

一方、原稿の方であるが社内からは中々集まってこなかった。常に種切れである。時報の発行継続にはこの面からも常に不安が伴ったのであるが、ここにも救世主が現れた。それは野口研究所勤務(当時)の伊藤久雄技師である。同技師が情熱的に技術情報の蒐集・提供の任に当られ、五味さんとの名コンビで硝化綿時報は順調に毎月発行が継続せられたのである。

1961年(昭和36年)頃、吉祥寺の古本屋で第1号から第80号までの硝化綿時報の完本が定価5千円(?)で売り出されているのを発見し、感慨無量の念を懐いたものである。

ご承知の通り、硝化綿時報を足場として、当社の塗料用硝化綿の需要は逐年増大し続け今日に至ったのであるが、創刊時の緊迫した危機感は今も忘れることができない。

硝化綿時報の辿った幾山河の道は、当社の塗料原料事業展開への一步一步でもあった。先に述べたように硝化綿時報は創刊以来既に4分の1世紀を経過し、それ自身歴史的な存在となった。その間、硝化綿は当社の塗料原料部門の第一線を担いつつ、他方においてラテックス・エポキシ樹脂・アルミペースト・HMDI等々他の多くの後続塗料原料部門の成長を誘導したのである。

この度、硝化綿時報は塗料原料時報として発展的止揚を遂げることになった。創刊時の思い出を書き残しておく時が来たのである。この長期間に亘る塗料業界各位の変らざるご支援を深謝すると共に、新しく生まれて来る塗料原料時報に倍旧のご愛顧を心からお願い申し上げます。又この機会に、この歴史的な日を迎えることが出来た恩人である五味・伊藤の両先生に衷心より敬意を表する次第である。

以上

メタリック塗膜の花咲き現象に関する研究 (第1報) 花咲き現象の構造および要因解析

塗料原料研究所 アルミペースト研究室

石嶋 静夫・田辺 泰弘*
遠藤 賢

〔要 旨〕

静電塗装におけるメタリック塗膜に発生する「花咲き現象」について、その現象の発生機構を明らかにするため、花咲き現象の構造および要因解析を行なった。

その結果、以下の事実が確められた。

- (1) 花咲き現象が発生するためには、次のような条件が必要である。
 - (a) 静電気が存在すること。
 - (b) 導電体である被塗物にプライマー(絶縁体)が塗布されていること。
 - (c) プライマーにピンホールなどの欠陥部が存在すること。
 - (d) 塗料用樹脂の粘度が相対的に低いこと。
 - (e) 塗料の電気抵抗が相対的に高いこと。
- (2) 以上の事実に基づき、花咲き現象の評価方法を確立した。
- (3) 花咲き現象を支配する塗料用樹脂粘度 η (st.)とメタリック塗料の電気抵抗値 R ($M\Omega$)との間には、本実験の範囲内で①、②式が成り立つことを見出した。

即ち、花咲き現象が全く発生しない領域は、

$$\log R \leq 1.5 \log \eta - 2.0 \quad \text{①}$$

であり、キズ部の周辺に大きく出る領域は、

$$\log R \geq 1.5 \log \eta - 0.7 \quad \text{②}$$

である。

- (4) 本実験の範囲内では、アルミニウム顔料の粒度および銘柄による差異はほとんど認められなかった。
- (5) アルミニウム顔料だけでなく、酸化チタンコーティング雲母粉にも花咲き現象が発生することがわかった。

* 現所属 旭エツカルト(株) 友部工場

1. 緒 言

近年、多くの美粧効果を必要とする部分、たとえば、自動車車体の外装、家庭用電気製品の外装などに、いわゆるメタリック塗装が施されることが多くなった。このメタリック塗装とは、ラッカー、メラミン、アクリル樹脂などのワニスにノンリーフイングタイプのアルミニウムペーストまたは黄銅粉を5~10(%)混合したメタリック塗料を吹き付け塗装することで、これらの金属粉が塗膜中に分散配向し独得の輝きを発するものである¹⁾。

塗装方法については、最近、静電塗装が広く用いられるようになった。この方法は、静電気を使うことにより、塗料の塗着効率がよくなり、塗料の使用量が通常のエアースプレー法に比較して少なくすみ、省資源の立場から、今後益々普及することが予想される。

メタリック塗料の塗装の際に発生するアルミニウム粒子の分布状態や列び方の乱れによる塗膜外観の悪化現象を通称「メタル崩れ現象」と総称しており、この対策がメタリック塗料の技術的課題の一つになっている。

静電塗装におけるメタル崩れ現象には、主に二種類があり、一つは「黒ずむ現象」であり、他の一つが「花咲き現象」である。「花咲き現象」は、「フラワー・スポット(flower spot)」と同義語であり、この現象の一般的な定義は、「メタリック塗料を静電塗装したとき、アルミニウム顔料が一つの中心から放射線状に4~5本の筋状になって直径2mmくらいの花びら模様になる現象^{1),2),3),4)}」とされている。

これまでに、「花咲き現象」については知見が少なく、多田らの解説がある程度であり、まだ、十分に現象が理解されていない。

そこで、著者らは、「花咲き現象」の発生機構を明らかにするため、先ず「花咲き現象」の構造および要因解析を行なった。また、ここで得られた結果に基づき、花咲き現象の評価方法を確立することが出来た。

