塗料技術発展の系統化調査

Systematic Survey of the Development of Paint Technologies

大沼 清利 Kiyotoshi Onuma

■ 要旨

塗料はモノの保存、祭祀の装飾など、人の本源的な欲求から出発し、やがて「保護・美観創造や機能の付与などの役割を果たす表面加工材」として発展した。「塗料」は「塗装」という工程を経て「塗膜」となり、初めてその機能を発揮する。

塗料は基本的には、バインダー(素材表面に膜を形成する成分)、顔料、添加剤、流動性を与えるための有機溶剤、水などで構成されている。なかでもバインダーは塗料の基本的な性格を決定づける重要な構成要素となっている。 そして今日では殆どの原材料は化学製品である。

本調査研究は、塗料が基盤技術の発展と共にどのように進化し、諸産業・社会に貢献してきたかについて、バインダーを中心にして時系列的に纏め、系統化を試みたものである。

バインダーは 19 世紀まで、天然素材を主体としていた。西洋ではオリーブ油などが古くから使用され、またノアの箱船の伝記にみられるように、紀元前 3000 年頃には天然アスファルトが防水に用いられていた。そして紀元前 1000 年頃になって、亜麻仁油に化石樹脂を溶かしたワニスが登場した。日本では資源的に恵まれていた漆が古くから用いられ、紀元前 5000 年頃の漆塗りの櫛が発見されている。また 7 世紀以降、仏教伝来と共に多くの壮麗な社寺が建立されたが、これらには膠を主とする塗料が使われた。湿度が高く樹木が多い日本では木造建築が一般的で、これらには油よりも透湿性のある膠の方が適していた。そのため油性塗料はあまり発達しなかった。

錬金術は化学に進化して多くの人工顔料を生み出したが、バインダーとしては 19 世紀に至るまであまり大きな 革新はなかった。

18世紀に入ると産業革命がおこり、従来の自然素材に加えて鉄という人工素材を生み出し、やがて鉄鋼構造物が作り出された。鉄素材には油性塗料の方が有利であった。明治維新を迎え西洋文明が普及しはじめると、塗料も西洋から輸入した油性塗料が主流となる時代に変化した。日本では漆の独自技術による錆止め塗料(日本特許第1号)による船舶などへの適用が試みられたが、普及には至らなかった。1881年(明治14年)、光明社(現日本ペイント)が設立され、以後洋式塗料の国産化が進展した。この間に欧米では化学が目覚ましい進歩を遂げていた。

19世紀の中頃になってニトロセルロースが開発され、はじめて塗料バインダーの革新がおこった。乾燥の速いニトロセルロースラッカーの登場によって、米国で自動車の大量生産が可能となり、工業塗装の道を開いた。日本でも 1926 年(大正 15 年)に市場に登場した【第 1 の技術革新】。

19世紀後半になると欧米で有機合成化学が飛躍的な進歩をみせ、合成樹脂化学の時代を迎える。塗料にあっては20世紀初めに、油変成アルキド樹脂が登場し(米国1927年)、油変成アルキド樹脂から焼付け型アミノアルキド樹脂塗料が誕生した(日本1948年)【第2の技術革新】。そして静電塗装法、塗装前処理技術の発展を促し、日本でも工業塗装が本格化した。

20世紀中頃になると、高分子化学、石油化学の発展により多くの合成樹脂が生まれ、汎用化されるようになる。そしてこれらを塗料にとり入れた多様な合成樹脂塗料が誕生した。塗膜性能は飛躍的に向上し、【第3の技術革新】の時代を迎えた。高分子化学の発展は、多様な素材や用途のニーズに応える多くの種類の塗料を生みだし、工業塗装、重防食塗装、船舶塗装、建築塗装、補修塗装など、それぞれの産業に対応した塗料を創出した。

次の大きな革新として、塗料・塗装を高度にシステム化した【第4の技術革新】が登場する。電着塗装がその代表である。やがて粉体塗装、紫外線硬化塗装、コイルコーティング、水性リサイクル塗装システムなどが誕生する。そしてこれら第4の革新技術は、環境問題対応としても優れた技術となって発展した。

以上がマクロ的にみた塗料技術革新の流れである。被塗物別にミクロに考察すれば、さらに多くの革新事例をみることができる。これらは自動車、船舶、家電製品などのように日本が世界的に強い産業分野や、工業化住宅など日本独自の産業分野にみられる。

工業塗装による塗膜の高品質化、塗装効率化は、施工現場塗装を工業塗装化し、多くの産業の生産方式の変革を誘導した。また大型構造物では十分な品質管理が行われるブロック化、ヤード塗装へと転換が進み、効率的な大型構造物の建造や高層化を可能とした。このように塗料・塗装の技術革新の成果は、近代社会構築に大変重要な役割を果たしてきたのである。

■ Abstract

Paints are composed of ingredients such as binders, pigments, additives and solvents (organic solvents or water). Almost all of the raw materials today are chemical products. Of these materials, the component that determines the basic properties of the paint is the binder.

In this research survey, I seek to provide a chronologically-organized study of the development of the basic technologies of paints, with a focus on binders.

Until the 19th century, binders were mainly natural materials. Oil-based paints, Japanese lacquer and gelatinous glue have long been used in the West and in Japan, respectively.

In the 19th century, nitrocellulose was developed. The introduction of quick-drying nitrocellulose opened the path to industrial paints. This marked the first technological innovation.

The latter half of the 19th century saw breakthroughs in synthetic organic chemistry in America and Europe, and heralded the era of synthetic resin chemistry. Oil-modified alkyd resins were introduced in the beginning of the 20th century and gave rise to baking-type amino alkyd resin paints. This marked the second technological innovation. These advancements led to the development of electrostatic coating method and pretreatment processing technologies. The coatings for industrial use got into gear.

In the mid-20th century, many synthetic resins were created by the remarkable progress in polymer and petroleum chemistry. A variety of synthetic resin paints were created by incorporating resins. The performance of these paints improved dramatically, ushering in the era of the third technological innovation. The development of polymer chemistry gave birth to many kinds of paints that use a variety of materials and meet the needs of a wide range of purposes. These paints include industrial paints, heavy-duty coating paints, construction paints, and repair paints for different industries.

The next major innovation was the advanced systemization of paints and coating systems, which marked the fourth technological innovation. Electro-deposition painting is a representative example. Before long, powder coating, coil coating, and water-based recycling paint systems were created. These fourth technological innovations were further developed to be outstanding technologies in response to the environment.

This summary gives a macro picture of the march of innovations in paint technologies. Continuous progress in paint technologies has greatly contributed to the development of different industries and to the realization of an affluent society.

