資 料

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 80 [4], 163-173 (2007)

電子線硬化塗料

畑 宏則*・浅井 勇詞*

1. はじめに

電子線 (EB) の工業分野への利用は、今から50年前の1952年にポリエチレンの放射線架橋の発見 (英, Charlesby) に始まる。以来, EB技術は着実に発展してきた。

現在では印刷インキ, 塗料, フィルムコーティング等多方面に応用されている。

塗料分野では1970年フォード社でABS樹脂製自動車内装部品にEB硬化法が採用された。その後, ヨーロッパ (オランダ, ドイツ等) でも実用化された。日本では鈴木自動車が自動二輪車の部品塗装における硬化にEB法を採用した。その後は瓦, トンネル内装材, プレコート金属銅板, フロア材などに応用されたが, 1980年代後半から1990年代前半にかけての紫外線 (UV) 硬化技術の急激な発展の影となって, EB技術の利用は停滞状態となった^{1,2,24)}。

設備投資が高価であることや, 新規のモノマー, オリゴマーの開発への取組みが遅れたということ, 環境問題は今ほど切実ではなく, バブル期の経済成長とともに有機溶剤の制限も大きく社会問題にはなっていなかったことなどがEB利用の発展を遅らせた。一方, UV技術は設備投資が比較的安価であることや生産性の大幅な向上が時代の要請に合ったと言える²⁵⁻²⁷⁾。

しかし最近, 作業環境, 環境保全の問題からVOC, PRTR法, ISO認証などで再びEBへの認識が高まった。

ここでは, 最近の情報をもとにEB塗料の現状について解説する²⁸⁾。

2. 電子線加速装置^{5-9,11,14-23,29-32)}

真空中チャンバー内にセットされたフィラメントに電流が流れると, フィラメントは加熱されて熱電子を発生する。この熱電子を高電圧の電場で加速すると一定方向の電子流となる。この電子流が金属箔 (アルミニウムやチタン) の窓 (ウインドウ) から被照射物に照射される。この原理を利用した装置を電子線加速装置と言う。図-1に電子線加速装置の一例を示す。

電子線加速装置は加速電圧の大きさにより, 表-1に示すように, 極低, 低, 中, 高エネルギー型の4種類に分類される。塗

図-1 電子線加速装置

表-1 電子線加速装置の分類

	極低エネルギー	低エネルギー	中エネルギー	高エネルギー
加速電圧	150 keV以下	150 keV～1 MeV	1～5 MeV	5～10 MeV
型式	カーテン ビーム型	カーテン ビーム型	スキャン型	スキャン型

料産業用としては, 薄膜の場合に限るが, 透過力の低い極低エネルギー装置でよい場合もある。本解説ではこの低エネルギー装置を中心に解説する。

〔氏名〕 はた ひろのり
〔現職〕 (株)アーテック 取締役技術部長
〔趣味〕 山歩き ドライブ 絵画鑑賞
〔経歴〕 1966年3月静岡大学工学部合成化学科卒業, 同年ナトコ(株)入社。研究所所長を経て2003年より現職。

〔氏名〕 あさい ゆうじ
〔現職〕 (株)アーテック 代表取締役

受付日: 2005年3月1日 受理日: 2007年2月19日

Electron Beam Curing Coatings

Hironori HATA and Yuji ASAI

*株式会社アーテック

愛知県弥富市楠2-7 (〒498-0066)

3.2.2 EBによる硬化深度

加速電子のエネルギー減衰 ($-dE/dt$) は次の式 (2) であらわされる¹⁾。

$$-dE/dt = 4\pi e^4 Z^2 / v^2 m \cdot N Z \log(2mv^2 / I) \dots\dots\dots (2)$$

E：電子の運動エネルギー

t：移動距離

Z：荷電数

N：原子密度

Z：原子番号

I：平均励起エネルギー

式 (2) から、エネルギー減衰は電子密度NZに比例する。

電子の減衰エネルギーは分子励起やイオン化に消費されるため、電子密度の大きいモノマーやオリゴマーほど効率良くエネルギーを吸収するが、透過深度は小さくなり、塗膜が厚すぎると電子が到達しない場合が生じて硬化しないこともある。また式 (2) から加速電圧が高くなって、すなわち電子速度が大きくなるとエネルギー減衰が小さく、したがって硬化深度は大きくなる。加速電圧を高くすると、厚膜でも硬化させることができる。

3.3 EB加速電圧と硬化深度¹³⁾

EB照射による加速電圧と硬化深度 (μm) の関係は表-2のとおりである。

表-2は照射距離を25 mm (ウインドウから被塗物までの距離) として、クリヤー塗膜と黒色塗膜について加速電圧と硬化深度の関係を見たものである。

実際の測定においては、サンプル容器に深さが2 mm程度になるように塗料を入れ、加速電圧を変えてEB照射させる。硬化後、硬化物を取り出し、アセトンにて洗浄し、塗膜の断面の