以下、その結果について記述する。

2. 実験方法および装置

2-1 塗膜表面および断面の観察

花咲き現象の構造を明らかにするため、塗膜の表面および断面を顕微鏡にて観察した。顕微鏡は、オリンパス製金属顕微鏡MF-T(撮影用カメラ付き)を用いた。塗膜表面は、供試塗膜をそのまま観察し、塗膜断面は、供試塗膜をはく離し、所定のエポキシ樹脂に埋め込んで断面を研磨し、得られた研磨面を観察した。

2-2 塗料配合および静電塗装条件

花咲き現象の構造および要因解析を行なうためのメタリック塗料配合は以下の通りである。

メタリック塗料配合

メタリック顔料

アルミニウムペースト (加熱残分 65%)
3 重量部

塗料用樹脂

アクリル樹脂/メラミン樹脂 (スーパーベッカミンJ-820 (大日本インキ化学工業(株)製) (=4/1)
(加熱残分 50%) 93.9重量部

着色顔料

フタロシアニンブルー 0.1 "

希釈用溶剤 60~150 "

(計) 157~247 "

供試メタリック塗料は、希釈用溶剤を用い粘度を14秒(Ford Cup #4, 20℃)に調整した。

静電塗装装置および塗装条件

塗装機 : ランズバーグ社

オートREA

塗装条件: パネル 300×500×6mm

電 圧 -60KV

霧化圧 3 kg/cm²

吐出量 140~200cc/min.

ガン距離 30cm

ガン速度 40cm/sec.

コンベアスピード 1 m/min.

焼付条件: 循環式熱風乾燥機
140℃, 30min.

2-3 花咲き現象の評価方法

被塗物として、ブリキ板(200×250×0.3mm)を使用し、これにプライマーとしてアクリル/メラミン樹脂(=4/1)をエアースプレーで2コート2ベーク(140℃, 30分)する。膜厚は60μに調整し、ピンホールのないことを低周波パルス放電式ピンホール探知器(例えば、サンコウ電子研究所製TRS-20)で確認したのち、この塗膜

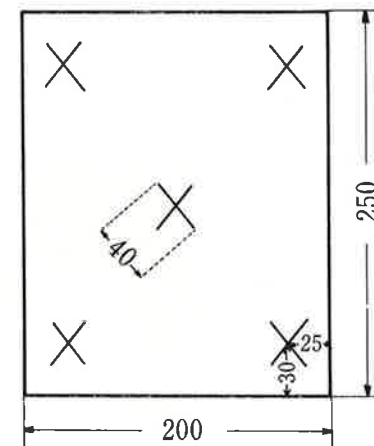


図1. 花咲き現象の評価に用いる被塗物のクロスカットの位置(単位はmm)

に金属面に達するようにナイフでクロスカットを5個所に入れる(図1)。得られた被塗物を所定の静電塗装装置のコンベア・パネルに装着し、評価用のメタリック塗料を所定の条件で静電塗装し焼付ける。得られた塗膜を室内で目視観察し、キズ部の周辺の花咲き現象の発生程度を5段階分類(図2)によって評価する。

2-4 塗料用樹脂の粘度の測定

供試樹脂の固形分を50%に調整し、20℃における樹脂溶液粘度をBrook field型粘度計を用い測定した。単位はストークス(st)で表示する。

2-5 塗料の電気抵抗の測定

塗料の測定は、米国ランズバーグ社製ペイント・コンダクティブ・テスター234型を用いて行なった。単位はMΩで表示する。

3. 実験結果および考察

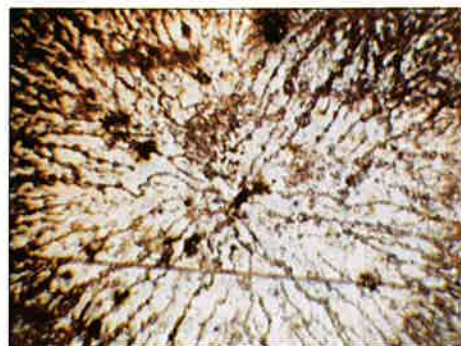
3-1 花咲き現象の構造

花咲き現象の発生した塗装板につき目視および顕微鏡観察を行なった。

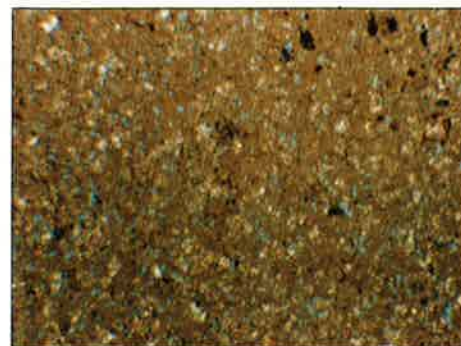
目視観察によると、塗膜表面の花咲き現象の部分は、一点を中心に放射状に輝き、花模様に見える。塗板の傾き具合によって、白く見える

花咲き現象の程度(ランク)	1	2	3	4	5
キズ部の外観(目視)					
状 態	出ない。	キズの端部にわずかに出る。	キズの端部にかなり出る。	キズの周辺に大きく出る。	キズの周辺に大きく出て、中心部はブルーの色が濃い。

