

DNT Technical Report on Coatings

DNTコーティング技報

No.22

2022年10月発行

DAI NIPPON TORYO CO.,LTD.

DNTコーティング技報 No.22

CONTENTS

- 脱炭素社会の実現に貢献する技術開発 1
- 技術報文(Technical Reports)
 1. 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..... 2~9
Development of Peel-Suppressing Modified Epoxy Resin Paint
with High Barrier Properties
 2. ケミルミネッセンスを用いた塗膜中のHALS定量手法の検討 10~18
Study of HALS quantification in Coatings using the Chemiluminescence
- 技術解説(Technical Reviews)
 1. 工業製品へのインクジェット印刷による加飾技術と、屋外用途向け
インクジェットインクに関する弊社取り組みについて 19~22
Decoration Technology by Inkjet Printing on Industrial Products
and our Initiatives about Inkjet Inks for Outdoor Applications
- 特集
 1. 「防食技術センター」の活用(実際の塗装現場環境を模擬した塗装作業性評価) 23~25
Utilization Example at “PROTECTIVE COATINGS TECHNOLOGY CENTER”
－ Evaluation of Application Workability Under Simulated Conditions
for Actual Application Field －
 2. 「デジタルコーティングシステムを用いた新しいデザインの創造」 26~29
Creation of new desing by Digital Coating System
 3. コーティング技術センターにおけるインモールドコーティング工法の活用 30~33
Utilization of In-mold Coating Method at the CoatingTechnology Center
 4. FIB-SEMの機構と活用 34~39
Mechanism and Utilization of FIB-SEM
- 新商品紹介(New Products)
 1. 強溶剤形 鉄・非鉄金属用塩害環境向け高遮断塗装システム 40~41
「タイエンダーstroングシステム」
「Taiender Strong System」
 2. 工作機械・建設機械・産業機械向け環境対応形アクリルウレタン
樹脂系 下塗・上塗兼用塗料「オールイン1ウレタン」 42~43
「ALL IN 1 URETHANE」
 3. 焼付用抗ウイルスクリヤー「アンチヴァイラルクリヤーZ」 44~45
「ANTIVIRAL CLEAR Z」
 4. 厚膜形焼付用エポキシ変性ポリエステル樹脂下塗塗料「メタルコングプライマーGP」 46~47
「Metal Kong Primer GP」
 5. 現場型塗膜下金属腐食診断装置「DNT_M4」 48~49
Portable Under-film Corrosion Tester 「DNT_M4」
- 学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル
(2021.7~2022.6) 50~51

脱炭素社会の実現に貢献する技術開発



取締役 執行役員
スペシャリティ事業部門長

山本 基弘

DNTコーティング技報No.22の発刊にあたり、一言ご挨拶を申し上げます。

様々な分野で課題を解決する技術革新がなされ、私たちの生活に利便性を与え、社会を豊かにしてきました。私たちは、これらの技術を進化させ続け、新たに生じる課題を解決していく使命を担っています。

近年、ほぼ毎年のように猛暑や豪雨といった異常気象が発表されています。これは、温室効果ガスによる地球温暖化が原因という説が有力です。この温室効果ガスの削減に関して、政府は昨年、2050年にカーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すとし、そのために、パリ協定における温室効果ガスの削減目標値を引き上げ、「2030年に2013年比46%減」という目標値を発信しています。このように政府が意欲的な目標値を発信することで、脱炭素社会の実現に向けて様々な産業分野や各企業の取り組みがさらに本格化していくことに繋がっていくものと思います。

塗料・塗装分野におきましても、環境対策は進められてきていますが、さらに踏み込んだ取り組みが必要となるところです。塗料は、様々な産業分野で使用されているもので、その塗膜の機能性によって、カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現に貢献できる材料と成り得るものです。例えば、遮熱塗料は、日射による室内空間や路面の温度上昇を抑えることができるため、冷房に必要な電力量を低減することに繋がります。また、これからの研究によっては、温室効果ガスが無害な物質に変化させることのできる塗料などが開発できれば、カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現に対して、直接的な貢献に繋がります。弊社は、その時代に合った社会が必要とする技術開発を続けてまいります。

「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。また、一昨年に開所致しました「防食技術センター」「コーティング技術センター」の両技術センターは、お客様と様々な目的を持って活用されております。技術開発活動のご参考になればと思い、本報に両技術センターの有効な活用の一部を紹介させて頂きました。

弊社は、お客様が求める新規商品をより早くご提供し、社会に貢献してまいります。本報が、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。

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

Development of Peel-Suppressing Modified Epoxy Resin Paint with High Barrier Properties

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



山内 健一郎
Kenichiro YAMAUCHI



清水 悠平
Yuhei SHIMIZU



加藤 瑞樹
Mizuki KATO

要旨

塗膜の線膨張係数を低く設計することで、既存塗膜の自然剥離リスクを低減できることが分かっている。今般、剥離抑制機能に加えて、水中部用途向けタールフリー変性エポキシ樹脂塗料相当の環境遮断性を有する新規塗料の開発を行い、従来の変性エポキシ樹脂塗料との各種性能比較試験結果について報告する。

Abstract

It is found that it can be reduced spontaneous peeling of an existing coating film by designing it at a low the coefficient of linear expansion of coating film. In addition to the peeling suppressive function, we are currently being developed a new paint with environment barrier properties equivalent to tar-free modified epoxy resin paint for underwater applications. We report test results of various performance comparison with usual modified epoxy resin paints.

1. はじめに

高度経済成長期に建設された鋼構造物の多くは、度重なる塗り替え塗装によって既存塗膜が過剰膜厚化した状態にあり、一部の鋼構造物においては塗膜内応力の増大に伴い、自然剥離する事例が認められている。これらの老齢化した鋼構造物は、現在の財政事情を考慮すると今後も塗り替え塗装による維持管理を行っていく必要がある。上記課題に対して、著者らの研究グループは塗り重ねることで塗膜の自然剥離現象を抑制可能な線膨張係数(α)を低減させた剥離抑制型変性エポキシ樹脂塗料(以下、低 α 塗料と称す)を開発している¹⁾。

一方、塗装鋼が腐食環境に曝される際の塗膜の劣化過程は、おおそ次のように進行するとされている²⁾。

- (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塗膜変状の発生

Mengesら³⁾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)。

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

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

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

式中の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界面への腐食性物質の滞留や鋼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。従って、以下①～③の要件を有する塗装仕様は、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。

- ① 塗膜厚が厚いこと
- ② 鋼表面への付着力に優れること
- ③ 腐食性物質の浸透・拡散速度の遅い塗膜層を有すること

長期間供用されている鋼構造物に対して上記解釈を適用すると、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は低下していく傾向を示し、最終的に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①と②は、相反する要件となる。これに対し、著者らの開発した低 α 塗料は、塗膜厚が厚くなるほど塗膜剥離を抑制する機能を有し、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、塗膜の耐久性を大きく高めていると考える。一方で、③に対する低 α 塗料の性能は従来塗料と同程度であるが、塗料の配合設計において検討の余地を有している。

著者らの研究グループは、塗膜の耐用年数(耐久性)を決める①～③の要件全てを高い水準で兼ね備えた新規塗料を開発した。本報では、新たに開発した高遮断性を有する低 α 塗料の特性および従来の変性エポキシ樹脂塗料との各種性能比較試験結果について報告する。

2. 線膨張係数と剥離抑制メカニズム

2.1 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、線膨張係数 α は温度が1°C変化した時の線膨張の変化量を係数として表す物質に固有の値である。代表的な素材の線膨張係数を表1に示す。

表1 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]
鉄	1.2	錫(すず)	2.0
アルミニウム	2.4	鉛	2.9
金	1.4	ニッケル	1.3
銀	1.9	ポリエチレン	18
銅	1.7	ポリカーボネート	7.0
亜鉛	3.3	エポキシ塗膜	6.5
クロム	0.8	ウレタン塗膜	9.7

鋼構造物を構成する鉄の線膨張係数は低く、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、有機物である塗膜の線膨張係数は鉄の5～6倍と高い数値を示し、被塗物の鉄と比較して温度変化に応じて寸法が大きく変化する。

2.2 剥離抑制メカニズム

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。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低 α 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、一般塗膜上に低 α 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(図1)。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、一般塗膜上に塗り重ねる低 α 塗料の膜厚増加に伴い塗膜全体の寸法変化を抑制する効果は高まり、剥離抑制効果は向上する(図2)。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塗料とは異なる全く新しい機能である。

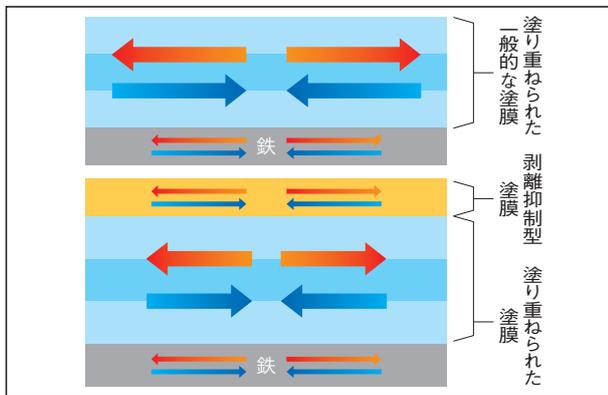


図1 剥離抑制型塗料による寸法変化抑制

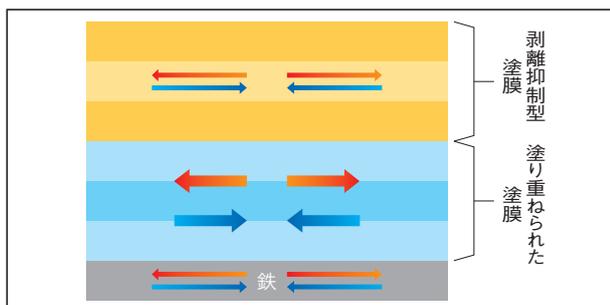


図2 剥離抑制型塗料の膜厚増加に伴う剥離抑制効果向上

3. 高遮断性を有する剥離抑制型変性エポキシ樹脂塗料

3.1 剥離抑制機能

これまでの研究結果より、塗膜の線膨張係数 α_1 を $3.2 \times 10^{-5}/K$ 以下に設定することで塗膜厚と付着安定性の相関が逆転し、塗膜厚を厚くなるほど剥離し難い塗膜を形成できることが分かっている^{4)・5)}。

従って、低 α 塗料をベース配合として、さらに高遮断機能を付与する新たな低 α 塗料(以下、高遮断低 α 塗料と称す)においても、線膨張係数は上記閾値以下であることとし、かつ塗膜性能や塗装作業性が損なわれない範囲で可能な限り線膨張係数を低減することを目標とした。表2に各塗料の線膨張係数と剥離抑制試験結果を示す。なお、比較塗料としては、低 α 塗料および線膨張係数の高い一般的な変性エポキシ樹脂塗料(以下、比較塗料と称す)を試験に供した。また、表中の剥離抑制試験に関しては、株式会社高速道路総合技術研究所発行「NEXCO試験方法第4編 構造関係試験方法(令和2年7月版)」に規定される試験方法443「塗料の耐はく離性試験方法」に準じて実施した。

試験結果より、比較塗料は僅か10サイクル経過時点で著しい塗膜の剥離現象を生じ、カット施工部周辺塗膜全面で変状を認めた。

一方で、線膨張係数を低減し剥離抑制機能を付与した高遮断低 α 塗料および低 α 塗料は、試験経過に伴う剥離の進展を認めず、「はく離抑制型変性エポキシ樹脂塗料下塗(NEXCO塗料規格P-28)」に規定される「30サイクル実施した後、カット部からの片側最大はく離幅の平均値3.0mm以下」を十分に満足する性能を有していることを確認した。従って、低 α 塗料と同様に高遮断低 α 塗料に関しても、前述した塗膜の耐用年数を決める要件①、②を両立していると考えられる。

3.2 環境遮断機能

環境遮断機能の目標水準は水中部用途向け塗料とし、タールフリー変性エポキシ樹脂塗料(以下、目標塗

表2 各塗料の線膨張係数と剥離抑制試験結果

供試塗料		高遮断低 α 塗料		低 α 塗料		変性エポキシ樹脂塗料(比較塗料)	
線膨張係数[$10^{-5}/K$]		2.89		2.50		3.94	
試験片の種類		単膜	塗装系	単膜	塗装系	単膜	塗装系
10 サイクル	試験片 外観						
	剥離幅	3.0mm 以下	3.0mm 以下	3.0mm 以下	3.0mm 以下	カット間 全面剥離	カット間 全面剥離
30 サイクル	試験片 外観					試験終了	試験終了
	剥離幅	3.0mm 以下	3.0mm 以下	3.0mm 以下	3.0mm 以下		

料と称す)を選定した。タールフリー変性エポキシ樹脂塗料は、タンク内面やダム堰、水門扉などの水中鋼構造物に古くから適用されてきたタールエポキシ樹脂塗料に代わり、発癌性のおそれのあるコールタール分を含まない塗料であり、上記の鋼構造物に対して長年の適用実績を有している。

高遮断低 α 塗料は、低 α 塗料に水中部用途向け塗料の配合技術を導入し、特に耐水性に関わる塗膜性能を向上させた設計としている。なお、目標塗料としたター

ルフリー変性エポキシ樹脂塗料は強溶剤形塗料であるが、高遮断低 α 塗料は既設鋼構造物の現地補修用途が主となることから、低 α 塗料と同様に環境負荷の少ない弱溶剤形塗料である。

環境遮断性の評価を目的に、高遮断低 α 塗料、低 α 塗料、比較塗料ならびに目標塗料の水蒸気透過度を測定した。測定方法は、JIS Z 0203「防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)」に準じて行い、塗膜片の乾燥膜厚は $200\mu\text{m}$ とした。表3に測定結果を示す。

表3 水蒸気透過度

供試塗料	高遮断低 α 塗料	低 α 塗料	比較塗料	目標塗料
	開発塗料 (大気部向け)	剥離抑制型変性 エポキシ樹脂塗料 (大気部向け)	変性エポキシ 樹脂塗料 (大気部向け)	タールフリー変性 エポキシ樹脂塗料 (水中部向け)
水蒸気透過度 [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$]	0.85	10.04	9.24	1.12

水中部向けの目標塗料の水蒸気透過度は、大気部向けの低 α 塗料と比較塗料に比べて、著しく低い値を示した。これは水中部向け塗料の優れた耐水性能の一要因と考えられる。高遮断低 α 塗料の水蒸気透過度は、目標塗料と同程度の値を示し、低 α 塗料に対して92%低減、比較塗料に対しては91%低減することを確認した。

3.3 塗膜性能評価⁽⁶⁾⁻⁸⁾

高遮断低 α 塗料、比較塗料および目標塗料について、表4に示す各種塗膜性能評価試験を実施した。表5には各供試塗装仕様の詳細を示す。

表4 塗膜性能評価試験

試験項目	試験条件	供試塗装仕様 ^{※)}
耐湿性(連続結露法)	JIS K 5600-7-2回転式 50°C/95%RH以上	複層膜 120 μ m
イオン交換水浸漬	JIS K 5600-6-1方法1(浸漬法) 液温23°C, 60°C	複層膜 120 μ m
塩水浸漬(NaCl 5%aq.)	JIS K 5600-6-1方法1(浸漬法) 液温23°C, 60°C	複層膜 120 μ m
温度差耐水性	JIS K 6940附属書3(規定) 評価面側50°C/裏面側25°C	複層膜 120 μ m
複合サイクル防食性	JIS K 5600-7-9附属書1(規定) サイクルD	単膜 60 μ m 塗装系A 175 μ m
耐中性塩水噴霧性	JIS K 5600-7-1	単膜 60 μ m 塗装系A 175 μ m
暴露防錆性	NEXCO試験法404(沖縄県伊計島)	塗装系B 195 μ m

※) 供試塗装仕様の詳細は表5を参照

表5 供試塗装仕様詳細

工程	単膜	複層膜	塗装系A	塗装系B
1層目	評価塗料60 μ m	評価塗料60 μ m	評価塗料60 μ m	有機Zn 75 μ m
2層目	—	評価塗料60 μ m	評価塗料60 μ m	評価塗料60 μ m
3層目	—	—	中塗塗料30 μ m	評価塗料60 μ m
4層目	—	—	上塗塗料25 μ m	—
合計	60 μ m	120 μ m	175 μ m	195 μ m

試験板はブラスト処理鋼板(寸法:70×150×t3.2mmまたは150×300×t3.2mm、除錆度:ISO Sa2 1/2以上、表面粗さ:Rzjis25 μ m)を使用し、各塗料をエアスプレー塗装にて24時間間隔で塗装した。最終層塗装完了後、23°C/50%RH環境下にて7日間養生し試験片とした。なお、試験片の裏面および周囲に関しては、試験に影響がないよう評価塗料で塗り包んだ。

また、本試験は塗膜の環境遮断性の違いによる防食性評価を目的とするため、試験前の塗膜に対して鋼材まで達する切り込み傷(カット部)の施工は行わず、一般部における塗膜変状が発生するまでの時間を評価した。塗膜の変状は、JIS K 5600-8-2, 3に準じて評価し、塗膜に何らかの

変状を認めるまでに要した試験時間を耐久時間とした。

前述のとおり高遮断低 α 塗料は低 α 塗料に水中部用途向け塗料の配合技術を導入し、特に耐水性に関わる塗膜性能を向上させた設計としている。そこで耐水性の評価試験として、各供試塗料間で特に大きな性能差を認めた耐湿性試験(連続結露法)およびイオン交換水浸漬(60°C)、塩水浸漬(60°C)に関して、詳細な試験結果を報告する。

表6に耐湿性試験結果を示す。比較塗料が720時間経過後にさび、膨れの変化を認めたのに対し、高遮断低 α 塗料および目標塗料は、10,080時間経過後も塗膜変化を認めず、良好な塗膜外観を維持した。

表6 耐湿性試験結果(複層膜 120 μ m)

供試塗料		高遮断低 α 塗料	目標塗料	比較塗料
720時間 (1ヶ月)	塗膜外観			
	変状状態	塗膜変状なし	塗膜変状なし	さび・膨れ発生(8P・8M)
10,080時間 (14ヶ月)	塗膜外観			試験終了
	変状状態	塗膜変状なし	塗膜変状なし	
耐久時間		10,080時間以上	10,080時間以上	720時間

次に、イオン交換水浸漬試験(60°C)について、表7に試験結果を示す。

表7 イオン交換水浸漬(液温60°C)試験結果(複層膜 120 μ m)

供試塗料		高遮断低 α 塗料	目標塗料	比較塗料
720時間 (1ヶ月)	塗膜外観			
	変状状態	塗膜変状なし	塗膜変状なし	膨れ発生(8F)
2,160時間 (3ヶ月)	塗膜外観			試験終了
	変状状態	塗膜変状なし	膨れ発生(8F)	
7,920時間 (11ヶ月)	塗膜外観		試験終了	試験終了
	変状状態	塗膜変状なし		
耐久時間		7,920時間以上	2,160時間	720時間

イオン交換水浸漬試験(60°C)においては、比較塗料が720時間経過後に膨れを認めたのに対し、目標塗料は2,160時間で膨れを生じた。一方、高遮断低 α 塗

料は7,920時間経過後においても膨れの発生を認めず良好な塗膜状態を維持していた。

続いて塩水浸漬試験(60°C)の結果を表8に示す。

表8 塩水浸漬(液温60°C)試験結果(複層膜 120 μ m)

