

(論文)

## 低汚染性・易洗浄性アルミニウムパネルの塗膜開発

吉川英一郎\*・柳澤佳寿美\*・大迫達也(工博)\*\*・高根 一\*\*\*・山口英俊\*\*\*\*

\*技術開発本部・化学環境研究所 \*\*協コベルコ科研 \*\*\*都市環境カンパニー・構造技術部 \*\*\*\*アルミ・銅カンパニー・アルミ押出・加工品営業部

### An Anti-contamination Cleaning Coating System for Aluminum Panel Sheets

Eiichiro Yoshikawa・Kasumi Yanagisawa・Dr. Tatsuya Osako・Hajime Takane・Hidetoshi Yamaguchi

To provide anti contamination and easy cleaning on to the aluminum exterior panel, a unique inorganic coating system made of two specific layers was developed. The top layer, made of alkali silicate, sodium tripolyphosphate, and colloidal silica, showed high hydrophilic performance over long periods of time. The primer layer, made from alumina and silica composite, bonded extremely well to the aluminum substrate and the top layer .

まえがき = 近年、建造物の高層化・大型化にともない、塗替え周期の延長、メンテナンスフリー化に対する市場の要望がますます大きくなっている。とくに大都市周辺部では、自動車の排気ガスや煤塵、埃などによって建築物の外壁の汚れが目立つようになってきており、これらの用途にもちいられる塗料として、既存の塗料よりも優れた耐候性・耐薬品性を有する疎水性の溶剤型ふっ素樹脂系塗料がこの分野で目覚ましい発展を遂げてきた。しかし、優れた耐候性を有するといわれるふっ素樹脂系塗料でさえも、交通量の多い都市部では年を経るにしたがって汚れが目立ち、とくに雨スジ状の汚れ(雨ダレ汚染)が建物の資産価値や都市景観を損なうとして大きく問題視されるようになってきている。また、もっとも汚れにくいといわれる疎水性のアクリルシリコン樹脂系塗料も、決して満足のいくレベルではないことが明らかになってきている。

耐候性や耐薬品性を有する外装仕上げ塗装材を適用して景観設計をおこなっても、上記のような汚れ環境下では、初期の美観を維持できず、ひいてはメンテナンスコストがかかるようになり、高耐候性と汚れの因果関係は未解決のまま推移してきたのが現状である。

これに対して汚れを防ぐ低汚染型塗料は、建築物や大型土木構造物の美観を長期間にわたって維持することが可能であり、都市景観の向上に大きく寄与しえる。さらにメンテナンス経費の面でも有利であることから、市場での差別化技術として大いに期待がもてる。

このような背景から、ここ数年来、従来の耐候性に加えて、汚れ防止機能を高めた低汚染型塗料の開発が一層活発化し、そのなかで、従来の常識であった汚れ防止 = 塗膜の疎水性(撥水性)とはまったく逆の、塗膜表面を親水性にすることにより、排気ガスなどに由来する疎水性(撥水性)の汚れをなじませず、塗膜に付着した汚れを雨水によって自然に洗い流すという観点からの塗料設計が一つのキーテクノロジーとして重要視されてきている<sup>1)</sup>。塗膜の親水化による低汚染のメカニズムの概要を第1図に示した。

そこで、筆者らは上記の考えかたを塗膜物性に取り入

れ、アルミニウム製外装パネル材に対して雨ダレ汚染の低減化を可能にする表面処理方法について詳細な検討をおこなった。この結果、水溶性アルカリ金属けい酸塩(以下、水ガラスと呼ぶ)を主成分とした新規な無機系塗料を見出し、優れた低汚染性と易洗浄性を付与しえる低汚染型アルミニウム外装パネル材の開発に成功したので本稿で報告する。

