試験の仕組み

イムノクロマト試験では初めに被験者から検体を採取する。例えば、インフルエンザ検査の場合、長細く柔軟な綿棒で咽頭部をぬぐい、緩衝液で希釈して検体溶液とする。この検体溶液をサンプルパッドに滴下(図2、

①すると毛管現象により展開が始まり、サンプルパッド→コンジュゲートパッド→メンブレン→吸水紙の順に検体溶液が流れる(図2、②)。コンジュゲートパッド部では「検体用抗体Aと標識物の複合体」が検体と反応しながら展開し、メンブレン上に固定化された検体用抗体B部でサンドイッチ構造が形成されると検出ラインが生じる(図2、③)。多くの場合、コンジュゲートパッドに含まれる「検体用抗体Aと標識物の複合体」と結合するコントロールライン用抗体が検出ラインの下流側に固定化されており、試験の成否を確認することが可能となっている。

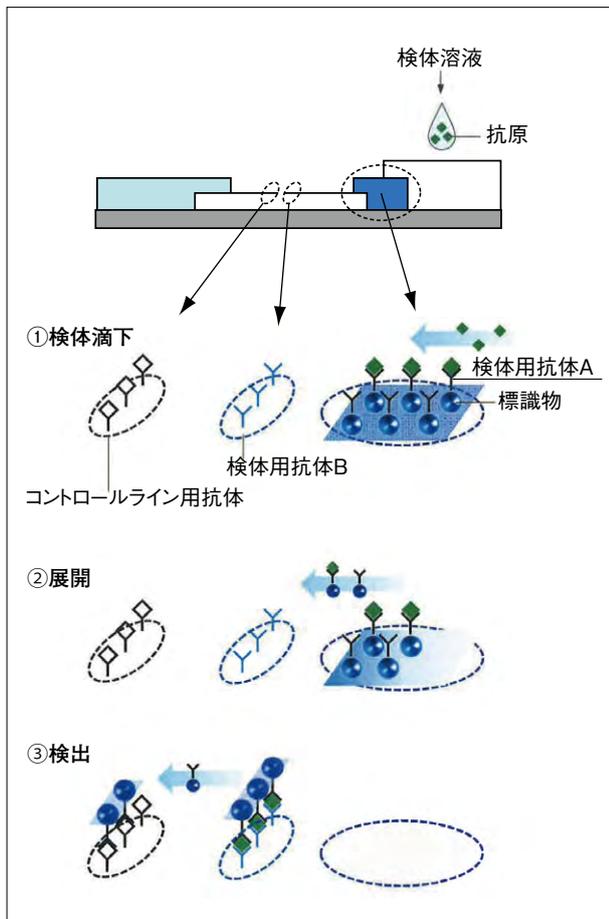


図2 イムノクロマト試験の仕組み

抗体と標識物は種々の化学結合によって複合化する。例えば、疎水性相互作用による吸着、カルボキシル基とアミノ基によるアミド結合、アビジンとビオチンを使用した結合、プロテインAやGを使用した結合など、様々

な方法が挙げられる。貴金属ナノ粒子の場合、抗体と混ぜ合わせるだけで貴金属ナノ粒子の表面に抗体が物理吸着して複合化されるため、操作が簡便であり主流となっている。

3. 抗体標識物

イムノクロマト試験では検査結果を示す「検出ライン」の抗体標識物として貴金属ナノ粒子、着色したラテックス粒子およびセルロースナノファイバー粒子が使用されている。本報では当社で開発を進めている貴金属ナノ粒子について紹介する。

3.1 球状金ナノ粒子(AuSP)

金ナノ粒子は古来よりステンドグラスやリュクルゴスの聖杯¹⁶⁾、江戸切子などのガラスの着色に使用されている安定性の高い粒子である。合成方法としては①テトラクロロ金(III)酸とクエン酸ナトリウムを溶解した水溶液を加熱する方法¹⁷⁾や②テトラクロロ金(III)酸とポリ(β-シクロデキストリン)をエタノールと水の混合液に溶解し紫外線を照射する方法¹⁸⁾など多数の報告がある。着色力や流動性の観点から粒子径が40~50nmの粒子が使われている(図3)。抗体と混合すると物理吸着によって複合体が形成される。複合化されなかった余剰の抗体は、遠心分離により粒子を沈殿させた後、上澄みとともに除去することが可能である。

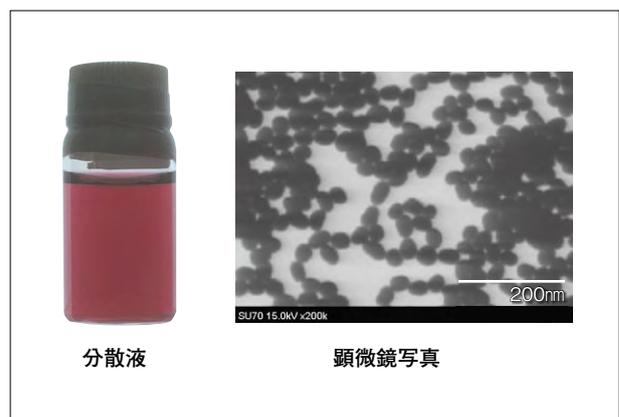


図3. 球状金ナノ粒子

3.2 当社開発品

当社では2013年よりICキット用の貴金属ナノ粒子を開発しており、これまでに「金ナノプレート」、「パラジウム被覆金ナノロッド」、「銀ナノプレート」を開発した。表1に開発品の特長を示す。銀ナノプレートは粒子表面に金を被覆処理しているが金層が薄膜(1.0nm未満)であり、酸化耐性が十分に得られず変色や退色するため、