供試塗料		高遮断低 α 塗料	目標塗料	比較塗料
720時間 (1ヶ月)	塗膜外観			
	変状状態	塗膜変状なし	膨れ発生(8M)	膨れ発生(8MD)
2,520時間 (3.5ヶ月)	塗膜外観		試験終了	試験終了
	変状状態	塗膜変状なし		
耐久時間		2,520時間以上	720時間	720時間

結果から、比較塗料および目標塗料に関しては720時間経過後に膨れの発生を認めたのに対し、高遮断低 α 塗料は2,520時間経過後においても膨れは発生せず、優れた耐水性を有することを確認した。

表9に、各種塗膜性能評価試験結果(塗膜の耐久時間)および比較塗料を基準として算出した耐久時間の倍率を示す。なお、複合サイクル防食性、耐中性塩水噴

霧性試験に供した塗装系A、および暴露防錆性試験については、現状4,320時間(6ヵ月)が経過し、いずれの供試塗料も塗膜変状を認めていないため、耐久時間の倍率試算には至っていない。

高遮断低 α 塗料は、全ての試験項目において比較塗料(一般的な変性エポキシ樹脂塗料)よりも優れた塗膜性能を有することを確認した。

表9 塗膜性能評価試験結果(塗膜の耐久時間)

試験項目	供試塗装仕様	高遮断低 α 塗料		目標塗料		比較塗料	
		耐久時間	倍率	耐久時間	倍率	耐久時間(基準)	
耐湿性(連続結露法)	複層膜 120 μ m	10,080時間以上	14.0倍以上	10,080時間以上	14.0倍以上	720時間	
イオン交換水浸漬	複層膜 120 μ m	23°C ^{*)}	7,920時間以上	—	7,920時間以上	—	7,920時間以上
		60°C	7,920時間以上	11.0倍以上	2,160時間	3.0倍	720時間
塩水浸漬	複層膜 120 μ m	23°C	7,920時間以上	11.0倍以上	7,920時間以上	11.0倍以上	720時間
		60°C	2,520時間以上	3.5倍以上	720時間	1.0倍	720時間
温度差耐水性	複層膜 120 μ m	240時間	3.3倍	120時間	1.7倍	72時間	
複合サイクル防食性	単膜 60 μ m	5,040時間	2.3倍	3,960時間	1.8倍	2,160時間	
	塗装系A 175 μ m ^{*)}	4,320時間以上	—	4,320時間以上	—	4,320時間以上	
耐中性塩水噴霧性	単膜 60 μ m	3,600時間	5.0倍	1,440時間	2.0倍	720時間	
	塗装系A 175 μ m ^{*)}	4,320時間以上	—	4,320時間以上	—	4,320時間以上	
暴露防錆性	塗装系B 195 μ m ^{*)}	6ヵ月以上	—	6ヵ月以上	—	6ヵ月以上	

*) 現状いずれの供試塗料も塗膜変状なし。耐久性の倍率は「—」と表記

一方で、目標塗料との対比においても同等以上の良好な塗膜性能を示したが、水蒸気透過度の測定結果(0.85, 1.12 [g/m²・24hr])以上に、各種塗膜の性能評価試験、とりわけ加温条件下における試験において顕著な差を認めた。以下に本結果の要因を考察する。

- ①Mengesらの式が示すとおり、塗膜変状(今回の場合は主に膨れ)が発生するまでの時間は、1)腐食性物質が塗膜中に侵入・拡散し鋼面へ到達するまでの時間と、2)それにより塗膜/鋼材間の付着性が低下し塗膜下に腐食性物質が集積、鋼の腐食が進展するまでの時間の和から説明ができる。
- ②水蒸気透過度測定結果より、1)に関しては高遮断低 α 塗料と目標塗料に大きな差異はない。
- ③一方、塗膜変状が発生するまでの時間(塗膜の耐久時間 \div 1)+2)に関しては、特に加温条件下において高遮断低 α 塗料が大きく優位な結果を示した。
- ④従い、加温条件下において高遮断低 α 塗料は目標塗料と比較し、2)に記載の項目、特に塗膜/鋼材間の付着安定性に優れているものと推測する。
- ⑤湿潤環境下において吸水膨潤した塗膜の付着性に影響を与える要素として、直接的には塗膜/鋼界面で付着活性点として機能している極性基に対する水の吸着があり、またそれを助長する副次的要素として、吸水による塗膜の体積膨張(鋼面との寸法不一致)に起因し、付着活性点の減少がさらに促進される。

⑥また、今回結果に大きな差異を生じた加温条件下の試験においては、⑤記載の要素に加えて、温度上昇による塗膜・鋼材の線膨張差に起因する寸法不一致や、塗膜の硬化反応の進行に伴う塗膜内残留応力の増加なども付着活性点の減少を促進する要素となる。

- ⑦これら塗膜/鋼材間の付着安定性を低下させる要素に対し、低 α 塗料のみが有する有効な塗膜特性として、寸法安定性に優れるという点が挙げられる。
- ⑧これまで本塗膜特性は鋼との線膨張差を低減し、塗膜の自然剥離現象を抑制することを目的としたものであったが、前述の加温条件下における吸水膨潤塗膜の付着活性点減少に対しても抑制効果を発揮する塗膜特性であった可能性がある。
- ⑨結果として、本塗膜特性と高い環境遮断性を併せ持った高遮断低 α 塗料は、目標塗料と比較し優れた耐久性を発現したものと考えられる。

上記考察に関しては、過去著者らの研究グループにて実施した検証結果や、既往の報告などを元に推測した内容に過ぎないが、今回の試験結果から高遮断低 α 塗料には塗膜遮断性の向上効果の他に、何らかの付着安定性向上機能が備わっている可能性が高く、両者の相乗効果によって著しく塗膜耐久性が向上したものと考えている。本考察については、今後さらに詳細な検証の実施を予定している。

4. まとめ

線膨張係数に着目した剥離抑制型塗料の設計技術に基づき、環境遮断性を高めた高遮断低 α 塗料を開発した。本検討において、高遮断低 α 塗料が剥離抑制機能を有し、かつ水中部用途向け塗料(タールフリー変性エポキシ樹脂塗料)と同等以上の環境遮断性を有することを確認した。また、各種塗膜性能評価試験において、高遮断低 α 塗料は比較塗料(一般的な変性エポキシ樹脂塗料)と比べ、いずれの試験においても、優れた塗膜性能を示し、概ね2.3~14.0倍以上の塗膜耐久時間となることを確認した。さらに高遮断低 α 塗料は、塗膜の耐久性を決める3要件全てを高水準で兼ね備えており、従来塗料では達成できなかった長期耐久性が期待される。

5. 謝辞

本開発品は、株式会社四国総合研究所殿との共同研究により得られた成果です。関係者各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 清水悠平:耐はく離性を向上させた防食塗料の開発, DNTコーティング技報, No.19, p.3-12 (2019)
- 2) 山崎曜:超厚膜塗装技術の現状と問題点, 表面技術, Vol.46, No.6 (1995)
- 3) G. Menges & Schneider:Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 25, (5), 213 (1972)
- 4) 西森修次:線膨張係数に着目した塗料の今後の展望について, 第39回防錆防食技術発表大会講演予稿集, p.103-108 (2019)
- 5) 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), 土木学会第73回年次学術講演会 (2018)
- 6) 山内健一郎:環境遮断性を高めた剥離抑制型変性エポキシ樹脂塗料の開発, 防錆管理, Vol.66, No.1 (2022)
- 7) 山内健一郎: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(続報), 第44回鉄構塗装技術討論会発表予稿集, p.17-24 (2022)
- 8) 西森修次:塗膜の線膨張係数に着目した防食塗料(高遮断・剥離抑制タイプ)の開発動向及び性能評価, 第42回防錆防食技術発表大会講演予稿集, p.73-78(2022)

ケミルミネッセンスを用いた 塗膜中のHALS定量手法の検討

Study of HALS quantification in Coatings using
the Chemiluminescence

技術開発部門 研究部
研究第一グループ
Technical Development Div.
Research Dept. Research Group1



末次 晴美
Harumi SUETSUGU



田邊 祥子
Shoko TANABE

要旨

塗膜の高耐久化に向け、ラジカル捕捉能を有するヒンダードアミン系光安定剤(HALS)が用いられるが、HALSは暴露中に塗膜から溶出するという課題を持つ。塗膜設計において塗膜中のHALS量の把握は重要である。

本研究では、アクリル塗膜を熱酸化分解した際のラジカル捕捉能による分解の抑制程度から、塗膜中のHALS定量を試みた。熱酸化程度はケミルミネッセンス法(CL)にて評価した。昇温過程における塗膜の構造および発生ガスの組成変化と、発光との関係を調査した結果、過酸化物が生成される過程で発光し、HALSによって過酸化物の生成が抑制されることがわかった。HALS添加量と発光開始温度の相関関係を確認し、塗膜中のHALSを定量できる可能性を見出した。

Abstract

It is using for coating film, which hindered amine light stabilizer (HALS) that radicalscavenging ability it for high durability, it has an issue but because of the dissolution from the coating are duration of exposure. It is important to understand of its quantitative purposes in the design of coating film.

In this study, we tried it the acrylic coating film is thermally oxidized and decomposed, from the degree of inhibition of the decomposition, the determination of its ability in the coating, and evaluated degree of thermal oxidation by Chemiluminescence (CL). We analyzed resin structure and generated gas components at elevated temperatures. As a result of this surveys, it emit during process of peroxide formation by thermo-oxidation decomposition. It was make out that it suppressed the formation of peroxides by HALS. Since we confirmed correlation between its addition and temperature on which chemiluminescence start, based on this, we found the possibility quantifiable HALS in the coating film.

1. はじめに

塗膜は被塗物を保護する重要な役割を担っている。

近年、住宅の外壁材や高層ビルなどのメンテナンスコストの軽減、省資源化の観点から被塗物を長期保護するために、塗膜の高耐久化が求められている。しかし、塗膜は屋外において光・熱・水・酸素などに曝されると劣化し、退色、白化、光沢変化、割れ、はがれなどが生じ、本来の機能を果たせなくなる。塗膜の劣化は、主に光エネルギーを吸収し樹脂内にラジカルが生成することで開始され、大気中の酸素を介する自動酸化反応によって樹脂鎖の切断が進み、塗膜の機能が低下する¹⁾。

塗膜の高耐久化には、樹脂や顔料など原料自体の安定性を高める手法や、光安定剤を微量添加する手法などがある。光安定剤とは、上述の劣化反応を抑制する添加剤であり、紫外線吸収剤(UVA)やラジカル捕捉

能を持つヒンダードアミン系光安定剤(HALS)などがある。UVAは内部劣化を防ぐ効果が高く、HALSは表層の劣化抑制に特に効果を示すことから、UVAとHALSは併用し添加されることが多い¹⁾²⁾。

特に今回はHALSに着目し検討を行った。HALSの光安定化機構を図1に示す。一般に、HALSが酸化されて生じるニトロキシラジカルが、主に活性種としてラジカルを捕捉し劣化を抑制する。さらに数種のHALS酸化体がラジカル捕捉の活性種になるといわれる¹⁾。図1に示すサイクルは永続的に繰り返され、HALSは長期間にわたり機能する。

しかし、暴露中における塗膜からの揮散や溶出による減少や、酸性物質と塩を形成するなどして、機能が低下することが課題となっている²⁾。

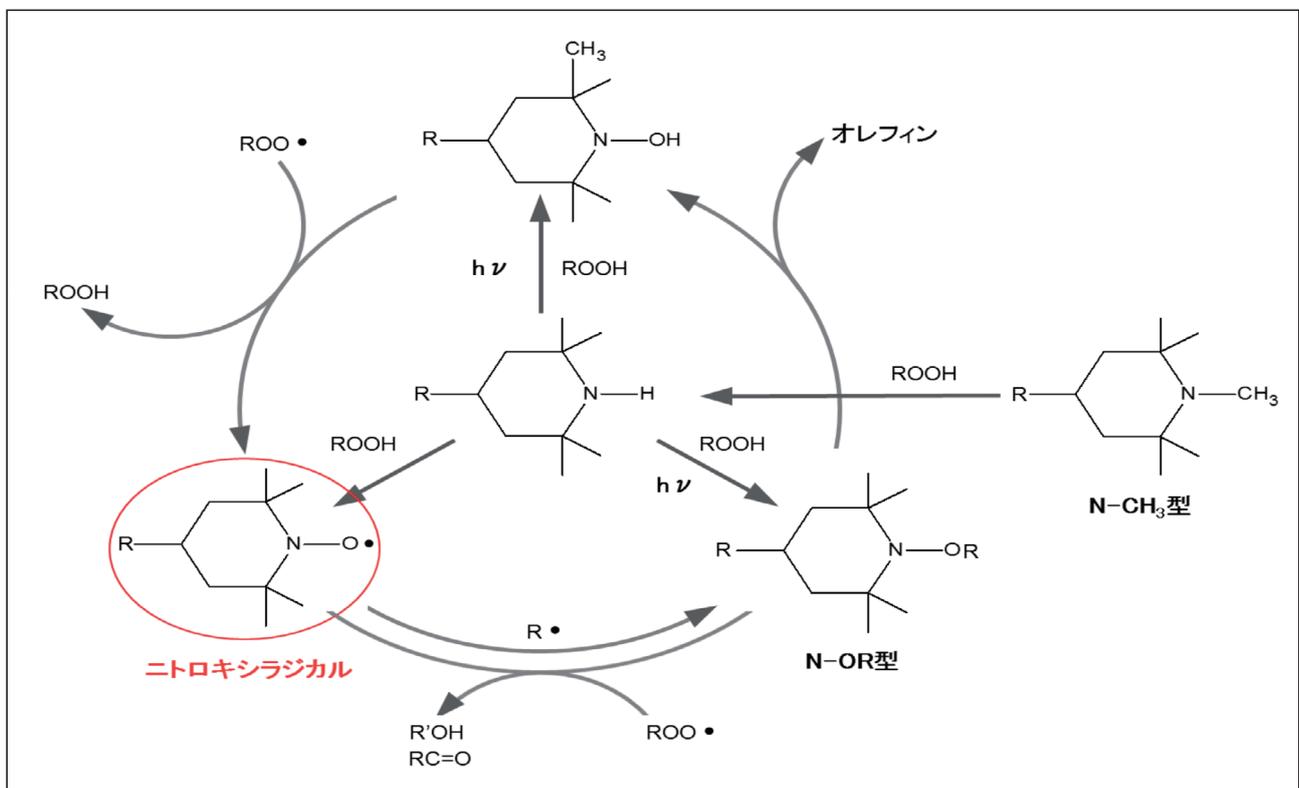


図1 HALSの作用機構¹⁾

HALSの塗膜への保留性は、塗膜中におけるHALSの移動性が大きく関わり、HALSの分子量、塗膜の架橋度、樹脂とHALSの相溶性が影響する³⁾。HALSを塗膜中に保留し易くするための手法として、高分子量化、樹脂と共重合する反応基の導入、そして樹脂粒子中への内包などが挙げられる。また、各塗膜に対し、HALSの種類、添加量、添加方法は最適化される。

高耐久な塗膜を設計するためには、光安定機能を長期に保持させる必要があり、暴露経時の塗膜中の活性なHALS量を把握することは極めて重要である。塗膜中のHALSを定量する手法として、塗膜から抽出し液体クロマトグラフィーや、ガスクロマトグラフィーにて評価する手法がある⁴⁾。しかし共重合型HALSや樹脂包含型HALSは塗膜からの抽出が困難であり、さらに、図1に示すように暴露中にHALSは構造が種々に変化しているため、塗膜中の活性なHALS量を捉えることは難しい。

そこで著者らは、塗膜を加熱し熱酸化分解させた際のHALSのラジカル捕捉能による分解の抑制程度から、塗膜中に保留されている活性なHALSを定量することを着想した。塗膜の熱酸化程度の評価は、塗膜形態のまま前処理を必要とせず、高感度な評価が期待されるケミルミネッセンス法にて検討した。

ケミルミネッセンス法とは化学反応由来の発光を測定する方法である⁵⁾。樹脂の酸化反応によって励起カルボニルや一重項酸素が生じ、それらが基底状態に戻る際に熱および光エネルギーを放出する^{5)~7)}。この極微弱な光を計測することで樹脂の酸化程度を評価できる。

本研究では、塗膜中の活性なHALS定量を目的とし、基礎検討として低分子量HALSを添加したアクリル塗膜を用い、発光挙動の把握とその要因を解析することにより、HALSの定量手法を検討した。さらに、樹脂包含型HALSへの適応性と、UVAが添加されたときの影響を確認した。

2. 実験

2.1 試料

各検討に向けて下記の塗料を調整した。塗料はアプリケーションにてアルミ板上に塗布し、80°Cで10分間乾燥することで、約30 μ m厚の塗膜を作製した。

2.1.1 定量手法の検討

メタクリル酸メチルを主に共重合した水系アクリルエマルジョンにN-CH₃型の低分子量HALSを添加し、塗料を調製した。HALS添加量は樹脂固形分に対し0.0~1.0wt%とした。

2.1.2 樹脂包含型HALSへの適応性の確認

水分散性のアクリル樹脂粒子に包含されたHALS(N-OR型、中分子量HALS)を、2.1.1と同様の水系アクリルエマルジョンに添加し塗料を調製した。HALSが樹脂固形分に対し0.0~0.6wt%となるよう添加した。

2.1.3 ケミルミネッセンス法へのUVAの影響評価

2.1.1に用いた塗料に、ベンゾトリアゾール系UVAを添加した。樹脂固形分に対しHALSのみ1wt%添加した塗料、HALSを1wt%とUVAを2wt%添加した塗料を調製した。

2.1.4 HALS保留性の評価

2.1.1と同様に樹脂固形分に対し低分子量HALSを0.4wt%添加した塗膜を作製し、JIS K 5600-7-7:2008 サイクルAの規定に従いキセノンアーク灯式耐候性試験(XWOM)にて200時間供試し、劣化前後の塗膜をケミルミネッセンス法にて測定した。

2.2 ケミルミネッセンスの測定

ケミルミネッセンス法の測定装置はCLA-FS4(東北電子産業社製)を用いた。装置の概略を図2に示す。2.1で作製した塗膜を1cm角に切断し試料とした。酸素

ガスを50ml/分で試料室に流し、試料室温度を50°Cで5分間保持した後に速度6°C/分で昇温し350°Cで5分間保持した。露光時間1秒での発光量を計測した。

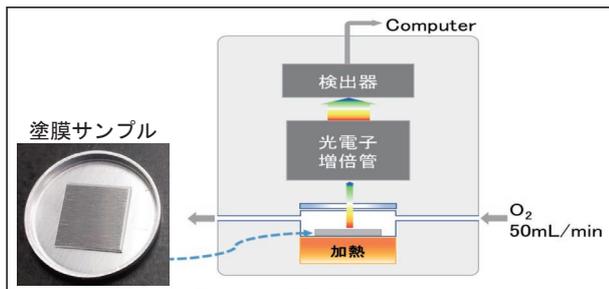


図2 ケミルミネッセンス装置の概略

2.3 昇温過程における塗膜樹脂構造の評価

昇温による樹脂構造の変化を確認するため、昇温過程の塗膜についてフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)を行い、得られたスペクトルを比較した。2.2に示すケミルミネッセンス測定条件の昇温過程の200°C、260°C、290°C、320°C、350°Cで昇温を止め50°Cまで冷却後に塗膜を取り出し、顕微ATR法にてFT-IR測定した(IRT-5200, FT/IR-4600, 日本分光社製)。