Profile

大沼 清利 Kiyotoshi Onuma

国立科学博物館産業技術史資料情報センター 主任調査員

昭和33年	3月	東京教育大学(現 筑波大学)理学部化学科卒業
昭和33年	4月	日本ペイント株式会社入社
平成 3年	6月	同社工業用塗料事業部長(取締役)
平成 7年	6月	同社取締役退任顧問
平成 8年	5月	(社)日本塗料工業会専務理事
平成12年	5月	(社)日本塗料工業会専務理事退任常勤顧問
平成12年	9月	(社)日本塗料工業会常勤顧問退任
平成21年	4月	国立科学博物館産業技術史資料情報センター
		主任調査員

Contents

1. はじめに
2. 塗料概説 4
3. 塗料の歴史(Ⅰ) 原始時代から大正時代まで 12
4. 塗料の歴史 (Ⅱ) 昭和時代以降25
5. 塗料・塗装の代表的な分野別技術革新事例 42
6. まとめ 塗料技術の系統化 68
謝辞73
付表 明治以降の主な塗料の歴史 登録候補一覧74

1 はじめに

今日、私たちは塗料(塗膜)に囲まれて過ごしていると云っても過言ではない。しかし一般社会における塗料の認知度は低く、日頃あまり関心が払われていない。だが塗料は今日の近代文明社会の構築に計り知れない貢献をしており、また今後も資源保護、環境問題、快適環境創造への取り組みに対して、重要な役割を果たすことが期待されている。

本調査研究は、塗料が基盤技術の発展と共にどのように進化し、諸産業・社会に貢献してきたかについて、 その長い歴史を振り返りつつ時系列的に纏め、塗料技 術の系統化を試みたものである。

塗料はさまざまな原材料から構成されている化学製品である。なかでも素材表面に膜を形成し、塗料の基本的な性格を決定づけている成分 (塗膜形成主要素:バインダー)、また防さびや豊かな色彩環境を創造する顔料の役割は大きい。このほか塗料製造、塗装前処理、塗装、色彩・意匠性の設計など重要な要素は多々あり、これら技術の成果に支えられて今日の塗料産業が成り立っている。しかし、限られた紙面でこれら全てを網羅することはできないので、本報告書では最も基本となるバインダーを中心に、技術の発展経過と社会貢献との関連を纏めた。

本報告書は、本章を含めて以下の6章から構成されている。

第1章 はじめに

第2章 塗料概説として、塗料の役割、産業界の位置づけ、需要構成と生産量、構成材料、製造方法、塗装との関連、塗料の分類、塗料を支える技術などについて要点を概説した。

第3章 原始から大正までの日本の塗料の歴史を、 西洋と対比しつつ通説し、日本における塗 料工業成立の経緯を概説した。併せて漆錆 止め塗料で日本特許第一号を取得した堀田 瑞松、亜鉛華の国産化に成功し、近代塗料 会社を興した日本の塗料工業の開祖である 茂木春太・重次郎兄弟について紹介した。

第4章 昭和以降、化学産業、諸産業の発展と関連 づけながら、我が国塗料技術の進歩とその 技術革新が果たしてきた役割を纏めた。

第5章 観点を変えて、代表的な塗料・塗装分野と して大型構造物を塗装する建築用塗料、船 舶用塗料、工業用塗料・塗装をシステム化 した粉体塗装、コイルコーティング、電着 塗装をとり上げ、その概要並びに技術革新 事例と変遷を概説した。

第6章 これまでの技術発展の経緯と諸産業への 貢献を要約し、塗料技術の系統図化を試 みた。

付表として、塗料開発の歴史一覧表、及び登録候補 一覧表を付した。

なお塗料は、新バインダーが旧バインダーに置換することはあっても、完全に置換される縦型の進化はしていない。第二次大戦後間もなく開発された塗料も、なお実用されている。したがって歴史とはいえ現在でもあるので、特に第二次大戦以降は、原則として具体的な塗料商品名、会社名、人名などは特別な事例を除いて敢えて触れないこととした。

また本報告書は塗料専門技術者を対象としたものではないので、化学式などの記載はできるだけ避け、個々の被塗物別塗料・塗装技術についても、深く立ち入らなかった。これらについては、それぞれの専門家による優れた成書、技術論文などがあるので参考として戴きたい。

2.1 塗料、塗装、塗膜

塗料は表面加工材料の一種であり、金属、木材、コンクリート、プラスチックなど、さまざまな素材の表面に薄膜を形成させて、素材の保護や色彩の付与、その他いろいろな機能を発現させている。その薄膜を「塗膜」、 塗膜を形成させる加工法を「塗装」と称している。

また塗膜の機能を十分に発揮させるため、通常は塗装前に素材表面に脱脂や化成皮膜の付与、粗度調整などの処理が行われる。これらは「塗装前処理」あるいは「表面処理」と呼んでいる。

塗膜の厚さは通常数μm~数百μm(1μmは1000分の1mm)である。塗料はこのような薄膜でさまざまな機能を発現・維持させなければならない。同時に多様な形状、面積の被塗物に均一な薄膜を形成させるためにいろいろな塗装方法があり、それらに対応した優れた塗装作業性が求められる。このため塗料には塗膜自体に求められる性能(外観、耐久性、機能など)に加えて、塗膜化するための技術や、塗膜性能の評価技術などが重要となっている。

今日、塗料には多種類の合成樹脂や化学原材料が使われており、さらに塗料メーカーはその一部を自社製造している。塗料工業はファインケミカルの一分野であり、化学工業の中で約50%を占める最終化学製品の中で医薬品、化粧品に次ぐ位置づけとなっている(1)。

表 2.1 塗料工業の化学工業における位置づけ (社) 日本化学工業協会資料()に基づき作成

出荷全額構成比 2006	年(単位%)
化学肥料	0. 9
無機工業薬品	6. 9
有機化学工業製品	40. 4
化学繊維	1.8
最終製品	49. 9
化学工業	100

油脂・石鹸・洗剤・界面活性剤 3.6 3.8 塗料 医薬品 26 2 農薬 1.0 化粧品・歯磨・その他 5.2 ゼラチン・接着剤 1.0 2.3 写真感光材料 その他最終化学製品 6.7

2.2 塗料の役割

塗料の役割 (機能) は大別して

- (1)「保護」
- (2)「美観の付与」
- (3)「機能の付与」が挙げられる。

「保護」については素材をさびや劣化、摩耗などから保護し、素材機能の維持に大きく貢献している。素材を取り巻く環境は、水、光、熱、塩分のほか、化学薬品など多岐にわたり、酸性雨や黄砂による劣化、摩耗など、時代によりその環境因子も変化する。塗膜にはそれら変化への対応が求められる。

塗料はこれらに対して補修塗装という比較的経済的な手法で、長期の保護を容易にすることができるので、社会資産の維持・保全に対する経済的効果は極めて大きい。全国の腐食対策費の60%弱(平成9年)は表面塗装によるもので。金額的には約2.3兆円となっている⁽²⁾(表2.2)。

表 2.2 腐食対策費(億円)(2)

	腐食対策費	1997 年	1994 年
1	表面塗装	22, 955	15, 955
2	金属の表面処理	10, 135	6, 476
3	耐食材料	4, 432	2, 388
4	防錆油	637	157
5	インヒビター	449	161
6	電気防食	217	158
7	腐食研究費	417	215
	合 計	39, 282	25, 510
	対GNP(名目)	0. 77%	1. 72%

このように塗料は省資源、資産価値の維持の面からも、地球環境・資源保全に大きな貢献をしている。

「美観の付与」にあっては色彩、意匠による快適環境の創出、付加価値の向上に大きな役割を果たしている。

色彩設計によって優れた住環境、都市景観を生み出 し、また自動車から携帯電話に至るまで、塗料はその 商品価値を高め、経済的効果を向上させている。

また塗装によって比較的簡単に色彩、意匠を変えることができることも、塗料の大きな長所となっている。

「機能の付与」としてあげられる役割として、表 2.3 に示すような極めて多岐の機能を発現させている。経済的にこれらの機能を付与することにより、付加価値を高

表 2.3 塗料による機能付与(3)