#### 1. 塗膜開発の設計指針

雨ダレ汚染に代表される塗膜汚れの低減化方法には、次のような方法が挙げられる。

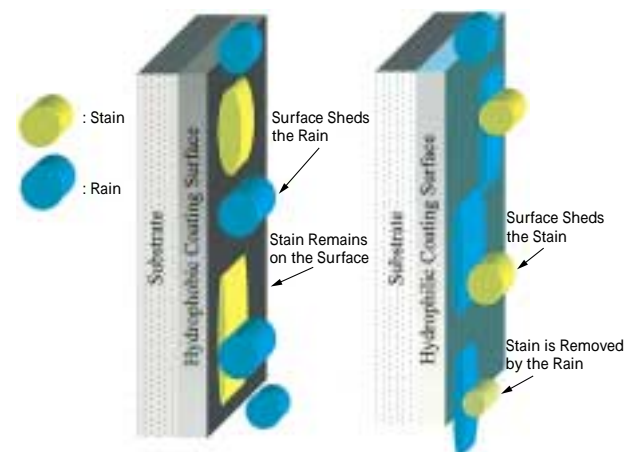
塗膜表面を親水性にする：汚れの難付着(低汚染性)、汚れの易洗浄性。

塗膜の硬度をあげる：汚れの固着防止、汚れの易除去性。

塗膜の帯電性を低くする：塵埃を寄せ付けない。

塗膜表面を超撥水性にする：汚れの難付着(低汚染性)、汚れの易洗浄性。

これらのなかでも低汚染型塗膜の基本としては、汚染物質除去性のための親水化と、付着・固着防止のための固い塗膜が必要不可欠な性能として要求される。これら両者の性能を満足しえる塗膜として、有機系塗膜ではえられない高い塗膜硬度と親水機能を両立することが可能な



第1図 親水性塗膜における汚染物質の除去メカニズム  
Fig. 1 Mechanism of stain removal on the hydrophilic surface

無機系塗膜に着目し、そのなかで古くから無機バインダとしてもちいられている水ガラス<sup>2) 3)</sup>を主成分とする塗膜設計を開発指針として位置づけた。

従来から知られている水ガラス系塗膜は第1表に示すように有機系塗膜ではえられない優れた特長を有しているが、逆に主な短所としては、親水機能は有しているもののその持続性に劣ること、加熱による造膜過程でクラックが発生しやすいこと、疎水性の基板に塗工する場合はハジキが発生しやすく均一な塗膜が形成されないことなどがある。したがって、これら短所を克服し、水ガラスが本来有する長所を最大限に生かす塗料組成ならびに塗膜設計が必要になってくる。

## 2. 低汚染性・易洗浄性を有する2層塗膜構造の確立

### 2.1 水ガラス系低汚染型塗膜組成の確立

第1表に示した主な短所のなかで、まず水ガラスの塗膜が有する易加水分解性によって親水持続性が劣る性質<sup>4)</sup>、および造膜過程で発生しやすいクラックの両者を克服する組成を確立しなければならない。

水ガラスを主成分とする無機系塗膜は、硬化(造膜)過程でけい素と酸素原子が共有結合で連なる鎖状の構造が発達し、この鎖中の非架橋酸素によりナトリウムイオンがつかぎ止められている三次元網目構造(ネットワーク構造)が形成されていると考えられている<sup>5)</sup>。親水持続性やクラックの発生抑制を塗膜に付与するためには、このネットワーク構造をより安定化させる構造(加水分解を抑制させる構造)を形成させる必要がある。このネットワーク構造の安定化のために添加・導入する種々の化合物をスクリーニングした結果、低縮合型のりん酸塩化合物であるトリポリりん酸ナトリウム塩(以下、STPと呼ぶ)を水ガラスに添加・導入することが、親水持続性の安定化に有効であることを見いだした。

