解 説 (テーマ/やさしい塗料物性)

色材, 67 [2], 103-109 (1994)

第1章 塗 料 概 論 (1)

坪 田 実*・木 下 啓 吾**

1. は じ め に

今回、2人で力を合わせて塗料物性に関する事柄について稿を進めることになった。多くの技術が集約された塗料の本質は何年勤めても判らないことが多く、また一方日常の技術的な積み重ね努力の大切さを振り返ってしばしば後悔する。塗料は多くの需要に常に受身である宿命から、ニーズ要求性能への適切で迅速な対応に毎日追われているのが塗料技術者の現状と思う。複雑怪奇なニーズも増えつつあり、風船のように一方をふくらませると他方がへこむような相反する特性の両立を塗料は可及的に求められる。従って技術的にゆきづまることは日常茶飯のことであり、このような場合にはまず原点に戻ってその個々の物質の基本的な性質をよく見直し、再度の利用方法を考えることである。高分子技術による塗料はその製造、塗装、塗膜形成およびその劣化に至るまでパネのような弾性的な性質および液体の塑性的な性質が共存し、流動または変形させようとする速度により、発現の度合が異なるので極めて複雑である。筆者はかつて社員旅行において、台湾のいわゆる「藝の売りのような店」で小林寺拳法者が口の中で柔らかくしたキャラメルを用いて机の上にこれで釘を作り立て、竹のような幹をもつ砂糖きびの棒で打ち、柔らかいはずの釘がこれをつら抜く技を見た。

これは正にキャラメルの中にも共存する粘性と弾性(粘弾性)の加えられる力の作用時間(観測時間)により弾性要素の強い発現を物語るものであった。現在高分子化学はその合成技術とレオロジー技術(ビンガムによ

て提唱された物質の流れと変形を取り扱う科学)の二人三脚で、従来実現出来なかった速度で発展しつつある。その関連製品である塗料では、昭和33年10月に故井上教授をリーダーとして塗料物性研究会がわずか10名足らずのメンバーで発足したが、現在は100名を超える盛会に成長した。レオロジー科学を塗料に活用し、微視的および巨視的な系のなり立ちをとらえて、その基本的な情報からより確実な研究の進展に寄与しようとする努力の現れと思う。浅学を承知の上で、今回次の目次により10章にわたって稿を進めるが率直なご批判と叱正をお願い申し上げる次第である。

- 第1章 塗料概論
- 第2章 塗料の製造
- 第3章 塗料の試験法
- 第4章 塗料の流動性と塗膜形成
- 第5章 塗膜の付着性と内部応力
- 第6章 塗膜の粘弾性
- 第7章 塗膜の強さと耐候性
- 第8章 塗料の選択と塗装工程(金属、コンクリート等)

〔氏名〕 つばた みる
〔現職〕 職業能力開発大学校 造形工学科 助教授
〔趣味〕 ジョウキング
〔経歴〕 1972年職業訓練大学校塗装科卒業、1974年山形大学大学院修士課程修了後、岐阜プラスチック(株)を経て、1975年現大学校助手、現在に至る。

〔氏名〕 きのした けいご
〔現職〕 長島特殊塗料株式会社 技術本部長
〔趣味〕 ハイキング
〔略歴〕 昭和4年静岡県富士宮市出身昭和23年都立化学工業専門学校化学工業科卒昭和23~28年久保孝ペイント勤務昭和29年より現在まで長島特殊塗料勤務、特殊塗料の開発に従事

平成 5.9.12

Introduction of Understand Physical Properties of Coatings (I) Outline of Coatings (1)
Minoru Tsubota and Keigo Kinoshita

* 職業訓練大学校造形工学科

神奈川県相模原市橋本台 4-1-1 (〒229)

** 長島特殊塗料(株)技術部

埼玉県八潮市南後谷 123 (〒340)