機能分類	項 目
電気・磁気的機能	導電、電磁波シールド、電波吸収、磁性、プリント回路、IC用、帯電防止、 電気絶縁
熱的機能	耐熱、断熱、遮熱、耐火、太陽熱吸収、示温、高反射率
光学的機能	蛍光、蓄光、光再帰反射、遠赤外線反射、紫外線遮断、光伝導発光
物理的機能	弾性、貼紙防止、落書き防止、防滑、潤滑、結露防止、 着氷固着防止、調湿、凍害防止、透湿、ひび割れ防止、防水、ガラス飛散防止、 コンクリートはく落防止、自己治癒、耐摩耗、防塵、低汚染
生物的機能	抗菌、防かび、防藻、防虫、防汚、水産養殖、動物忌避
化学的機能	消臭、ガス選択吸収、中性化防止、耐薬品、光触媒
その他	防音、制振、放射線防御

め、快適性、安全性、環境保全に大きく貢献している。

表面加工法には塗料・塗装以外にもラミネート(接着)やメッキ、モルタルなどいろいろな方式があるが、 塗料ほど経済的に、かつ広範囲な対象、形状に適応できる表面加工材はないといえる。

2.3 塗料の需要構成と生産量

2.3.1 需要構成

塗料の分野別需要量を 図 2.1 に、また需要区分の 具体的内容を表 2.4 に示す。

需要分野で需要量が大きいのは建物、車両であり、この2者で全体の約47%を占める。また車両新車、建築資材、電気機械、機械、金属製品、その他の殆んどは工業的に塗装されており、工業用塗料は全体の約45%(需要量)を占める。家庭用は2%弱(需要量)であり、欧米の需要構造とは大きく異なっている。因みに欧米の家庭用塗料の比率は、国によって異なるが、10~40%(需要量)である。

表 2.4 需要区分の内容(4)

需要	区分	内容
建	物	ビル・戸建住宅・集合住宅・工場家屋・病院・学校・ガソリン スタンド等の現場塗装用 (新設、改修を含む)
建 築 資 材		各種建築用資材の工場塗装用(サッシ、建具、各種ボード、無 機理材等を含む)(PCMは除く)
椆 造 物		橋梁・土木 (コンクリート防食を含む) ・ブラント・海洋構造 物・水門・鉄塔・大型パイプ・ブール等の新設、補修
船	舶	船舶の新造、補修(積込み用を含む)(進船所の陸機部門及び製 鉄所向けのショッププライマーを除く)
H ne de m	新車	乗用車・トラック・バス・オートバイ(部品を含む)
道路車両	補修	同上の補修、塗り替え
電気機械		家庭電気・重電機・電子機械・事務用機械・通信機・計測器・冷凍 機・照明器具・自動販売機・コンピュータ関連機器等(部品を含む)
機	械	産業機械・農業機械・建設機械・鉄道車両・航空機等(部品を含む)
金 属	製品	PCM・全国家具・コンテナー・ガードレール・自転車部材・フェンス・食缶・ドラム缶・ボンベ・ガス器具・石油ストーブ等
木エ	製品	合板(建物の現場施工用を除く)・家具・楽器等
家 庭	用	家庭用品品質表示法に基づく表示をした涂料
路面	標示	トラフィックペイント
輸	ш	塗料として輸出されるもの (プラント輸出の一部として輸出されるものは除く)
+ 0	他	皮革・紙用を含む

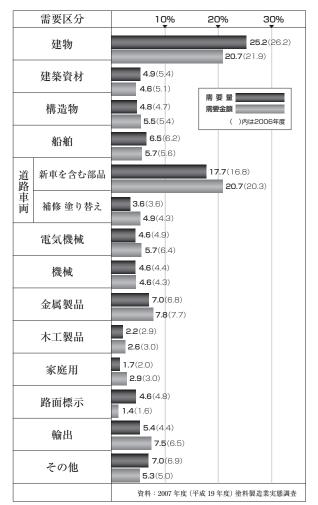


図 2.1 塗料の分野別需要量(4)

したがって欧米と異なって、日本ではTVコマーシルにも塗料はほとんど登場しないので、一般の消費者には一層馴染みが薄い存在ともなっている。

塗料の需要分野は広範囲にわたり、それぞれの分野で要求される塗膜性能も異なり、対象物の大きさ、数量も一様ではない。したがって塗料、塗装方法の種類

は多く、求めらる技術も多岐にわたっている。

2.3.2 生産量の推移

塗料国内生産量

日本の塗料国内生産量は図 2.2 に示すように、1990年まではほぼ右肩上がりの増加を示し、1990年には220.1万トンとピークを記録した。その後は下降傾向を示し、2007年には約194万トン、2008年は世界同時不況の影響もあり184万トンにまで減少している。

なお(社)日本塗料工業会に所属する塗料会社(正 会員)は97社となっている(2009年12月現在)。

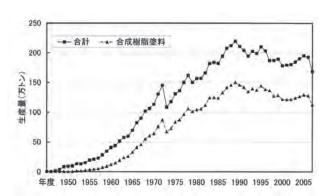


図 2.2 塗料国内生産量推移(資料(社)日本塗料工業会)

塗料海外生産量

一方、日本塗料メーカーの海外現地生産は 1990 年 以降増加しており、合弁、技術供与を含めた国外での 塗料生産量は 1990 年に約 19 万トン、2000 年に 62 万 トン、2005 年には 100 万トンを超え、2006 年は 117

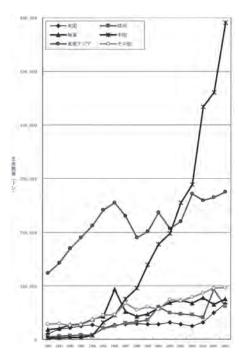


図 2.3 日本塗料メーカーの塗料海外生産量推移(5)

万トンにまで増えている⁽⁵⁾(図2.3)。特に中国、東南 アジアでの伸びが大きく、2006 年では両地域で海外 生産の 74%を占めている。今や全海外生産量は国内 生産量の実に 60%に達している。海外進出の初期は、 国内顧客の海外進出にともなって海外生産を行うこと が多かったが、今日では進出先国内市場への展開が進 んでいる。1998 年の時点で 19ヵ国に 23 企業が進出 しており⁽⁵⁾、国内生産量は減少傾向にあるものの、グ ローバルには着実な発展を続けている。

2.3.3 塗料生産量と粗鋼生産量の相関

図 2.4 は塗料の国内生産量と粗鋼生産量との相関性 を示したものである。

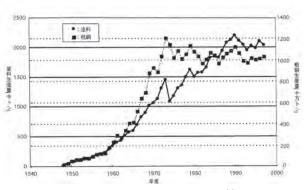


図 2.4 塗料と粗鋼生産量の相関(6)

1970年以降、素材の多様化、鉄鋼の輸出増加などからやや乖離が認められるが、両者は比較的高い相関性を示している。鉄鋼を素材とする車両、高層建築物、大型構造物、船舶、電気製品など近代社会の発展に伴って、塗料もまたその需要を拡大してきたことが分かる。

2.4 塗料の組成

塗料の組成は大別して、塗膜形成要素(塗膜になる成分)と、塗膜形成助要素(塗膜を形成させるために流動性を与える成分—塗膜にならない成分で塗装過程で揮散する)から構成されている。