2.4 昇温過程における発生ガスの評価

昇温により塗膜から発生するガス成分を調査するため、ケミルミネッセンス検出装置(CLA-FS4)の試料室ガス出口から発生ガスを捕集し、固相マイクロ抽出(SPME)法を用いてガス成分を濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)にて組成を評価した。

測定方法の概要を図3に示す。2.2と同様のケミルミネッセンス測定条件にて5分毎の発生ガスをテドラーバッグに捕集した。テドラーバッグ内にSPMEファイバー(SPME Arrow, DVB/CarbonWR/PDMS, アジレント・テクノロジー社製)を挿入し、ファイバーを露出して発生ガスを21°Cで15分間吸着させた。

GC/MSの注入口で加熱脱離(250°C、2分間)、吸着した成分のGC/MS分析を行った(8890GC/5977B MSD, アジレント・テクノロジー社製)。GC分離は、VF-5ms(30m×0.25mm i.d.×膜厚0.25μm)キャピラリーカラムを用い、40°C(3分保持)から300°Cまで10°C/分の昇温で行い、SCANモード(m/z=30-350)で測定した。



図3 昇温過程における発生ガス測定方法

3. 結果と考察

3.1 HALS添加量による発光挙動の変化

HALS添加量を変えた塗膜について、酸素雰囲気下でケミルミネッセンスを測定した結果を図4に示す。これより、塗膜中のHALS添加量が多い程、高温から発光開始することが確認された。

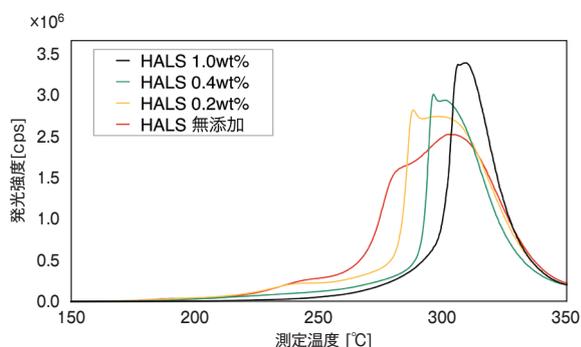


図4 塗膜中HALS量を変化した際の発光挙動

3.2 発光要因の推測

塗膜中の活性なHALSの定量に向け、発光挙動の解析手法を確認するため、昇温過程の樹脂構造の変化

と発生ガスの組成変化より発光要因の推測を試みた。

3.2.1 昇温過程における塗膜樹脂構造の変化

HALSを1.0wt%添加した塗膜と無添加の塗膜について、発光時における塗膜の樹脂構造変化を、昇温過程の各温度で取り出した塗膜のFT-IRスペクトルにて確認した。結果を図5に示す。

HALSの有無に関わらず昇温により1700~1800 cm^{-1} の吸収強度が増加し、熱酸化分解によって様々な状態のカルボニル基や過酸化物が生成したと推測される。また、二重結合(C=C)と推測される1600 cm^{-1} も吸収強度が増加することが確認された。過酸化物や二重結合の吸収強度が増加する温度は、ケミルミネッセンスの強度が増加する温度と一致した。HALSを添加した塗膜は無添加に比べて、過酸化物の増加がより高温から起こることが確認された。これより、検出されるケミルミネッセンスは熱酸化分解にて生成される過酸化物由来の発光であり、HALSの添加によって過酸化物の生成が抑制されたと推測される。

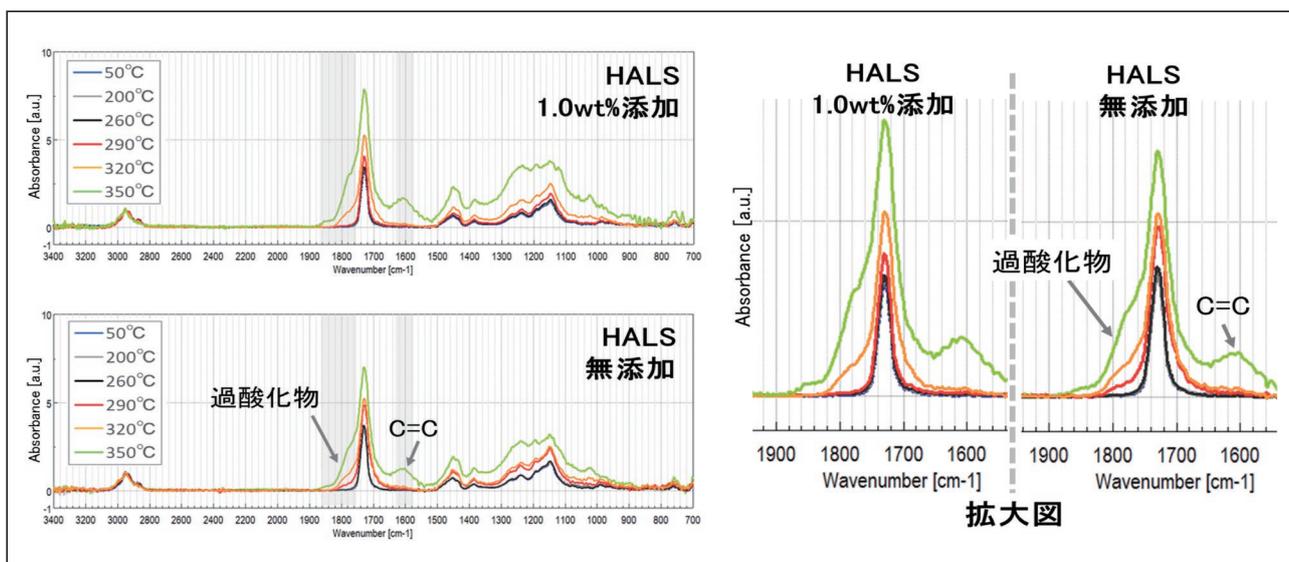
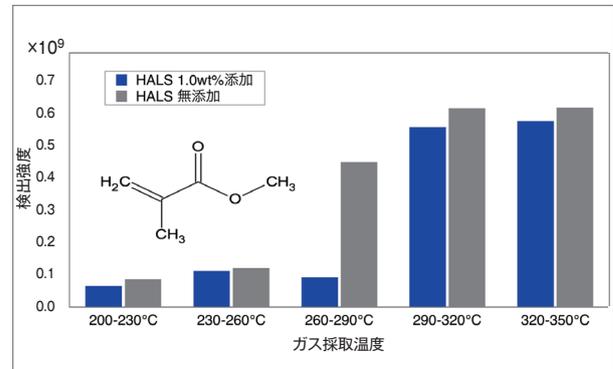


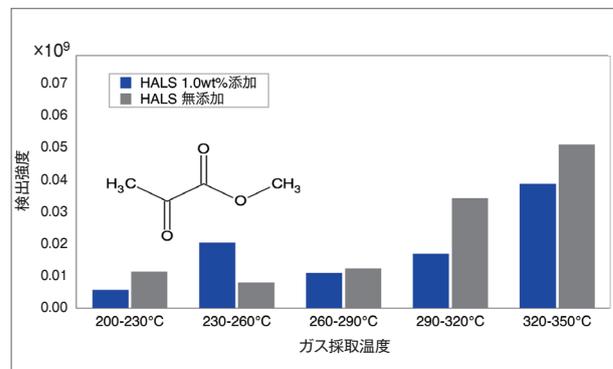
図5 昇温過程の塗膜FT-IRスペクトル

3.2.2 昇温過程における発生ガス変化

昇温時の発生ガスをGC/MS測定した結果、特に樹脂の主な分解成分であるメタクリル酸メチルと、ピルビン酸メチルが多く検出された。これらの成分に着目し解析した結果を図6に示す。HALSを1.0wt%添加した塗膜は290°Cから320°Cで、HALS無添加の塗膜は260°Cから290°Cで、メタクリル酸メチルの検出量が増加することが確認された。このメタクリル酸メチルの検出量が増加する温度は、ケミルミネッセンスの強度が増加する温度であり、FT-IRの結果で過酸化物が増加する温度と一致した。また、ピルビン酸メチルにおいても、HALS無添加の方がHALSを添加した膜に比べて低温から検出量が増加し、ケミルミネッセンスの強度増加と同様の傾向が見られた。



a) メタクリル酸メチル



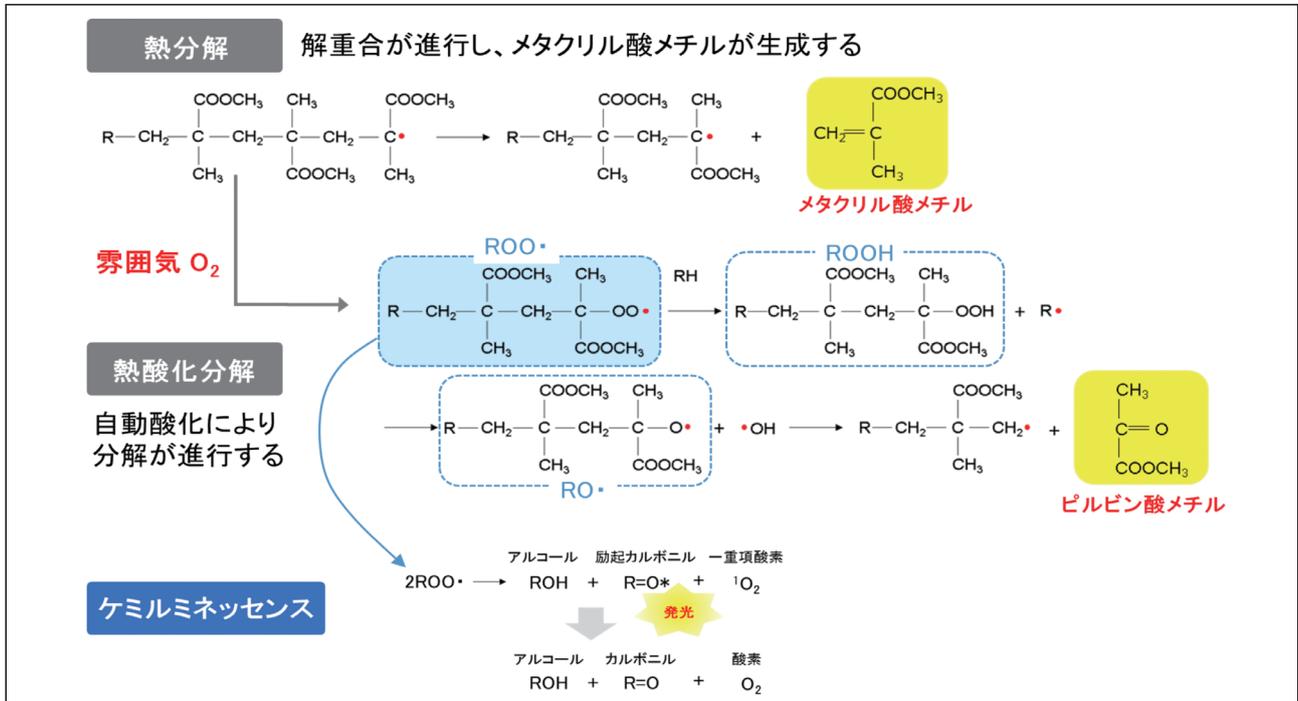
b) ピルビン酸メチル

図6 各温度で発生したガスのGC/MS分析結果

3.2.3 推測される発光要因

以上の結果より、昇温時の発光要因について図7の様に考察した。熱エネルギーによってポリマー内にラジカルが生成すると、解重合が進行する⁸⁾。酸素下では、生成したラジカルに酸素が付加し過酸化ラジカル(ROO \cdot)となり、ヒドロペルオキシド(ROOH)、アルコキシラジカル(RO \cdot)と自動酸化により分解が進行し、過酸化物やピルビン酸メチルなどのカルボニル基を有する化合物が、塗膜中に生成したと推測される。

これらの反応が著しく進行し、ROO \cdot の2分子停止反応により生成する励起カルボニル量が増加し、基底状態に戻る際に放出されるケミルミネッセンス量が増加したと推測される。熱酸化分解の初期で生じる種々のラジカルをHALSが捕捉することで熱酸化分解が抑制され、かつ塗膜中HALS添加量の増加に伴い捕捉できるラジカル量が増加したため、発光開始温度が高温側に変化したと考えられる。

図7 推測される昇温時の発光要因⁵⁾⁷⁾

以上の結果より、発光開始温度が塗膜中のHALS添加量に依存すると想定し、発光開始温度の解析によるHALS定量を試みた。発光開始温度は、図8に示す発光強度と測定温度の関係において、傾きが最小となる接線と傾きが最大となる接線の交点とした。発光開始温度を塗膜中HALS添加量に対してプロットした結果を図9に示す。これより、HALS添加量の増加に伴い、発光開始温度が対数関数的に増加する事が確認された。これは、図8のHALS無添加の塗膜の発光挙動に示されるように、熱酸化分解により種々のラジカルが温度上昇に伴い著しく(指数関数的に)増加するのに対し、HALS量によって捕捉できるラジカル量は直線的に増加すると予想され、高温時はラジカル発生量に対し捕捉量が不足するため、HALS量による発光開始温度の変化量が小さくなると推測される。

さらに、図9において最小二乗法により直線回帰した結果、塗膜中HALS添加量と発光開始温度に良好な相関が得られることが確認された。これより、ケミルミネッセンス法による塗膜中の有効なHALS定量の可能性が見出された。

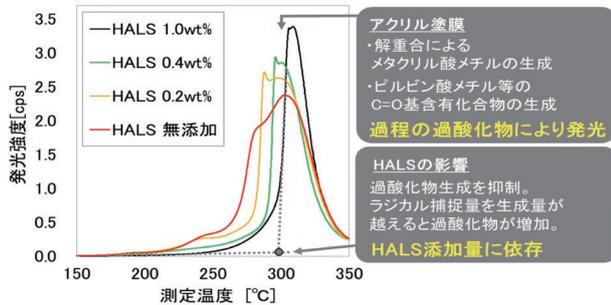


図8 ケミルミネッセンスへの塗膜中HALS量の影響

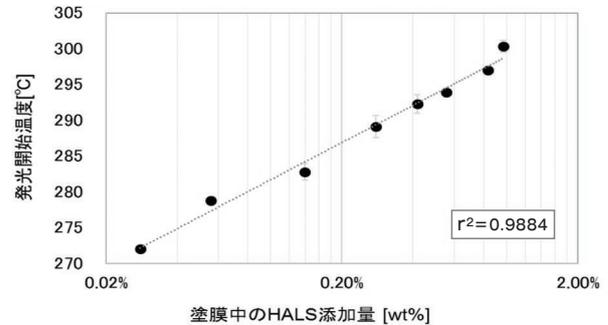


図9 HALS添加量と発光開始温度の関係

3.3 樹脂包含型HALSへの適応性の確認

3.2の検討によって、N-CH₃型の低分子量HALSにおいて見出された定量手法が、他のHALS種に適用出来るか確認するため、樹脂粒子に包含されたHALS (N-OR型、中分子量)について評価した。HALS添加量を変更した塗膜についてケミルミネッセンスを測定し、発光開始温度を求めた。HALS添加量と発光開始温度をプロットした結果を図10に示す。これより、樹脂包含されたHALSにおいても添加量と発光開始温度には良好な相関が確認され、本手法により塗膜中のHALSを定量できることが示唆された。

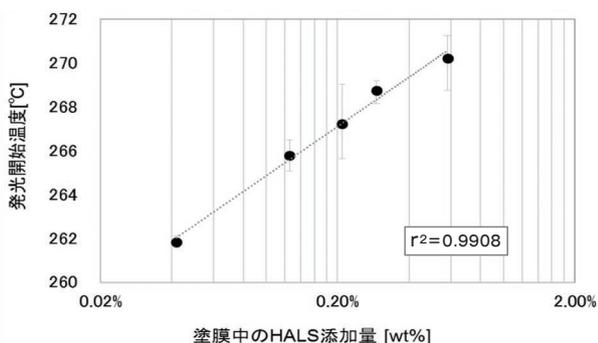


図10 樹脂内包型HALSにおける添加量と発光開始温度の関係

3.4 ケミルミネッセンスへのUVAの影響

HALSと併用して塗膜に添加されることの多い紫外線吸収剤UVAが、発光挙動に及ぼす影響を確認した。

HALSのみ添加した塗膜と、HALSとUVAを添加した塗膜について昇温した際の発光挙動を図11に示す。

この結果より、UVAの有無に関わらず同様の発光挙動を示し、熱酸化分解によるケミルミネッセンスにUVAは影響しないことが確認された。

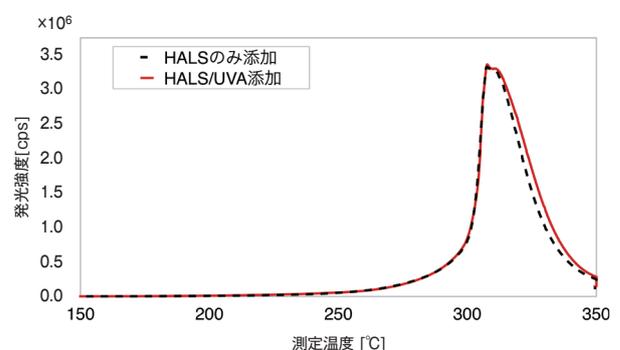
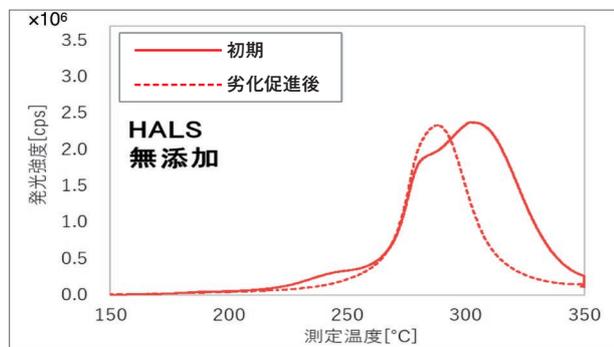


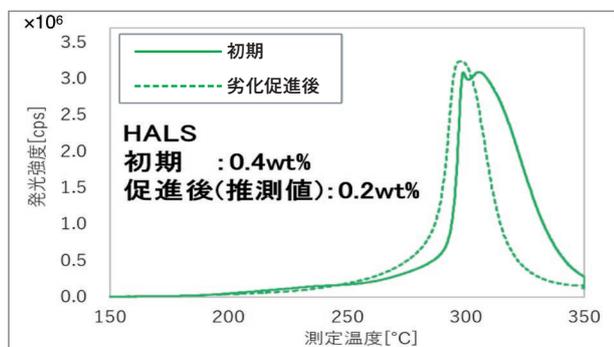
図11 UVA添加の有無による発光挙動

3.5 ケミルミネッセンス法を用いたHALSの塗膜保留性の評価

ケミルミネッセンス法を用い、XWOMにて劣化促進した塗膜中のHALSを定量した。アクリル樹脂固形分に対してHALSを0.4wt%添加と無添加の塗膜のそれぞれについて、劣化促進前後のケミルミネッセンスを測定した結果を図12に示す。これより、HALS無添加の塗膜は、劣化促進前後で発光開始温度はほぼ同様であったのに対し、HALSを添加した塗膜は、劣化促進後は初期に比べて発光開始温度が低温側に变化した。3.2で得られた検量線を用いて塗膜中HALSを定量した結果、初期にHALSを0.4wt%添加した塗膜は、劣化促進によって活性なHALS量は0.2wt%まで低下していた。減量したHALSはXWOMによる劣化促進により塗膜から揮散または溶出したものと推測される。



a) HALS無添加の塗膜



b) HALSを0.4wt%添加した塗膜

図12 劣化促進前後の塗膜発光挙動

4. まとめ

塗膜中に保留される活性なHALSの定量手法を、ケミルミネッセンス法を用い検討した。

1) 塗膜中のHALSは、熱酸化分解の初期に生成するラジカルを捕捉するため、HALS添加量が多い程、発光開始温度が高温側に变化した。

2) メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル樹脂は、酸素雰囲気下で昇温すると、熱酸化分解による解重合時に過酸化物の生成が進行し、ピルビン酸メチルなどが生成される過程で発光することを確認した。

3) 塗膜に含まれるHALS量とケミルミネッセンスの発光開始温度には、良好な相関が確認された。これに基づき、評価塗膜にてHALS添加量に対する発光開始温度をプロットした検量線を用い、塗膜中に残存する活性なHALSを定量する手法を見出した。

今後、種々のHALSやアクリル樹脂以外の樹脂種を用いた検討や、本手法の適応限界について検討を進めるとともに、他の分析手法による検証を行い、高耐久な塗膜の設計に向けて本技術を活用していきたい。

参考文献

- 1) 株式会社エヌ・ティー・エス 監修大澤善次郎、成澤郁夫：高分子の寿命予測と長寿命化技術、p.46-553(2002)
- 2) 山下賢治：日本ゴム協会誌、91、12、p.454-459(2018)
- 3) 技術情報協会：樹脂用添加剤のブリードアウト対策、p.124(2008)
- 4) 高取永一、香川信之：日本ゴム協会誌、79、6、p.330-334(2006)
- 5) 佐藤哲、山田理恵：日本接着学会誌、55、6、p.236-246(2019)
- 6) 大澤善次郎：ケミルミネッセンス 化学発光の基礎・応用事例、p. (2003)
- 7) 細田覚、木原勇人、関吉伯：高分子材料の化学発光、住友化学、1993、2、p.86-98(1993)
- 8) 大谷肇、柘植新：高分子、46、6、394-397(1997)

工業製品へのインクジェット印刷による加飾技術と、 屋外用途向けインクジェットインクに関する 弊社取り組みについて

Decoration Technology by Inkjet Printing on Industrial
Products and our Initiatives about Inkjet Inks
for Outdoor Applications

スペシャルティ事業部門 デジタルコーティング事業部
Speciality Business Div.
Digital Coating Dept.