表 1-1 本邦塗料生産高 (商工省統計)²⁾

種 別	昭和 12 年		昭和 11 年	
	数 量 (匁)	価 額 (円)	数 量 (匁)	価 額 (円)
塗 料		46,105,527		37,804,734
漆 液	744,488	2,264,366	336,428	1,057,895
		122,674		15,000
ワ ニ ス	13,263,923	8,931,814	16,216,293	9,470,924
		2,132,636		1,847,971
エ ナ メ ル	9,340,347	5,770,149	13,446,818	6,164,175
		170,384		225,386
船 底 塗 料	2,766,236	2,178,589	2,417,249	1,963,576
其 の 他	37,117,217	15,820,469	24,071,961	9,093,860
		97,377		171,627
硝 化 綿 塗 料	686,793	909,348	1,393,884	2,257,884
		5,760		125,785
靴 墨	266,348	417,101	87,800	56,857
		804,934		768,909
其 の 他	6,129,996	5,604,911	4,836,147	2,810,351
		875,015		1,774,534

第9章 塗料の選択と塗装工程 (プラスチック, 木材等)

第10章 特殊用途の塗料について

2. 塗料の歴史とその変遷

私はすでに 45 年間塗料工業界にお世話になった。わが国の塗料のきっかけは 100 年以上前、下田港へのペルーの来日であるとされているが、これらのいきさつについては、文献を参照いただきたい¹⁾。要は人類が 1 万年以上も前から色彩を認識しうる能力をもっていたのは事実であり、その文化発展上大きな役割となった。ここでは、実際に私の知っている範囲を中心とし、その時代の背景を想像いただければと思う。まず支那事変を契機とした珍しい塗料に関する統計を表 1-1²⁾に示す。昭和12年で生産数量約 7 万トン、平均単価 0.65 円、油性ワニス、そのエナメル生産が支配的である。私が業界に入った昭和24年 4 月といえば大東亜戦争の敗戦のショックから日本国民は未曾有の虚脱感と混乱より漸く立直り、塗料界においてもその品質向上と合成樹脂塗料の開発に方向を定めた頃であったが、未だ米国進駐軍が町を闊歩している時でもあった。各種の工業界も冷え込んでおり、塗料の需要は国鉄向けおよび進駐軍調達用塗料への対応が営業面での大きな分野であり、その入札価格競争に各社しのぎを削っていた。当時に生産されていた塗料系は図 1-1 の

図 1-1 昭和 20 年代の主要塗料概要について²⁾

天然樹脂と油脂による油性ワニス为主体で釜の焚き方が技術のポイントであり、その装置たるや図 1-2²⁾ のように粗末なものであった。釜の中の成分は当時ポータブルな電動式攪拌機はなくボートのオールのような棒で手によりカキマゼられた。230℃~290℃ に加熱された成分が手や顔に飛び、やけどの跡が常にあった。釜の焚き上りのエンドポイントはガラス板上に焚きつつある成分の 1 滴をとり、人指しゆびの腹につけ持ち上げた時の糸の引き具合により判定された。すなわち重合の度合を感

図 1-2 当時の油性ワニス製造装置²⁾

D. ボイル油製造釜	F. 排気装置
G. ロストル	C. 原油装入パイプ
B. 空気吹込みパイプ	A. 寒暖計
E. マンホール	

により判定したのである。昭和 25 年頃、当時唯一の合成樹脂塗料と見られる国鉄向けのパル酸樹脂エナメルブドウ色の落札を見て、それに必要な中油性樹脂を長期在庫の不純物の多い無水フタル酸を原料として図 1-2 の装置により製造した。現在から見れば全く想像のつかぬことであるが、その時代はこのようなであった。大気開放の釜で作られるのだから室には昇華した無水フタル酸が雪のように降り、これが眼の粘膜を刺激し3日3晩激痛に耐え眼科に通いながら出社したこと数回に及んだが、とにかく若い者としていろいろな経験を自分のものとするという考えが優先していたので文句1ついわなかった。反応成分であるアミノ油、グリセリン、無水フタル酸およびウムエステル化用触媒カルシウムグリセリドに不活性ガスも通せず、反応系から揮散する成分も配慮せずしかも水酸基/カルボキシル基のモル比についての知識も全くなかったのだから、出来上がったものは真黒で酸価は 10 付近、塗膜の耐水性も貧弱であったことはいうまでもない。当時、恐らく戦時中に軍命令によって急遽作られたものと思われる塗料に関する臨時日本工業規格 (JES) は極めてお粗末であり、一方米国進駐軍調達用規格 [UNITED STATES GOVERNMENT PAINT SPECIFICATIONS] は将来の飛躍を夢みてい