これらは図2.5に示すような成分で構成されている。 塗膜形成主要素 (バインダー)

塗料組成の中で最も重要な要素は塗膜形成主要素 (バインダー)であり、塗膜の強靱性や密着性などの 物理的性能、耐久性や耐薬品性などの化学的性能や塗 膜形成の機構(乾燥方式)を支配している。

バインダーは古くは植物油や漆などが用いられ、これらは空気中の酸素や水分、気温で液状から固体の塗膜に硬化させていたが、今日ではほとんどが合成樹脂

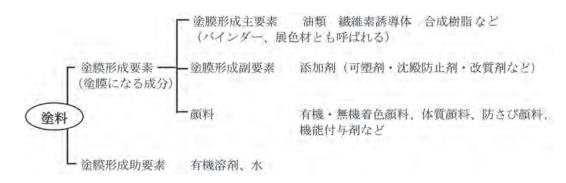


図 2.5 塗料の組成

となって、さまざまな硬化機構が組み込まれている。

このためバインダーは主体となる合成樹脂のほかに、架橋用の合成樹脂など、複数の種類の組み合わせで構成されることが多い(6.3参照)。

合成樹脂としてはアルキド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、高分子ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂など、極めて多くの種類が使われている。

合成樹脂は塗料メーカーで設計、製造する場合と、 塗料用樹脂製造専門メーカーから購入する場合があ る。自動車用塗料など高度な技術を要する塗料の合成 樹脂は、今日ではほとんど塗料メーカーが開発し、自 社製造している。

これらの樹脂を水溶化したり水に分散したものが水 性塗料であり、粉状にして空気で流動性を付与させた ものが、粉体塗料と呼ばれている。

顔料

着色顔料としてはチタン白、亜鉛華、カーボンブラック、弁柄、黄土、シアニンブルー、シアニングリーン、ペリレンレッド、キナクリドンレッドなどの無機・有機顔料がある。

防さび顔料としてはリン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、亜鉛末などがある。

この他塗膜の光沢を調整するつや消し顔料(主に微 粒子シリカ)などがある。

体質顔料としては炭酸カルシウム、クレー、タルク、炭酸バリウム、シリカなどが用いられている。体質顔料は塗膜の体積効果を目的とするもので、主に中塗り、下塗り塗料に使用される。粗い素材表面に塗装した後、塗膜表面を研磨し、平滑な仕上がりを得る目的などに用いられる。

機能を付与する特別の顔料類としてはアルミニウム 粉、蛍光・蓄光顔料、ガラスビーズ、光輝性マイカ、 赤外線反射材などがある。

有機溶剤

有機溶剤としてはミネラルスピリット、トルエン、キシレン、イソプロピレンアルコール、ブチルアルコール、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、酢酸ブチルなどがあり、通常は樹脂との溶解力、蒸発速度を調整して数種類の溶剤を組み合わせて使用される。

このように、今日では塗料はほとんど化学製品で構成されており、したがってこれら材料による安全・環境問題への対応も、また重要な課題となっている。

2.5 塗料の製造

塗料の製造方法は、基本的には 前練 (プレミックス)→分散→調合→調色→濾過 の工程で構成される。図 2.6 に塗料製造の基本工程を示した。

前練(プレミックス)はバインダーの一部と顔料を 予め混合し、分散機で効率的に顔料分散ができるよう にする前工程である。分散機には各種のタイプがあり、 塗料の目的に応じて選択され、最適条件で顔料がバインダーに分散される。その後調合工程ですべての配合 原料が混合されて、塗料の基本形ができあがる。

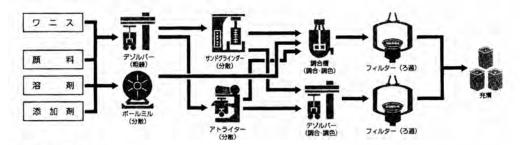
調色工程では数種類の原色塗料を混合して、目的の 色彩の塗料に仕上げる。最後に濾過機で入念な濾過が 行われ、容器に充填される。

明治時代には多くを人力に頼り、分散機は石製ローラーミルを使用、金属製チルドロールが登場するのは1919 年 (大正8年) 以降であった。

今日ではサンドグラインドミルやボールミルが主流となり、連続分散が可能となっている。また液状原料はパイプラインで各設備に搬送されている。仕込量もコンピューターで制御され、極めて近代的な設備で塗料が製造されている。

しかし塗料は多くの用途に、指定された色を提供するので、基本的には多品種少量生産となる。したがっ

【溶剤型塗料】



【粉体塗料】

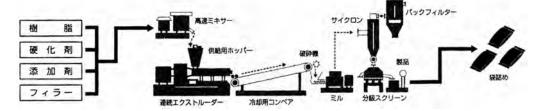


図 2.6 塗料製造の基本工程(7)

て大規模連続多量生産ラインはなじまない業種となっている。

粉体塗料では溶剤、水を使用しないので、分散はエ クストルーダーで連続混練し、微粉砕装置で粉状にす るのが主流である。

2.6 塗装

塗料は塗装によって塗膜になり、はじめてその機能を発揮するので、塗装は経済性・効率性・省エネルギーを含めた、塗膜のトータルコスト・パフォーマンスを左右する極めて大切な工程である。

基本的な塗装工程は 前処理→塗装→乾燥 の3単位から構成される。下塗り、中塗り、上塗りなど塗り重ねが行われる場合は、原則的(中塗り・上塗りでは前処理が省かれることもある)にはこの単位が繰り返される。焼付け乾燥(ベーキング)を行う工業塗装では、1単位の場合1コート1ベーク、2単位の場合2コート2ベークなどと称される。近年は合理化、省エネ化が進み、2コート1ベーク、3コート2ベークの方式が一般化している。

塗装前処理は、塗装前に素材表面を清浄化し、さまざまな表面調整を行う工程で、塗膜品質を左右する土台ともなる重要な工程である。前処理が不完全であれば、優れた塗料も砂上の楼閣となる。大別して皮膜化成処理を行う湿式法とサンドブラストに代表される乾式法があるが、前処理の詳細は別稿に譲りたい。

塗装は、近代化以前は刷毛や浸漬法により作業者の 技で行われていたが、今日では多くの塗装機・塗装法 が開発され、また塗装ロボットの導入により、塗装作 業者の熟練技が機械に置き換えられている。

とはいえ塗装対象物は多様であり、依然として熟練 塗装工を必要としている分野もある。塗装法は大別し て、塗料を液状のまま塗布する方法と、霧状(微粒化) にして塗布する方法があり、被塗物の形状、大きさ、 数量、塗料の性状などによって、最適な塗装方法が選 ばれている。表2.5、図2.7に代表的な塗装方法を示した。

乾燥工程は、大型被塗物では自然乾燥に頼らざるを得ないが、量産塗装を行うライン塗装では熱風乾燥炉、 (遠) 赤外線乾燥炉、紫外線照射炉などで乾燥(塗膜硬化)が行われ、コンベアー方式で一貫した塗装が行われる。乾燥(塗膜硬化)工程は、単に溶剤などの揮発成分を揮散させることを目的とするのではなく、熱エネルギーによって合成樹脂の重縮合反応や熱融合を行って、期待する塗膜性能を発揮させる重要な役割もあり、温度・時間の管理が大切である。