高岳 駿介
Shunsuke TAKAOKA



南 和男
Kazuo MINAMI

1. はじめに

昨今、様々な素材に塗装、めっき、印刷、着色、フィルム貼合・転写、形状付与といった加工・処理を施す加飾技術によって、高意匠性や高機能性を付与した独自性の高い工業製品の需要が高まっている。本報では、幾多の加飾技術の中でインクジェット印刷を取り上げ、技術解説と直近の屋外用途における弊社の取り組みについて紹介する。

2. インクジェット印刷

インクジェット印刷は、インクを数～数十ピコリットル（ピコ=10⁻¹²、一兆分の一）の微細な液滴にして、被塗物へ吹き付け、小さな点の集まりで文字や図形を描画する印刷技術である。印刷版を必要とせず、デジタルデータからそのまま印刷物を出力できる手軽さもあり、家庭用プリンタの印刷方法としても広く普及している。

既存の有版印刷技術と比較して、インクジェット印刷は、大量生産での生産性やコストでは未だ劣るものの、少量多品種、在庫削減、短納期、作業者の習熟が不要など、近年のものづくり現場の要求に応える点も多い。また、インクジェット印刷は非接触印刷であり、紙やフィ

ルムといった平面媒体だけでなく、数ミリメートル程度の粗さの凹凸面、緩やかな曲面をもつ形状物、比較的単調な円筒物、立面への印刷など、既存の印刷技術では適用できなかった分野へも適用することができるため、様々な工業製品の加飾手法として採用が広がっている。

インクジェットインクの種類としては、溶剤系インク、水系インク、UV硬化系インクの3種類に大別することができ、これらの要素を組み合わせた溶剤UV硬化系インクや水系UV硬化系インクもあり、その他特殊なものとしては固体インクなどがある。

溶剤系インクは、主成分が有機溶剤から成るインクであり、VOC (Volatile Organic Compounds 揮発性有機溶媒) を多く含むものの、画質が良好で、印刷物の耐久性が高い。印刷品質が優先されるサイン&ディスプレイ分野などの商業印刷、いわゆるプロユースの現場での採用が多い。

水系インクは、主成分が水からなるインクであり、安全性の高さから家庭用プリンタ、食品包装などで多く採用されている。

UV硬化系インクは、紫外線 (UV ; ultra violet) を照射することでインクが硬化するタイプであり、UV照射によりインクが瞬間的に硬化するため、生産性が高い。この即時硬化性を利用した塗り重ね(盛り上げ印刷、厚盛り印刷などと呼ばれる)による凹凸表現など、独特の

意匠を付与することもできる。また、UV硬化系インクは、無溶剤（インク組成の全てが膜を形成する成分であり、有機溶媒などを含まない）とすることで、VOC排出量を極めて少量とすることができる。近年では、硬化光源としてLEDタイプのUVランプが多く開発されており、省エネ効果も高くなってきている。弊社でも、これら溶剤系インク、水系インク、UV硬化系インク各種をラインナップしている。特に弊社のデジタルコーティング事業部では、「DNTデジタルコーティングシステム®」として、各種工業製品への加飾について、各分野の塗料ラインナップとUVインクジェット印刷を組み合わせた加飾仕様の提案を行っている。

3. 屋外用用途向けの印刷物について

インクジェット印刷の用途の広がりに伴い、印刷物は様々な条件下で使用されている。印刷物を屋外で使用する場合は、印刷物の美観もさることながら、紫外線や風雨に曝される環境に耐えることが要求される。

例えば、広告・宣伝用途などは、印刷物として色彩の鮮やかさや多様なデザインを再現することが重視されるが、使用期間は比較的短期であるため、耐久性の要求としては半年から数年である。

建築物外装分野では、木目や石目など自然色を基調としたデザインが主であり、期待耐久性としては、建物本体と同等の数十年レベルが求められる。

こうした要求に応えるため、用途に合わせたインク設計、特に着色材の適切な選定が重要となる。

4. インクジェットインクの着色剤と耐候性

インクジェットインクの着色材としては、各種染料、顔料が用途に応じて選択される。

染料は、非常に鮮やかな色相が得られるものの、太陽光でも容易に分解され退色する。顔料は、染料に比べて鮮やかさでは劣るものの、太陽光での分解には比

較的強く、長期的に色彩を保持したい場合に使用される。顔料はさらに、有機顔料と無機顔料に大別される。

表1に有機顔料と無機顔料の例を示す。有機顔料は、有機化合物から構成された顔料であり、染料ほどではないものの、色鮮やかに発色するという特長を有する。しかし、紫外線には強くなく、退色しやすい。

表2にそれぞれの特長を示す。無機顔料は鉱物・金属などを主体とする無機物で構成されており、紫外線に強く、耐候性に優れるという特長を有する反面、鮮やかな色相という点では有機顔料に劣っている。

表1 有機顔料と無機顔料の代表例

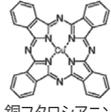
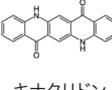
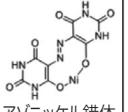
	黒系	青系	赤系	黄系
	P.BI.7	P.B.15-3 / 15-4	P.V.19	P.Y.150
有機顔料	カーボンブラック	 銅フタロシアニン	 キナクリドン	 アゾニッケル錯体
無機顔料	P.BI.7 カーボンブラック	P.B.28 Co, Al 複合酸化物	P.R.101 酸化鉄	P.Y.42 水酸化鉄

表2 無機顔料と有機顔料の特長

	無機顔料	有機顔料
耐候性	○	×
発色性	×	○
用途	外装向け	内装向け

上述の通り、弊社でも特に長期耐久性が要求される建築物外装分野では無機顔料を採用している。しかしながら、再現できる色のバリエーションが少なく、色再現域が狭いのが課題である。

一方で、内装分野や屋根のある条件などの準屋外分野においては、外装ほど紫外線劣化の影響がないため有機顔料が採用されているが、屋内であっても印刷物の退色は免れない。昨今では、内装分野においても耐候性に関する要求が高まりつつある。

このような市場ニーズに対応するべく、我々は、無機顔料含有UV硬化系インクジェットインクの発色性改善に取り組んだので紹介する。

5. 高発色無機顔料含有UV硬化系インクジェットインク

発色性を改善するため、隠ぺい性に着目して開発を行った。従来の無機顔料含有UV硬化系インクジェットインクは顔料の沈降を抑制するため、顔料の粒子径を $0.1\mu\text{m}$ 以下に調整している。そのため、高い透明性が得られているが、隠ぺい性は低下し、さらに顔料濃度を高めても一定以上の発色は望めない点が課題であった。そこで、隠ぺい性が最も得られるとされる $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$

表3 UV硬化系インクジェットインクの隠ぺい率

隠ぺい率	青	赤	黄
無機顔料 (粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以下)	17%	35%	26%
高発色無機顔料 (粒子径 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$)	51%	59%	46%

白黒隠ぺい紙上にインクジェット印刷を行った後、測色計にて白地部分(L_w)と黒地部分(L_b)のL値を測定。上記L値の比(L_b/L_w)から隠ぺい率を算出。

μm に顔料の平均粒子径を調整したところ、隠ぺい性の向上が確認できた(表3)。黒色基材上における印刷物外観を図1に示す。最適な顔料濃度の調整と、分散安定化の手法を検討した結果、図2に示すように、無機顔料含有UV硬化系インクジェットインクの発色性を大幅に改善することができた。今後は有機顔料の発色性により近づけることを課題とし、検討を重ねていく所存である。

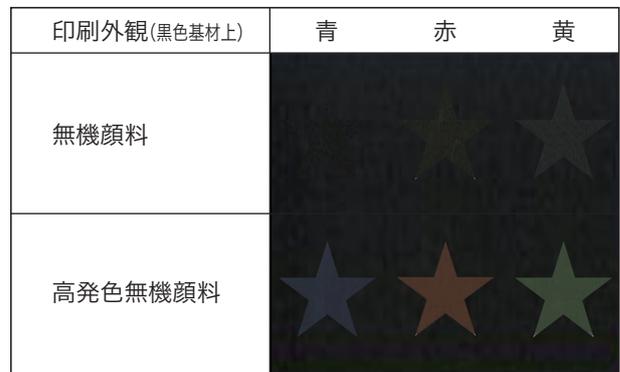


図1 UV硬化系インクジェットインクの隠ぺい性

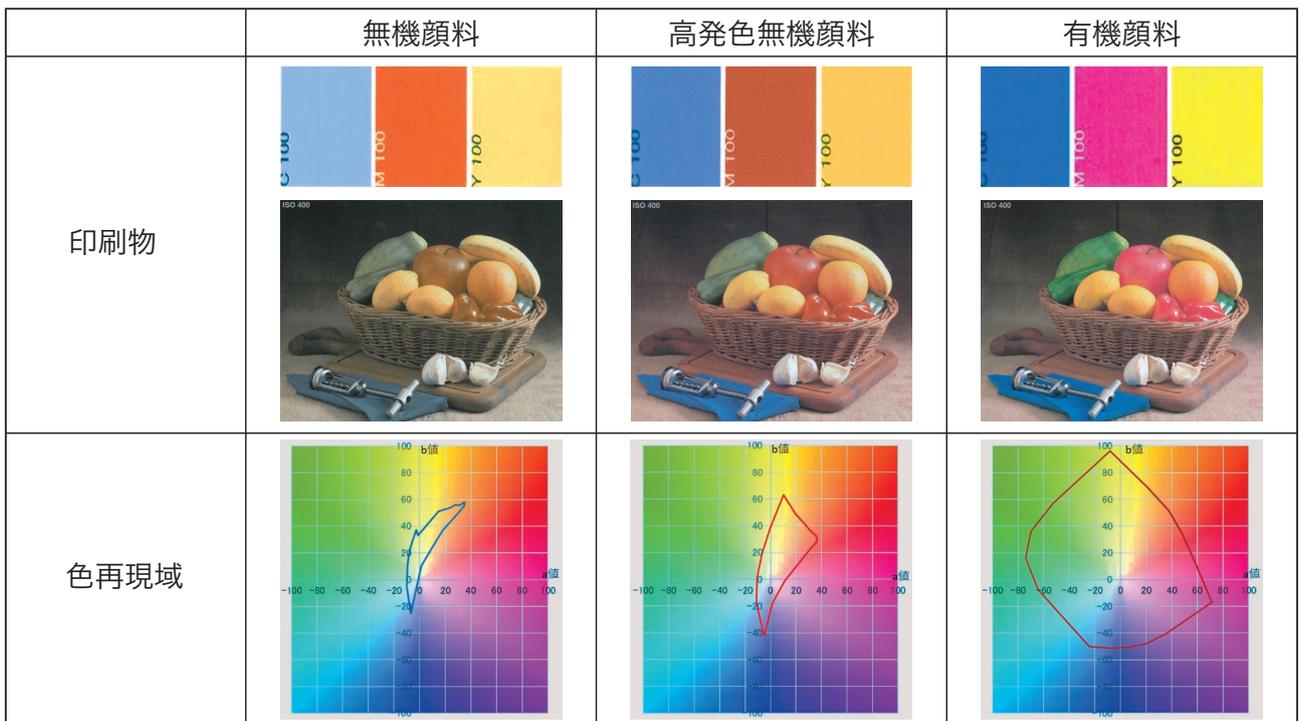


図2 UV硬化系インクジェットインク印刷物の外観と色再現域

6. おわりに

屋外用途におけるインクジェット印刷技術の適用例と、弊社での取り組みについて報告した。

インクジェット印刷は、非接触印刷であることから、紙やフィルムといった平面媒体だけでなく、数ミリメートル程度の凹凸面、緩やかな曲面をもつ形状物、比較的単調な円筒物、立面への印刷など、既存の印刷技術では適用できなかった分野へも採用されている。さらに、昨今では産業用ロボット技術、スキャニングや画像処理技術の発展とともに、より複雑な形状の立体物への印刷も試みられている。また、昨今の世界的な取り組みであるSDGs、とりわけカーボンニュートラル、VOCによる大気汚染の抑制など気候変動への取り組みに関して、大きく貢献できる可能性を秘めた技術であり、益々活用の範囲が広がっていくことが想定される。

我々は、本報に示した高発色無機顔料含有UV硬化系インクジェットインクをはじめ、さらなるインクジェットインクのラインナップ拡充、レベルアップを進め、様々な分野へインクジェット印刷技術の適用範囲を広げることによって、広く社会的課題解決へ貢献していきたいと考えている。

「防食技術センター」の活用 (実際の塗装現場環境を模擬した塗装作業性評価)

Utilization Example at “PROTECTIVE COATINGS TECHNOLOGY CENTER”
— Evaluation of Application Workability Under Simulated Conditions
for Actual Application Field —



技術開発部門 研究部
研究第一グループ
Technical Development Div.
Research Dept. Research Group1

田辺 知浩
Tomohiro TANABE

2020年7月「防食技術センター」を開所しました。
その目的は、時代のニーズへタイムリーに対応するために、新たな付加価値を創出することで、塗料に求められる機能や製品・技術・情報・サービスなどのトータルソリューションをお客様とともに開発することです。

「防食技術センター」は、主として橋梁・プラント設備・鉄塔・スタジアムなどの大型構造物向け塗料、および戸建て住宅・マンション・ビルなどの建築物向け塗料といった常温乾燥(硬化)形塗料の分野において、塗装作業性、仕上がり外観などの事前検証や課題解決をお客様とともに実施する場として設立した施設です。

今回は、塗装現場を模擬した環境を再現できる2つの設備「恒温恒湿塗装ブース」、「大型環境試験室」の活用事例についてご紹介します。



図1 防食技術センター外観

1. 恒温恒湿塗装ブース

1.1 恒温恒湿塗装ブースの概要

「恒温恒湿塗装ブース」は、塗装現場で想定される様々な気温・湿度環境下における試験片の作製や塗装作業性の評価などを行うことができ、対象とする塗装仕様の塗装適用環境範囲を検証できる設備です。

本設備では試験片および小型試験体へのスプレー塗装が可能であり、制御可能な温度範囲は-10~40°C、湿度範囲は30~85%R.H.です。



図2 恒温恒湿塗装ブース

1.2 恒温恒湿塗装ブースの活用事例

例えば、下記のような事例で活用できます。

- ・ 規定の気温・湿度環境下で試験片を作製したい場合。
- ・ 冬季や夏季を想定した気温・湿度環境下におけるスプレー塗装時の塗料の霧化性確認や、はけ・ローラー塗装時の作業性確認など塗装条件の選定を行いたい場合。
- ・ 一般的に留意が必要な塗装禁止条件(気温5°C未満など)で塗装した際の塗膜性能を確認したい場合。
- ・ 塗膜が目標性能を発現できる塗装環境の限界値を確認したい場合。具体的事例として、弊社製品である高遮断形変性エポキシ樹脂塗料「タイエンダー下塗」は塗装可能な気温の下限が-5°Cである。その環境下での塗装作業性、塗膜乾燥性を確認した結果を表1に示す。-5°Cにてエアレススプレー塗装が可能な粘度に塗料を希釈調整し、塗装した際の塗膜外観が良好であった。タレ限界濡れ膜厚も標準乾燥膜厚(120 μ m)となる濡れ膜厚(250 μ m)を十分上回る(750 μ m)ことが確認できた。

また、乾燥性の指標である溶剤ラビング試験も48時間後に溶解しない状態となることが確認できた。



図3 恒温恒湿塗装ブースTP作製



図4 「タイエンダー下塗」の-5°C塗装作業性確認の様子

表1:「タイエンダー下塗」の-5°Cでの塗装作業性確認結果

供試塗料名	高遮断形変性エポキシ樹脂塗料	弱溶剤形変性エポキシ樹脂塗料
	タイエンダー下塗	弊社従来品
塗装粘度/希釈率	20 ps/15 wt%	20 ps/7 wt%
エアレススプレー塗装塗膜外観	良好	良好
タレ限界濡れ膜厚/乾燥膜厚	750 μ m/360 μ m	400 μ m/190 μ m
-5°C乾燥性 (溶剤ラビング ¹⁾ /付着強度 ²⁾)	24時間後: Δ /7.3 MPa	24時間後: \times /5.5 MPa
	48時間後: \circ /7.7 MPa	48時間後: \times /5.4 MPa
	72時間後: \circ /7.8 MPa	72時間後: \times /5.2 MPa
	168時間後: \circ /7.9 MPa	168時間後: \times /5.2 MPa
23°C乾燥性(参考値)	168時間後: \circ /8.0 MPa	168時間後: \circ /8.3 MPa

*1) ミネラルスピリットによる、 \circ :溶解なし、 Δ :少し溶解あり、 \times :完全溶解、 2) ISO 4624 プルオフ法による

2. 大型環境試験室

2.1 大型環境試験室の概要



図5 大型環境試験室

「大型環境試験室」は、大型模擬部材を用いて、実際の塗装現場環境を想定した様々な気温・湿度環境下における塗装作業性や塗膜外観評価などを実施できる設備です。

試験室は幅10m、奥行10m、高さ4mのスペースがあり、制御可能な温度範囲は-10~40°C、湿度範囲は30~90%R.H.です。



図6 大型環境試験室エアレス塗装作業性

2.2 大型環境試験室の活用事例

例えば、下記のような事例で活用できます。

- ・ 規定の気温・湿度環境下で大型模擬部材を用いた塗装作業性や仕上がり外観の確認を行いたい場合。
- ・ 施工が予定されている季節とは異なる時期に事前に塗装条件の選定を行いたい場合。
- ・ 高所での、はけ塗り塗装時を想定した、強風による塗料の飛散性などの評価を規定の気温・湿度環境下で行いたい場合。
- ・ 塗装とその他工法を組み合わせた検討を規定の気温・湿度環境下で実施したい場合。



図7 大型環境試験室はけ塗り飛散性

3. まとめ

塗装現場を模擬した環境を再現できる防食技術センターの2つの設備(「恒温恒湿塗装ブース」、「大型環境試験室」)における代表的な活用事例を紹介しました。

「恒温恒湿塗装ブース」では、気温・湿度を制御した環境下で試験片、小型試験体などを用いて、各種塗装方法による検討が行えます。

「大型環境試験室」では、気温・湿度を制御した環境下で大型模擬部材などを用いて、各種塗装方法による検討が行えます。

「デジタルコーティングシステムを用いた新しいデザインの創造」

Creation of new desing by Digital Coating System

塗料事業部門
カラーセンター
Coating Business Div.
Color Center.