酸化の影響を受けない(乾燥工程を含まない)ハーフストリップ方式イムノクロマト試験に使用が限定される。当社では2020年に銀ナノプレートの酸化耐性を向上すべく表面処理技術を検討し、一般の製品形態であるフルストリップ方式イムノクロマト試験に使用可能な「高耐性銀ナノプレート」を開発した。

表1 当社開発品の特長

名称	色調	材質	被覆材	形状	粒子径 (nm)	抗体標識法	参考文献番号	図
金ナノプレート	青色	金	—	板状	45	物理吸着	19	4
パラジウム被覆金ナノロッド	黒色	金	パラジウム	棒状	長軸:60 短軸:20	物理吸着	20,21	5
銀ナノプレート	多色 (Yellow, Magenta, Cyanなど)	銀	金 (薄く被覆)	板状	20~60	物理吸着	22,23,24	6
高耐性銀ナノプレート	多色 (黄色、赤色、青色)	銀	金 (厚く被覆)	板状	20~60	物理吸着	26	9

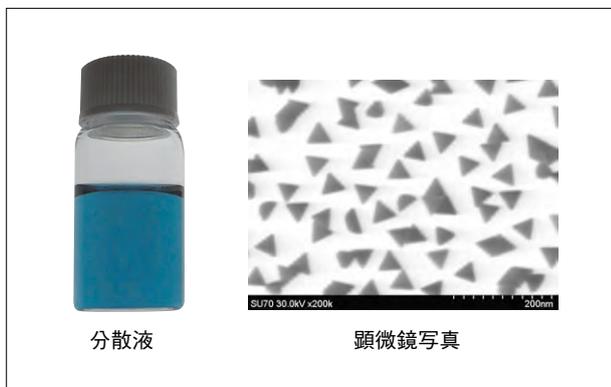


図4. 金ナノプレート

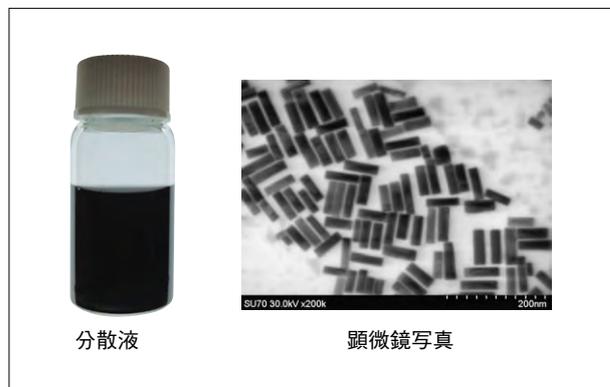


図5. パラジウム被覆金ナノロッド

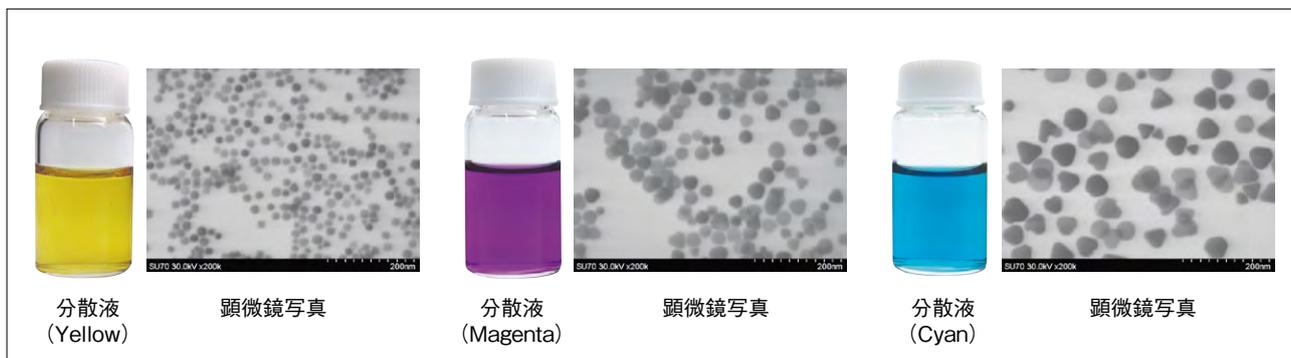


図6. 銀ナノプレート

4. 高耐性銀ナノプレート

4.1 合成

高耐性銀ナノプレートは、当社の従来品(銀ナノプレート)より厚く金を被覆することで酸化耐性を有する。

4.1.1 銀ナノプレートの合成

銀ナノプレートは種粒子を成長させて合成する。銀イオンを穏やかに還元することで積層欠陥を有する平面状の種粒子が合成される^{22, 23, 24}。さらに銀イオンを供給しつつ還元を継続すると、熱力学的に有利ではない三角形や六角形または角の取れたプレート状の銀ナノプレートが合成される。供給する銀イオンの量を一定に保ち、種粒子量を変化させるとプレート状粒子の最大長と厚さの比(アスペクト比)の異なる銀ナノプレートが合成される。銀ナノプレートはアスペクト比を大きくすると長波長側の光を吸収するため色調の異なる銀ナノプレートの合成が可能である。