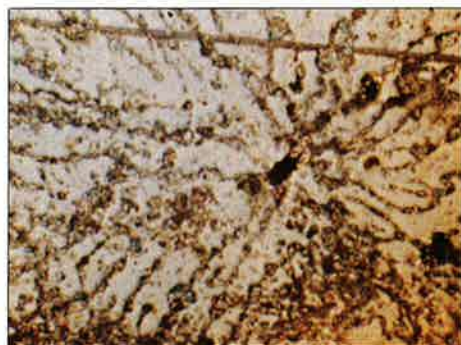
図2. 花咲き現象の発生程度の5段階分類



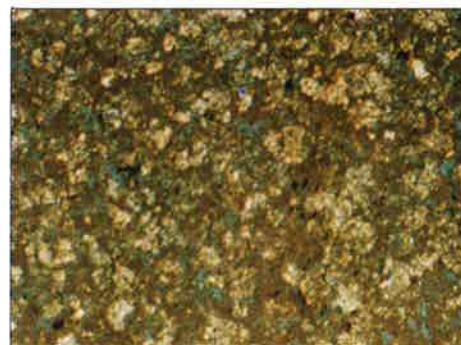
×138



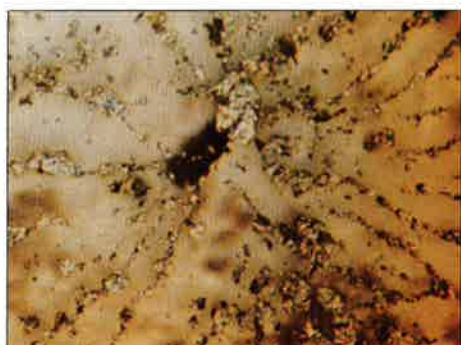
×138



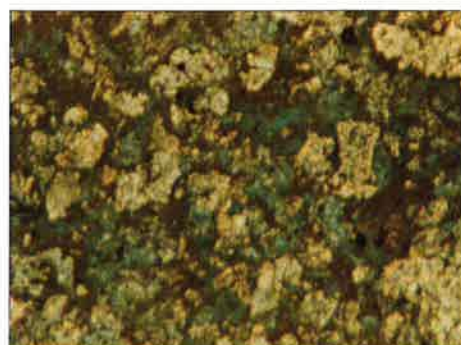
×225



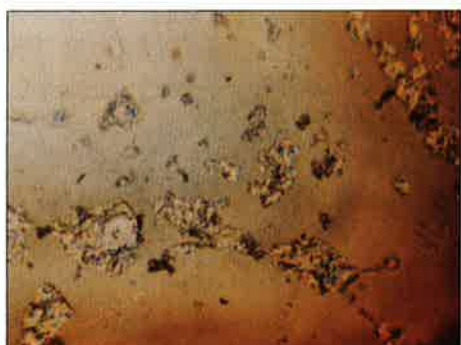
×225



×460



×460



×920

(花咲き現象中心部)



×920

(正 常 部)

図3 花咲き現象部分と正常部分の塗膜表面の比較

部分と暗く見える部分が動くことがわかる。一方、正常な部分は、いわゆるメタリック感を呈するブルーメタリック塗膜である。

顕微鏡観察結果は、図3から明らかな通り、花咲き現象の部分は、アルミニウム粒子の分布状態が、方向性をもっており、一点に向って並んでいる。また、並んだアルミ粒子は、互に連結しているように見える。一方、正常な部分は、アルミニウム粒子の分布状態が均一であり、特に、方向性、その他の規則性はない。以上の結果をまとめると、花咲き現象の塗膜表面の部分は、アルミニウム顔料が一つの中心から放射線状に、無数に筋状になって連なって、通常、直径5mm程度あり、大きな場合は20mm以上にも達する花びら模様を呈していることがわかった。

花咲き現象の部分と正常な部分について、塗膜断面の顕微鏡観察を行い、そのスケッチを図4に示す。

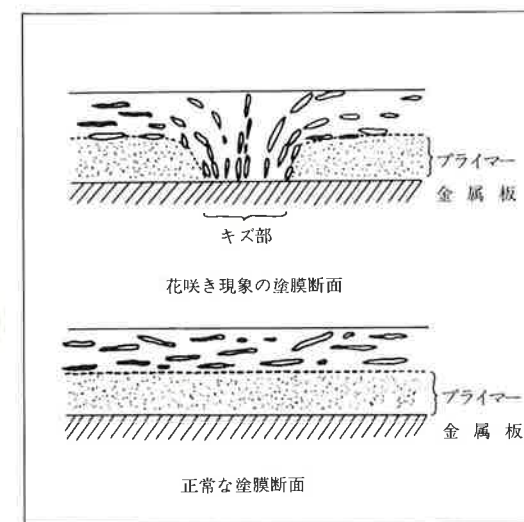


図4 花咲き現象部分と正常部分の塗膜断面(スケッチ)

図4からわかるように、花咲き現象の部分は、アルミニウム粒子の連結が見られ、キズ部においては、被塗物である金属物に垂直にアルミニウム粒子が立っている。正常な塗膜の部分は、