図 2.8 は工業塗装における 2 コート 1 ベークのラインレイアウト例である。

被塗物は着荷でコンベアーにハンガーで吊され、2回の塗装工程を経て、焼付け乾燥炉で乾燥塗膜となり、脱荷でハンガーからおろされる。セッティング・ゾーンは揮発成分を徐々に揮散させるために設けられている。

表 2.5 代表的な塗装方法(1)

分類	塗 装 方 法	原理	
	刷毛塗り塗装	刷毛で塗料を塗布	
	ローラー塗装	スポンジ状ローラーで塗料を転写して塗布	
液状で塗布	カーテンフローコーター塗装	スリットからカーテン状に塗料を流して塗布	
液状で塗布	ロールコーター塗装	ゴムロールに塗料を転写させて塗布	
	浸漬塗装	塗料タンク内に被塗物を漬け、引き上げて塗布	
	電着塗装	水溶性塗料を電気泳動の原理でメッキのようにして塗料を付ける	
エアースプレー塗装 圧縮空気で塗料を微粒化して塗布		圧縮空気で塗料を微粒化して塗布	
== 15 //# #± // . \	静電スプレー塗装	微粒化した塗料を一荷電、被塗物を+荷電させて電気的に塗布	
霧状(微粒化) にして塗布	エアレススプレー塗装	塗料に圧力をかけ吐出時に微粒化させて塗布 加温を併用する場合もある	
にして空間	静電エアレススプレー塗装	エアレスに静電荷電を併用	
	粉体スプレー塗装	粉体粒子に荷電して塗布	

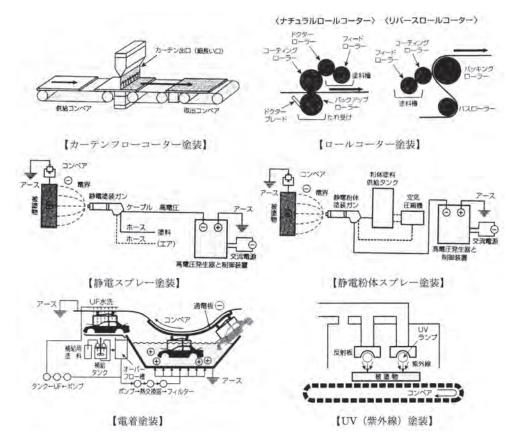


図 2.7 代表的な塗装方法(2)(8)

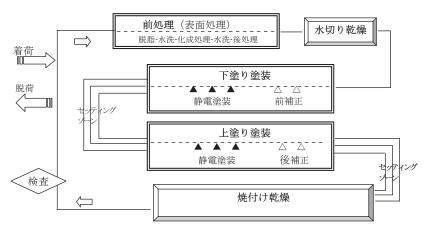


図 2.8 塗装工場の基本的なレイアウト例

表 2.6 分類軸と塗料の名称

2.7 塗料の分類

塗料はいろいろな分野、素材に多様な塗装方法で使用され、多くの原材料を用いて多彩な塗膜外観と機能を生み出している。

また歴史的にも古くから存在していたことから、極めて多くの呼称があり、そのため大変分かり難い印象を与えている。

人間も性別、年齢別、国籍、職業などの分類軸によって分類された呼称があるように、塗料もまたさまざまな軸で分類されている。

これらの関係を表 2.6 に纏めた。

2.8 塗料を支える技術

塗料に求められる技術は、究極的には「期待される 品質の塗膜を、いかにして経済的に、かつ環境に配慮し て作り上げるか」ということになる。与えられた規格に 合格する配合設計をして製造すれば済むという単純な ものではない。

大型物件は塗装過程で気象条件に左右され、工業製品では、塗膜は梱包・輸送・在庫などさまざまな条件・環境を経て、商品として消費者に渡る。さらに消費者の下で、いろいろな環境・条件で使用されることになる。したがって、まず市場ニーズに加味してこれら塗膜に負荷される環境・条件の調査から始まり、次にそれらの情報をもとに、技術的な品質設計目標を設定しなければならない。

その上で経済性、環境対応、期待寿命を考慮して、 どのような塗装系で塗膜を作るかが決定される。さらに 新しい塗料配合が求められる場合には塗料配合の設計、 必要に応じてバインダー樹脂の開発に入る。

こうして開発された塗膜が実用に耐えるかの評価も 大変重要で、さまざまな評価試験が行われ、評価技術も 塗料にとって大切な要素技術となっている(図 2.9)。



図 2.9 暴露試験場 (宮古島) (日本ペイント提供)

【分類軸】 【名称(例)】 塗料 状態 溶剤型塗料 無溶剤型塗料 多液型塗料 粉体塗料 水性塗料(エマルション塗料、水溶性塗料、ディスパージョン塗料) 樹脂 油性塗料 ニトロセルロース塗料 合成樹脂塗料(アルキド、 (バインダー) アミノアルキド、ビニル、エポキシ、アクリル、フッ素、シリコン等) 硬化機構 酸化重合型塗料 焼付型塗料(加熱して化学反応させる) 紫外線硬化型塗料 反応硬化型塗料 塗装 方法 はけ塗り用 ローラー塗装用 スプレー塗装(エアー、エアレス、静電)用 浸漬塗装用 電着塗装用 カーテンフローコーター用 工程 下塗塗料(プライマー) 中塗塗料 上塗塗料 下地塗料 目止め塗料 素材 鉄鋼用塗料 木工用塗料 プラスティック用塗料等 塗膜 用途 自動車用塗料 重防食用塗料 船舶用塗料 建築用塗料 家庭用塗料等 外観 着色塗料 クリヤー塗料 メタリック塗料 つや消し塗料 多彩模様塗料等 電波吸収塗料等 機能

また塗膜の要求品質には相反する事象があり、塗膜性能のバランスと良好な塗装作業性の確保が、塗料配合設計上の重要な課題となる。安全で効率的な塗装作業が困難な塗料、コスト・パフォーマンスを無視した塗料は、産業用としては実用的ではない。

このようなテクニカル・マーケティングを含む、総合的なコーティング・デザインの考え方、科学的アプローチによる塗料設計の手法はようやく定着しつつあるが、第二次大戦後、日本の諸工業が急速に発展し、多くの工業製品、大型構造物、高層建築が相次いで登場した高度成長時代は、塗料はクレーム対策の技術蓄積で開発が進められてきたともいえる。まさに「塗料はクレームの嵐にもまれて育った美しい雑草である」(井上幸彦:「塗料及び高分子」序言(®))の言葉通りであった。

図 2.10 に塗料を支える技術を要約した。塗料は高分子化学、高分子物性学、界面化学、分散工学、安全工学などのほか、塗料・塗装をサポートする技術は極めて多岐にわたっている。

塗料は、化学技術の進歩による多くの原材料の誕生、基盤、要素技術の発展に大きく支えられ、発達してきた。 さらに多量生産への対応、価値観、素材の多様化などに 対応するため、さまざまな海外技術を導入し、日本独自 の技術開発を進めてきた。加えて日本人の鋭い美的感覚 (極めて厳しい外観品質の要求)、高温多湿の海洋性環境、顧客間の激しい競争が、日本の塗料技術の向上に大きく 寄与してきたといえる。