4.1.2 金被覆の手法

銀ナノプレートに金を被覆する際、金イオンを添加すると銀ナノプレートの中心部に空隙が生じる。この現象は、銀イオンよりも金イオンの還元電位が高いため、金イオンによって銀ナノプレートが酸化を受けることにより生じる。(図7)。このように還元電位の差によって金属原子間に生じる酸化還元反応を「ガルバニック置換反応」という²⁵。これを防ぐため銀ナノプレートに金を厚く被覆する際は金イオンを錯化し還元電位を低下させる方法が報告されている(図8)²⁶。

また、金被覆反応時の銀ナノプレートの粒子濃度と金濃度の比率を調整することで凝集のない単分散の分散液を得ることが可能である。

金を厚く被覆した「高耐性銀ナノプレート」の分散液と高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM法)で観察した電子顕微鏡像を図9に示す。いずれも、銀ナノプレートの端面全体が金層で完全に被覆されており、(a)粒子径と(b)端面における

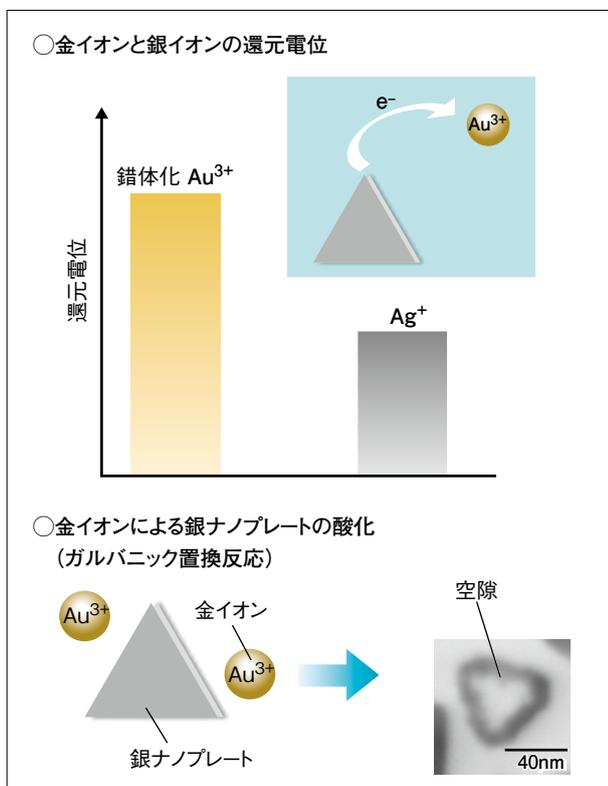


図7 ガルバニック置換反応により空隙が生じた銀ナノプレート

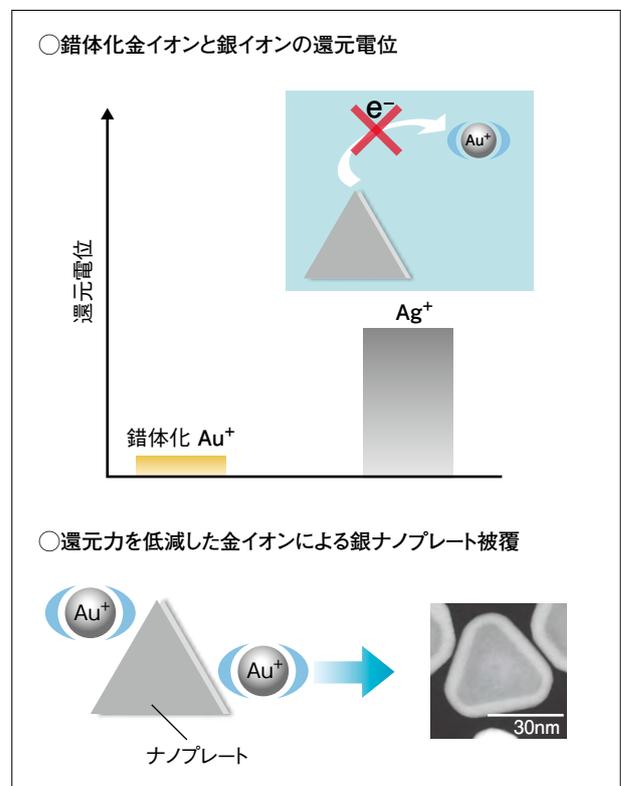


図8 金イオンを錯化し還元電位を低下させる方法による銀ナノプレートの厚金被覆化

金層の平均厚みは、黄色調の銀ナノプレートで(a) 17.1nm、(b) 1.9nm、赤色調で(a) 27.3nm、(b) 3.6nm、青色調で(a) 43.8nm、(b) 5.5nmであった。

合成した①高耐性銀ナノプレート、②従来品および③未処理の銀ナノプレートの塩化ナトリウムに対する耐性試験結果を表2に示す。水中の溶存酸素と塩化物イオン(O_2/Cl^-)の組み合わせは酸化剤として機能し、多

結晶粒子を酸化する効果²⁷⁾や銀ナノプレートの角のエッチング(酸化)²⁸⁾が報告されている。また、塩化ナトリウムは、銀ナノプレート凝集させる効果²⁹⁾がある。5wt%の塩化ナトリウム水溶液中で、②従来品と③未処理の銀ナノプレートは変色および退色したのに対し、①高耐性銀ナノプレートは酸化および凝集せず色調が変化しなかった。