この構造をFT-IRにより分析すると、STPイオンに帰属される $669\text{cm}^{-1}$ のピークが消失しており、STPが水ガラスのネットワーク構造の一部と共有結合し、塗膜構造のなかではイオンとして存在していないことが確認できた。これは、STPが水ガラスのネットワーク構造に共有結合を介してうまく導入されていることの証明となる。加熱による造膜過程で発生しやすいクラックの抑制には、ネットワーク構造中に新たに添加するコロイダルシリカの粒径と添加量を最適化し、かつ塗膜の厚みを制御することで解決できることを確認した。

水ガラス系塗膜が本来有している固有の欠点を、上記2成分の添加剤(STPおよびコロイダルシリカ)を最適な組成割合でネットワーク構造に導入することで、親水持続性とクラックの発生を抑制することができる水ガラス系低汚染型塗膜をえることができた。

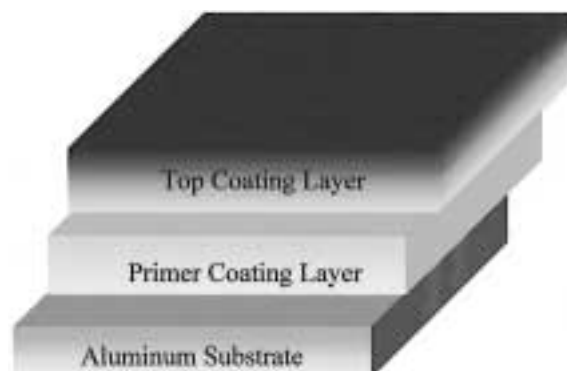
### 2.2 アルミニウム基板との密着性を向上させる下地塗膜組成の確立

第1表に示された課題のうち、次に解決しなければならないのは、基板との密着性および塗装性である。2.1節で述べた水ガラス系の塗料は水によって希釈されているため、基板面が疎水性を有するものや有機系塗膜の場

第1表 水ガラス系塗膜の特長

Table 1 The feature of water glass coating

Advantage	Drawback
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hardness</li> <li>• UV Resistance</li> <li>• Hydrophilic Surface</li> <li>• Nonflammable</li> <li>• Solvent Resistance</li> <li>• Abrasion Resistance</li> <li>• Low Cost</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poor Hydrophilic Durability</li> <li>• Easy to Generate Cracks</li> <li>• Poor Adhesive Strength against Hydrophobic Surface</li> </ul>



第2図 2層塗膜構造からなる水ガラス系低汚染型塗膜の模式図

Fig. 2 Schematic structure of anti contamination water glass coating system made up by two-layer structure

合は、基本的には塗布するときにはじきが発生し、塗膜が一様に形成されず、たとえ形成されたとしても密着性に劣り耐久性に問題が生じることとなる。そこで新たな塗膜(下地塗膜層)を導入することによって上記課題の解決を図った。

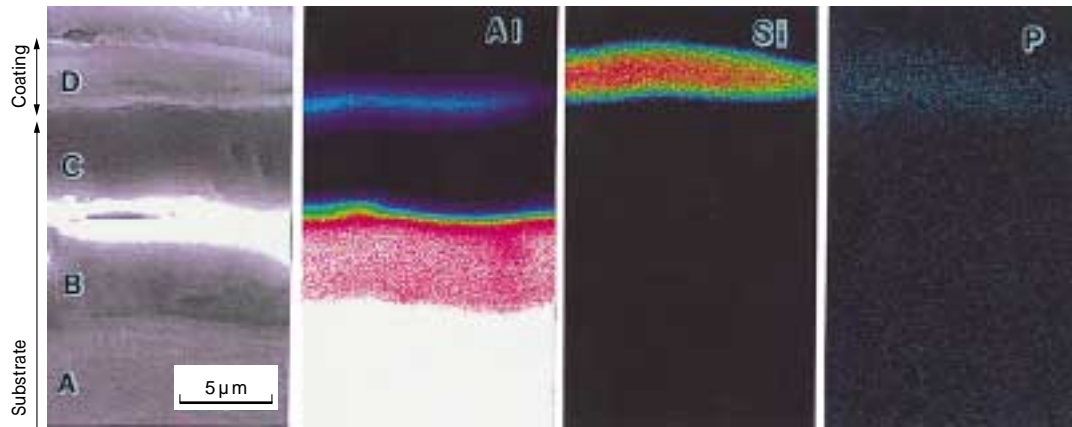
アルミニウム基板の塗装性(はじきを無くす)を改善するために、水/アルコール混合溶媒に溶解するカチオン性コロイダルアルミナを適用した。加えて水ガラス系低汚染型塗膜との親和性と密着性を高めるためにはカチオン性コロイダルシリカを適用した。さらに両者の混合比率を最適化することで下地塗膜層を形成する基本組成を見出すことができた。いっぽう、アルミニウム製の建材用外装パネルに多くもちいられているアルマイト複合皮膜基板(酸化皮膜に有機系塗膜が電着塗装されている複合皮膜基板)に対しては、とくに加熱硬化過程で起こる両塗膜(電着有機塗膜と下地塗膜)界面での歪みによる密着性の低下(熱膨張係数の違いによる)を抑制するために、下地塗膜組成中に新たにカチオン性の特殊変性エポキシ系樹脂を添加することにより、密着性の向上をはかることができた。