た若い塗料技術候補者達にとって、正に恵みの神であり塗料の構成成分のあり方および評価方法に至るまで眼をさます存在であり、恐らく皆むさぼり読んだ事と思われる。それほど当時塗料に関する具体的な文献がなかったのである。余談だが、この時始めてルチル型チタン白の存在を知ったが当時日本では上市されていなかった。昭和 27~28 年頃かと記憶はするが、国鉄の桜木町事件が発生した。当時の標準車輦である 63 型のパンタグラフがショートを起こし木造天井に引火し火災を発生、多数の人命が横浜桜木町駅付近で失われたのである。この時から現在の車輦間に通路が設けられ、事件による大切な教訓の一つとされた。

この時期に当時浜松町に存在した鉄道研究所より防火塗料の開発要望が各塗料メーカーに出され、私の所属していた会社では米国よりある貿易会社により輸入された「アルビー R」なる塗料との組み合わせで対応することになった。この塗料は成分として第 1 燐酸アンモニウム、尿素、パラホルムアルデハイドおよび澱粉の粉末混合物よりなり、使用時に一定量の水で溶いて木部に厚く塗りつけ乾燥過程において尿素樹脂を生成し素材に固着するものであった。塗膜成分中の窒素、炭素および燐成分比のバランスを配慮したもので、火に触れると塗膜が数十倍の厚さに膨れ上り熱伝導性の悪い炭素断熱層を形成し、木材の燃焼を防ぐ機能を発揮するものである。筆者にとってはすでに製造していた可逆性温度指示塗料について 2 番目の特殊機能性塗料との出会いであった。この防火塗料はその成分より推察できるように悲しいかな耐水性の乏しい塗膜を形成し、この上にクリヤーもしくは白エナメルを上塗りしてこの欠点を直すよう命ぜられた。いろいろな系を試行錯誤したが、燃焼性が大きくなったりその防火機能である発泡性を害したり、また完成期限がみるみる中に迫りあせりにあせった。結果的に塩化ゴム-塩化パラフィン系の塗料により鉄道研究所の要望に答えることが出来た。

一方従来焼付け塗料もあったが、主体を石炭酸樹脂および沃素価の高く不飽和結合の多い乾性油によるワニスによったため、その硬化条件は 150℃ 以上 1 時間、硬化反応による黄変で淡彩色の仕上がりは全く無理なことであった。この頃業界を沸かしたのはアミノ・アルキド樹脂塗料の出現であった。120℃×30 分間の低温短時間の硬化特性であり高硬度、珪瑯のような仕上がりおよび鮮明な淡彩色塗膜をあたえるなど驚異的であったが、現在は汎用塗料の代表的な存在でそのコスト競争も非常に

厳しい。また同じ頃に日本ライヒホール株式会社から米国よりの塗料用合成樹脂についての技術導入を行い各種のアルキド、アミノ樹脂などの製造販売を開始し、日本の塗料工業の技術的発展に拍車をかけた。当時としては珍しいラッカーのような速乾性とアルキドの耐久性と兼ね備えたスチレン化アルキド樹脂は少量の塗膜表面に浮かばないノンソフティングアルミニウム粉を配合することにより、その初期乾燥過程における塗液内の対流流動現象が固定化され、残す模様がいわゆるハンマーで打ったような面白い外観をあたえ特殊仕上げ塗料の元祖となった。私が現会社に移籍した昭和 29 年頃をきっかけに塗装方法では、刷毛塗りからローラー塗り、スプレー塗りからホットおよびエアレススプレー塗り、カーテンフローコーター、静電自動塗装、粉体塗装更に電着塗装、塗料の乾燥方法では赤外および遠赤外線による方法、更に UV および EB による瞬間的な乾燥方法、一方塗料用合成樹脂では、ビニル変性アルキド、オイルフリーポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリエステルおよびアクリルポリオールによるポーウレタン、アクリル、エポキシ、ふっ素、UV および湿気硬化樹脂類の上市、塗料用顔料および添加剤などの大幅な進歩は、その集約産業である塗料技術を大幅にレベルアップし、私が業界に入った頃には全く想像のつかぬ水準に達している。この間、塗料生産に関わる分散装置も、従来のロールミルおよびボールミル以外に、効率的なアトライターミル、サンドグラインドミルなどが新たに導入され、顔料の表面加工による分散性の向上と共に、生産効率および塗料の色安定性に対する寄与は大きかった。今日、環境および安全衛生の課題の一つとして塗料の水系化への努力も行われつつあり、次第にその塗膜性能、作業性も改善進歩をつづけてつある。このような急速な進歩に追隨する塗料技術者の日頃の努力も大変であろうし、今後この状態が更につづくであろう。