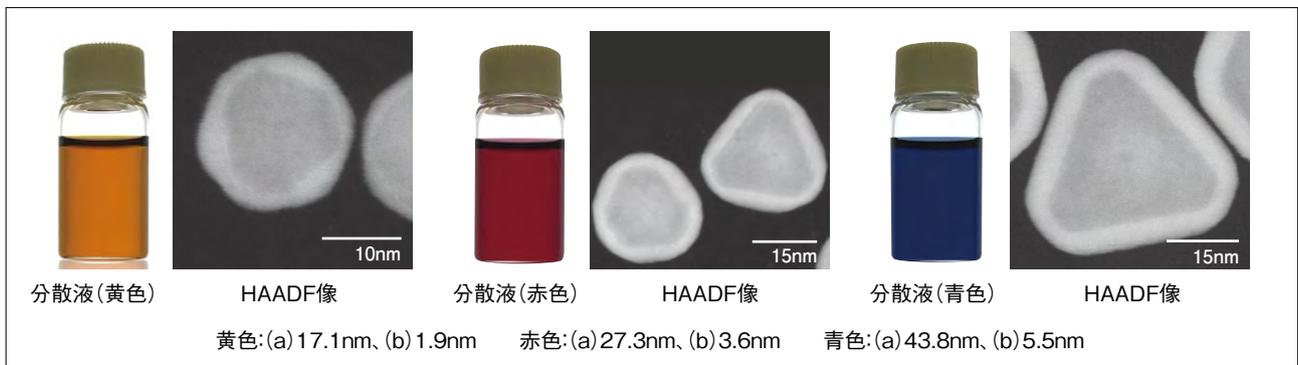


図9 高耐性銀ナノプレート[粒子径(a)、金膜厚(b)]

表2 塩化ナトリウム耐性試験(5wt% 塩化ナトリウム水溶液添加)

	高耐性銀ナノプレート	従来品	銀ナノプレート
金被覆膜厚	厚い	薄い	なし
写真	添加前 添加後 	添加前 添加後 	添加前 添加後
分光特性			

4.2 イムノクロマト試験

高耐性銀ナノプレートを、妊娠検査薬で使用されている抗ヒト絨毛性ゴナドトロピン抗体に標識し、フルストリップ方式イムノクロマト試験で100mIUのヒト絨毛性ゴナドトロピン(抗原)を検出した結果を図10に示す。高耐性銀ナノプレートの乾燥過程で酸化が抑制されており、分散液と同じ色調の検出ラインの出現(マルチカラー検出)が可能であった。

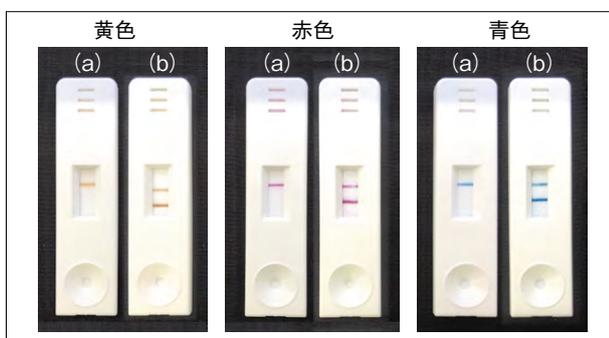


図10 高耐性銀ナノプレートを使用したフルストリップ方式イムノクロマト試験
[抗原量:(a)0mIU、(b)100mIU]

5. おわりに

ICキットと抗体標識物に関する概要を解説した。当社では金ナノプレートやパラジウム被覆金ナノロッドなど、抗体標識物として利用可能な貴金属ナノ粒子を開発している。本報では2020年に当社で開発した高耐性銀ナノプレートについて解説した。

高耐性銀ナノプレートは、銀ナノプレートに厚く金を被覆することによって酸化耐性と凝集耐性が向上し、フルストリップ方式イムノクロマト試験に使用可能である。

イムノクロマト試験の検出ラインの多色化は、例えばSARS-CoV-2や今後発生する未知のウイルスとインフルエンザウイルスなどを同時に検出する際、検査結果の判定を容易とし、日常的に繁忙な医療現場において一助になることが期待される。コロナウイルスの出現により検査の重要性が拡大している中、上記材料を通じて社会貢献を目指す。