岡田 浩典
Kousuke OKADA

スペシャリティー事業部門
デジタルコーティング事業部
Speciality Business Div.
Digital Coating Dept.



南 和男
Kazuo MINAMI

1. デジタルコーティングシステム

弊社では1970年代からインクジェットインクの製造・販売を行っており、塗料およびインクジェットインク両者の技術を保有しています。塗料が基材の保護および均一な意匠形成に優れているのに対し、インクジェットインクは複雑な意匠を表現できる特長を有しています。

弊社のデジタルコーティングシステムは、塗料および

インクジェットインク両者の技術を組み合わせた塗装・印刷システムであり、様々な意匠を表現できることが特長です。

デジタルコーティングシステムの一般的な層構成を図1に示します。

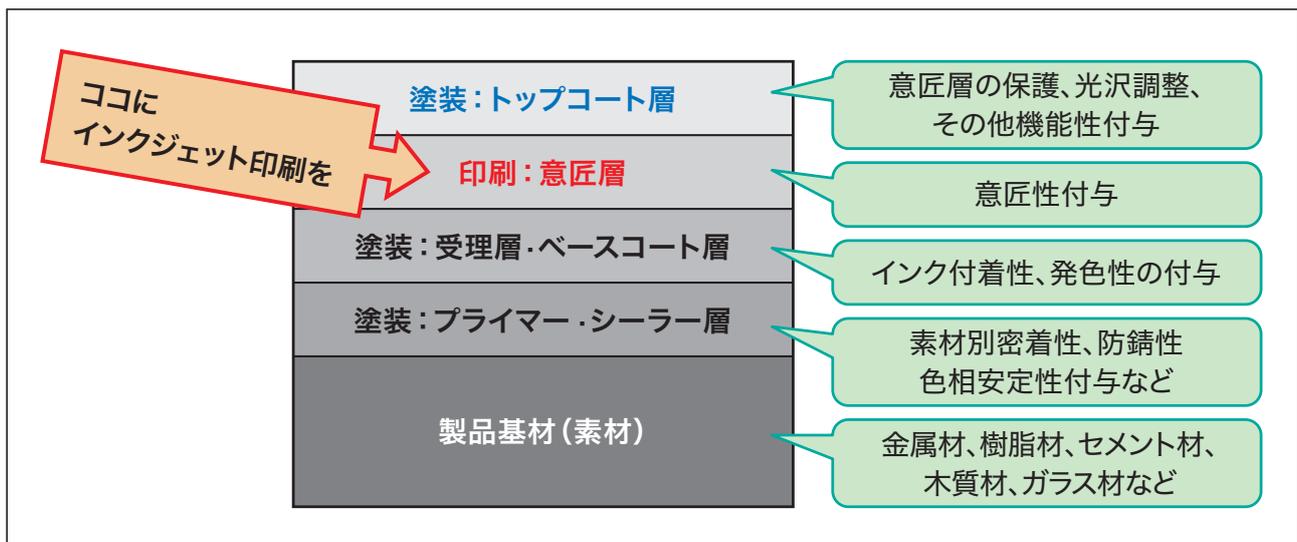


図1 デジタルコーティングシステムの一般的な層構成

2. 新しい意匠の提案

2.1 盛り上げ印刷による触感の付与

無溶剤のUV硬化系インクは、印刷後直ちに紫外線を照射することにより、任意の部位に凸部を形成することができます。図2で示すように画像の任意の部位

をUV硬化系インクで繰り返し印刷を行うことにより、その部位が盛り上がります。その結果、独特な触感を有する意匠が形成されます。

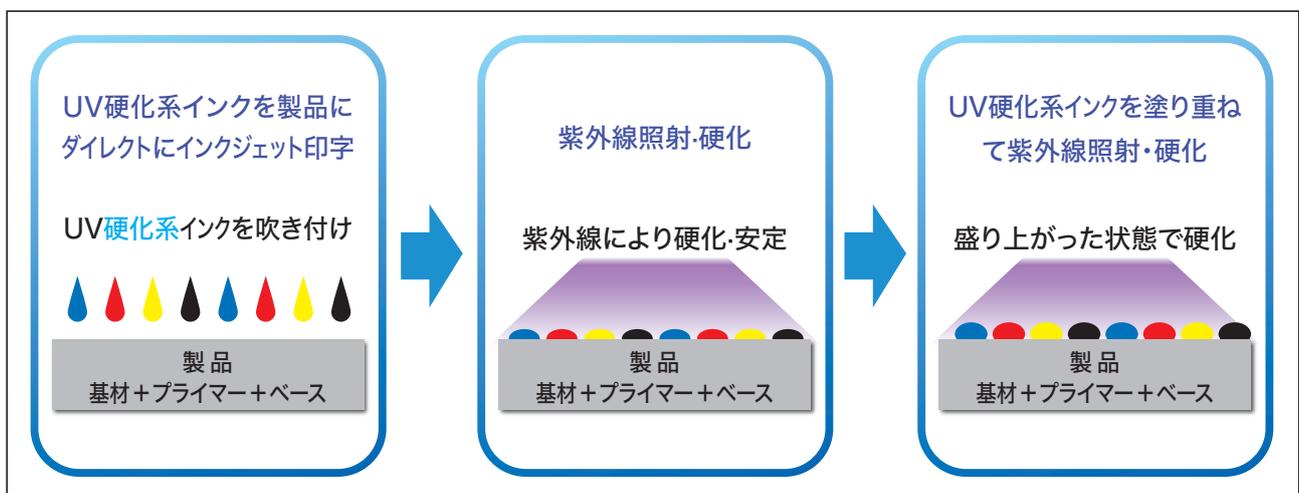


図2 UV硬化系インクの塗膜形成

例えば、木目の導管部分に触感を付与したい場合は、図3左図のカラー画像を印刷した後、木目の導管部分のみクリアーインクを複数回塗り重ねます。

凸部の高さはクリアーインクの印刷回数を調節することによって、本物の木材のような触感の表現(図3右図 複合画像)が可能となります。



図3 盛り上げ印刷の画像例

2.2 部分光沢調整

UV硬化系インクは、印刷後直ちに紫外線を照射することにより、凸部を有する低光沢な意匠を形成したり、印刷後から時間をあけて照射することにより、滑らかな高光沢な意匠を形成することができます。

この特長を活用することにより、図4のように1枚のパネルの中に高光沢部と低光沢部を組み合わせた表現や光沢のグラデーションを作製することができます。



図4 高光沢部、低光沢部を組み合わせた画像例

さらに、盛り上げ印刷と部分光沢調整を組み合わせることにより、図5のように、布地のようなソフトな感触を表現できます。



図5 盛り上げ印刷と光沢調整を組み合わせた画像例

2.3 カラークリヤーとしての利用

インクジェットインクに使用される着色顔料は、ヘッドノズルからの吐出の安定性を考慮し、通常の塗料に使用される顔料より粒子径の小さいものが使用されます。そのため、着色顔料インクジェットインクは、透過性の高い着色膜(カラークリヤー層)を容易に形成できます。この技術を応用することにより、例えば図6に示すようにメタリック塗膜の上にカラークリヤー層を積層し、金色調や銅色調などの着色金属調意匠を形成することができます。

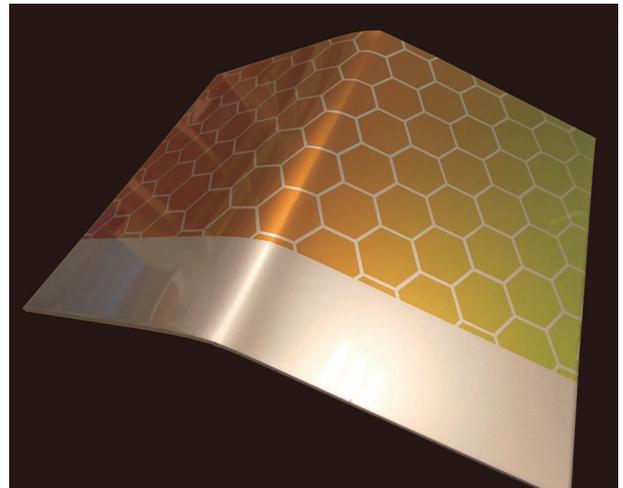


図6 下地の金属光沢を利用した金属調意匠

3.コーティング技術センター

コーティング技術センター(COATING TECHNOLOGY CENTER:CTC)では、温度・湿度を調整可能な液体塗装ブースや粉体塗装ブース、さらにはインクジェットやインモールドコーティング(IMC)といった様々な塗装設備を備えており、新意匠や新塗装工程などの新しい価値をお客様と共に創造していく施設として2020年に開設しました。

CTCでは、液体塗料、粉体塗料それぞれに対応した各塗装ブース(塗装可能範囲:3m×1.5m)や大型インクジェットプリンター(印刷範囲3m×1.25)を備えているため、デジタルコーティングシステムを用いた新意匠の検討や、各種塗装とインクジェット印刷の組み合わせを大型基材で検討することが可能です。

4.まとめ

- 塗装とインクジェット印刷を組み合わせたデジタルコーティングシステムを活用することにより、従来ではできなかった意匠表現が可能です。
 - CTCでは大型実製品を用い、最先端のデザイン技術を駆使した意匠検討を行えます。
-

コーティング技術センターにおける インモールドコーティング工法の活用

Utilization of In-mold Coating Method at the Coating
Technology Center



技術開発部門 研究部
研究第二グループ
Technical Development Div.
Research Dept. Research Group 2

前田 浩志
Hiroshi MAEDA

1. はじめに

コーティング技術センター(COATING TECHNOLOGY CENTER: CTC)は、温度、湿度が調整可能な液体塗装ブース/塗装ロボットや粉体塗装ブース/粉体塗装設備をはじめ、環境に配慮した塗装を可能とするインクジェットによる加飾工法やインモールドコーティング(IMC)といった塗装設備を完備しており、お客様の夢や理想と一緒に実現できる研究開発施設です。

本報で紹介するIMC工法は塗装工法の1つですが、樹脂成形法と考えられています。基材の成形と塗膜形成を同一金型内で行うものであり、省工程が実現できる工法です。詳細は2020年刊行の弊社コーティング技報¹⁾で述べており、樹脂基材の種類により使用する設備は異なりますが、金型を用いた成形であればIMC工法で対応可能です。熱硬化性樹脂であるSMC(Sheet Molding Compound)やDCPD(ジシクロペンタジ

エン)を樹脂基材に使用する場合は、プレス機やRIM(Reaction Injection Molding)成形機を用い、熱可塑性樹脂であるABSやポリカーボネートを樹脂基材に使用する場合は、射出成型機を用いたIMC工法を弊社では推奨しています。CTCに設置してあるIMC設備は、プレス機と塗料を注入する注入機、塗料注入が可能な試作用金型を組み合わせたものであり、主にSMCの圧縮成形を対象にしています。

本設備における実施例を中心に紹介します。

2. IMC工法

IMC工法は、同一金型内でプラスチック基材の成型と塗膜形成を行う工法です。樹脂基材を成形(図1 ①)した後に金型と基材間に少し隙間を開け、熱硬化性の塗料を注入(図1 ②)し、金型を再度閉める(図1 ③)ことで塗料が熱硬化して塗膜形成が完了します。塗料の熱硬化には、樹脂基材の成形工程における加熱で金型および樹脂基材に蓄積された熱や、樹脂基材の反応

熱を利用します。この工法は、成形時間こそ長くなりますが、塗料を硬化させるために新たな熱エネルギーを必要としない点で環境負荷低減に有望です。

IMC工法の利点と注意すべき点を表1に示します。

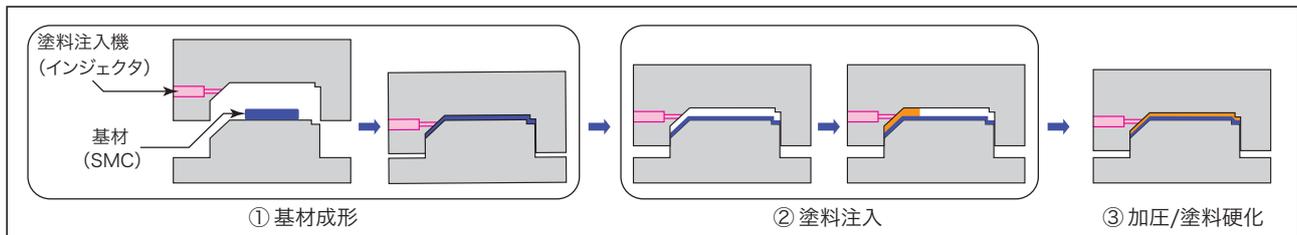


図1 IMCの工程

表1 IMC『注入法』の特長

特長		内容
利点		
①	環境に優しい塗装技術	<ul style="list-style-type: none"> 塗料は有機溶剤を含まず揮発性有機物(VOC)の排出がない 金型内クローズ環境での成形のため、低分子量物質の揮散なし 塗装・乾燥工程でのエネルギー、CO2削減(塗装関連設備不要)
②	コストに対する優位性	<ul style="list-style-type: none"> 塗装工程・塗装設備・物流が不要になり、コストダウンが可能 ゴミ、ブツ、タレなどの不良低減
③	高意匠性	<ul style="list-style-type: none"> 優れた金型転写性(塗装では発現できない鏡面、梨地模様を忠実に再現) 1コートで厚膜塗装が可能(深み感が付与できる) 系外からゴミや異物が入らない
注意点		
④	成形品形状に対する制約	<ul style="list-style-type: none"> 基材の片面への塗装であるため、両面塗装不可 回り込み塗装が必要な形状は不可 金型を開いた際に、隙間が開かない部分の塗装不可
⑤	後加工の必要性	<ul style="list-style-type: none"> 塗料漏れ防止機構として、基材成形時に発生させたバリ取りが必要
⑥	メタリック・パールなどの色調に対する制約	<ul style="list-style-type: none"> 塗料の型内流動時に光輝顔料が流動方向に配向 塗料の合流部にウエルドラインが発生しやすい ※ 基材形状に対して、塗料注入位置や意匠での調整が必要(目立ちにくい状態へ)
⑦	基材(成形樹脂)の選択性	<ul style="list-style-type: none"> ポリオレフィン系樹脂*への塗装は困難(基材組成の改良も必要)

*CTCの設備では、対象外

3. IMC塗装設備の活用

本設備で実施可能な検討内容について紹介します。

装置は表2に示すように圧縮成形機(プレス機)に塗料注入ができる専用の金型と塗料注入機とを組み合わせたものです。注入機は、塗料の注入量で塗装膜厚を調整することが可能となるため、注入量を制御できる機能が必要となります。装置の概要を図2に示します。

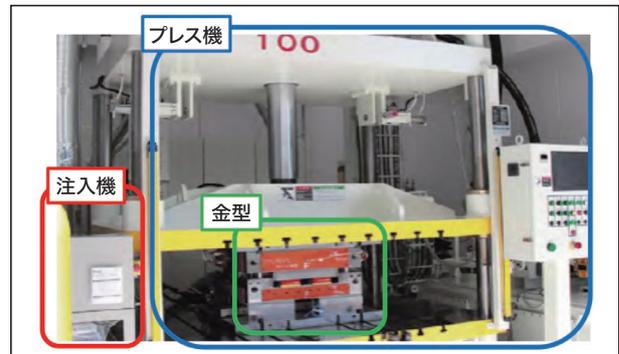


図2 CTCに設置のIMC設備

表2 圧縮成形により成形する基材を対象としたIMCに必要な設備構成

設備	必要性能
プレス機(成形機)	<ul style="list-style-type: none"> 対象となる基材種、製品サイズに合ったサイズおよび性能
塗料注入機	<ul style="list-style-type: none"> 塗料を循環させる機構(熱硬化性塗料であるため、硬化を防ぐ) インジェクタ部(金型取り付け部)の冷却機構(熱硬化性塗料であるため、硬化を防ぐ) 正確に塗料注入量をコントロール(塗料注入量で塗膜厚が決まる)
金型	<ul style="list-style-type: none"> 塗料注入機のインジェクタ部を取付られる(基材形状から、最適な塗料注入口を決める) 基材成形時にバリを発生させる形状(バリは、塗料漏れ防止機構として働く)

基材は主に熱硬化性のガラス繊維強化プラスチック(GFRP)や炭素繊維強化プラスチック(CFRP)などが対象であり、形態としてはSMCを標準としています。基本として、金型を用いた圧縮成形が可能な基材を対象としています。なお、SMC以外の場合は基材ごとに成形時の流動性が異なるため、金型形状の再検討や成形条件の最適化、および塗料漏れ防止機構(バリ)を如何に安定して作るかなどの検討が必要になります。

SMCは、表3に示すように強度が高く優れた耐薬品性を示しますが、繊維と母材となる樹脂が混合しているため、成形後に巣穴が生じやすく平滑性が得られ難いという欠点があります。従って、塗装する際には巣穴を埋めるための目止め工程が必要となり、平滑性を付与するためには多層コートが必要となります。このような工程を大幅に削減する方法としてIMC工法を提案しており、デモンストレーションの見学および共同検討を実施しています。

表3 塗装用基材としてのSMCの利点、欠点

利点/欠点	内容
利点	<ul style="list-style-type: none"> 耐熱性があり、高温焼付け塗装が可能である。 塗料シンナーに侵されない。 基材変形による塗膜クラックの発生がない。
欠点	<ul style="list-style-type: none"> 塗膜にピンホールが発生しやすい。 塗膜の平滑性が得られにくい。 塗料の付着性にバラツキを生じやすい。

図3は、CFRPのSMCを使用して、樹脂成形のみを行った基材に対してメタリックベース塗料とクリアー塗料をスプレーで塗装したもの(a)とIMC工法で樹脂成形とプライマー塗膜を同時成形した後にメタリック塗料とクリアー塗料をスプレー塗装したもの(b)を比較した写真です。

プライマーを同時成形しないと基材に生じる巣穴により、メタリックベース塗装時に置換発泡が発生しており、基材の凹凸もそのまま残っています。一方、IMC工法にてプライマーを形成した塗装品は、塗料の浸透によって巣穴も埋まり、基材の凹凸も緩和されています。