表-2 加速電圧と硬化深度 (塗膜の比重1)

単位：μm					
加速電圧keV	120	150	200	250	300
EB黒 d=1	60	100	250	400	500
EBクリヤー d=1	60	100	250	400	500

膜厚を測定する。硬化の判定はアセトンで溶解しない塗膜を硬化状態とした。表-2に示すとおり、加速電圧が同じなら、着色系でもクリヤー系でも硬化深度は同じである。硬化深度を高めるには加速電圧を高くすることである。たとえば200 μmの塗膜を硬化させるには照射距離 (ウインドウから被塗物までの距離) が25 mmの場合、200 keV以上の加速電圧が必要である。

3.4 EB硬化とUV硬化の比較^{10-12,21)}

3.4.1 種々の組成におけるEB照射とUV照射の硬化性の比較

表-3に種々の組成におけるEB照射とUV照射の硬化性の比較を示す。

EB硬化の特徴は、UV照射では硬化しない重合性モノマーやオリゴマーでも硬化することである。

たとえば、1,4ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどのモノマーに5 Mrad程度の照射線量の電子線を照射するだけで、それぞれのホモポリマーを作ることができる。

一方、UV照射では光開始剤含有で2,000～10,000 mJ/cm²の極限に近いエネルギーを与えても硬化しない。

また、電子線重合性の黒塗料で膜厚が50 μm以上の場合には開始剤を含有していてもUVでは硬化しない。しかしEBでは開始剤を含有していなくても加速電圧150 keV以上の電子線を照射すれば硬化する。たとえば200 μmのEB用着色塗料 (カーボンブラックでもシャニンブルーでもよい。) に250 keVの加速電圧で、照射線量5 Mradの電子線を照射すれば硬化する。

このようにEB塗料はほかの着色系でも、不透明系 (体質顔料含有) でも硬化可能である。

透明系ではUVでも硬化する場合がある。

ある種の重合性モノマーまたはオリゴマーおよび光開始剤が配合されたクリヤー系では、UVで硬化する。しかし一般には重合性モノマーだけで光開始剤が含まれない場合、UVでは硬化しない。

このように、EBはUVに比べ桁違いの大きなエネルギーを有しているので、硬化に際しても大きな特徴を有するわけである。

3.4.2 EB硬化とUV硬化の実用化にともなう諸要件の比較

表-4にEB硬化を硬化プロセスとして採用するための諸要件

表-3 重合性物質へのEB照射

組成	膜厚 μm	EB照射	UV照射
1,3ブタンジオールジアクリレート	50	250 keV 5 Mrad 硬化◎	2,000 mJ/cm ² 光開始剤有 硬化×
ネオペンチルグリコール ジアクリレート	50	250 keV 5 Mrad 硬化◎	2,000 mJ/cm ² 光開始剤有 硬化×
カーボンブラック系EB用塗料 ウレタンアクリレート	200	200 keV 5 Mrad 硬化◎	4,000 mJ/cm ² 光開始剤有 硬化×
シャニンブルー系EB用塗料 ウレタンアクリレート	200	200 keV 5 Mrad 硬化◎	4,000 mJ/cm ² 光開始剤有 硬化×
シリカ系顔料含有EB用塗料 ポリエステルアクリレート	200	200 keV 3 Mrad 硬化◎	2,000 mJ/cm ² 光開始剤有 硬化×
重合性オリゴマー ポリエステルアクリレート	50	250 keV 3 Mrad 硬化◎	1,000 mJ/cm ² 光開始剤有 硬化◎

をUV硬化と比較する。

電子線硬化ではUV硬化に比べて、そのエネルギーの大きさの違いから架橋に差が生じる。

表-4からEBの大きな欠点は(1)酸素があると硬化しない。(2)設備投資が高価である、ということである。

3.5 酸素の影響

電子線照射によって生成したラジカルに酸素が付加して酸化が起き、エーテル、ケトン、カルボキシル基、過酸化物等の酸素含有官能基の生成によって、主鎖は分解する。

また、酸素によるラジカルキャッチャー効果はEB照射によってポリマー化に寄与するはずの架橋反応を阻害し(重合停止)、塗膜機能を低下させる。

しかし、ラジカル反応でないタイプ、たとえばカチオン重合では酸素による阻害は受けないが酸発生剤やモノマーは比較的高価で反応が遅い。

価格や生産性に余裕がある場合はこの系の応用も有効である。たとえば、EB照射によるエポキシ基含有化合物のカチオン重合機構は図-3のとおりである。

ラジカル重合では酸素による重合阻害があるので、EB照射時に不活性ガス(N₂)を使用しなければならないが、量産の場

合、多量のN₂を使うので、コストに大きく影響する。カチオン重合では酸素の影響はないが、現時点では、価格の点で応用に制限がある。

また、酸素濃度と硬化性は表-5のとおりである。

3.6 経済性

3.6.1 光沢紙加工(EB硬化の場合)