参考文献

- 1) 岡部信彦：日医雑誌, 第130巻, 第5号, p805 (2003年9月1日).
- 2) 大曲貴夫：モダンメディア, 61巻, 12号, p383 (2015).
- 3) 横山裕一：慶應保健研究, 33巻, 1号, p15 (2015).
- 4) 内閣府経済社会総合研究所国民経済計算部：2020年10～12月期四半期別GDP速報(2次速報値) (2021年3月9日). (https://www.esri.cao.go.jp/jp/sna/data/data_list/sokuhou/gaiyou/pdf/main_1.pdf)
- 5) 谷口清州：ヘルシスト, 220号, p2 (2013年, 7月10日).
- 6) 26回厚生科学審議会感染症部会：季節性インフルエンザの対策について(2018年9月27日) (<https://www.mhlw.go.jp/content/10601000/000360795.pdf>).
- 7) 池松秀之, 河合直樹, 坂東琢磨：日本臨床内科医会誌, 第35巻, 第2号(臨時付録), p9 (2020年10月23日)
- 8) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz : J. Phys. Chem. B, 107, p668 (2003)
- 9) 溝口大剛, 宮澤雄太, 室内聖人：DNTコーティング技報, No. 15, p26 (2015年10月10日).
- 10) J. A. Creighton, D. G. Eadon : J.Chem.Soc. FARADAY TRANS., 87, p3881 (1991).
- 11) Brendan O'Farrell : Lateral Flow Immunoassay, p1 (2008).
- 12) Evgeni Eltzov, Sarah Guttel, Adarina Low Yuen Kei, Prima Dewi Sinawang, Rodica E. Ionescu, Robert S. Marks : Electroanalysis, 27, p2116 (2015).
- 13) 株式会社矢野経済研究所：POCT市場の展望 2016年版, p46 (2016年7月29日).
- 14) 厚生労働省：新型コロナウイルス感染症の感染症法の運用の見直しについて (2020年9月24日) (<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000675228.pdf>)
- 15) 佐賀新聞：(2020年8月27日). (<https://www.saga-s.co.jp/articles/-/566069>)
- 16) Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, Catherine Higgitt : Gold Bulletin volume,40, p270 (2007).
- 17) John Turkevich, Peter Cooper Stevenson, James Hillier : Discussions of the Faraday Society, Volume 11, p55 (1951).
- 18) 白石幸秀：山陽小野田市立山口東京理科大学紀要, 1, p17 (2008).
- 19) Leonardo Scarabelli, Marc Coronado-Puchau, Juan J. Giner-Casares, Judith Langer, Luis M. Liz-Marzán : ACS Nano, 8, 6, p5833 (2014).
- 20) Y. Xiang, X. Wu, D. liu, X. Jiang, W. Chu, Z. Li, Y. Ma, W. Zhou, S. Xie : Nano. Lett., 6, 10, p2290 (2006).
- 21) 鈴木重明, 光延愛美, 林堂好紘, DNTコーティング技報, No. 19, p26 (2019年10月10日).
- 22) Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E.Skrabalak, Angew. Chem. Int. Ed. 48, p60 (2009).
- 23) D. Aherne, D.M.Ledwith, M.Gara, J.M.Kelly : Adv.Funct.Mater., 18, p2005 (2008).
- 24) I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia : Adv. Mater., 18, p1745 (2006).
- 25) Gabriella S. Métraux, Yunwei Charles Cao, Rongchao Jin, Chad A. Mirkin : Nano Lett., 3, 4, p519 (2003).
- 26) Hongpo Liu, Tingzhuo Liu, Lei Zhang, Lu Han, Chuanbo Gao, Yadong Yin : Adv. Funct. Mater., 25, p5435 (2015).
- 27) Benjamin Wiley, Thurston Herricks, Yugang Sun, Younan Xia : Nano Lett., Vol. 4, No. 9 (2004).

-
- 28) Jing An, Bin Tang, Xianliang Zheng,
Ji Zhou, Fengxia Dong, Shuping Xu, Ye Wang,
Bing Zhao, and Weiqing Xu : J. Phys. Chem. C,
112, 39, 15176 – 15182 (2008).
- 29) Chuanbo Gao, Zhenda Lu, Ying Liu,
Qiao Zhang, Miaofang Chi, Quan Cheng,
Yadong Yin : Angew. Chem. Int. Ed., 51,
5629 – 5633 (2012).
-

基部腐食対策塗装システム 「ポールダンサーシステム」 「Pole Dancer System」

塗料事業部門
構造物塗料事業部

標識や照明といった鋼製支柱とコンクリート基部を組み合わせた複合構造物で、雨水の滞留などを原因とする鋼製支柱基部の腐食進行が問題となっている。国交省は付属物損傷・対策事例集をまとめているが、具体的な塗装使用例の記載はない。このたび、基部腐食対策として開発した「ポールダンサーシステム」を紹介する。

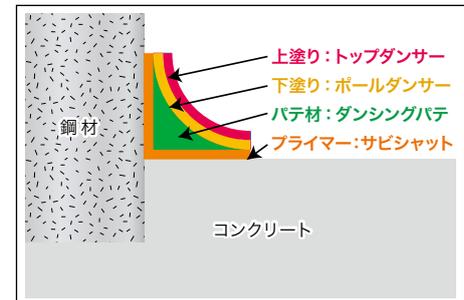
特長

- (1) ひび割れ追従性・環境遮断性に優れ、基部の耐久性向上かつ防食性の付与が可能。
- (2) 一般地区・塩害地区・寒冷地を問わず幅広い環境に適応可能。
- (3) 最短一日での施工が可能であり、ライフサイクルコストの低減に貢献。

施工方法

工程	①素地調整	②1層目塗布	③2層目塗布
写真			
作業内容	表面を十分に目粗しする	サビシャット塗布	ダンシングパテをハンド圧着で塗布
工程	④3層目塗布	⑤4層目塗布	⑥塗装完了
写真			
作業内容	ポールダンサー塗布	トップダンサー塗布	—

【モデル図】



塗装仕様

工程	商品名	混合割合 (重量比)	希釈率 (重量%)	塗装方法	標準使用量 (kg/m ²)	標準膜厚 (μm)	塗装間隔 (20℃)	
1	素地調整	<ul style="list-style-type: none"> ●コンクリート面はレイタンス、粉化物、煤、油分、塩分、その他付着阻害物を動力工具や手工具を用いて除去する。 ●鋼材面は、脆弱な旧塗膜、さび、その他付着阻害物を4種ケレンにより除去する。 						
2	プライマー	サビシャット	10 : 2	無希釈	刷毛 ローラー	0.01~0.20	—	3時間~3日
3	パテ材	ダンシングパテ	50 : 50	無希釈	ハンド圧着	0.30(kg/m)	—	直後~7日
4	下塗り	ポールダンサー	50 : 50	無希釈	刷毛 ローラー	1.00	500	3時間~7日
5	上塗り	トップダンサー	90 : 10	5~10	刷毛 ローラー	0.17	55	—