アルミニウム粒子が独立し、塗膜面とほぼ平行に配向している。

3-2 花咲き現象の評価方法の検討

花咲き現象の評価方法を検討するためには、この現象を同じ塗料で再現性よく発現させることが必要であり、これについて検討し、次のことがわかった。

- (1) ピンホールのあるプライマーの上に、静電塗装をすることによって、そのピンホール部を中心に花咲き現象が発生する(図5)。
- (a) ピンホールについては、肉眼ではほとんど見えないが、ピンホールテスターによって確認できた。ピンホールテスターの原理は、導電性によって判定するものであり、少なくとも、このように電気を通し易い部分があるために花咲き現象が発生するものと考えられる。
- (b) ピンホールの数は、少なくともプライマーの厚さや塗装回数に関係し、厚いほど、また、塗り重ねるほど少なくなる(図6)。
- (c) ピンホールの位置については、これをコントロールすることができないため、評価方法としては好ましくない。
- (2) 花咲き現象を再現性よく発生させるにはピンホールのかわりに、金属板に達するキズをプライマーに入れ、この上にメタリック塗料を静電塗装すればよいことがわかった。
- (a) キズは一点でよいが、見易くするためクロスカットとした(図1)。
- (b) 判定方法としては、キズ部の周辺に出る模様の大さを5段階に分類して目視判定する(図2)。

このようにして、花咲き現象の評価方法を確立した。その手順を表1に示し、詳細は2-2と、2-3に述べた通りである。

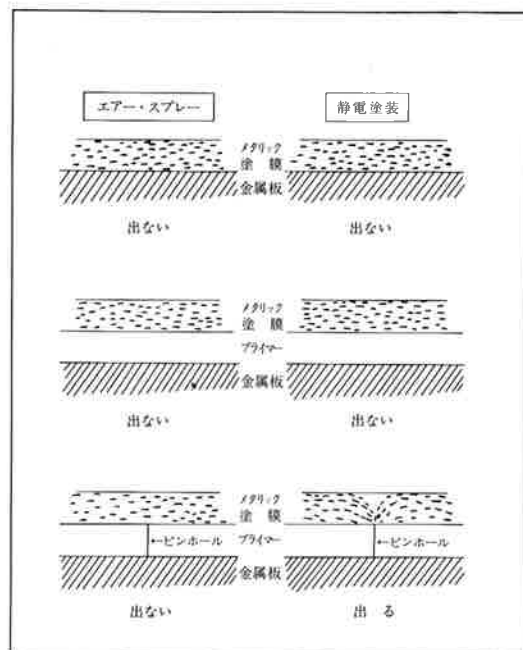


図5 花咲き現象が発生する場合の模式図

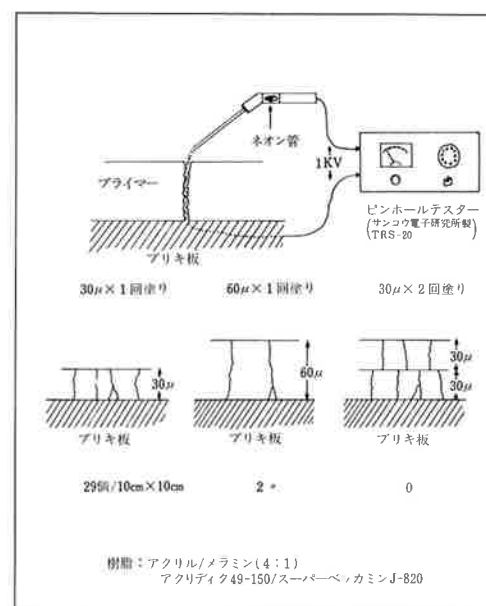


図6 プライマーのピンホールについて
—そのテスト方法と塗装回数および膜厚による変化

表1 花咲き現象の評価手順

手順	内容
1	評価用プリキ板にプライマーを塗装し、焼付ける。
2	プライマーにキズ(クロスカット)を入れる。
3	上記被塗物をコンベア・パネルに装置する。
4	評価用メタリック塗料を静電塗装する。
5	焼付ける。
6	出来上がった塗装物を室内で目視観察し、キズ部の周辺の花咲き現象の発生程度を5段階分類法によってランキングする。

3-3 花咲き現象の要因

図7に示す花咲き現象に対する要因解析を行ったところ、花咲き現象が発生するケースとしては、次のような条件が必要であることがわかった。

- (1) 静電気：通常のエアースプレーでは発生せず、静電塗装に特有な現象である。
- (2) プライマー：金属板に直接塗装する場合には発生しない。
- (3) プライマーのピンホール：ピンホール(キズ部)がなければ、発生しない。
- (4) 塗料樹脂の粘度が低いこと：塗料の電気抵抗と関係がある。
- (5) 塗料の電気抵抗が高いこと：塗料樹脂の粘度と関係がある。