EB硬化法は、表-6のように高速運転で生産する場合や、UV硬化できない分野や、さらに品質を重視する場合に効果があると言える。

3.6.2 化粧仕上げ

表-7、表-8、表-9は生産量：10万/月、稼動：20日/月、稼動時間：13.9時間/日とした場合である。

表-7 厚塗仕上

下塗り：49 g/m² (中塗りを含む)

上塗り：98 g/m² フローコーター塗装：厚さ147 μm

表-8 薄膜仕上

下塗り：49 g/m² (中塗りを含む)

上塗り：65.4 g/m² フローコーター塗装：厚さ114 μm

① EB照射によるカチオン開始種の生成

② 開始反応

③ オキシラン酸素の求核的付加

④ 重合反応

図-3 エポキシ基含有化合物カチオン重合機構

表-4 UV硬化とEB硬化の比較

	UV硬化	EB硬化
①エネルギー (eV)	3~12	1~3×10 ⁵
②光開始剤	要	不要
③不活性ガス (N ₂)	不要	要
④硬化時間	数秒	1秒以下
⑤生産性	高い	高い
⑥被塗物形状	平板	平板
⑦設備投資	安価	高価
⑧硬化：クリアー着色系	可	可
不透明系	不可または薄膜なら可	可
⑨架橋性	低い	高い
⑩硬化温度	比較的高い	常温
⑪被塗物の耐熱性	熱変化を起こすものに使用不可	可
⑫性能 (屋内)	良好	良好
⑬性能 (屋外)	不可	良好

表-5 酸素濃度と硬化性

酸素濃度 ppm	50	100	200	500	1000	2000	4000
線量							
5 Mrad	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化不十分	やや未硬化	未硬化
2 Mrad	硬化	硬化	硬化	硬化	未硬化	未硬化	未硬化

EB照射条件：300 keV, 5 Mrad, 膜厚100 μm

塗料：ポリエステルアクリレート系クリアー

表-6 経済性（光沢紙加工）

初期投資	電子線設備（1 m幅） 9年8時間/日稼動	1億1千万円	1時間当たり4,584円
運転費	装置 20 KWH	20円/KWH	400円
	冷却水 10 m³/日	300円/m³	375円
	N₂ 80 m³/時間 50 m³/時間	150円/m³ 60円/m³	12,000円 3,000円
	人件費2名	10,000円/人・日	2,500円
合計			19,859-9,000
塗料	塗料	1,300円/kg	
	塗膜 5g/m² =5 μm (d=1)	6.5円/m²	
	生産性90 m/min		5,400 m²
コスト	1 m²当たりのコスト	3.7円+6.5円=10.2円	
		3.7円=19,859円/5,400円	

表-7 経済性（厚塗り）

	EB	UV	EB仕様	UV仕様
下塗り	1,296	1,539	塗料 800円/kg	950円/kg
上塗り	2,592	3,888	塗料 800円/kg	1,200円/kg
	3,888万円/月	5,427万円/月		
N₂	96	0	使用量 80 m³/時間	—
電気代	174	108	使用量 290 kW/時間	使用量 180kW/時間
メンテ、消耗品	71	30	冷却水	UVランプ代
ランニングコスト	4,229万円/月	5,565万円/月		
設備償却費	490	23	総額53,000万円 総額2,500万円 償却9年定額で算出した。	
合計	4,719万円/月	5,588万円/月		

ランニングコストの差額：1,336万円 年額16,032万円
設備投資の差額：50,500万円は3年1月で償却。

表-8 経済性（薄塗り）

	EB	UV
下塗り	1,296	1,539
上塗り	1,728	2,592
塗料代計	3,024万円/月	4,131万円/月
N₂	96	0
電気代	174	108
メンテ・消耗品	71	30
ランニングコスト	3,365万円/月	4,269万円/月
設備償却	490	23
合計	3,855万円/月	4,292万円/月

ランニングコストの差額：904万円、年額10,848万円
設備投資の差額：50,500万円は4年8月で償却。

表-9 経済性（セミオープン仕上げ）

	EB	UV
下塗り	1,296	1,620
上塗り	432	648
塗料代計	1,728	2,268
N₂	96	0
電気代	174	108
メンテ・消耗品	71	30
ランニングコスト	2,069	2,406
設備償却	490	23
合計	2,559万円/月	2,429万円/月