新商品紹介-2

New Products

鉄・非鉄金属用塩害環境向け高遮断塗装システム 「タイエンダーシステム」 「Taiender System」

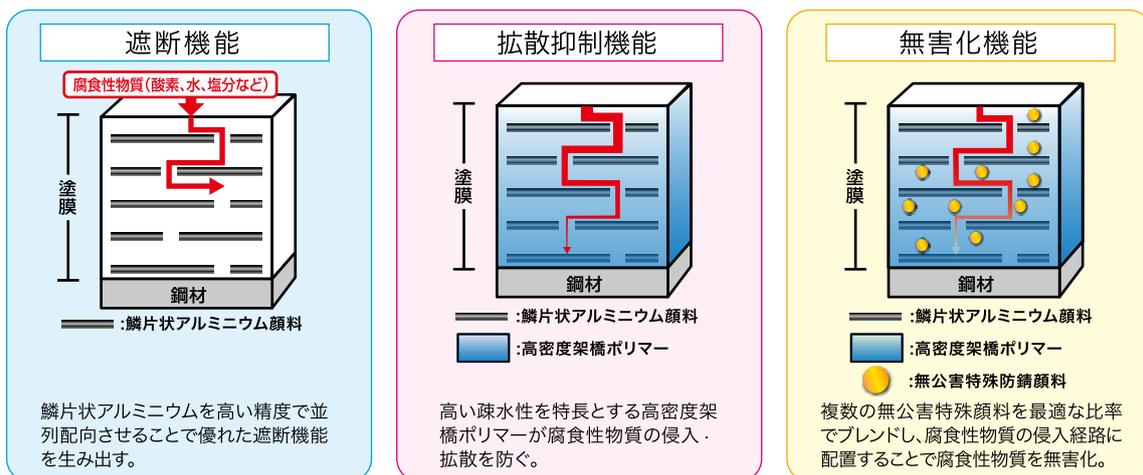
塗料事業部門
構造物塗料事業部

特長

- (1) 耐塩害性 … 一般変性エポキシ樹脂下塗塗料を用いた従来防食システムと比較して3倍以上の防食性
- (2) 速硬化性 … 幅広い環境で塗装可能(施工可能温度：-5～40℃)
- (3) 省工程化 … 厚膜塗装が可能であり、工程削減に貢献
- (4) 素材適正 … 鉄鋼だけでなく非鉄金属全般に適用可能

防食メカニズム

3つの防食機能を組み合わせることによって、きわめて優れた防食性を有する塗膜を形成する。



防食性試験結果(一般変性エポキシ樹脂下塗塗料と比較して3倍以上の耐塩害性を確認)

供試塗料		① 耐中性塩水噴霧試験 10,000時間	② 人工海水浸漬試験 10,000時間
タイエンダー下塗	試験片 外観		
	評価結果	塗膜変状無し	塗膜変状無し
一般変性エポキシ 樹脂塗料	試験片 外観		
	評価結果	全面変状(2,000時間で変状発生)	全面変状(2,000時間で変状発生)

※グリットプラスト処理を施したSS400鋼にそれぞれの塗料を乾燥膜厚60μmにて塗装し、試験に供した。

環境対応低温焼付形一液性ポリウレタン樹脂塗料 「Vクロマ#100 ECO-LB」 「V-CHROMA#100ECO-LB」

塗料事業部門
金属焼付塗料事業部

工場塗装において焼付形メラミン樹脂塗料(アミノアルキド樹脂塗料)は使用量が多く、標準焼付温度が比較的低い(130℃タイプが主流)ことから幅広い分野で使用されている。

近年では、塗膜の耐候性向上の面で焼付形一液性ポリウレタン樹脂塗料への変更も検討されているが、標準焼付温度が160℃であり、同一ラインで他の塗料と使い分ける場合には設定温度の変更に要する時間ロスの問題があった。

本商品は環境規制に特化した低温焼付硬化(130℃×20分)が可能な一液性ポリウレタン樹脂塗料であり、優れた耐久性および耐候性を示す。

特長

- (1) 塗装作業性に優れる
一般的な焼付形メラミン樹脂塗料と同じの標準焼付温度130℃で硬化する。
- (2) 優れた塗膜性能
二液性ポリウレタン樹脂塗料と同等の耐久性や耐候性を有する。
- (3) 環境対応
RoHS指令および特定化学物質障害予防規則に準拠しており、ホルムアルデヒド放散等級F☆☆☆☆相当を示す。また、乾燥設備の燃料費の節約やCO₂排出の抑制が可能である。

Vクロマ#100ECO-LBのメリット

その① 焼付乾燥炉の設定温度変更に要する時間削減、省エネルギー化

- 設定温度の変更に要する時間と燃料費の削減に繋がる。
工場塗装は、乾燥炉内の部材を全て取り出した後に温度変更を行うことから再び温度を上げて元の温度に戻すためには合計で1時間程度のロスが見込まれる。
本商品を使用することにより温度変更に要する時間が削減できるため、生産効率が向上する。
また、乾燥炉の温度を30℃低く設定できるため省エネルギー化となる。

その② 二液性ポリウレタン樹脂塗料からの変更による養生時間の削減

- 二液性ポリウレタン樹脂塗料の場合、常温乾燥であれば24時間以上経過後、強制乾燥でも冷却後直ぐに梱包できない。Vクロマ#100ECO-LBは焼付形メラミン樹脂塗料と同様に冷却後直ぐに梱包が可能であり、養生時間の削減が見込まれる。