2.1節で述べた水ガラス系低汚染型塗膜(以下、第2塗膜と呼ぶ)と新たに導入した下地層塗膜(以下、第1塗膜と呼ぶ)の二つの塗膜から構成される2層塗膜構造により、水ガラス系塗膜が本来有している固有の長所を活かし、かつ短所を解決した低汚染型塗膜を開発することができた。その模式図を第2図に示す。

## 3. 塗膜の性能評価および考察

### 3.1 塗膜の一次物性

本開発塗料では、第1塗膜および第2塗膜の塗料は、



A : Al, B : Alumite, C : Organic Film, D : Two-layer Water Glass Coating

写真1 アルマイト複合皮膜基板に焼付塗工された2層塗膜のSEMおよびEPMA像  
Photo 1 SEM and EPMA microphotographs of two-layer water glass coating system  
Substrate : Alumite with Electro Coated Organic Resin Surface

第2表 水ガラス系低汚染型塗膜の一次物性  
Table 2 Properties of two-layer water glass coating

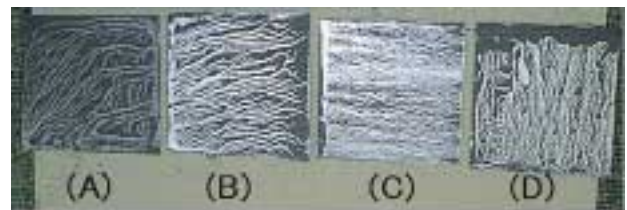
Test Item	Result	Test Method ( Specification )
Adhesive Strength	100/100	JIS K5400.8.5
Film Hardness ( Pencil Hardness )	6 - 7 H ( Glass Substrate )	JIS K5400.8.4
Acid Resistance	No Change	JIS K5400.8.22
Alkali Resistance	No Change	7 Days Immersion in 5% ( w/v ) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , JIS K5400.8.21
Water Resistance	No Change	JIS K5400.8.19
Accelerated Weathering Test	No Change after 3 000h	JIS K5400.9.8.2 Xenon Accelerated Weathering Machine
Exposure Test	No Change	JIS K5400.9.9 ( after 24 months )
Heat Impact Test	No Change	20 Cycle ( - 20 , 0%RH, 2 h 85 , 90%RH, 2 h )

それぞれ汎用的なスプレー塗装法をもちいて塗工が可能である。アルミニウムやアルマイト複合皮膜基板の場合、焼付条件としては第1塗膜塗料を塗布後、約150~160で15分程度、第2塗膜塗料は第1塗膜に塗布した後、約150~160で30分程度加熱乾燥させて、2層塗膜を基板上に形成させることができる。また、上記条件をもちいて、一般的な量産の塗装・焼付ラインへの適用も可能となり、工業的な生産レベルにも対応できる。