ランニングコストの差額：337万円/月、4,044万円/月
設備費の差額：50,500万円/月は12年5月で償却。

表-9 セミオープン仕上げ（木目が少し残る塗装法）
下塗り：49 g/m²（中塗りを含む）
上塗り：16.3 g/m² ロールコーター塗装：厚さ 65 μm

化粧仕上げでは表-7および表-8で見られるように、厚塗り、薄塗りのいずれもEB硬化のほうがUV硬化に比べて経済的に有利であるが、表-9のように上塗りの塗布量が少ない塗装ではEB

硬化とUV硬化とはあまり変わらない。

以上から、原材料の使用幅（使用自由度）が大きいEB硬化のほうがUV硬化よりも生産コストは安くできる。

3.7 電子線の素材への影響⁵⁻⁷⁾

EB照射により、基材が変化する場合があるので注意を要する。

たとえば、プラスチック（ポリカーボネート、PE、PP、PET等）、ガラス、木材、紙等は照射線量が大きくなると強度低下や変色の原因になる。

照射線量Dは

$$D = K \cdot I / V$$

D：照射線量（kGy）

I：全電子電流（mA）

V：処理スピード（m/min）

K：定数（装置に特有）

単位はGy（グレイ）が用いられる。物質1kg当たり1ジュールのエネルギーを吸収したとき、その物質の吸収線量は1Gyと言い、1Gy = 1 J/kg = 100 radとなる。

物質に10 kGy（= 1 Mrad）の線量が当たると10 kJ/kg（= 2.4 kcal）に相当し、1gの水は2.4℃の温度上昇となる。

4. EB硬化技術の応用

4.1 EB加速装置の設置¹⁰⁾

電子線加速器の設置状況（1993～2001）を表-10に示す。

1990年代初期には印刷関連に導入され、最近では各種分野への研究用に実験機が導入されている。電子線照射への機能開発への関心が高まってきたと言えよう。

国内では印刷関連、タイヤ生産、接着剤関連、外国では印刷関連用途が日立つ。

EB加速機メーカーを列挙すると表-11に示すとおりである^{3,4)}。

電子線加速器は、装置が高価であることが汎用化の障害となっていたが、最近、この点を考慮して薄膜硬化（40 μm以下）ではあるが、低価格で、硬化させることができる極低エネルギーの電子加速器（加速電圧が150 keV以下）が上市されるに至った。

4.2 EB硬化塗膜の耐久性能³³⁻⁴³⁾

4.2.1 耐候性

メタルウエザーにてアクリル系EB硬化フィルムを600時間お

よび720時間劣化させた後のIR吸収曲線の変化を図-4、図-5に示す。

試験前に比べ、1,780 cm⁻¹および1,620 cm⁻¹近辺に吸収が見られる。これは耐候性試験によって、酸化およびN₂の導入が起きたと見られる。ROOH、C=O、COO⁻、あるいは酸アミドRCONH₂、RCONHR、RCONR'R"、が生成して劣化が始まっていると言える。

4.2.2 フェードメータ試験（強度中心UV365 nm）

水銀ランプはJIS K-5400に適合するものを使用。図-6に示すように、144時間、244時間でのIRの変化は見られない。

4.2.3 プリスターボックス試験

試験条件は50℃、98% RHである。

図-7に示すように72時間、144時間でIRでの変化は見られない。

樹脂設計に依存はするが、EB硬化ポリマーの物性は良好であると言える。

4.3 機械特性

EB硬化ポリマーとUV硬化のポリエステルアクリレート樹脂（A、B、C、Dの種類）について、粘弾性測定を行った。ポリマーAについて、図-8に温度分散曲線を示す。EB塗膜はUVに比べて、弾性率が高い。ゴム弾性理論から、ρ：密度、R：気体定数、T：高温弾性率を示すときの温度、E_h：高温弾性率として、架橋間分子量（Mc）を求めると、Mc = ρRT/E_hより表-12に示すとおりとなる。

表-10 EB加速装置の設置状況

用途	国内	外国
電線・ケーブルの耐熱化	60	—
プラスチック発泡体の製造	16	—
グラフト重合	18	—
塗料および印刷関連	10 48	56
フィルム架橋	14 14	13
タイヤ生産	4 28	4
粘着・接着	11 18	13
実験機	19 100以上	22
滅菌、排煙処理	24 14	4