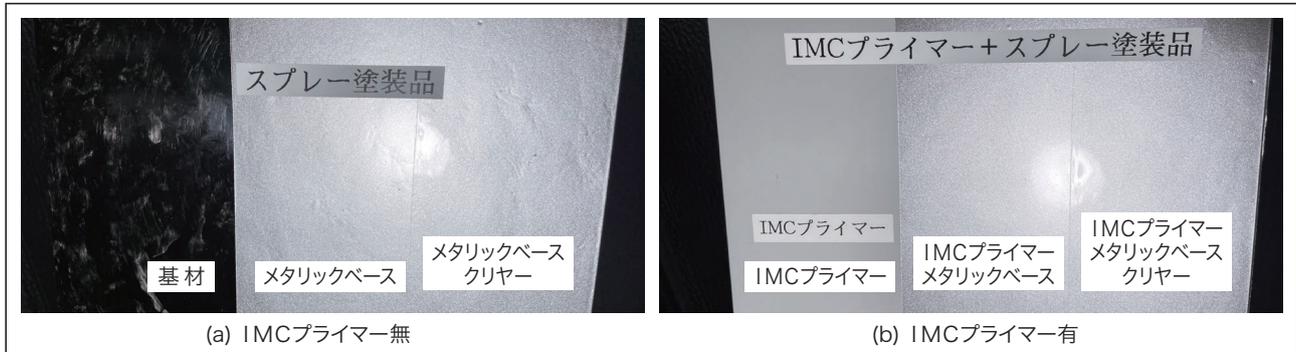


図3 SMC (CFRP)への塗装に対するIMCプライマーの効果

同様にIMC工法によりクリアーを同時成形した塗装品と樹脂成形のみを行った基材を比較した写真を図4に示します。クリアーを同時成形した塗装品は基材中の炭素繊維による模様を隠すことなく、小さな凹凸や巣穴を埋めることができます。また、表4にクリアーを同時成形した塗装品の物性を示します。クリアー塗膜を形成することで、耐候性が劣る基材を保護することができます。



図4 SMC (CFRP)へのIMCクリアー塗装

表4 IMCクリアー塗膜の物性試験結果

試験項目	方法	結果
光沢	60°光沢値	85~90
付着性	クロスカット法(2mm碁盤目)	100/100
硬さ	引っかかり硬度(鉛筆法)	HB
耐衝撃性	デュポン式 500g 20cm	異常なし
耐水性	40°C温水浸漬×240時間 二次付着	外観異常なし 100/100
耐温水性	80°C温水浸漬×1時間 二次付着	外観異常なし 100/100
耐酸性	0.1N H2SO4滴下 4時間放置(20°C)	外観異常なし
耐アルカリ性	0.1N NaOH滴下 4時間放置(55°C)	外観異常なし
耐溶剤性	キシレンラビング 10往復	外観異常なし
耐熱黄変性	160°C×1時間後Δb	Δb≤0.3
促進耐候性	キセノンアーク灯式耐候性 試験機(180W)1,200時間	ΔE≤1.0 光沢保持率≥90%

※ 基材:SMC(CFRP)、クリアー膜厚:100μm

4. まとめ

本報では、CTCに設置してあるIMC設備の説明および適用事例について紹介しました。IMC工法は、塗装工程の省略や塗装にかかるエネルギー削減により、カーボンニュートラルに繋がるメリットをお客様に提供できるものと考えます。従来の塗装と大きく異なる塗膜形成法であるため、IMC工法の導入については十分な事前検証が必要です。是非、弊社のIMC設備を活用していただき、お客様の環境負荷低減に貢献できるようにご協力させていただきます。

参考資料

1) 前田浩志: DNTコーティング技報, 20, p.50(2020)

FIB-SEMの機構と活用

Mechanism and Utilization of FIB-SEM

技術開発部門 研究部
研究第一グループ
Technical Development Div.
Research Dept. Research Group1



津田 絵里香
Erika TSUDA



八木沢 隼
Hayato YAGISAWA

近年、高機能化や高意匠性といった付加価値が塗膜へ要求されており、新たな塗装仕様を検討する機会が増えています。また、塗装設備の老朽化による更新や環境対応による適用塗料の変更などにより、塗装仕様の検討を実施する機会も少なくありません。

塗装仕様の検討では、目標とする塗装品質を達成する過程で塗膜外観不良が発生した場合、原因を特定して改善する必要がありますが、従来の分析方法では原因を特定できない場合も多く、検討に時間を必要とします。

コーティング技術センターでは高性能FIB-SEM複合装置(ETHOS NX5000:日立ハイテック製)を所有しており、塗膜外観不良の分析に活用しています。(図1)



図1 FIB-SEM複合装置(ETHOS NX5000)外観
本報では、高性能FIB-SEM複合装置と、その活用事例について紹介します。

高性能FIB-SEM複合装置とは

高性能FIB-SEM複合装置とは、FIB(Focused Ion Beam System:集束イオンビーム装置)とSEM(Scanning Electron Microscope:走査電子顕微鏡)の両方の機能を同時運用することが可能な最新の電子顕微鏡です。本装置は、装置内で『①観る(観察)・②削る(加工)・③付ける(膜付け)・④調べる』ことが可能なため、微小異物の位置の特定や加工に優れており、断面分析による原因解析に適しています。

FIBの機能

FIBは、真空内においてガリウム(Ga)イオンビームを静電型レンズで集束し、試料表面に焦点を合わせ、走査することにより加工や観察を行います。(図2)ガリウム

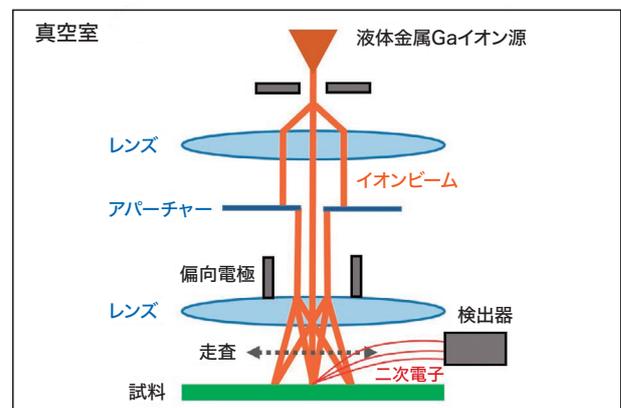


図2 FIBの光学系

イオンは後述のSEMで使用する電子と比べて質量が大きく、原子と強い相互作用を起こすことから、FIBで

は電子顕微鏡の基本である①観る機能に加え、②削る・③付ける機能が可能になります。(図3,4)

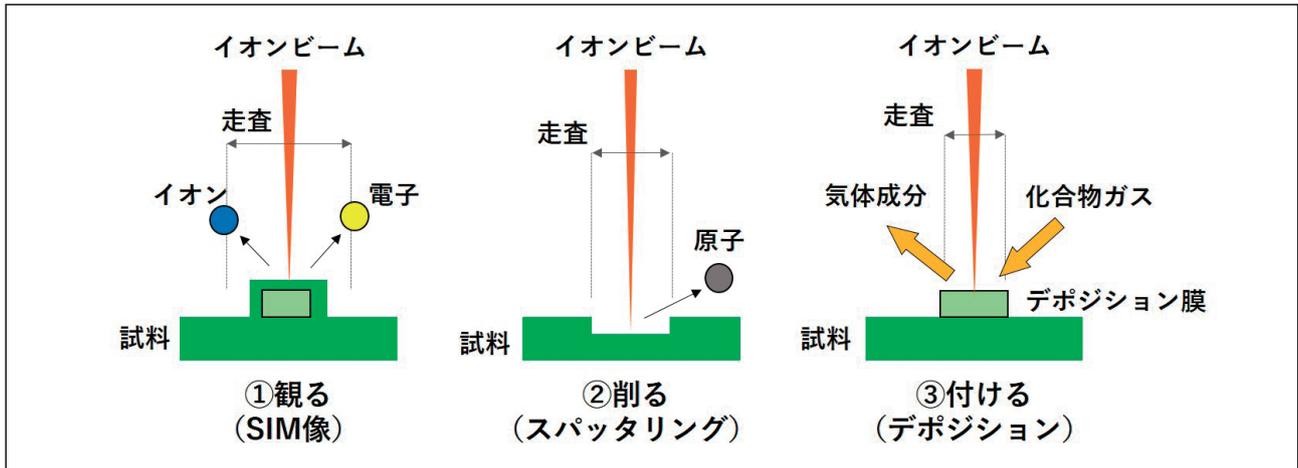


図3 FIBの機能

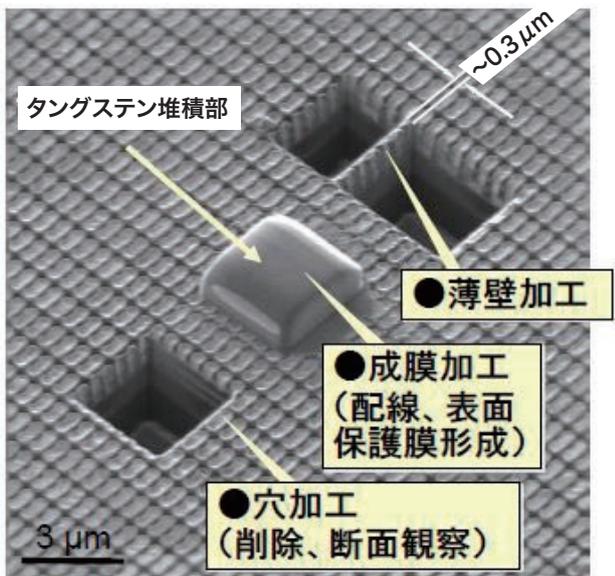


図4 FIB加工観察例

- ① 観る (SIM像: 走査イオン顕微鏡像)
 集束したイオンビームを試料表面で走査することにより、発生した二次電子などを検出して顕微鏡像の観察が可能
 例: 表面・断面観察、加工位置決め
- ② 削る (スパッタリング)
 イオンビーム照射によるスパッタエッチング機能により、試料上任意の場所の微小断面加工が可能
 例: 断面・薄膜作成、切断・穴あけ

- ③ 付ける (デポジション)
 試料表面に特定の化合物ガスを吹き付けながらイオンビームを照射すると、デポジション膜と呼ばれる保護膜の形成が可能
 例: 保護膜形成、配線

SEMの機能

SEMは、①観るおよびEDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy: エネルギー分散型X線分析) を併用し④調べることが可能です。

真空内に設置された試料表面に磁界型レンズで集束した電子ビームを照射します。その際、試料から出てくる二次電子を用いて観察し、また特性X線を用いてEDXにて元素分析を行います。なお、得られるデータの質は電子ビームの発生源である電子銃の種類に依存します。弊社装置では、電子銃として高輝度かつ高エネルギー分解能が同時に得られるCold FE (Cold Field Emission) 電子銃 (冷陰極電界放出形電子銃) を搭載しており、高品質なデータの提供が可能です。

また弊社装置には、FIB-SEM専用開発されたDual Modeレンズが搭載されており、2種類のレンズを目的に合わせて切り替え、観察を行うことが可能です。

レンズの種類

- (1) FFモード:(アウトレンズ)FIBとSEMを高速に切替えることで、FIB加工状況をリアルタイムに確認することが可能です。
- (2) HRモード:(セミインレンズ)高輝度かつ高エネルギー分解能が同時に得られるCold FE電子銃と組み合わせて、微細構造やプロセスなど高分解能での観察が可能です。

FIB-SEMを用いた分析事例の紹介

実際にFIB-SEMを用いて実施した分析事例を紹介します。

<事例1>塗膜中の微小異物分析

【試料】基材(黒色ABS)/クリアー塗料(二液性アクリルウレタン樹脂系塗料)

塗膜外観状態:クリアー塗膜に光沢のある微小な異物が存在している

【分析手順】

- (1)目視およびDMS(デジタルマイクロスコープ)による表面観察で20 μm 程の微小異物Aを確認(図5)
- (2)SEM表面観察を実施(図6)
- (3)試料に対してイオンビームが垂直に照射されるようにステージ角度を調整
- (4)DMS観察画像とSIM像をリンクさせ、位置合わせ
- (5)塗膜表層を保護するためにカーボンガスを用いてデポジション膜を形成
- (6)異物部にFIB加工枠を設置
- (7)FIB加工:粗加工+仕上げ加工実施
(W:約45 μm ×H:約70 μm ×Depth:約80 μm 加工)
- (8)SEM断面観察(図7)
- (9)EDX分析のため追加加工を実施後、EDX分析

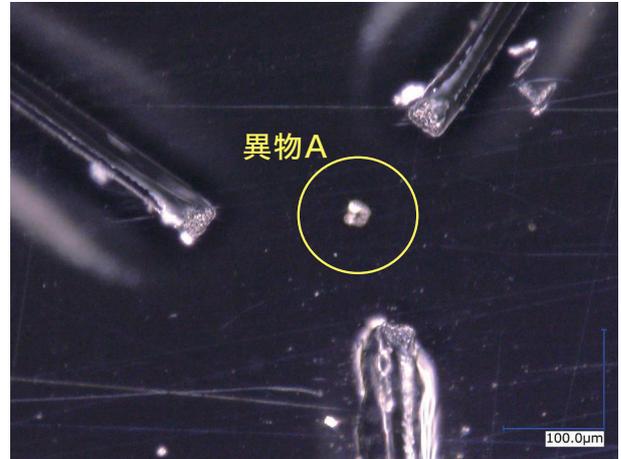


図5 (事例1)DMS観察画像

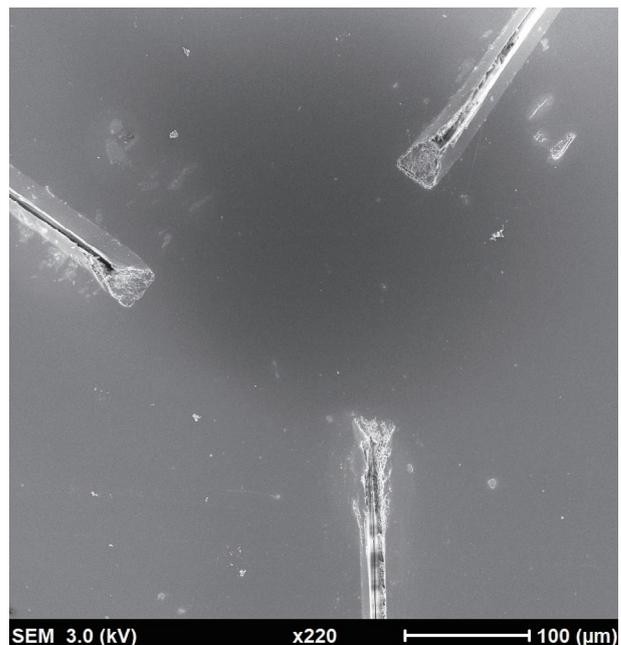


図6 (事例1)SEM観察画像

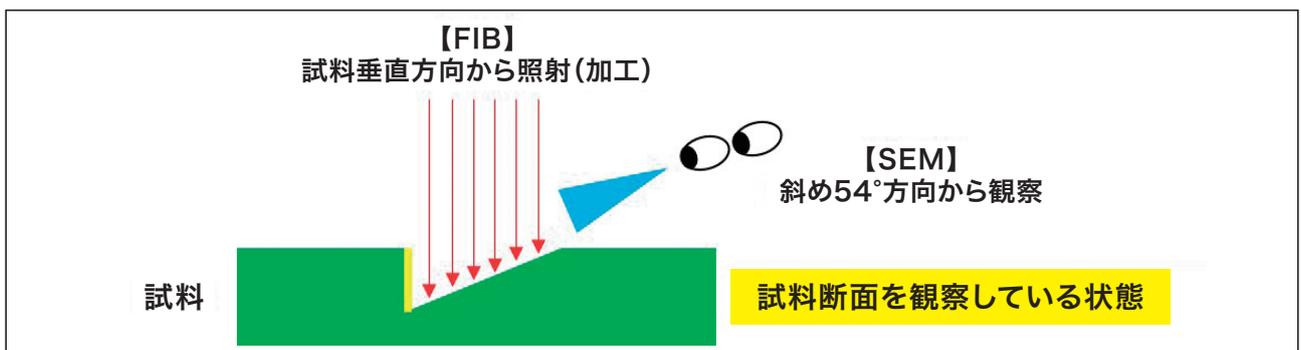


図7 FIB加工およびSEM観察イメージ図

【分析結果】

- 塗膜内部に径約 $20\mu\text{m}$ の鱗片状の異物を確認(図8、9)

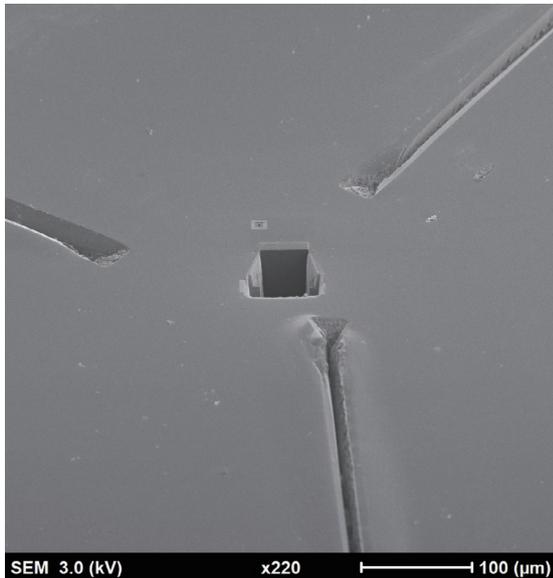


図8 (事例1) FIB加工後SEM観察画像

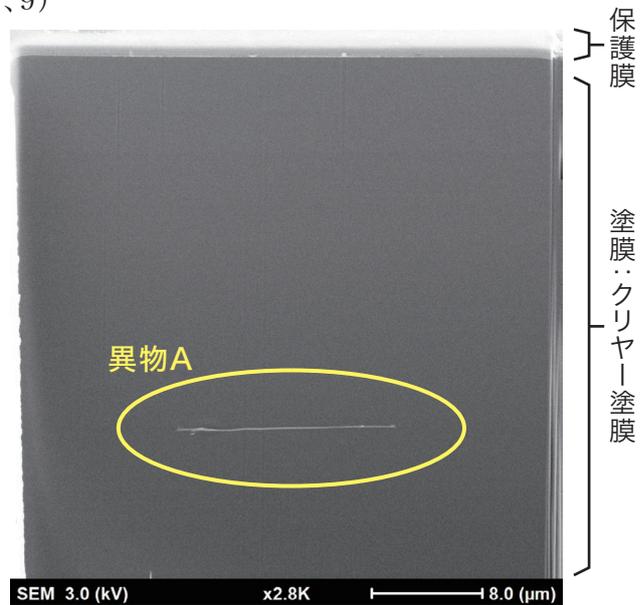


図9 (事例1) FIB加工後SEM観察拡大画像

- EDX 分析の結果、A からアルミニウム (Al) を検出(図10)