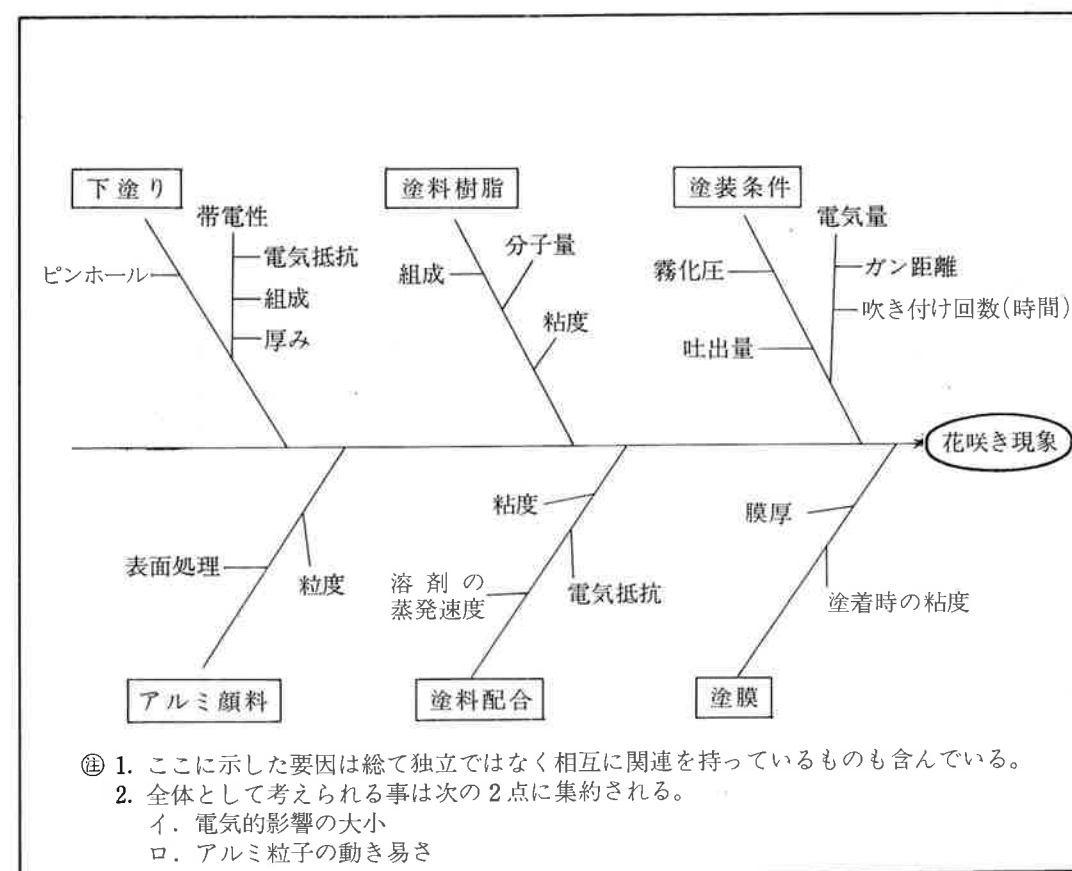


図7 花咲き現象に対する要因

- ⑩ 1. ここに示した要因は総て独立ではなく相互に関連を持っているものも含んでいる。
2. 全体として考えられる事は次の2点に集約される。
イ. 電気的影響の大小
ロ. アルミ粒子の動き易さ

3-3-1 静電塗装時の印加電圧の影響

花咲き現象におよぼす静電気の影響をみるため、花咲き現象の評価方法により、花咲き発生程度に対する印加電圧依存性を検討した。結果を図8に示す。図8の結果から明らかな通り、アルミニウム顔料の銘柄の違い(M601と市販品A)や塗料抵抗の違い(1MΩと20MΩ)に関係なく、いずれの場合も、印加電圧が高くなるにつれて、メタリック塗膜の花咲き現象の発生程度が大きくなる。また、微妙な差であるが、塗料抵抗が20MΩのものは、1MΩのものに比較して、印加電圧が50~60KVのとき、花咲き現象の発生程度が1ランク大きくなっている。

3-3-2 塗料用樹脂の粘度と塗料の電気抵抗の影響

6種の粘度の異なるアクリル樹脂を選び、また、希釈溶剤の種類および量を変えて塗料の電気抵抗を調整した。

供試メタリック配合および花咲き現象の評価結果を表2および図9に示した。

表2および図9の結果から、塗料用樹脂の粘度が低いほど、また、塗料の電気抵抗が高いほど、花咲き現象の発生程度が大きくなることがわかる。さらに、図9から、花咲き現象に対する塗料用樹脂粘度 η とメタリック塗料の電気抵抗値Rとの間に