塗膜性能

項目	試験方法	性能	備考
鏡面光沢度	60度鏡面反射率	85以上	JIS K 5600-4-7
耐カッピング性	カッピング試験装置	3mm以上	JIS K 5600-5-2
耐おもり落下性	デュボン式	30cm以上	JIS K 5600-5-3
引っかき硬度(鉛筆法)	鉛筆硬度 三菱鉛筆ユニ	H以上	JIS K 5600-5-4
付着性(クロスカット法)	1mm間隔	分類 1 以下	JIS K 5600-5-6
耐液体性 (一般的な方法) 浸せき法	耐アルカリ性	5%苛性ソーダ 40℃	48時間異常なし JIS K 5600-6-1
	耐酸性	5%硫酸 23℃	
耐中性塩水噴霧性	5%食塩水噴霧 35℃	480時間異常なし	JIS K 5600-7-1
耐湿性(連続結露法)	回転式 95%RH以上 50℃	480時間異常なし	JIS K 5600-7-2
促進耐候性(SWOM)	1000時間 光沢保持率	90%以上	JIS K 5600-7-7
試験片作製条件	試験片は、鉄鋼板SPCC-D(0.8×70×150mm)にりん酸亜鉛系化成皮膜処理を施し、標準塗装仕様(下塗りにエポキシプライマーを使用した2C1B仕様)に従い規定膜厚に吹付け塗装した後に130℃×20分で焼付。		

新商品紹介-4

New Products

超低臭形皮脂軟化対策塗料 「アクアマリンタックレス 凜」 「Aqua Marine Tackless Rin」

塗料事業部門
建築塗料事業部

建築塗装分野では現地施工が主流であるが、近年、健康面から塗装作業環境の改善が市場から要望されている。

『アクアマリンタックレス 凜』は、『アクアマリンタックレス』の耐皮脂軟化機能を継承し、超低臭化を実現した塗料である。

特長

- (1) 超低臭
臭気センサー値*として一般エマルジョン塗料の約7割、アクアマリンタックレスの約5割を削減。
※新コスモス電気社製XP-329III Rで測定
- (2) 耐皮脂軟化機能
強固な塗膜を形成して皮脂の侵入を抑制し、人が触れる扉、手すりの汚れを防止。
- (3) 優れた塗膜物性
耐皮脂評価(石油ベンジンとオレイン酸を用いた当社促進試験)で一般エマルジョン塗料より高い塗膜硬度(二液の強溶剤ウレタン樹脂系塗料並み)を確認。また、JIS規格(JIS K 5660 つや有合成樹脂エマルジョンペイント)を満たす塗膜物性(耐水性・耐アルカリ性)と耐候性を有する。



臭気低減方法

エマルジョンの安定化剤(中和剤)を変更し、さらなる臭気低減を実現。



性能

耐皮脂評価(最終評価は鉛筆硬度 JIS K 5600-5-4:1999に準じる)

塗料		アクアマリン タックレス 凜	一般エマルジョン	弱溶剤一液 ウレタン樹脂塗料	弱溶剤 合成樹脂調合ペイント	二液強溶剤 ウレタン樹脂塗料
鉛筆 硬度	初期	H~F	B~2B	HB~B	HB~B	H~F
	浸漬後	F~HB	4B以下	2B~3B	2B~3B	F~HB

学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル(2020.7～2021.6)

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2020年7月から2021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 2020年7月～2021年6月

氏名	発表テーマ	掲載紙名	団体・協会・出版
島岡 宏	住まいの長寿命化で資産価値を向上させる塗り替え用ハイグレード塗料の開発	「建築仕上技術」2020年10月号	(株)工文社
清水 悠平	塗膜の耐久性に関する調査・考察	「高分子材料の劣化・変色と添加剤の選び方、使い方」	(株)技術情報協会
大川 峻平	抗菌・抗ウイルス性を有する水性塗料の開発	「接着の技術」2021年Vol.40, No.4	(一社)日本接着学会
桑原 幹雄	耐候性鋼のさび安定化補助処理剤	「表面技術」72巻1号	(一社)表面技術協会
山内 健一郎	陸上鋼構造物の重防食塗装と近年の技術動向	「塗装技術」2021年3月1日	(株)理工出版社
前田 浩志	インモールドコーティングプロセスの概要	「塗装工学」Vol.56 No.4 2021	(一社)日本塗装技術協会
藪見 尚輝	カレントインタラプタ法による現地調査手法と診断技術	「防錆管理」2021年4月号	(一社)日本防錆技術協会
島岡 宏	抗菌・抗ウイルス性を有した超低臭水性塗料「COZY PACK Air(コージー パック エア)」	「JETI」(ジェティ)2021年5月号	(株)日本出版制作センター
福原 良太	自動車内装用一液1コート金属調塗料の開発	「JETI」(ジェティ)2021年5月号	(株)日本出版制作センター
島岡 宏	抗菌・抗ウイルスで安心の空間を提供する室内用水性塗料「COZY PACK Air」の開発	「塗装技術」2020年11月号	(株)理工出版社
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	「防錆管理」2021年6月号	(一社)日本防錆技術協会
松本 剛司	線膨張係数に着目した耐剥離抑制型防食塗料	「強化プラスチック」Vol.67 No.6 2021	(一社)強化プラスチック協会
山内 健一郎	重防食塗装の近年の技術動向	「塗装工学」Vol.55 No.8 2020	(一社)日本塗装技術協会