量産ラインに適用して、アルマイト複合皮膜基板に焼付塗工された2層塗膜をSEMにより観察した結果、約3μmの塗膜の形成が確認できた。この塗膜をEPMAで分析すると、第1塗膜が有しているアルミニウム、第2塗膜が有しているけい素およびりん各元素の分布状態から、塗膜が明らかに二つの層より構成されていることがわかる(写真1)。

第2表に各種試験に基づく塗膜の物性について示す。特長的な性能としては、塗膜硬度(鉛筆硬度)が一般の有機系樹脂(4H程度)ではえられない高い値(6~7H)を示した。親水性の目安となる静的な水滴による接触角では、塗膜形成直後で約15°を示し、良好な水濡れ性が確認できた。いっぽう、キセノンアーク灯をもちいた促進耐候暴露試験では、3000時間経過後(10年相当)の塗膜においても良好な水濡れ性が維持されている結果となった。

これら塗膜の一次物性の良好な結果は、1章および2章で述べた本開発の水ガラス系塗膜における設計指針および塗膜開発の方向性の正しさを裏付けているものと考えられる。さらに、交通量が多い阪神高速道路(神戸3



1) After Adsorption



2) After Water Immersion

(A) : None Treatment  
(B) : Only Primer Coating System  
(C) : Two-layer Water Glass Coating System  
(D) : Photo Catalytic Coating System  
Substrate : Alumite with Electro Coated Organic Resin Surface

写真2 5wt%のカーボンブラック汚染液による吸着 - 水洗浄試験の結果  
Photo 2 Results of facile cleaning effect by using 5wt-% carbon black contaminated solution

号線)沿いで実施している屋外暴露試験においては、約24カ月経過した時点にもかかわらず、塗膜の劣化は無く、かつ良好な水濡れ性を維持しており、汚れがほとんど認められない状態が続いている。

3.2 低汚染性および易洗浄性の評価結果  
写真2にカーボンブラック汚染液をもちいた易洗浄性結果を示す。比較のために未処理、第1塗膜のみ、および競合市販品である高性能な光触媒系塗膜(試験前に

24 時間紫外線を照射させて塗膜表面をあらかじめ親水性とした) をもちいた。汚染液の吸着 - 乾燥後の試料を緩やかに水で洗浄した場合、本開発の低汚染型 2 層塗膜を、未処理および第 1 塗膜だけからなる基板と比較すると、きれいに汚染物質が除去されていることが明らかとなった。いっぽう、同様の親水性を有した光触媒系塗膜においても、本開発の 2 層塗膜とほぼ拮抗した易洗浄性を示す結果となった。

実際の都市型汚染の原因となっている自動車(ディーゼル車)の排気ガスを直接塗工基板に強制吸着させた後、水スプレー洗浄をした実験結果を第 3 図に示す。比較として、市販の低汚染型ふっ素系塗膜(高耐候性のふっ素塗料に親水性のセラミックス成分を分散させたもの)および光触媒系塗膜(試験前に 24 時間紫外線を照射させ、塗膜表面をあらかじめ親水性とした)を試験に供した。排気ガスによる強制吸着後と水スプレー洗浄後のそれぞれ試料の光沢度差 (G) および明度差 (L) を測定した結果、本開発の 2 層塗膜は、光触媒系塗膜とほぼ同等の易洗浄性を示し、低汚染型のふっ素系塗膜に対しては、より一層優れた洗浄効果がえられていることがわかる。