こうして今日では世界トップレベルの塗料工業を実 現させている。

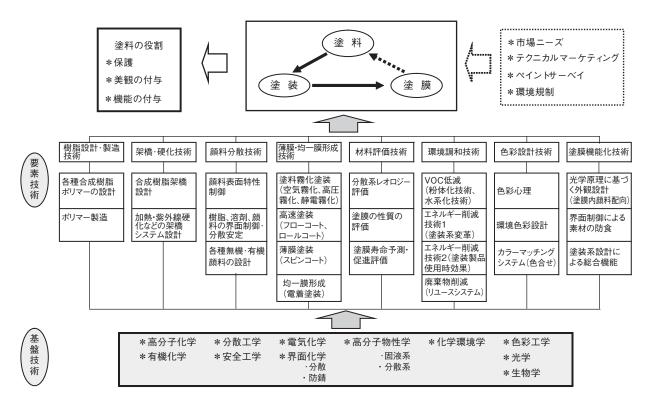


図 2.10 塗料を支える技術

【参考、引用文献】

- (1)「Chemical Industry of Japan 2008」p8(社)日 本化学工業協会
- (2)「わが国における腐食コスト (調査報告書)」p1 平成13年5月(社)腐食防食協会・(社)日本防 铸技術協会
- (3)「'09 日本の塗料工業」(平成 21 年度版) p6 (社) 日本塗料工業会
- (4)「'09 日本の塗料工業」(平成 21 年度版) p14 (社) 日本塗料工業会

- (5)「(社)日本塗料工業会 60年史」(平成20年) p125(社)日本塗料工業会
- (6)「わが国塗料工業の中期展望」(平成10年) p127 (社)日本塗料工業会
- (7)「'09 日本の塗料工業」(平成 21 年度版) p10 (社) 日本塗料工業会
- (8)「'09日本の塗料工業」(平成21年度版)p13他(社) 日本塗料工業会
- (9) 井上幸彦:「塗料及び高分子」序言(株)誠文堂 新光社(昭和38年)

3 塗料の歴史(I) 原始時代から大正時代まで

3.1 原始時代

(紀元前~AD300年~縄文・弥生時代)

塗料のルーツは有史以前 彩色は人の自然の営み

モノの表面に色を付けたり保護するという行為は、有史以前に遡る。ネアンデルタール人(紀元前 15 万年~6 万年)は身体に彩色を施し、埋葬にも色が用いられていた記録がある。旧石器時代の洞窟壁画では、特にアルタミラ洞窟の壁彩(スペイン:紀元前 16,500 年~12,000 年)、ラスコーの壁画(フランス:紀元前 15,000年)などが有名で、世界遺産にもなっている。これらにはススや金属酸化物を含んだ粘土が使われていた。

日本でも紀元前1万年頃、縄文時代にすでに彩色土器があり、土器の彩色に弁柄が使われている。最近では北海道南茅部町垣ノ島遺跡で、約9000年前のものと推定される漆を塗った糸を加工した製品が出土している。

紀元前 5000 年頃 (縄文前期)

三引遺跡の日本最古の漆塗り竪櫛

1996 年(平成8年)縄文前期約6800年前のものと される「日本最古の漆塗り竪櫛」が、能登半島の七尾 市三引町三引遺跡から出土した(図3.1)。



((財) 石川県埋蔵文化財センター提供)

これには弁柄を含む漆を 6 層塗り重ねるなど、高度な技術が認められている。各層の厚さは下から 2 層目が 200 ~ 340 μ m、他はほぼ 100 μ m となっている(図 3. 2)。またパイプ状弁柄が用いられ、これは酸化鉄の粉砕や赤土を燃焼させたものではなく、水中に浮遊する鉄バクテリア生産物である赤褐色の泥層を、乾燥して得られたものであることが明らかになっている $^{(1)}$ 。

この他、福井県三方町鳥浜貝塚遺跡からも紀元前 3500年~2000年頃のものとされる漆塗り木製品が多 く発見され、赤色漆塗り櫛も出土している。この地方 で塗られた漆は DNA 鑑定の結果、日本産の漆が使わ

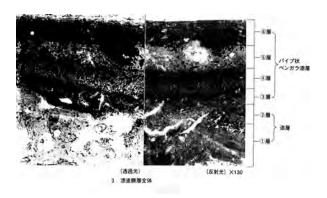


図 3.2 漆塗膜層断面顕微鏡写真(1)

れている(2)。

このように、いろいろな発掘遺品に塗料のルーツを見ることができる。漆の取り扱いは今日でも難しいが、縄文人がすでにこれらを使いこなす高い技術を持っていたことに驚かされる。そして漆の産地が東洋に限られていたことから、東洋独自の塗料工芸を発達させることになった。

縄文時代の櫛はシャーマン(呪術者)の頭部を飾る 呪具とされ、特に赤は呪術的・宗教的行為に用いられ、 人類が意識して使用した最初の色といわれる。顔料と して弁柄(酸化鉄)や辰砂(硫化水銀)などが使われ たが、これらの顔料には防腐効果もあり、生命の色、 再生の色の意味合いがあったといわれる。この時代、 顔料は世界的に共通して植物(藍)や土壌化した着色 岩石(赤鉄鉱、黄鉄鉱、マンガン鉱、白亜等)が使用 されている⁽³⁾。

紀元前 3000 年頃 ノアの箱船 (紀元前 3000 年?) は アスファルトで防水

紀元前 4000 年頃になるとエジプト古王国が誕生し、同 3000 ~ 2600 年頃(日本における縄文中期)にはピラミッドが作られる。有名なノアの箱船(紀元前3000 年?容積はタイタニック号に相当するといわれる)には、防水材として天然のアスファルトが塗られていたといわれる。西洋では白亜(チョーク)、石膏、カーボンブラック、赤土(天然酸化鉄)、天然群青(塩基性炭酸銅)、孔雀石(炭酸水酸化銅)、黄土(酸化水酸化鉄(皿))などが顔料として使われ、エジプト青(珪酸銅)のように焼成して顔料を作る技術も存在していた(3)(4)。また珪石と炭酸ソーダからガラスも作られている。

紀元前 2000 年頃 西洋ではワニス、人工顔料が登場

紀元前 2000 年頃(日本における縄文後期時代)には殷王朝、ギリシャ・ミケーネ文明がおこる。中国では殷周時代(紀元前 1500 年~ 770 年頃)にはすでに車や弓に漆塗りが施されており、中国の漆の歴史も古い。紀元前 1000 年頃になるとエジプトでは蜜蝋やエゴノキ油をバインダーとする人類初のワニスが作られている。ワニスは化石樹脂と亜麻仁油を溶融して作られる濃厚な溶液で、その後テレメン油などで薄めて使われた。また当時すでにリサージ(一酸化鉛)があり、オリーブ油に添加すると乾燥を速めるとの記録が残されている。

さらに古代ローマ時代(紀元前 600 ~ 500 年頃)に 入ると鉛白(塩基性炭酸鉛)、鉛丹(四三酸化鉛)や 緑青(塩基性炭酸銅)などの人工顔料も使われるよう になる。鉛白は壺の底に酢酸溶液を入れ、その上部の 空間に鉛板を充填、壺を樹皮の中に放置し、発酵熱 で酢酸を蒸発させて鉛板の表面に酢酸鉛を生成させ、 これに発酵で生じた炭酸ガスを作用させて作られた (ダッチ法の原理)。また朱色の鉛丹は鉛白を焼いて作 られた。鉛白は紀元前 300 年頃に製造法に関する記録 があり、中国でも紀元前 5 世紀末に作られた記録が あって、それぞれ個別に製法ができたようである。天 然群青(ウルトラマリン)は主にアフガニスタンで産 出し、シルクロードを通って世界に広がった⁽³⁾。