昔は鉄鋼の生産が塗料生産の指標となり両者はよく一致して来たが、現在はこれに加えて新たに塗装対象物としてプラスチックおよびアルミニウム合金が大きく加えられ、その影響力も大きな存在となっている。日本の塗料工業は 2 回にわたる石油ショックを見事に乗り越えて、年間 200 万トンに達した生産量は西独を抜き米国について世界第 2 位となっている。また出荷金額が 8,000 億円を越え国内の化学工業最終製品中、医薬品、プラスチック、化学繊維、化粧品について第 5 位を占めるようになったが、平均単価 kg 当たり 390 円で化粧品の 1/

1,000 にも及ばない。特に人間生活に密接な関係をもつ食料品のそれに近い。

私は昭和 40 年色材協会主催の故藤沢乙三氏を団長とする米国塗料視察団に参加し、シカゴでのペイントショーおよび十数社の塗料メーカーを見学後、更に団体と別れて 1 カ月半ジョensonワックスの研究所でジフェノール酸の塗料用樹脂への導入方法を習得した。何を見ても聞いても米国の塗料技術にものすごいものを感じ強烈に印象づけられた。日本塗料工業が今日のように発展するとは夢にも想像できなかった。これまでの日本国民の努力は全体を通じて並大抵のものではなかったが、これから更にどう発展するかは更に大変なことであろう。近来塗膜に特別な機能を付与した特殊機能性塗料の開発も極めて活発化しつつあり、一方塗料関連の基礎原料類の開発技術の進歩が、これに大いに貢献するものと思われる。

3. 塗料の特長

まず名著、植木憲二著「塗料のおはなし」の一節を引用させていただく。「塗料は総合技術より成り立ち塗料の重要な成分はポリマー（高分子化合物）であり、塗料は液体→固体に移行し役に立っている材料である。すなわちこのような材料は塗料ばかりでなくポリマーと物体との相互関係を示すと図 1-3³⁾ のようである。接着剤、プラスチック、繊維工業も塗料工業の仲間である。このことは接着剤やプラスチックの原料、原理、技術、方法が応用出来ることが少なくないことを意味している。」

塗料は被塗物の素材と外界との界面を覆う物であることが接着剤と大きく異なるし、プラスチックは金属や木材と同様に塗料からみれば素材の一種と位置づけられる。

塗料を接着剤やプラスチックと比較することは、これらの物質の主原料が分子量の大きな高分子化合物（ポリマー）から成っているのにどうして機械的性質が異なっているのか、またそれにともなっているものはゴムに、繊維にと用途が違うのはどうしてかがわかれば塗料という物の本質を知る近道になるのではなからうか。有機単

図 1-3 ポリマーと物体との関係³⁾

表 1-2 塗料および塗膜に要求される性質

	塗 料	塗 膜
感性的	作業性—塗りやすさ・ におい・仕上り感	色・つや
物理的	前処理の有無・流動性	硬さ・たわみ性
化学的	乾燥時間・貯蔵安定性	耐薬品, 耐候性
電氣的	静電, 電着塗装適性	電気抵抗・電波吸収・ 電磁シールド
界面物理 化学的	顔料分散安定性	粘着, 非粘着, 付着 性自己研磨性, 防錆