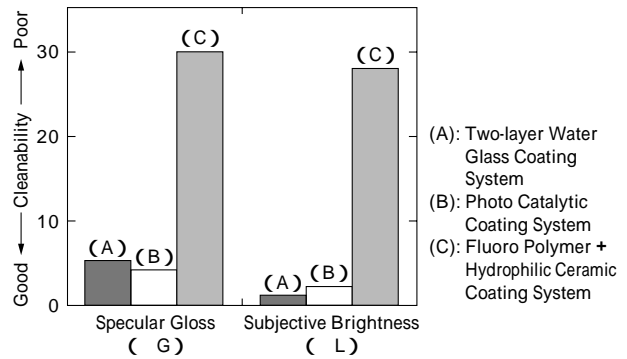
### 3.3 実証試験への展開

当社の掘割道路用吸音ユニットが設置された名古屋環状 2 号線において、本開発の塗料を道路用遮音壁部材に塗工して実証試験に供した。この部材への塗工は、外部塗装会社の汎用的な量産焼付塗装ラインでおこない、1999 年 7 月より試験を開始している(写真 3 試験部材は左端の中 3 枚のスリット)。現在、試験開始より 9 カ月を経過しているが、目視判断では汚れなどは見受けられず塗膜の変化も認められない良好な状態が続いている。

以上のように、安価な無機バインダである水ガラスを適用し、本来その塗膜が有する固有の課題(親水持続性、クラックの抑制)を、水ガラスのネットワーク構造中に STP およびコロイダルシリカを導入することにより解決することができた。加えて、被塗装基板との密着性を向上させ、水ガラス系塗膜に長期耐久性を付与させるべく、アルミナ・シリカ複合酸化物を主成分とする下地塗膜層を設けることによる 2 層構造とすることで、低汚染性、易洗浄性および長期耐久性に優れた塗膜開発を構築することができた。

むすび = 本稿では、当社のアルミニウム製パネル材に、メンテナンスフリー性能を付与することを目的とし低汚染型無機系塗膜について報告した。本開発により、従来の水ガラス系塗膜が有する固有の課題を解決することができた。

本開発塗膜は、従来の有機系塗膜ではえられない特有の性質、すなわち耐久性、耐燃性(無煙性)、耐紫外線性(耐候性)、高硬度、耐汚染性などの優れた特長を有しており、加えて、ほとんどが水を希釈成分としていることから VOC(揮発性有機物質)にも対応が可能である。また、塗膜自体が無害な無機成分より構成されて



第 3 図 ディーゼル自動車による排気ガス強制吸着後の水洗浄試験結果

Fig. 3 Facile cleaning results by applying exhaust gas adsorption followed by water spray cleaning method



写真 3 実証試験用のアルミ製道路用遮音壁(水ガラス系 2 層構造型低汚染塗膜を塗工)

Photo 3 Field test sample. Two-layer water glass coating system applied on the aluminum sound shield panel

いることから、地球に還元できる無公害型塗料であるといえ、環境面でも有望視される材料である。

21 世紀を望んだ場合、表面処理、とくに塗料に期待される機能はさらに高度化し、低汚染型塗料に対する要求レベルも低汚染性から非汚染性への新しい材料開発へ向けて盛んになるのは確実と思われる。いっぽうで、今後環境対策という側面からもより厳しい規制が塗料の形態(溶剤系から水系や粉体化)にも導入される可能性があり、それらを踏まえると無機系塗料の存在価値もますます高まることが期待できる。

建築意匠物や大型土木構造物を含め今後は、アルミニウム材料以外の素材である鉄、チタン、および銅部材などに対して本開発塗膜を適用し、新たな性能および用途展開に貢献していきたいと考える。

### 参考文献

- 1) T. Nakaya : 20th International Conference in Organic Coatings, Sci & Tech. July (1970).
- 2) 酒井貴明 : 表面, Vol.19, No.10 (1981) p.585 .
- 3) Meyer, H 著, 奥田進訳 : 「水ガラス」, コロナ社, (1970) p.54.
- 4) 福島敏夫 : マテリアルライフ, Vol.6, No.3 (1994) p.146.
- 5) 岩井 弘 : 色材, Vol.65, No.2 (1992) p.99.