表-11 EB加速機メーカー

加速器	極低エネルギー 150 keV以下	低エネルギー 150 keV～1 MeV	中エネルギー 1～5 MeV	高エネルギー 5～10 MeV
日本	ウシオ電機 岩崎電気 (ESI)	日新ハイボルテージ 岩崎電気 (ESI) 住友重機械	日新ハイボルテージ	三菱重工業
米国	ESI (岩崎電気)	ESI RPC	RDI	Biosterile Tech. Varian
欧州		スウェーデン クロスリンクング		仏 (Titan Scan System) ベルギー (IBA) スウェーデン (Scanditronix)
ロシア		NIIEFA	NIIEFA	NPO Torii NIIEFA
中国		北京自動化機械製	上海原子核研究所	南京大学

図-4 メタルウェザーによるアクリル系EB硬化膜のIR吸収曲線の変化

図-6 フェードメータによるIR吸収曲線の変化

図-5 メタルウェザーによるアクリル系EB硬化膜のIR吸収曲線の変化 (図-4における1,600～1,900 cm⁻¹領域の拡大図)

図-7 プリスターボックスによるIR吸収曲線の変化

図-8 EB硬化ポリマーとUV硬化ポリマーの粘弾性データ比較

表-12 架橋間分子量 (Mc)

樹脂	A	B	C	D
硬化法	ポリエステル アクリレート	ポリエステル アクリレート	ポリエステル アクリレート	ポリエステル アクリレート
EB	100	88	104	200
UV	450	120	1000	410
EB+光開始剤	100	—	—	—

UV硬化に比べて、EB硬化は架橋間分子量が小さく、塗膜は緻密になっていることがわかる。

また、試験したポリエステルアクリレート樹脂Aに光開始剤を添加したときのEB硬化では、光硬化剤の架橋への影響は見られなかった。

測定条件は下記のとおりである。

測定範囲 常温～200℃

昇温速度 2℃/min

引張振幅 50μm

周波数 10 Hz

試料 40 mm×8 mm、厚さ100μmのフリーフィルム

4.4 EB塗膜のVOC測定

試料を次のようにして作製した。

UV硬化樹脂（実製品）：

フローリング用ナラ材（15 mm厚、90 mm×900 mm）

下塗：N-Nロールコーターにて塗布、塗布量21.8 g/m²、

UV：150 mJ/cm²

中塗：N-Nロールコーターにて塗布、塗布量32.7 g/m²、

UV：150 mJ/cm²

研磨：ワイドサンダーを用い、#400サンドペーパーにて研磨

上塗：N-Nロールコーターにて塗布、塗布量10.9 g/m²、

UV：200 mJ/cm²

塗布後、ただちに長さ20 cmの大きさにカットし、PET袋に封入し、試料とする。

下塗、中塗、上塗の樹脂はポリエステル系樹脂をベースとし、希釈モノマーにTPGDAおよびTMPAを使用する。

EB硬化塗膜：

上のUV塗料の光開始剤を抜いた、塗料をEB塗料とする。

下塗：EB：0.5 Mrad

中塗：EB：1.0 Mrad

研磨：#400サンドペーパーにて研磨

上塗：EB：0.5 Mrad

塗布後、ただちに長さ20 cmにカットし、PET袋に封入し、試料とする。

VOC測定は以下のように実施した。

試験方法：ガスクロマトグラフ質量分析計による定性

JIS-A-1901（小型チャンバー法）

測定機器：ガスクロマトグラフ：GC-2010（島津製作所製）

質量分析装置：（GC-QP2010EI）（島津製作所製）

測定条件：分離管：DB-624（30 m×0.25 mm、0.25 μm）（J&W）

分離管温度：40℃（4分）→10℃/min→200℃（0分）

図-9 EB塗膜とUV塗膜のVOC測定データ

表-13 VOCの測定

	ウレタン	EB	UV
TVOC	2.388	0.084	0.444
ブランク	0.25	0.25	0.25

（単位：ppm）

導入部温度：150℃

検出器温度：200℃

注入モード：スプリット（スプリット比＝10/1）

キャリアーガス：ヘリウム

流量：線流速一定モード（47.2 cm/秒）

測定質量数：40～350 m/z

測定結果を図-9および表-13に示す。

図-9からガスクロマトグラフ質量分析によりピークを多数確認した。それぞれに対しマススペクトルを抽出し、データベースにある化合物と照合し、検出された物質を同定した。主要なピークに関しては同定を行うことができたが、同定不能のものもあった。

UV硬化塗膜ではVOCとして、酢酸エチル、トルエン、酢酸ブチル、フェノールが確認された。

一方、EB硬化塗膜ではVOCの検出量は少なかった。

表-13から、UV硬化塗膜ではEB硬化塗膜の5倍以上のVOCとなった。

4.5 EB塗装製品例⁴⁴⁻⁵⁴⁾

EB塗装の製品例としてサイン用、トナーフローア、蓄光式誘導標識および滑雪パネルについて、その特徴を表-14、表-15、表-16に示す。

4.5.1 サイン用⁵⁵⁻⁵⁷⁾

各種絵柄の上に電子線硬化塗料を採用したサインは、電子線照射によってできる塗膜の特徴がそのまま維持される。すなわち、膜厚が100μmくらいの肉厚塗りで鏡面光沢仕上げとなり、