複雑なものの表面に描いたり均一に覆ったりするためには、膜となる成分が水や油のように流動性をもった材料で、最終的には乾いた膜とならなければならない。そのような材料として古くから植物油、アスファルト(ピッチ)、卵白、蜜蝋等が用いられてきた。特に西洋ではオリーブ油、後に亜麻仁油が、東洋では漆の樹液が多く使われた。オリーブ油・亜麻仁油は空気中の酸素で、漆は酵素の働きで乾燥膜となった。このように膜を作る成分に顔料を混ぜたものが塗料の原型である。

【漆】 漆は天然の高分子物質。その樹液は乳白色のエマルションで、その成分はウルシオール(60~70%)水(20~35%)水溶性多糖類(5~10%)糖蛋白(1~3%)酵素(ラッカーゼ0.2~0.9%)で構成される。漆の硬化は酵素の働きで開始され、硬化乾燥雰囲気の最適条件は15~25℃/65~85% RHで高湿度ほど乾燥は速くなる。採取された漆は複雑な精製過程を経て固形分95%以上の状態で塗装に供される。日本の漆の主産地は東北地方、世界では中国、ベトナムである。

漆は揮発成分が少なく、その成分は水であり、かつ常温多湿で硬化するため、環境問題対応として最近再び注目されてている⁽⁵⁾。

OH OH
$$R \qquad (R \ \text{lt} \ R_1, R_2, R_3, R_4)$$

 $R_1: (CH_2)_{14} - CH_3$

 R_2 : $(CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_5 - CH_3$

 R_3 : $(CH_2)_7 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_2 - CH_3$

 R_4 : $(CH_2)_7 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH = CH - CH_3$

図 3.3 ウルシオールの化学構造式(6)

なおウルシオールの化学構造は真島利行(1874-1962年)により初めて決定された(図3.3)。

漆の塗膜は 漆特有の優美な美観を有し、硬く て靱性に富み、耐久性、耐薬品性にも優れ、合成 樹脂にはない特徴をもっている。

【アスファルト】 人類が初めて使用した汎用プラ スチックといわれる。木製の船の隙間に天然アス ファルトを塗って防水した。バベルの塔も煉瓦を アスファルトで接着したといわれる。漆と異なっ て、アスファルトは石油系で自噴して産出し、資 源的に偏在せず、入手が容易であったとされる。 【植物油】 油は脂肪酸とグリセリンの化合物で、 脂肪酸の種類、含有量、組み合わせによって油の 性質が異なる。脂肪酸には不飽和脂肪酸(オレイ ン酸、リノール酸、リノレイン酸など)、飽和脂 肪酸(パルミチン酸、ステアリン酸など)があり、 不飽和脂肪酸を多く含む油は、薄膜にすると空気 中の酸素を吸収して重合し乾燥した膜になる(乾 性油)。不飽和度が高いほど乾燥は速くなり、飽和 脂肪酸を多く含む油は常温では乾燥しない(不乾 性油)。不飽和脂肪酸量を示す指標としてヨウ素価 があり、ヨウ素価 130 以上を乾性油、130 ~ 100 を 半乾性油、100以下を不乾性油としている。なお乾 性油としては亜麻仁油、桐油、エノキ油、向日葵油、 半乾性油としては綿実油、ごま油、コーン油など が、不乾性油には椰子油、オリーブ油、なたね油、 サフラワー油(高オレイン酸タイプ)などがある。 不乾性油は乾燥しないので焼付け塗料の合成樹脂 に組み込んで可塑剤的な働きに利用している。乾 性油、半乾性油はいろいろ組み合わせて、用途に 適した油性ペイントが作られている。

3.2 古代 (AD300 年~ 1200 年代 古墳・飛鳥・奈良・平安時代)

7世紀 日本でも鉛白 朱顔料 が作られる

日本に仏教が伝来したのは6世紀半ば(538年)、 遺隋使が派遣され、607年には法隆寺が建設された。 西洋では537年に聖ソフィア寺院、1182年にパリの ノートル・ダム大聖堂主祭壇が完成している。

7世紀には日本でも鉛白が造られており、「日本書紀 持統紀」(692年)に鉛白に関する最古の記録がある。

また古代の日本は水銀鉱床(紀伊・四国・九州を結ぶ中央構造線)に恵まれていたことから2~8世紀頃には高度の朱精製技術が発達しており、天然の硫化水銀は丹砂、辰砂、人工の硫化水銀は朱砂、銀朱と呼ばれていた⁽³⁾。朱の応用は東洋の方が西洋より先行していた。また東洋からは茜や藍が西洋に渡っていった。

丹塗りで塗装された壮麗な木造建築

6世紀当時日本には漆の他に丹塗り、渋塗りなどの技術があった。丹塗りは仏教と共に中国から伝来したとの説、弥生時代からあったとの説があるが、いずれにせよこれによって多くの壮麗な社寺が建造された。607年に建てられた日本最古の木造建築・法隆寺の堂塔木部、732年に45代聖武天皇の命によって建てられた難波宮をはじめ、唐招提寺(759年)、平安京大極殿(793年)、春日大社(768年)、上賀茂神社などはその代表例といわれる(ただし現在は合成樹脂塗料で改修されているものが多い)(7)。飛鳥朝以前にも宮殿や社寺には塗装が行われた可能性はあるが、華美を排した朝廷の意向が強く反映されて、贅沢な建物は建造されなかったとされる。

法隆寺金堂の壁画 玉虫厨子須弥座絵の密陀絵

法隆寺金堂の壁画 (7世紀末頃) は日本最古の寺院 壁画で、顔料には白土、朱、弁柄、鉛丹、黄土、岩群青、 岩緑青、墨などが使われていた(昭和24年焼失、今 日では再建されているので当時のものではない)。な お法隆寺金堂に安置された玉虫厨子(図3.4)には黒 漆が塗られているが、その絵(玉虫厨子須弥座絵)は 密陀絵(乾燥性を速めるため密陀僧:一酸化鉛を添加 して加熱した油で顔料を錬って描いた絵)と呼ばれ、 世界最古の油性塗料の塗装品の可能性があると云われ ている。

高松塚古墳は7世紀末から8世紀初めのものとされ、 ここに使用された顔料は丹砂(天然硫化水銀)、鉛丹、 弁柄、黄土、紺青、緑青、胡粉(鉛白)、墨などで、



図 3.4 玉虫厨子

この他金箔や銀箔が使われている。高松塚古墳の壁画 は日本で紺青、緑青を使用した最初の例である⁽³⁾。

【丹塗り】丹塗りは動物・魚の骨、皮革を煮て得られる粗製ゼラチン(膠)の水溶液(有機たんぱく質でコラーゲンが母体)に弁柄、鉛丹、朱、黄土、緑青、胡粉(貝の粉)などを配合したものである。その塗膜は通気性があるため 木部に塗っても剥がれ難く、ふくれなども生じにくい。「延喜式」(927年完成・古代法典)には膠を用いた塗料配合が記録されており、これが日本最古の塗料配合記録といわれる⁽⁸⁾(表 3.1)。

表 3.1 日本最古の塗料配合(文献(8)から転載。)