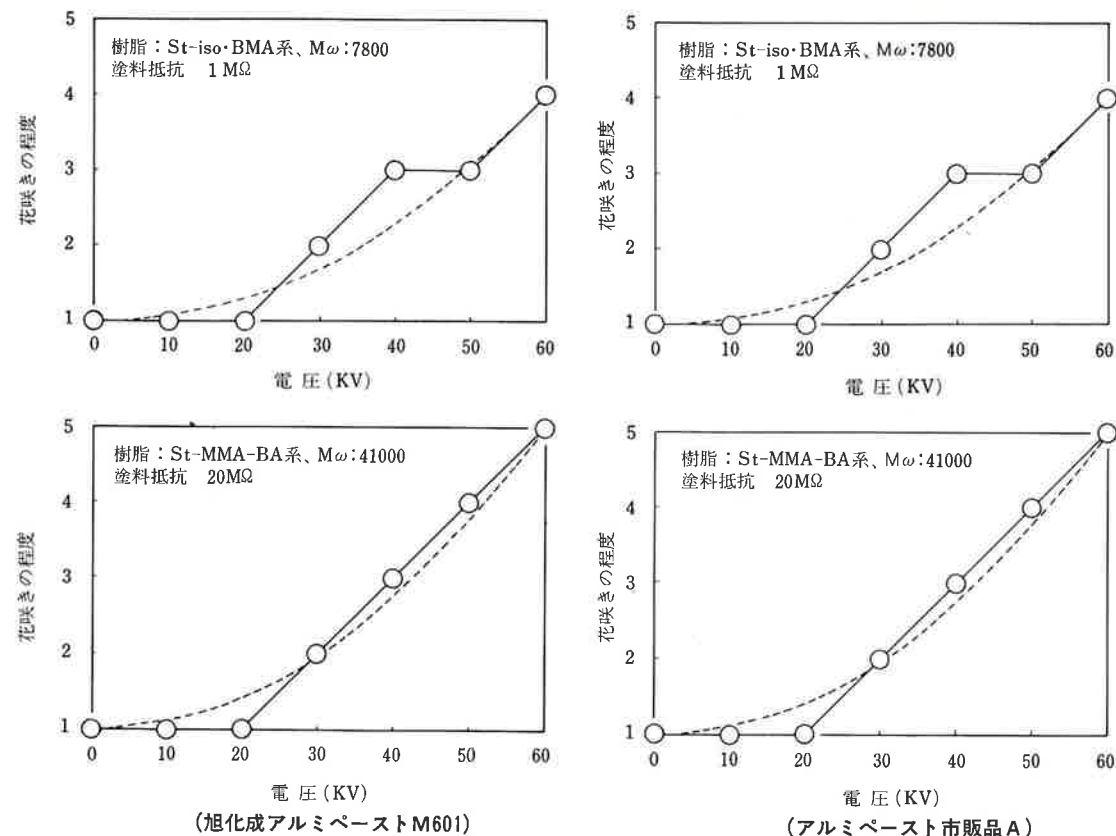


図 8. 花咲き現象の印加電圧の依存性

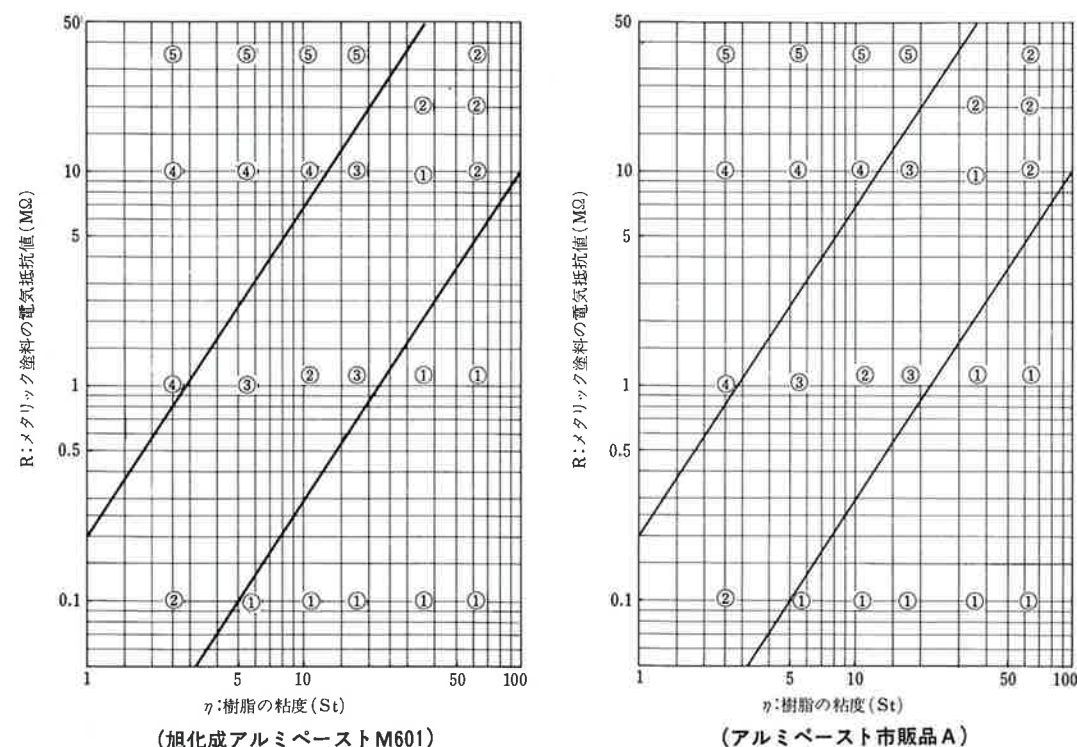


図 9. メタリック塗料配合と花咲き現象の発生状況

表 2. メタリック塗料配合と花咲き現象の発生程度

No.	アクリル樹脂		希釈用溶剤		メタリック塗料の電気抵抗値 (MΩ)	花咲き現象の発生程度
	組成	粘度 (st)	組成	配合量 (重量部)		
1	St/iso-BMA系 (Mw:7800)	2.5	エチルセロソルブ	60	0.1	2
2			キシレン/エチルセロソルブ=1/1	60	1.0	4
3			キシレン/エチルセロソルブ=8.5/1.5	60	10	4
4			キシレン	75	20以上	5
5	St/EMA/BA系 (Mw:17000)	5.5	キシレン/エチルセロソルブ=3/7	100	0.1	1
6			キシレン/エチルセロソルブ=5.5/4.5	70	1.0	3
7			キシレン/エチルセロソルブ=8.5/1.5	70	12	4
8			キシレン	70	20以上	5
9	St/MMA/BA系 (Mw:22000)	10.7	キシレン/エチルセロソルブ=3/7	120	0.1	1
10			キシレン/エチルセロソルブ=5.5/4.5	100	1.1	2
11			キシレン/エチルセロソルブ=7.5/2.5	80	10	4
12			キシレン	80	20以上	5
13	St/EA系 (Mw:40000)	17.6	キシレン/エチルセロソルブ=4/6	150	0.1	1
14			キシレン/エチルセロソルブ=7/3	130	1.1	3
15			キシレン/エチルセロソルブ=9/1	120	10	3
16			キシレン	120	20以上	5
17	MMA/EMA/EA系 (Mw:40000)	36.2	酢酸ブチル/エチルセロソルブ=1/1	150	0.1	1
18			トルエン/MEK/ブチルセロソルブ=6/2.5/1.5	120	1.1	1
19			トルエン/MEK/ブチルセロソルブ=8/0.5/1.5	120	9.5	1
20			トルエン/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ=8/0.5/1.5	130	20	2
21	St/MMA/BA系 (Mw:41000)	63.4	酢酸ブチル/エチルセロソルブ=1/1	130	0.1	1
22			トルエン/MEK/ブチルセロソルブ=6/2.5/1.5	120	1.1	1
23			キシレン/エチルセロソルブ=7.5/2.5	120	10	2
24			トルエン/酢酸ブチル/ブチルセロソルブ=8/0.5/1.5	150	20	2
25			キシレン	120	20以上	2

注) St: スチレン