表-14 サイン用

工程	材料および結果	条件
素材	アルミニウム	金属用洗浄液
プライマー	シリコンプライマー	常温乾燥1晩
下塗	ウレタン白	常温乾燥1晩
研磨	#240	
印刷	熱転写	転写温度70℃
EB1回目	ポリエステルアクリレート	EB 3 Mrad
EB2回目	ポリエステルアクリレート	EB 3 Mrad
性能 硬度	2H	鉛筆硬度(三菱ユニ)
耐水性	異常なし	40℃-10日
促進耐候性	光沢保持率90% 色差(ΔE) < 0.5	サンシャインWOM 2,500時間
屋外暴露	光沢保持率90% ΔE < 0.5	屋外暴露3年
耐汚染性	異常なし	マジック(黒, 赤) インキ(赤, ブルー) 6時間
耐湿熱	異常なし	プリスターボックス(50℃-98%RH/96時間)
退色性	異常なし(ΔE < 1.0)	フェードテスター(UV/72時間)

表-15 トナーフロアー

工程	材料および結果	条件
素材	特殊合板フロアー	厚単板張り合板
ウレタン白	ヤニ止め	ヤニのある素材(チーク, カリン, マツなど)
乾燥		常温1晩
蓄光塗料	蓄光顔料を含むウレタン塗料	蓄光顔料濃度を10.9 g/m ² に塗布する。
印刷	熱転写	転写温度: 70℃
EB1回目	ウレタン化アクリレート	スプレー塗布
研磨	#400	サンダー
EB2回目	ウレタン化アクリレート	スプレー塗布
硬度	2H	鉛筆硬度(三菱ユニ)
温水性	合格	70℃-2時間
キャスト性	合格	1 k荷重
衝撃性	合格	500 g/75 cm, 50 Φ
密着性	100/100	2 mm間隔マス100個
マジック汚染	合格	6時間後, 消しゴムにて消しとる。

また塗料は耐候性を考慮した設計であるので、屋外耐候性はきわめて優れている。その他サインの設置場所・環境なども考慮されており、マジック汚染や雨水などの環境汚染にも強く、耐傷つき性などにも優れた特徴を有している。

4.5.2 トナーフロアー 42,58-62)

特殊木目、水玉模様、花柄、大理石調などの印刷面の上に、電子線硬化塗料を塗布し、電子線照射して仕上げたフロアー材を内装されたフロアーの所々に組み入れることによってワンポイント・アクセサリーとして部屋・廊下・玄関などの空間意匠性を高める。

また、電子線照射のトナーフロアーは高架橋性の塗膜であるから耐摩耗性、耐擦傷性、耐汚染性、耐衝撃性などが優れてお

り、車椅子移動にも対応できる。

4.5.3 蓄光式誘導標識 58,59,63)

昨年4月に改正され、総務省より告示された蓄光式誘導標識(消防庁告示第5号)による高輝度蓄光式誘導標識板(広域避難場所標識)について述べる。

仕様は下記のとおりである。

素材 アルミニウム板(A-5052P 2 mm厚)

塗装 ①シリコン系プライマー

②蓄光塗料(ウレタン樹脂塗料系)

③シルク印刷

④電子線硬化塗料

表-16は高輝度蓄光式誘導標識板の品質を示す。

表-16 高輝度蓄光式誘導標識板

試験項目	基準	JIS	備考
色	青緑色	Z 8717	合格
耐候性	1,000時間後、白亜化、膨れ、ハガレなし。	B 7753	合格
耐食性	塩水噴霧試験200 hr後、表面に腐食の発生なし。	Z 2371	合格
耐衝撃性	300 gr, 10 cm, ワレ、ヒビ、ハガレなし。	K 5400	合格
付着性	1 mm間隔、ハガレなし。	K 5400	合格
耐水性	20℃-24時間後、変色、ヒビ、ワレ膨れなし。		合格
耐燃性	酸素指数26以上	K 7201	合格
*耐摩耗性	600回、ペーパー320	H 8682	合格
*耐薬品性	95%エタノール 48時間	K 8102	合格
	2%カセイソーダ 48時間	K 8576	合格
	5%塩酸 48時間	K 1310	合格
りん光輝度	試料保管	Z 8703	合格
	200ルクス20分照射後、20分後の輝度を測定する。150 mcd/m ² 以上	Z 8716	200±10
*すべり性	設置する床面とのすべり抵抗係数の差が0.2未満であること。	A 5707	合格
備考			