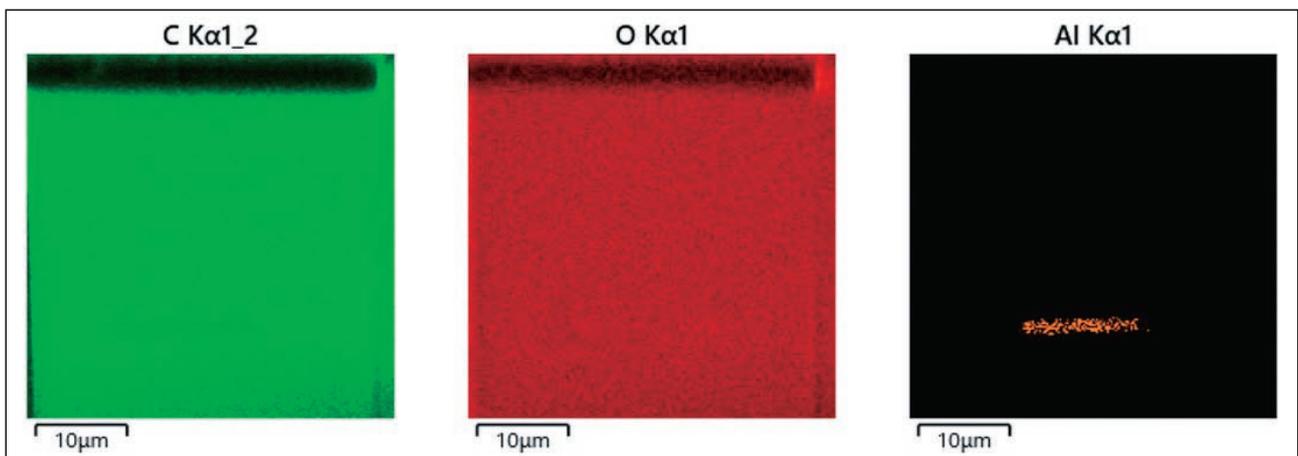


図10 (事例1) EDX元素マッピング

【考察】

断面分析結果より、微小異物Aはアルミニウム紛が混入したものであると考えられます。

通常、塗膜中に存在する異物はおおよそ $80\mu\text{m}$ 以上であれば、試料を樹脂で包埋後、異物部を狙って研磨し、断面分析が可能です(従来法)。しかし、異物が微小であると分析が非常に困難となります。

FIB-SEMでは異物部をピンポイントで狙って削る・観る・調べることが可能であるため、従来困難であった微小異物の分析が可能となりました。

異物の成分特定のみならず、複層膜であれば異物の存在している層を特定することができ、早急に原因究明を行い対策に繋げることができます。

＜事例2＞塗膜のワキ分析

【試料】基材(アルミダイキャスト)／黑色塗料(一液性熱硬化型ポリウレタン樹脂系焼付塗料)
塗膜外観状態: 黑色塗膜表面に穴や膨れが多数存在している

【分析手順】

- (1)目視およびDMSによる表面観察で塗膜にワキを確認(図11)
- (2)試料に対してイオンビームが垂直に照射されるようにステージの角度を調整
- (3)ワキ発生箇所をFIB加工枠を設置(図12)



図11 (事例2) 試料外観

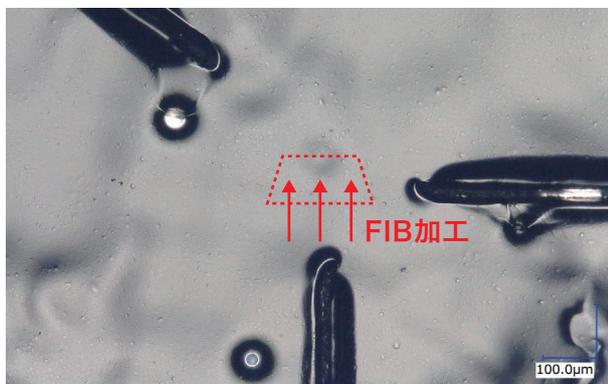


図12 (事例2) DMS観察画像

- (4)FIB加工: 粗加工+仕上げ加工実施
(W:約200 μ m×H:約200 μ m×Depth:約100 μ m加工)
- (5)SEM断面観察・EDX分析を実施

【分析結果】

- 塗膜中に直径約7 μ mの空隙を確認し、空隙中心部下の基材に幅3 μ m、深さ約30 μ mのクラックを確認。(図13)
- 基材クラック部には塗料成分が入り込んでいることを確認。(図14)

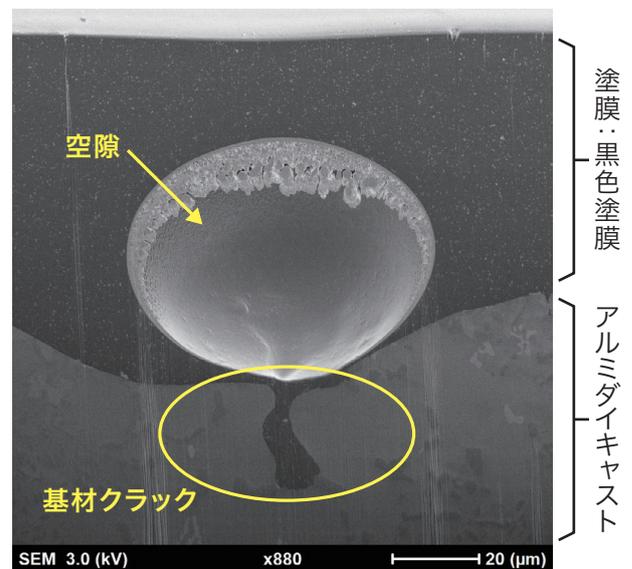


図13 (事例2) FIB加工後SEM観察画像

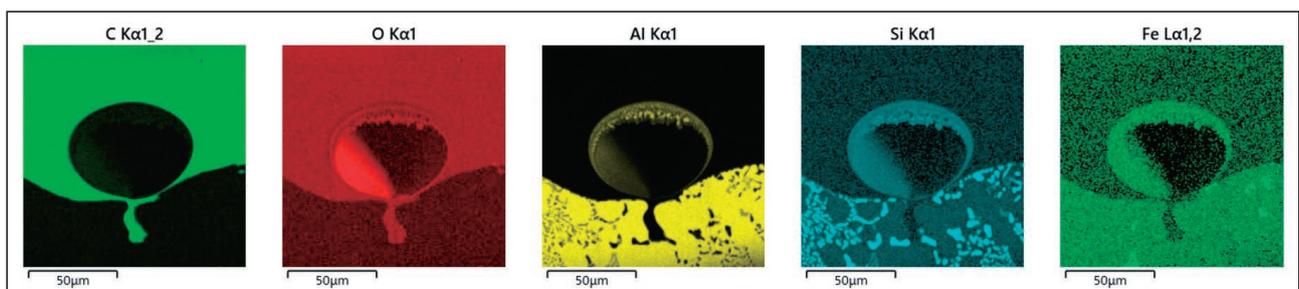


図14 (事例2) EDX元素マッピング

【考察】

断面分析結果より、ワキは基材クラック起因の置換発泡であると推測されます。

塗膜のワキが塗料起因の場合、空隙は塗膜中のみ確認され、基材起因の場合は塗膜中の空隙中心部下に基材クラック(ひび割れ)が確認されます。そのため、塗膜のワキ分析では、空隙中心部下の基材を観察する必要があります。

従来法では空隙中心部を狙って研磨することは難しく、基材クラックを見逃してしまう可能性があります。

FIB-SEMでは、SEMで観察しながらFIB加工を行うことが可能であるため、空隙の中心部を狙って加工することが可能です。

ワキの要因が塗料起因か基材起因かによって対策が異なるため、FIB-SEMによるワキ中心部下基材までの分析は非常に有効です。

まとめ

FIB-SEMを用いることにより、従来では明確な結果が得られなかった微小な異物や塗装時の不具合発生箇所をピンポイントで分析することが可能になり、原因を特定できるようになりました。塗膜の外観不良などの現象に関する原因解明は、新たな塗装仕様の検討および製品開発の促進に繋がります。

コーティング技術センターでは、今後も本装置を用いた研究を継続して、新技術の開発・発展に役立つような情報を提供します。

補足：電子銃と分解能

電子銃は、電子の放出方法によりFE電子銃(電界放出形電子銃)、ショットキー電子銃、熱電子銃の3つのタイプに分類されます。SEMにおける分解能は、試料上に照射される電子ビームの大きさで決定されます。電子ビームの大きさが小さければ小さいほど高い分解能が得られますが、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)を高める必要があります。なかでも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ます。

新商品紹介-1

New Products

強溶剤形 鉄・非鉄金属用塩害環境向け高遮断塗装システム 「タイエンダーストロングシステム」

「Taiender Strong System」

塗料事業部門
構造物塗料事業部

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。これら高齢化した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防食塗料を繰り返し塗装することによるメンテナンスが幅広く適用されている。メンテナンスの頻度は塗装される防食塗料の耐久性によって大きく左右されることから、耐久性に優れた防食塗料を適用することで、その頻度を減らすことができ、維持管理コストの大幅な圧縮が可能である。

こうした環境の中、当社は2020年7月に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』(弱溶剤形塗装システム)を発売した。本塗装システムは、腐食の著しいとされる塩害環境下においても優れた耐久性を示し、大型鋼構造物の維持管理コストを大幅に圧縮できる性能を有している。

当社ではその後も継続して塩害環境向け高遮断形塗料の研究開発を進め、『タイエンダーシステム』の高遮断機能を有し、かつ大型鋼構造物の新設塗装用途に好適な強溶剤形塗装システム『タイエンダーストロングシステム』を発売した。

● 特 長

(1) 極めて優れた防食性・環境遮断性

タイエンダー下塗ストロングは下表に示す3つの特殊な効果を発揮する塗膜を形成し、極めて優れた防食性を示す

効果	一遮断効果一 Interception Effect	一拡散抑制効果一 Anti-Diffusion Effect	一无害化効果一 Detoxification Effect
メカニズム			
効果詳細	鱗片状アルミニウム顔料を塗膜内に極めて高い精度で並列配向させることで、従来技術では到達できなかった驚異的な遮断効果を生み出します。	高い疎水性を特長とする特殊変性樹脂(エポキシ、アミン)から構成される高密度架橋ポリマーにより腐食性物質の塗膜内への侵入・拡散を抑制します。	複数の無公害特殊防錆顔料を最適な比率でブレンドし、鱗片状アルミニウム顔料と高密度架橋ポリマーの合間に配置することで、侵入した腐食性物質を無害化し、塗膜下鋼材の腐食を長期にわたり抑制します。

(2) 幅広い素材適性

炭素鋼のみならず、亜鉛めっき鋼をはじめとする各種非鉄金属面に対して優れた付着性を発揮

溶融亜鉛めっき鋼		電気亜鉛めっき鋼		ステンレス鋼			アルミニウム合金			炭素鋼
新設	塗り替え	新設	塗り替え	SUS304	SUS316	SUS430	A1050	A2024	A5052	(SS400)
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

● 環境遮断性の評価

金属が腐食を生じる際に必須となる成分である「酸素」「水」に対する塗膜の遮断性を評価した(評価膜厚=120 μ m)。なお、比較として以下2種類の塗料種を併せて評価した。

酸素透過係数および水蒸気透過度

塗料種	酸素透過係数 [cm ³ ·cm/cm ² ·s·cmHg]		水蒸気透過度 [g/m ² ·24hr/120 μ m]	
	測定値	遮断効果倍率 ¹⁾	測定値	遮断効果倍率 ¹⁾
タイエンダー 下塗ストロング	1.71 × 10 ⁻¹¹	2.00 倍	1.92	2.33 倍
大気部用 エポキシ樹脂塗料	3.42 × 10 ⁻¹¹	1.00 倍	4.47	1.00 倍
水中部用 エポキシ樹脂塗料	1.85 × 10 ⁻¹¹	1.85 倍	1.98	2.26 倍

1) 大気部用エポキシ樹脂塗料を1.00倍とした場合の遮断効果倍率

大気部用エポキシ樹脂塗料:

タイエンダー下塗ストロング同様、屋外鋼構造物に適用される一般エポキシ樹脂塗料

水中部用エポキシ樹脂塗料:

ダム堰などの没水鋼構造物に適用され環境遮断性に優れるとされるエポキシ樹脂塗料

● 耐塩害性の評価

特に腐食現象が促進される塩害環境下における耐久性評価を目的とし、10,000時間の超長期促進試験を実施した。

試験条件

試験板:グリッドブラスト処理(Rzjis=25 μ m)
を施した炭素鋼(SS400)

塗装仕様:乾燥膜厚120 μ mにて1回塗り

試験方法:

①耐中性塩水噴霧試験(SST、JIS K 5600-7-1)

35 \pm 2 $^{\circ}$ Cに保たれた試験機槽内に設置した試験片に対して、濃度50g/Lに調整した塩化ナトリウム水溶液を吹付け続け、塗膜の防食性を評価した。

②人工海水浸漬試験(JIS K 5600-6-1)

海水を模擬し調製した人工海水(液温23 \pm 2 $^{\circ}$ C)に対して、試験片を浸漬し防食性を評価した。

試験結果

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 ストロング	試験片 外観		
	評価 結果	塗膜変状なし	塗膜変状なし
大気部用 エポキシ 樹脂塗料	試験片 外観		
	評価 結果	全面変状 (4,000時間で変状発生)	全面変状 (5,000時間で変状発生)
水中部用 エポキシ 樹脂塗料	試験片 外観		
	評価 結果	全面変状 (5,000時間で変状発生)	一部変状 (7,000時間で変状発生)

● 商品構成

商品名	塗料名	荷姿	色相
タイエンダー下塗ストロング	高遮断形エポキシ樹脂塗料 強溶剤形	18kg セット	シルバーグレー シルバーホワイト
タイエンダー上塗Uストロング	厚膜形ポリウレタン樹脂上塗塗料 強溶剤形	18kg, 4kg セット	各色
タイエンダー上塗Fストロング	厚膜形ふっ素樹脂上塗塗料 強溶剤形	18kg, 4kg セット	各色

新商品紹介-2

New Products

工作機械・建設機械・産業機械向け 環境対応形アクリルウレタン樹脂系 下塗・上塗兼用塗料 「オールイン1ウレタン」

「ALL IN 1 URETHANE」

塗料事業部門
車輛産機・プラスチック塗料事業部

環境負荷低減や働き方改革の実現に向けて、少工程化による塗装効率化は有望である。

弊社が開発した環境対応形下塗・上塗兼用1コート塗料「オールイン1ウレタン」は、少工程仕様であり、作業時間短縮による生産効率の向上および塗装のトータルコスト低減が可能である。

● 特 長

- (1) 下塗・上塗兼用1コートの少工程仕様
従来の2コート仕様と比較して作業時間短縮と
塗装コスト低減が可能
- (2) 優れた外観と防食性
防食性を有しつつ優れたレベリング性、高光沢
- (3) 特定化学物質障害予防規則に対応
特殊健康診断、作業記録の保存など不要

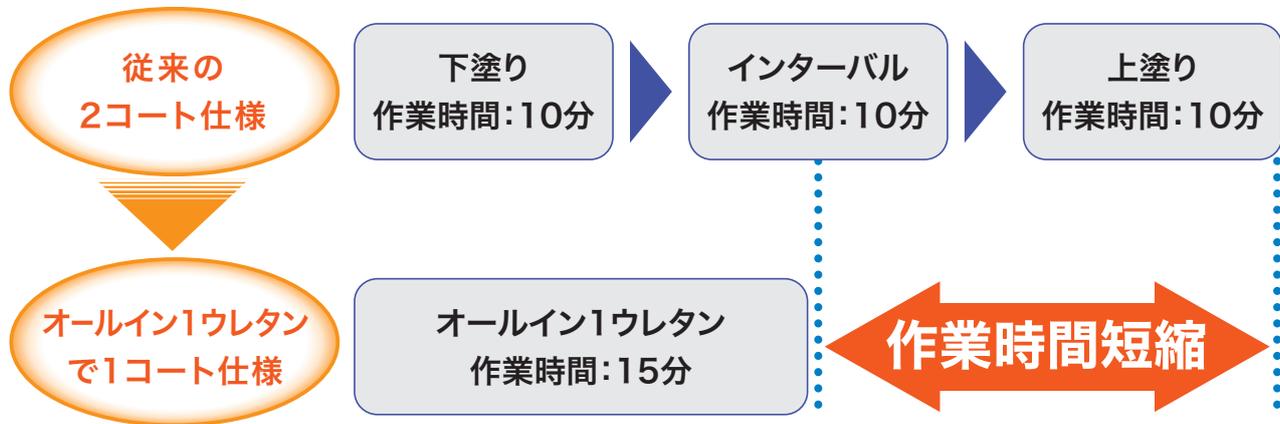
少工程

高外観

特化則



● 工程短縮



※作業時間はイメージ

● 塗膜性能

性能項目	塗膜性能	備考
付着性(2mm)	100/100	JIS K 5600 5-6(クロスカット法)
引っかき硬度	H	JIS K 5600 5-4(鉛筆法)
耐おもり落下性	異常なし	デュポン式耐おもり落下性試験 1/2インチ×300g×50cm JIS K 5600-5-3
耐水性	異常なし	2ヶ月浸漬 20℃
耐塩水噴霧性	異常なし	240時間 塩水噴霧試験機によるクロスカット部の さび・ふくれ 片幅5mm以内
耐湿性	異常なし	240時間 耐湿試験機
耐アルカリ性	異常なし	5%水酸化ナトリウム水溶液 20℃ 1ヶ月浸漬
耐酸性	異常なし	5%硫酸水溶液 20℃ 1ヶ月浸漬
促進耐候性	光沢保持率:80%以上 色差:ΔE1.5以下	JIS K 5600 キセノンアーク灯式耐候性試験機 1000時間経過後水洗
作動油性	異常なし	作動油(特定ユーザー指定品) 40℃ 2ヶ月浸漬
水性切削油性	異常なし	水性切削油(特定ユーザー指定品) 40℃ 2ヶ月浸漬

※上記試験はSPCC-SD板(溶剤脱脂)での標準仕様に基づく。

※塗色は白系淡彩色、20℃×7日間乾燥後、各テストを実施。

焼付用抗ウイルスクリヤー 「アンチウイルスクリヤーZ」

「ANTIVIRAL CLEAR Z」

塗料事業部門
金属焼付塗料事業部

2019年12月より新型コロナウイルス感染症が世界中で流行しており、パンデミックの収束は見えていない。そのような中、感染予防への関心が高まり、抗ウイルス性能を持つ製品が広い分野で注目されている。建築資材や鋼製家具の分野では、ドアノブや扉、パーテーションなど、人が触れる箇所に抗ウイルス性能効果が求められている。本商品は塗装製品の意匠を活かしたまま既存の塗装仕様にトップクリヤーを塗装することにより抗ウイルス性能を付与する塗料である。

● 特 長

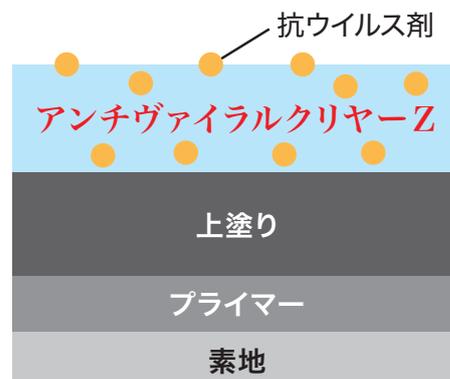
- (1) 光触媒の作用により太陽光、LED照明でもウイルスAを99.9%抑制可能※
- (2) 被塗物の意匠性を活かすクリヤー仕様で、つや有りから3分つやまで対応可能
- (3) F☆☆☆☆相当および特定化学物質障害予防規則に準拠する環境対応製品

● 抗ウイルス性能の発現メカニズム

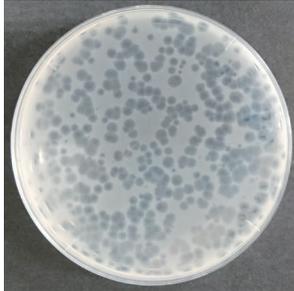
- (1) 抗ウイルス剤の可視光応答形光触媒能により太陽光、LED照明で活性酸素を生成する。
- (2) 活性酸素の高い酸化作用により、ウイルスを不活性化するため、ウイルスの種類に依存しないと考えられる。
- (3) 無機材料を使用しており、塗膜が健全の状態であれば長期間のウイルス抑制効果を発揮する。