iso-BMA: イソ-ブチルメタクリレート
EMA: エチルメタクリレート
BA: ブチルアクリレート

MMA: メチルメタクリレート
EA: エチルアクリレート
MEK: メチルエチルケトン
Mw: 重量平均分子量 (GPC法)

花咲き現象が全く発生しない領域では、

$$\log R \leq 1.5 \log \eta - 2.0 \quad (1)$$

であり、キズ部の周辺に大きく出る領域では、

$$\log R \geq 1.5 \log \eta - 0.7 \quad (2)$$

の関係があることがわかる。

この実験に用いたアクリル樹脂は、表 2 に示した通り、モノマー組成および分子量を異にしている。本研究で重要な意味をもつ樹脂粘度 η に対して、分子量が 40,000 未満では、樹脂粘度

η と分子量はほぼ直線関係にあるが、分子量が 40,000 近辺で樹脂粘度が著しく異なっており、これは、アクリル樹脂の官能性モノマーを含むモノマー組成の差異によるものと推定される。

さらに、樹脂の種類について検討するため、アルキッド樹脂についても実験した。この結果を表 3 に示す。この結果から明らかな通り、アルキッド樹脂を用いても花咲き現象は起こり、アクリル樹脂に特徴的なものではない。

表3. アルキッド樹脂による花咲き現象の評価

供試アルキッド樹脂	
ベッコライト M-6003	
溶剤：キシロール/ブチルセロソルブ	
粘度：5.7st	
酸価：＜8	
メタリック塗料配合	
アルミペースト（金属分65%）	3部
キシレン	3 "
ブルーエナメル*	94 "
希釈溶剤**	70 "
* ベッコライトM-6003/スーパーベッカミン J-820 (=4/1)	
Microlith Blue 4 GT	
** キシレン/セロソルブ=7/3	
塗料粘度：14秒（Ford Cup #4）	
塗料抵抗：1 MΩ（ランズバーク・テスター）	
花咲き現象の評価	発生の程度 3

3-3-3 各種メタリック顔料の評価

アルミペーストの花咲き現象については、当社製品M601と市販品Aを中心に検討を進めてきたが、ここで各種メタリック顔料について評価を行なった。

試料は、アルミペーストのほかに、Iriodin®（E.Merk社製、酸化チタンをコーティングした雲母粉）を選び、その特性値を表4に示す。

塗料の電気抵抗値を一定（1MΩ）にし、塗料用樹脂粘度を変化させて、各種メタリック顔料を用いたときの花咲き現象を評価した。結果を図10に示す。図10から次のことが明らかとなった。

- (1) アルミペーストは、本実験の範囲内ではすべて花咲き現象に対し同様の挙動を示し、粒度および銘柄の影響が認められなかった。
- (2) Iriodin Ti-100は、アルミペーストと同様の挙動を示し、花咲き現象がアルミニウム顔料に特有な現象でないことを示している。