口頭発表リスト 2020年7月～2021年6月

氏名	発表テーマ	発表先	主催団体・協会
末次 晴美 田邊 祥子 溝口 大剛	ケミルミネッセンスによる塗膜中の光安定剤定量 手法の検討	第13回ケミルミネッセンス研究会	マテリアルライフ学会
光延 愛美 鈴木 重明 宮澤 雄太	黒色金属ナノ粒子のセンシング技術への応用	2020年度色材研究発表会	(一社)色材協会
山内 健一郎 松本 剛司 清水 悠平 加藤 瑞樹	高遮断性を有する剥離抑制型変性エポキシ樹脂 塗料の開発	第43回鉄構塗装技術討論会	(一社)日本鋼構造協会
定石 圭司	鋼構造物のVOC削減に関する検討(II) —無溶剤形塗料・低溶剤形塗料の適用性検討(その7)—	第43回鉄構塗装技術討論会	(一社)日本鋼構造協会
定石 圭司	塗装コストを削減した新規重防食塗装系の施工 方法の検討 ～模擬橋梁試験体の暴露15年目の試験結果～	第43回鉄構塗装技術討論会	(一社)日本鋼構造協会
尾田 光 桑原 幹雄 尾西 志央	熔融亜鉛アルミニウムマグネシウム合金めっきに 対する塗装仕様の検討	令和2年度全国大会 第75回年次学術講演会	(公社)土木学会
桑原 幹雄	さび安定化補助処理剤の有効性評価	令和2年度全国大会 第75回年次学術講演会	(公社)土木学会
尾田 光 桑原 幹雄	水系さび止め塗料に対する半乾式吹付けロックウール 耐火被覆材の適合性評価 その1 付着性評価	2020年度日本建築学会	(一社)日本建築学会
桑原 幹雄 尾田 光	屋根塗装鋼板の曲げ加工部の劣化塗膜に対する 塗装改修の品質確認	2020年度日本建築学会	(一社)日本建築学会
松本 剛司 松野 英則	Degradation factors of a metal spraying system for steel bridges	IABMAS2020	International Association for Bridge Maintenance and Safety
藪見 尚輝 山内 健一郎 松本 剛司	Durability of fluoropolymer top coat systems related to standards	CORROSION2020	Association for Materials Protection and Performance
北川 将司 木口 忠広	北緯28度以南の南西諸島で実施する屋外暴露 試験の劣化促進性	2020年大会学術講演会	日本建築仕上学会

DNT 大日本塗料株式会社

本社・大阪事業所 ☎06-6266-3100 〒542-0081 大阪市中央区南船場1-18-11 (SRビル長堀)
 那須事業所 ☎0287-29-1611 〒324-8516 大田原市下石上1382-12
 小牧事業所 ☎0568-72-4141 〒485-8516 小牧市大字三ツ淵字西ノ門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 (富士見ハイネスビル)
 神奈川営業所 ☎042-786-1831 〒252-0233 神奈川県相模原市中央区鹿沼台1-7-7 (トラスト・テック相模原ビル)
 静岡営業所 ☎054-254-5341 〒420-0857 静岡市葵区御幸町8 (静岡三菱ビル)

●西日本販売部

名古屋営業所 ☎052-332-1701 〒460-0022 名古屋市中区金山1-12-14 (金山総合ビル)
 富山営業所 ☎076-444-5260 〒930-0005 富山県富山市新桜町6-15 (Toyama Sakuraビル)
 大阪営業所 ☎06-6266-3116 〒542-0081 大阪市中央区南船場1-18-11 (SRビル長堀)
 京滋営業所 ☎075-595-7761 〒607-8085 京都市山科区竹鼻堂ノ前町46-1 (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 ☎086-242-1850 〒700-0953 岡山市南区西市801-2
 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)
 福岡営業所 ☎092-938-8222 〒811-2317 福岡県糟屋郡粕屋町長者原東3-10-5
 長崎営業所 ☎095-824-3457 〒850-0033 長崎市万才町3-4 (長崎ビル)

●フリーコール

塗料相談室 0120-98-1716 いーないろ

●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」に希望の光をイメージしてデザインしました。

DNTコーティング技報 No.21

- 発行日 2021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

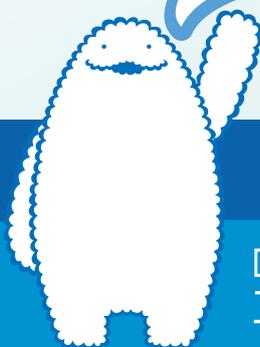
禁無断転載

新しく建てるときも、塗り替えも、 「未来を護る」ことを考えてみませんか？

建築・構造物は定期的なメンテナンスで、より長く使い続けることができ、地球の大切な資源を護る活動に繋がります。しかし、工場施設・設備の改修工事は、マンションなどの一般的な建築物の改修と比べ、とても複雑です。大日本塗料では、さまざまな塗装システムを用い、工場の機能・価値を高めることができます。工場施設・設備を護り、安全で安心できる働きやすい環境づくりを提案します。



DNTの塗料で
工場をまるごと
護ります。



DNTの
工場メンテナンス塗装システム

工場設備・工場施設の改修に

安全・安心

環境対応

長寿命化

ライフサイクルコスト削減

大日本塗料株式会社

塗料相談室 フリーコール 0120-98-1716

大日本塗料 検索





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。