● 塗膜断面図

上塗り(下層塗料)の上にアンチウイルスクリヤーZを塗装した塗膜表層の抗ウイルス剤により抗ウイルス性能を発揮する。



● 抗ウイルス試験結果



無加工 塗膜



アンチウイルス
クリヤー-Z 塗膜

試験内容

[試験方法] 抗ウイルス性試験

[試験規格] JIS R 1756:2020 (可視光応答形光触媒材料の抗ウイルス性試験方法、抗ウイルス、フィルム密着法)

[試験条件] ・試験ウイルス: ウイルスA ・光源 白色蛍光灯
 ・照射条件 可視光500lx/照射時間 4時間

試験概要

1. 塗膜表面にウイルスAを滴下し、可視光照射4時間後の液を回収、プレートに散布
2. ファージ量に応じて、プレートにプラークと呼ばれる斑点が発生
3. プラーク数の比較により抗ウイルス性能を評価

アンチウイルスクリヤー-ZにてウイルスAの99.9%抑制^{*}を確認した。500lx: 室内での読書等に使用される照度

● 塗膜性能

試験項目	試験条件	結果			
上塗り (下層塗料)		メラミンアルキド樹脂塗料 デリコン#300	アクリル樹脂塗料 NEWアクローゼ	ポリエステル粉体塗料 V-PET #4000	エポキシポリエステル粉体塗料 V-PET #5000
クリヤーコート(トップコート)		アンチウイルスクリヤー-Z			
塗膜の外観	目視	異常なし(良好)	異常なし(良好)	異常なし(良好)	異常なし(良好)
光沢	60°光沢	85以上	85以上	85以上	85以上
引っかき硬度 (鉛筆法)	三菱鉛筆Uni	F	F	HB~F	HB~F
付着性 (クロスカット法)	1mm×1mm 100マス	分類1以下	分類1以下	分類1以下	分類1以下
耐おもり落下性	1/2Φ 500g	30cm	30cm	30cm	50cm
耐湿性 (連続結露法)	50°C95%RH 240時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐中性塩水噴霧性	35°C 240時間	錆、膨れ 幅/ 3.0mm以内	錆、膨れ 幅/ 3.0mm以内	錆、膨れ 幅/ 3.0mm以内	錆、膨れ 幅/ 3.0mm以内

- **耐候性試験**: 下層にNEWアクローゼを塗装した塗板にてサンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機500H後に光沢保持率80%以上、ウイルスAの99.9%抑制^{*}を確認した。既存の塗装仕様にアンチウイルスクリヤー-Zを塗装することにより大きな外観、物性の変化がなく抗ウイルス性能を付与することができた。
- **試験片作製条件**: SPCC鋼板にりん酸亜鉛化成被膜処理をし、標準塗装仕様に従い規定膜厚にて各種上塗りを吹付塗装し、焼付。その後、アンチウイルスクリヤー-Zを吹付塗装した後に130°C×20分で焼付。

※ 抗ウイルス性能に関して

- 本試験結果は、実験室で行われたものであり、実製品および実環境での効果を示すものではありません。
- 本製品は、人の疾病の治療または予防に使用されることを目的とした製品ではありません。
- 薬機法(医薬品、医療機器の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律)の係上、特定のウイルス名を表記していません。
- 本製品は、すべてのウイルスあるいは特定のウイルスに対する効果を保証するものではありません。
- 記載データや数値は保証値ではありません。また、記載データや数値等は製品改良により予告なしに変更または更新することがあります。

新商品紹介-4

New Products

厚膜形焼付用エポキシ変性ポリエステル樹脂下塗塗料
「メタルコングプライマーGP」

「Metal Kong Primer GP」

塗料事業部門
金属焼付塗料事業部

金属焼付塗料の市場では下塗塗料の塗膜性能および塗装作業性の向上が求められている。そこで、各種金属素材への付着性および耐食性に優れ、標準塗装膜厚の設計範囲の広い「メタルコングプライマーGP」を開発上市した。

本商品は従来の弊社エポキシ変性ポリエステル樹脂下塗塗料よりもコストと性能のバランスに優れており、市場の要望に広く対応できる商品である。

● 特 長

- (1) 耐食性に優れた重金属フリープライマー
- (2) 標準塗装膜厚の設計範囲が広い(20~60 μ m)
- (3) 焼付乾燥タイプの各種上塗りの下塗塗料として適用可能
- (4) 各種金属素材に対して、優れた付着性を示す

● 用 途

適用可能な各種金属素材と処理

素材 処理	冷間圧延 鋼板	亜鉛めっき			アルミニウム				ステンレス	
		電気	熔融	どぶ付け	1050	3003	5052	6063	304	430
化成皮膜処理	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
脱脂のみ	△	△	△	×	△	△	△	△	△	△
研磨+脱脂	△	○	○	×	△	△	△	△	○	○

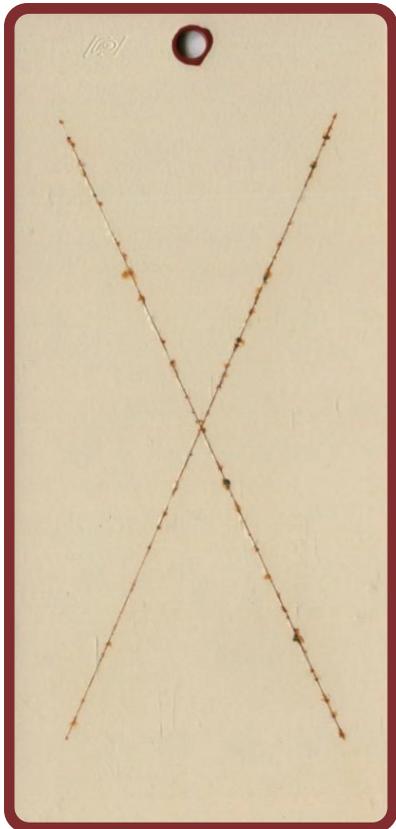
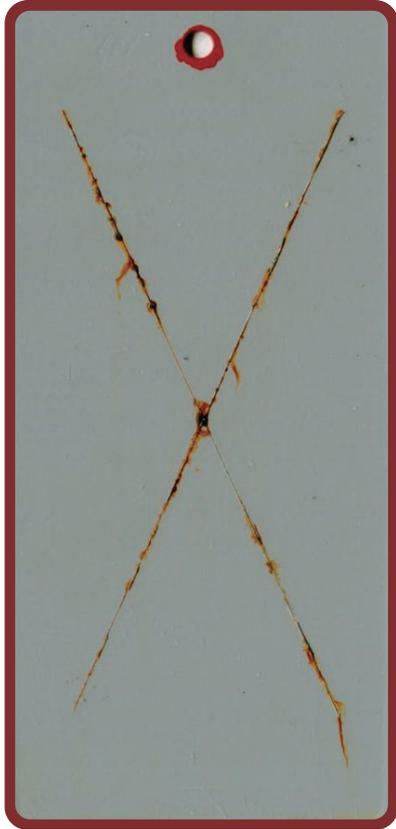
◎:推奨される素材と処理 ○:適用可能な素材と処理 △:条件により適用可能な素材と処理 ×:適用不可な素材と処理

適用可能な各種上塗塗料

塗料種	樹脂系	当社商品例
溶剤焼付塗料	メラミン	デリコン#300、デリコンLB#110
	アクリル	NEWアクローゼ、デュラクロン
	ウレタン	Vクロマ#100CW
粉体塗料	ポリエステル	V-PET#4000、V-PET#4500SW

● 塗装仕様例および耐食性

塗装仕様例と塗膜性能例

塗装仕様		上塗り: 溶剤焼付塗料	上塗り: 粉体塗料
工程・塗膜性能			
基材		りん酸亜鉛処理鋼板	りん酸亜鉛処理鋼板
下塗り		メタルコングプライマーGP	メタルコングプライマーGP
上塗り		NEWアクローゼ	V-PET#4000
塗装工程		2コート1ベイク	2コート2ベイク
塗装	下塗り 塗装膜厚	20~60 μ m	20~60 μ m
	上塗り 塗装膜厚	20~30 μ m	50~70 μ m
セッティング		10分以上(室温)	10分以上(室温)
標準焼付温度 (被塗物表面温度)		150 $^{\circ}$ C \times 20分	下塗り: 180 $^{\circ}$ C \times 20分
			上塗り: 180 $^{\circ}$ C \times 20分
付着性		100/100	100/100
引っかき硬度		2H	F
耐湿性 240時間		外観: 異常なし	外観: 異常なし
耐中性塩水噴霧性 240時間		腐食幅: 0.5~2.0mm	腐食幅: 0.5~2.0mm
			

粉体塗料が上塗りの場合、上塗り乾燥条件と同等以上の焼付温度・時間で焼付した後に粉体塗料を塗装(2コート2ベイク仕様)すること

現場型塗膜下金属腐食診断装置 「DNT_M4」

Portable Under-film Corrosion Tester
「DNT_M4」

技術開発部門 研究部 研究第一グループ
防食技術チーム

私たちの生活を支える橋梁、プラント、送電鉄塔などの鋼構造物は塗装により腐食から護られている。しかし、長期間使用しているうちに塗膜劣化などから腐食が始まる。塗膜下の腐食進行は外観から確認できないが、塗膜下で著しく腐食が進行している場合がある。塗膜下金属腐食診断装置は、カレントインタラプタ法の応用により、目視で確認できない塗膜の劣化、塗膜下での腐食状況を診断し早期に塗り替え、補修などの判断に活用できる装置である。

DNT塗膜診断システムの一環として同装置を適用しているが、従来機は大型で重量もあるため、現場で使用するには危険を伴う恐れがあった。

そこで、従来機のリニューアル版として、小型軽量化による利便性改善、自動測定機能付与による測定スピード向上を実現した現場型塗膜下金属腐食診断装置「DNT_M4」を開発した。

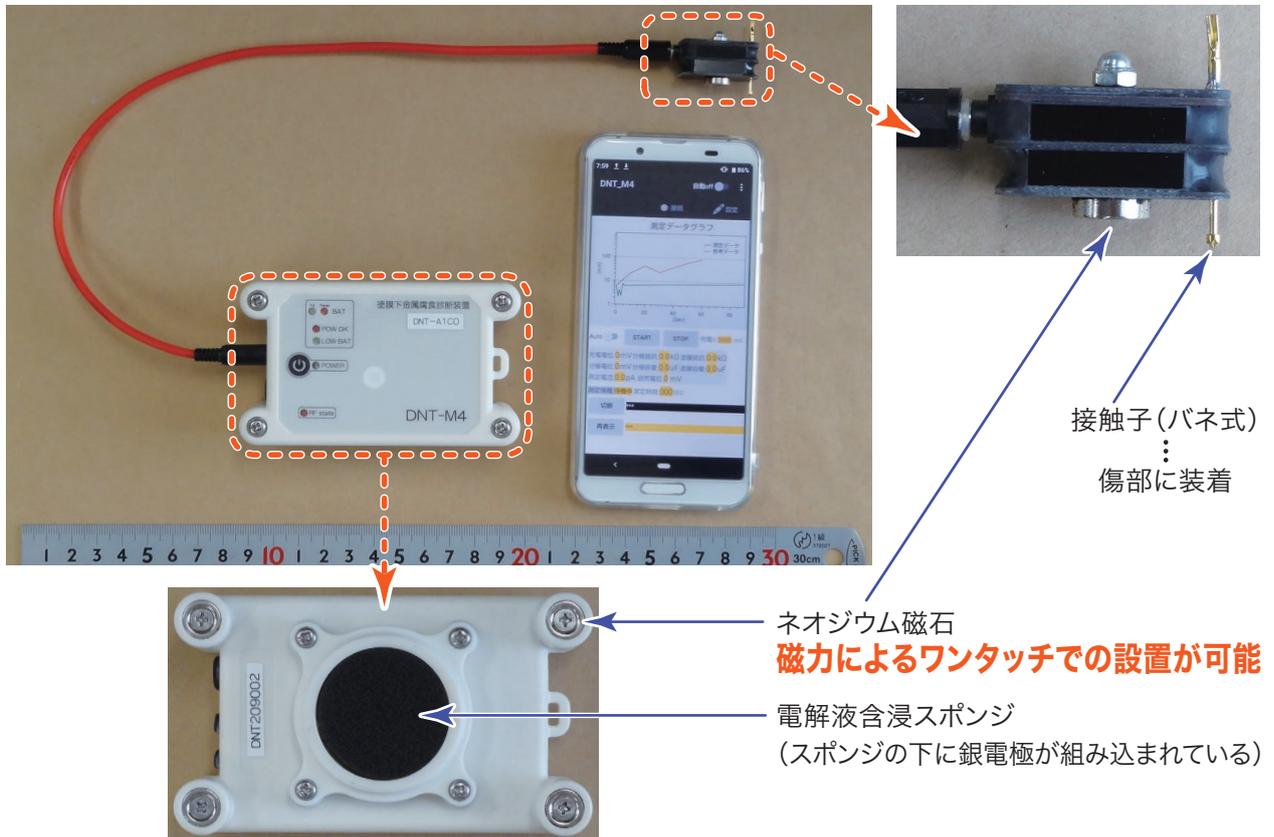
● 主な改良点

項目	改良による効果
小型軽量化	体積比=1/20、重量比=1/48と大幅な小型軽量化により測定者の負担を軽減
測定装置と測定セルの一体化	同軸ケーブルを不要としたことにより絶縁特性の劣化、摩擦電荷影響を軽減、接続ケーブル故障などのリスクを解消
バッテリーの長寿命化	連続稼働時間24時間以上、連続測定回数100回以上であるため長時間要する塗膜診断時においてもバッテリー交換が不要
操作機器 (スマートフォン) と測定装置の無線通信 (最大8m)	狭小部や高所などの不安定な場所でも測定装置の設置が可能な場合、測定が可能
自動測定機能付与	電流レンジにlogICを採用することにより、10pAから10μAまでのダイナミックレンジが自動検出可能となったことで計測時間を大幅に短縮

● モデル素子による測定結果

No.	公称値				実測値			
	R1	C1	R2	C2	R1	C1	R2	C2
1	1 GΩ	1 nF	1 GΩ	100 nF	0.9 GΩ	1 nF	0.8 GΩ	90 nF
2	1 GΩ	100 pF	200 MΩ	20 nF	0.9 GΩ	138 pF	198 MΩ	19 nF
3	100 MΩ	1 nF	100 MΩ	10 nF	88 MΩ	1 nF	95 MΩ	13 nF
4	30 MΩ	3 nF	60 MΩ	90 nF	30 MΩ	4 nF	50 MΩ	104 nF

● 製品および現場測定写真



【現場測定写真】



【測定結果】



学協会研究発表・技術講演・論文投稿者名と発表タイトル(2021.7～2022.6)

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2021年7月から2022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 2021年7月～2022年6月

氏名	発表テーマ	掲載紙名	団体・協会・出版
北川 将司	災害時の信号機倒壊防止に貢献する 高性能塗料の開発	「建設機械施工」 2021年9月号 第859号	(一社)日本建設機械施工協会
山内 健一郎	水性重防食塗料の特長と今後の展開	「塗装技術」 2021年10月増刊号	(株)理工出版社
山内 健一郎	環境遮断性を高めた剥離抑制型 変性エポキシ樹脂塗料の開発	「防錆管理」2021年12月号	(一社)日本防錆技術協会
北村 瑠璃 伊郷 宗一郎 加藤 伸佳 戸松 春花	PFOA定量分析手法の確立	「JETI」2022年6月号	(株)日本出版制作センター
吉田 新 田邊 康孝	貼る重防食塗料による作業日数の短縮	「配管技術」2022年6月号	日本工業出版(株)
藪見 尚輝	カレントインタラプタ法による 現地調査手法と寿命予測	「塗装技術」2022年5月別冊号	(株)理工出版社
山内 健一郎	防錆・防食塗料の開発動向と今後の展開	「塗装技術」創刊60周年記念別冊号	(株)理工出版社
福田 訓之	粉体塗料の開発動向と今後の展開	「環境対応型塗料・塗装技術」 2022年3月	サイエンス&テクノロジー(株)

口頭発表リスト 2021年7月～2022年6月

氏名	発表テーマ	発表先	主催団体・協会
増田 悠介 北川 将司 木口 忠広	層分離メタリック粉体塗料の開発 その2 アルミニウム顔料を含有した粉体塗膜の耐候性評価	2021年度 色材研究発表会	(一社)色材協会
末次 晴美 田邊 祥子	ケミルミネッセンスを用いた塗膜中のHALS定量手法の検討	2021年度 色材研究発表会	(一社)色材協会
日塗化学 株式会社	大気汚染物質の発生が削減された溶剤型塗料の開発	第41回防錆防食技術発表大会	(一社)日本防錆技術協会
常盤 勇斗 斎藤 磨美 甲斐上 誠	色材協会賞 技術賞 「耐皮脂軟化性を有する水系塗料の開発」	2021年度 色材研究発表会	(一社)色材協会
新井 彰悟 松本 剛司 松野 英則	常温金属溶射システムMS工法におけるアルミニウム・マグネシウム合金溶射皮膜の性能評価	第44回鉄構塗装技術討論会	(一社)日本鋼構造協会
山内 健一郎 加藤 瑞樹 清水 悠平	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(続報)	第44回鉄構塗装技術討論会	(一社)日本鋼構造協会
関 智行	密着向上塗料を塗布した鋼コンクリート境界部の付着力試験	令和3年度全国大会 第76回年次学術講演会	(公社)土木学会
桑原 幹雄	高力ボルト摩擦接合継手のすべり試験における無機ジंकクリッチペイントの屋外暴露の影響	令和3年度全国大会 第76回年次学術講演会	(公社)土木学会
桑原 幹雄	塗装を施した接合面に対する高力ボルト摩擦接合に関する研究	2021年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
尾田 光	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2 (付着の再現性と塗装後の乾燥条件による影響)	2021年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
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3 (加熱試験による耐火被覆材の付着性評価)	2021年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
桑原 幹雄	鉄骨構造物における塗装品質劣化要因の一考察	2021年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
山口 直人	有機溶剤の削減と作業性向上を目的とした脱脂方法の検討	2021年度日本建築学会大会	(一社)日本建築学会
山内 健一郎	鋼構造物塗装における環境対応の動向と当社の取り組み	2022年度第1回講演会	(一社)日本塗装技術協会
木口 忠広	粉体塗料のはなし	第61回 塗料入門講座	(一社)色材協会
木口 忠広	塗膜の耐久性 (1) 耐候性 1. 塗膜の経時劣化 2. 耐候性劣化要因 3. 促進耐候性試験方法 4. 塗膜の寿命予測	第53回 塗料基礎講座	(一社)色材協会
沖殿 航紀	機能性粉体塗料について	塗料講演会(2022年)	(一社)色材協会
北川 将司	粉体塗料と塗装について	業界対応専門研修(工業塗装技術)	名古屋市工業研究所

DNT 大日本塗料株式会社

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

●東日本販売部

札幌営業所 ☎011-822-1661 〒003-0012 札幌市白石区中央二条1-5-1
 仙台営業所 ☎022-236-1020 〒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 (ECS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 (サンフラーワー通り東ビル)
 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.22

- 公開日 2022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