*印は床材での蓄光標識板の場合であり、無印は壁材での蓄光標識板の場合である。

図-10 冠雪無対策の電柱（北海道）

図-11 冠雪対策の電柱（北海道）

*印は床材での蓄光標識板の場合であり、無印は壁材での蓄光標識板の場合である。

以上は国の告示に基づく試験結果だが、東京都条例の場合もこれに準じる。

したがって、ここで例示した蓄光標識板の試験結果は同じ表現になる。

4.5.4 滑雪パネル⁶⁴⁻⁷⁹⁾

毎年、積雪寒冷地では着雪氷により船舶、橋梁、道路交通標識、電気通信施設、信号機、一般家屋などが落雪などにより大きな災害を起こしている。積雪に対する着雪防止ができれば積雪災害は低減できると思われる。

電子線硬化法で滑雪塗装を施したパネルを電柱などに用いることにより、積雪による災害を防止しようとする試みがなされている。図-10に示すように冠雪無対策の電柱の実例から積雪による災害が想定できる。図-11は冠雪対策パネルを設置した

表-17 滑雪パネルの性能

滑雪パネル1と2はシリコンの種類の違いによる

	温度℃	滑雪パネル1	滑雪パネル2
着氷力 kgf/cm ²	-3	0.78	1.18
	-10	2.70	2.14
接触角 試験前 屋外暴露 3年 WOM 2,500時間		110	110
		105	105
		110	110
屋外暴露 3年 光沢保持率 ΔE		>90	>90
		<0.5	<0.5
WOM 2,500時間 光沢保持率 ΔE		>90	>90
		<0.5	<0.5

電柱の実例である。

塗装仕様は次のとおりである。

素材 アルミニウム板 (2 mm厚)

塗装工程 ①シリコン系プライマー

②着色塗料 (アクリルウレタン樹脂塗料)

③アクリル系電子線硬化塗料 (膜厚 75 μm)

表-17に滑雪パネルの性能について示す。

5. おわりに

電子線照射技術は50年以上前から研究が進められ、着実に実用化が進んでいるが、まだまだ反応系の解明や応用面での開拓が望まれる。本研究にあたり、ご協力・ご指導をいただいた北海道立工業試験場の吉田光則様、北海道電力(株)名寄営業所の方々、愛知県産業技術研究所の松原秀樹様、名古屋工業大学大学院教授の大谷 肇先生、中日本高速道路(株)高山管理事務所の荒井道靖様等々に紙面をお借りして謝辞といたします。