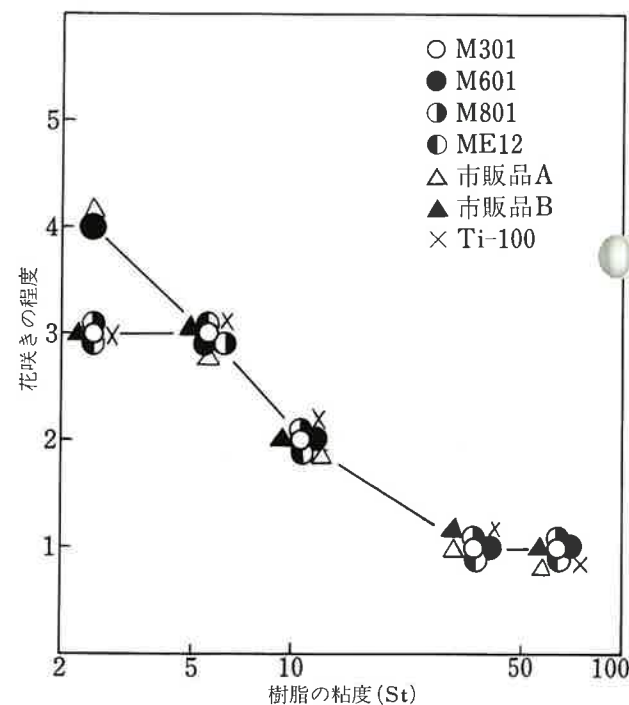


図10. 各種メタリック顔料の花咲き現象の発生状況

表4. 各種メタリック顔料の特性

試料	加熱残分 (%)	平均粒子径 (μ)	備考
M 301	65	15	当社モービルタイプアルミペースト
M 601	65	11	
M 801	65	7	
ME 12	68	12	当社高輝度タイプアルミペースト
市販品 A	65	11	モービルタイプ相当アルミペースト
市販品 B	68	12	高輝度タイプアルミペースト
Iriodin Ti-100	100	10~40 *	酸化チタンをコーティングした雲母粉

注) * E.Merk社カタログ値

3-3-4 花咲き現象の構造と発生原因

以上の結果から、花咲き現象の構造と発生原因について次のように考えられる。

- (1) 花咲き現象は、アルミニウム粒子が一点（ピンホール部）を中心にして、放射状に集中し、連結し、配向しているために塗膜外観上、他の部分とアルミニウム粒子による光の反射挙動が異なるため、花模様に見えるものである。
- (2) アルミニウム粒子が一点に集中し、連結配向するためには、アルミニウム粒子を動かして、集中、連結、配向させる力が必要である。これらの力の根源として、従来は、アルミニウム粒子の表面処理層の絶縁破壊を主とする考えがなされてきたが、著者らは、本研究の結果、顔料粒子の誘電分極によるものとする仮説をたて実験を進めている。
- (3) アルミニウム粒子を動かす力は、電気的な力と考えられ、塗料用樹脂の粘度を上げると花咲き現象が発生しなくなるのは、アルミニウム粒子の動きを抑える効果をもっているものと考えられる。

3-3-5 花咲き現象の解消策

花咲き現象の解消策として考えられることは、前述の花咲き現象の発生に必要な5つの条件のうち、どれか1つを取り除けばよいことになる。しかし、(1)静電気、(2)プライマー、および(3)プライマーのピンホールの3つについては、取り除けないとして検討を進めなければならない。たとえば、(1)の静電気を取り除くことは、静電塗装をやめることであり、また、(2)のプライマーをなくすことも現状に合わない。現行の方法では、自動車ボディの塗装の場合、ほとんどが下塗りと中塗りを行なっている⁵⁾。そして、(3)のプライマーのピンホールについては、塗膜の先天的な欠陥であって、これを全くなくすということはできない。

したがって、花咲き現象の解消策を考える場合は、以上の3つの条件が存在することを前提として、メタリック塗料の配合設計に当り、前述の樹脂粘度と塗料の電気抵抗を十分に考慮することが重要である。

4. 参考文献

- 1) 実用塗装・塗料用語辞典編集委員会編：実用塗装・塗料用語辞典，
日本塗装技術協会（1976）p.223, p.241, p.274
- 2) 多田：塗装技術，11（10），153（1972）
- 3) 増田：塗装技術，13（11），126（1974）
- 4) 多田：やさしい静電塗装機の使い方，理工出版社（1974）p.46, p.47
- 5) 金属塗装作業便覧編集委員会編：金属塗装作業便覧，理工学社（1972）
p.7-9, p.9-12

塗料用高純度エポキシ樹脂

塗料原料研究所 エポキシ研究室

河本 央・石村 秀一
篠塚 勲

〔要 旨〕

塗料分野に使用されるエポキシ樹脂は、主としてビスフェノールAとエピクロルヒドリンから合成される。エポキシ樹脂系塗料の硬化方式は硬化剤との組合せにより通常次のような種類がある。

- (1) エポキシ樹脂を不飽和脂肪酸でエステル化した後、アミノ樹脂で加熱硬化させる方式。
- (2) エポキシ樹脂のフェノール樹脂またはアミノ樹脂による加熱硬化方式。
- (3) エポキシ樹脂のポリアミドアミンによる硬化方式。
- (4) エポキシ樹脂のイソシアネートによる硬化方式。

本報では新たに開発した塗料用高純度エポキシ樹脂「AER-Hシリーズ」の応用として、(1)および(2)の方式による塗膜につき、主として缶塗料用途への展開を中心に検討した結果を報告する。(1)の方式ではすぐれた機械的特性に加え、高度な明度を有する塗膜が得られ、特に缶外面用塗料に適し、一方(2)の方式では特にフェノール樹脂との組合せですぐれた機械的特性および顕著な耐薬品性を有する塗膜が得られ、特に缶内(外)面塗料に適していることが認められた。