位化合物類を重合, 縮合させて化学結合(共有結合)でつないでいくと分子量が増大し, 10,000 以上になったものをポリマーと呼ぶ。塗料や接着剤は塗り広げることが必要であるから, 流動状態でポリマーの分子量に達していないものもあるが, 硬化反応によって高分子化しゴム, プラスチック, 繊維と同様にポリマーとなる。ポリマーの種類, そのつながり方により, またその分子間の引力(分子の凝集エネルギー)などによりそれぞれの用途をもつ。ポリマー材料のヤング率 kg/mm^2 , 目安は, ゴム, 0.08~0.7, 塗膜, 1~400, プラスチック, 20~400, 繊維, 200~3,500 である。塗料は接着剤, プラスチックと同様, 流動→固化する過程を経て目的とする機能が発揮される。塗料, 塗膜に必要な性能をまとめると表 1-2 のように示される。つまり, 塗装しやすく, なるべく短時間で乾燥し, 塗膜の色と光沢は期待通りに仕上がり付着性は良好で, 高温, 低温, 多湿およびニーズによる特定物質に接触しても決してはがれない。また塗膜は丈夫で, きずついたりせず, 素地が少々たわんだり膨張, 収縮しても割れたりしない。更に塗膜は外界からの刺激に対して化学的に安定で, 汚れず長期にわたって美装と保護の塗装効果を維持する。程度にもよるが, これらすべての性能を満足する塗料はあり得ないから, 通常は何層も塗料を塗り重ねて要求性能に対処している。それゆえ塗料の特長を生かす塗装工程の設計と塗装条件(膜厚, 塗装間隔, 乾燥条件など)の設定が重要となる。塗料と接着剤はくっつくという点では一致するが次の点で異なる。

(1) 接着剤は通常1層であるが, 塗料は下塗り, 中塗り, 上塗りの多層系である。

(2) 塗料は補修塗装や塗り替えができる。

(3) プレコートメタル(PCM, 塗装鋼板)のように塗膜を折り曲げたり種々の形状に加工することが接着剤に比べて多い。

(4) 色, つやに関する性能は塗料では重要であるが, 接着剤では必要としない。

特に塗料の注目すべき特長は,

(1) どんな TPO にある被塗物でも, その美装と保護のできる最も経済的な手段が塗料の塗装である。被塗物類は工場で塗装できる部品や建築物, 鉄鋼構造物, 大型機械のように現地に設置され移動すら不可能のものまでに及ぶ。また, 現地での塗り替えなど場所による条件も複雑である。塗料はそれぞれの状況に応じてその種類や工程の選択などその自由度が高く, 必要に応じて所定の仕上がりおよび保護塗膜の形成を達成し他の表面加工では全く不可能な範囲まで適応できる。またデザイナーの要求する精密でかつ微妙な外観, 色彩およびツートンカラー仕上げの対応など塗料の独壇場である。

(2) リーチングアウト効果が発揮できるメリットは大きい。この言葉は第1次南極探險故西堀隊長の残されたものである。諺に「世の中は, かごに乗る人かつぐ人そしてわらじを作る人」とあるが, われわれの世の中は, いろいろな役割をもつ人々がそれを果たしバランスよくこれが融合し, 結果的にうまく動いていくとの意味である。お互いに足りないことを補い合い, それぞれの持つ特長を生かして極めて良い状態を保つ, いわゆる一致協力を示すものである。

市販のかぜ薬などの処方にもこの配慮がみられる。塗料はその配合面および塗装工程の選択の面でも容易にこの効果が発揮できニーズへの対応能が大きい。たとえば現在汎用として需要度の高いアミノアルキド樹脂塗料の例である。この塗料に使用されるアミノおよびアルキド樹脂は, それぞれの特長を表 1-3 のように持つ。これらの樹脂の適切な配合割合(一般的には 3:7~2:8)により実用上十分な塗膜物性を作り上げている1例である。なお, 表より推察しうるように耐酸性の面から現在酸性雨に対する改善策としての硬化方法の検討も盛んである。

表 1-3 アルキド及びアミノ樹脂の特長

項 目	可 撓 性	不 着 性	塗 膜 硬 度	熱 変 色 性	耐 酸 性	耐 アル カリ 性	耐 油 性	硬 化 速 度	耐 候 保 色 性
樹 脂									
アルキド樹脂	◎	◎	△	△	△	×	△	△	△
アミノ樹脂	×	×	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎

図 1-4 鉄鋼構造物のリーチングアウト効果防蝕塗装工程例

図 1-4 は苛酷なふん囲気の下における製鉄会社のプラントの塗装工程例であり、15 年間現在なお十分な保護能力の維持を最近筆者が確認したものである。図中 2 種類のプライマーを使用しているが、ウオッシュプライマーは酸性ふん囲気に強く、一方エポキシポリアミドプライマーはアルカリふん囲気に有利な耐性をもつ。中塗りのサフェサー層は素材の凹凸による塗膜厚のバラツキを軽減し、配合されている鱗片状のフィラーは他章で示されるように塗膜内に平行に配向し水、湿気などの素材面への浸透を防ぎ塗膜の経時的な収縮応力をやわらげ付着性を維持する。サフェサーはプライマーと上塗り塗装間に良い付着性をもつが、屋外曝露によるチョーキング現象（塗膜の表面が粉化し脱落光沢を失う）の発生が著しい。上塗りはこれをカバーし結果的に耐久性のある塗装系をあたえる。すなわち各塗膜層の特長と短所をお互いに補い合い、苛酷な条件下に耐え得る仕上がりを作るためにリーチングアウト効果を発揮する。

(3) 被塗物の機能保持に能率的で比較的容易な手段が塗装である。塗膜が被塗物のもつ機能を害する例もまれにあるが、ここではそれを保持する面を述べる。日本で生産されている各種の電子部品類は貿易摩擦を起こすほどに高い評価で世界市場へ発展しているが、その精度もさることながらその機能を維持するすぐれた電気絶縁塗料の貢献度も大きい。この場合、電気絶縁性と共に塗膜の収縮応力の低いことも条件となる。その電子部品の不良率は PPM どころか PPB 以下にまで管理されている。特に電子部品類が高温多湿下での作動負荷における機能保持への塗膜の存在価値は大きく、また生産性にマッチした塗装作業性に順応している。図 1-5⁴⁾ に電気絶縁塗料の塗膜の種類についての耐湿サイクル試験による電気抵抗値の変化を示す。曲線に囲まれた面積の小さい塗料が信頼性の高いものとして評価されるもので、塗膜なしでは瞬時に機能を停止する電子部品類の機能保持

A : 耐湿性のよい材料 B : 耐湿性の中間の材料
C : 耐湿性の悪い材料

図 1-5 吸湿時に於ける絶縁抵抗の変化（電気試験所）⁴⁾

写真 1-1 建築塗装に於ける防藻剤の効果
テスト期間：2 年間

- ① 防藻剤なし
- ② 防藻剤 2% 含有

写真 1-2 発泡性防火塗料は、火に触れると発泡し強固な炭素断熱層を作り木材の燃焼を防ぐ

に適切な塗膜は必須の材料となっている。

(4) 塗装は被塗物表面の改質に最も便利で容易な手段である。多くのニーズから被塗物そのものの固有な表面の性質について、改質は塗装による方法が一般的である。たとえばプラスチック成型物を屋外におくと劣化しボロボロとなりついには破壊する。外部にさらされる、たとえば自動車用プラスチック部品などは必ずボディ色との調和において指定色に塗装され耐候性を大幅に改善している。あるいは表面が環境のにおいに対して全く消臭能力のない素材面に塗装し、配合された消臭剤の機能により長期にわたる効果をもつ塗料、カメラのシャッターの作動をよりスムーズにする潤滑塗料、スリッパダウしやすい床面をノンスリップ化して安全性を高める塗料などもある。

さらにカビや藻の発生しやすい環境下にある壁面にその防止の機能もあたえられる。

木材表面は火に弱いが防火塗料によりその表面を難燃

化する。

傷つきやすいプラスチック素材表面に塗布し、スチールウールでこすっても傷がつかないハードコート材など、いまや塗料技術は多くのニーズに対応できる水準までに発展し、次々と新製品も出現しつつありそれへの期待も無限である。今後共、塗料の応用開発は極めて広範囲に及んでいくことはいうまでもないが、その塗装効果を十分に発揮するには次の条件を守ることが原則であることはいうまでもない。

- (1) その目的に合った塗料類の選択
- (2) 適切な塗装系の確立
- (3) 適合した塗装方法の選択
- (4) 十分な作業管理

また、塗料技術者は日頃から今後必ず増大するニーズに対するシーズの蓄積を心掛けることも大切と思われる。