文 献

- 1) 鷺尾方一：EB 利用技術の現状と展望
- 2) 鷺尾方一：EB の利用技術と海外応用事例
- 3) 幕内恵三：ポリマーの放射線加工 (第1回 放射線加工概論 p.29).
- 4) 幕内恵三：ポリマーの放射線加工 (第2回 放射線橋かけ p.31).
- 5) 木下 忍：電子線処理装置と応用技術，日本接着学会誌，**36** [5]，(2000)．
- 6) 木下 忍：電子線硬化装置，工業塗装，No.146．
- 7) 木下 忍：電子線照射装置の原理と応用，電子材料 (1992)．
- 8) 木下 忍：電子線殺菌加工機能材料，**18** [6]，(1998)．
- 9) 谷口周一：接着剤の硬化・乾燥，「EB 硬化装置」接着の技術，**18** [1]，(1998)．
- 10) 日新電機技報，「電子線応用技術の進歩」，**40** [2]，(1995)．
- 11) 中井康二，向井貞喜：日新電機技法，**40** [2]，(1995)．
- 12) 吉田安雄：プラスチックエージ (1996)．
- 13) 石川英宣ら：大日本インキ化学工業，電子線硬化型塗料における成分傾斜構造と物性，ネットワークポリマー，**19** [2]，(1998)．
- 14) 錦見敏朗：日新ハイボルテージ，EB 硬化システムの設計事例 (2) 塗装技術 (1999)．
- 15) 佐々木 隆：コンバーテック (1986)．
- 16) 佐々木 隆：接着，**33**，404 (1989)．
- 17) 岡田紀夫：日本接着協会誌，**18** [6]，260 (1982)．
- 18) 岡田紀夫：日本接着協会誌，**18** [7]，307 (1982)．
- 19) 宮崎孝司：電子線を使用した耐久性に優れた繊維改質技術の開発
- 20) 機能材料，**20** [7]．
- 21) 山岡亜夫他：J. Jpn. Soc. Colour Mater.，**58** (1985)．
- 22) 丸山 孜：接着の技術，**19** [3]，(1999)．
- 23) 丸山 孜：J. Jpn. Soc. Colour Mater.，**58**，467 (1985)．
- 24) 阿久津幹夫，坂本憲二郎：EB 硬化型塗料の技術展開と欧州での現状，「塗装技術」(1999)．
- 25) 安藤雅之：電子線硬化技術の接着への応用，日本接着学会誌，**27** [7]，(1991)．
- 26) 安藤雅之：低エネルギー型電子線を用いた機能性高分子フィルムに関する研究
- 27) 安藤雅之：日本接着学会誌，**28** [1]，29 (1992)．
- 28) 特開平 05-279147 薄肉大型タイル調パネルの製造方法
- 29) 特開平 05-009680 電子線硬化装置
- 30) 特開昭 50-4498 電子線照射方法及び装置
- 31) 特開昭 50-4178 樹脂の重合硬化用電子線照射装置
- 32) 特開昭 50-4499 電子線照射方法及びその装置
- 33) 特開 2004-148236 活性エネルギー線硬化型塗料の硬化塗膜形成方法
- 34) 特開 2004-131587 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物
- 35) 特開 2004-123780 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物
- 36) 特開 2004-018541 活性エネルギー線硬化型組成物
- 37) 特開 2003-321507 活性エネルギー線硬化性組成物
- 38) 特開 2003-292830 活性エネルギー線硬化性ワニスおよび硬化方法
- 39) 特開 2003-105230 活性エネルギー線硬化型塗料用組成物
- 40) 特開 2003-040939 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物
- 41) 特開 2003-026714 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物
- 42) 特開 2003-278363 活性エネルギー線硬化型樹脂含浸床材
- 43) 特開平 11-246788 紫外線硬化型塗料組成物，電子線硬化塗料組成物およびそれらの塗装方法
- 44) 特開平 08-253988 耐汚染性，防眩性，映写性に優れた室内内装壁材
- 45) 特開平 09-228294 強光沢シート
- 46) 特開平 09-158084 電子線硬化型キャストコート紙
- 47) 特開平 10-204325 電子線硬化型塗料およびその硬化方法
- 48) 特開 2000-263736 無機質系化粧板及びその製造方法
- 49) 特開昭 61-40103 強化単板の製造方法
- 50) 特開昭 62-30003 強化単板の製造方法
- 51) 特開昭 62-30001 強化単板の製造方法
- 52) 特開平 04-100831 形状記憶膜の製造方法
- 53) 特許昭 51-20071 熱硬化性樹脂シートを被覆した異型木材の製造方法
- 54) 特許昭 52-2962 硬化化粧単板オーバーレイ木質板の製造法
- 55) 特開平 11-209489 ハードコート層の製造方法
- 56) 特開平 11-209490 防汚性能を兼ね備えたハードコート層の製造方法
- 57) 特開平 05-163374 塗膜表面の汚れ防止方法
- 58) 特開 2006-97443 蓄光性蛍光板及びその製造方法
- 59) 特許 2543825 蓄光性蛍光体
- 60) 特開平 07-118425 耐磨耗薄膜形成方法及び耐磨耗薄膜
- 61) 特開 2000-093888 耐磨耗性化粧板の製造方法
- 62) 特開 2003-105960 電子線硬化樹脂含浸床材
- 63) 特開平 11-175010 蓄光剤を用いた表札及び案内板
- 64) 吉田光則：滑雪塗料「スノーグライド」の開発 第18回寒地技術シンポジウム
- 65) 特開 2003-128980 着雪水防止組成物及び着雪水防止方法
- 66) 特開 2003-027004 雪水付着防止用塗料
- 67) 特開 2002-256218 着雪水防止部材用組成物及びこれを用いた着雪水防止部材
- 68) 特開 2002-206087 同上
- 69) 特開 2000-053949 着氷または着雪防止用塗料およびその組成物
- 70) 特開平成 11-021473 はっ水性塗料
- 71) 特開平成 11-021472 同上
- 72) 特開平成 09-040914 凍結防止塗料
- 73) 特開平成 08-003479 着雪防止塗料とその製法およびこれを用いた塗装方法
- 74) 特開平成 07-331122 着雪水防止塗料組成物
- 75) 特開平成 05-331407 除氷及び着氷防止に優れた耐チツピング塗料組成物
- 76) 特開平成 05-239381 着雪着氷防止材料用組成物
- 77) 特許 1513530 着氷防止材料用組成物
- 78) 特許 (US) 4271215 水の除去を促進させる表面の処理方法
- 79) 着氷防止技術に関する研究 (第1報～第4報)
第1報 北海道立工業試験場報告 N0.292 (1993)．
第2報 同上 N0.297 (1998)．
第3報 同上 N0.299 (2000)．
第4報 同上 N0.302 (2003)．