(延長式巻49 延長5年、927年-) 所載の数字より計算

楯と戟用黒色塗料

顔 料 掃墨 1斗3升6合 24.48リットル 展色材 膠 1斤12両 1.05キログラム 添加剤 酒 6升8合 12.24リットル (単位換算は1斤は16両、600グラム、1升は1.8リットルとして計算。白井長二氏提供。)

【渋塗り】 渋塗りは渋柿から採取した油が木材の防腐効果を有するとの経験的知恵から生まれ(起源は不明)、この油に松煙を混ぜ板塀に塗った黒板塀は庶民の住宅にも見られた。 渋塗りは渋職により明治中期まで広く行われていたが、クレオソートの出現でやがて姿を消した(7)。

8世紀 漆塗装は芸術レベルへ発展

すでに2世紀、12代景行天皇の時代には、家毎に 漆の樹を栽培させたといわれるが、その後仏教の伝来 と共に、漆は仏像、調度品、寺院などの建立で需要が 増した。朝廷には漆部の官職ができて、漆塗りはわが 国独自の発展を遂げ、8世紀(聖武天皇時代)には現 代漆工技術に劣らないレベルに達した。そして JAPAN が漆・漆加工品を意味するように、世界的に知られるようになった。日光の東照宮 (1636年) はその象徴ともいえる存在である。

日本では**油脂**(乾性油)を塗装の目的に利用したのは、合羽、提灯、油紙、傘、寺院の壁画保護などで、 西洋と異なって用途は限られていた。

西洋と日本では主として使われたバインダーに違いがあるが、これは石の文化と木の文化、材料の入手しやすさの差からきたものであろう。

3.3 中世・近世 (AD1300 年~ 1700 年代鎌倉・室町・安土桃山・江戸前期時代)

16世紀 東西文明の交流が始まる

14世紀頃になると西洋では多くの顔料を使用した油性絵具ができて、ラファエロ (1483 ~ 1520 年)、レオナルド・ダ・ヴィンチ (1452 ~ 1519 年)、ミケランジェロ (1475 ~ 1564 年) などに代表される色彩豊かな絵が描かれるようになる。

1498 年ヴァスコ・ダ・ガマがインド航路を発見、1543 年種子島にポルトガル人が漂着して鉄砲が伝来した。日本では海外技術に注目が集まり、1576 年織田信長が安土城に移り南蛮文化が流行する。こうして東西文明の交流が開花し、1590 年豊臣秀吉による全国統一が成される頃には、長崎に輸入された顔料は大阪(大阪道修町)の絵具屋、薬種商の元に集約され、江戸をはじめ全国に送られた⁽³⁾。1602 年世界初の株式会社オランダ東インド会社が設立され、大型船による東方海上貿易が盛んになった。

17世紀 平戸にオランダ商館が開設

洋式塗料が伝来

1603 年徳川家康が江戸幕府を開き、1609 年にオランダとの国交が開かれたのを機に平戸に商館が開設された。1616 年の商館長コークスの日記には、交易品積載リストに塗料の表記があり、これによって洋式塗料が日本に持ち込まれたことが分かる。こうして油性ワニス、精ワニスなども日本に入ってきた。また江戸時代には丹砂、水銀朱、緑青、鉛丹、丹土(紅土 酸化第二鉄)等が輸入されている。

その後長崎の出島に交易の拠点が移され、多くのオランダ屋敷が出現する。これらに洋式塗料が塗られたとの記録もあることから、1980年(昭和55年)に(社)日本塗装工業会九州支部連合会は、長崎市新地町の湊公園に「近代塗装伝来の碑」を建立している。

【油ワニス】アンバー、コーパル、ダムマーなどの天然樹脂と乾性油を加熱融合し乾燥剤を混ぜた もの。

アンバー; 化石樹脂。非常に堅く耐薬品性に優れ、 光沢の良い膜を作る。優良品は琥珀と して装飾品に使用される。

コーパル: 化石樹脂。堅さはアンバーより劣るが アルコールに可溶で、酒精ワニスとし ても使用される。

ダムマー;塊状天然樹脂、アルコールに可溶で加熱処理を行わないため、無色透明の膜を作る。ラッカー用樹脂としても使われた。

19世紀には油ワニスの技術は完成に近づき、各国でいろいろな油ワニスが製造された。やがて20世紀に入り天然樹脂は合成樹脂へと引き継がれていく。

【酒精ワニス】セラック、樹脂などをアルコール、 テレメン油など溶剤に溶かしたもの。

セラック; ラック虫の分泌物が殻となった樹脂状 膠着物で、アルコール、ケトンに溶解 する。家具塗装に使われた。

18世紀 英国で産業革命

化学産業、鉄素材が誕生

錬金術が化学に進化したのは 17 世紀、1675 年にニコラ・レメリー(1645 ~ 1715 年) が著した「化学講義 (原題: Cours de Chymie)」は当時有名になり、実験化学が進展した。やがて 1769 年イギリスのアークライトが水力紡織機を開発、1785 年にワットが蒸気機関のエネルギーを効率的に活用する技術を開発し、さまざまな機械に利用され工業化が進展した。いわゆるイギリス産業革命(1760 ~ 1830 年)である。産業革命は繊維産業を発達させ、繊維処理用の天然の酸・アルカリが不足したことから、18 世紀中頃に硫酸をはじめソーダなどの化学産業が誕生した。

また18世紀に入りコークス製鉄法が開発され、石炭資源に恵まれていたイギリスが産業革命の推進役となった。1779年に世界最初の鉄橋コールブルックデール橋(別名アイアンブリッジ 世界遺産 ロンドン北190km)が作られた(図3.5)。その後1856年にベッセマー、1864年にシーメンスらによって、鉄よりも強度が高く均質な鋼材製鋼法が発明され、価格も下がると、船にも使われるようになった。1879年になって世界最初の鋼製航洋船ロトマハナ(Rotomahana)号(1777トン)が建造された。



図 3.5 コールブルックデール橋 (世界遺産 Wikipedia より)

こうして従来の木材や石材に加えて新しい塗料・塗装の素材が生まれた。

当時の塗料は亜麻仁油が主で、塗料業者は顔料(主に鉛白)を油で錬ってペースト状にした「固練りペイント」を供給し、塗装工はそれを現場で亜麻仁油で作業がし易いように粘度調整をして塗装した。

3.4 近代 (AD1800 年~ 1925 年 江戸後期・明治・大正時代)

19 世紀 無機・有機化学が欧米で開花

高分子化学が誕生

18世紀後半から無機・有機化学が欧米で急速に開花する。1828年フリードリヒ・ヴェーラーは有機物である尿素の合成に成功、これは当時画期的な出来事であった。1833年にはベルツェリウスが化学反応中に生成する樹脂状物質をもとにポリマーの概念を発表し、これが高分子化学の発端となった。

顔料では1828年に人工群青、1835年に黄鉛が開発され、1856年ウイリアム・ヘンリー・パーキンがアニリン染料モーヴの合成に成功、初めて合成有機顔料が工業製品として製造された。1864年 G.P. グリスはジアゾ化の理論を完成しアゾ色素の基礎を固め、やがてパラレッド、ファストレッドが合成された。1874年にはリトポン(硫化亜鉛・硫酸バリウム複合顔料)が開発され、引き続きカドミウム・イエロー、エメラルド・グリーンなど多くの顔料が製造され始めた。また天然ガスを原料とする近代的なカーボンブラックの製造法が発明された。

1846 年バーゼル大学のクリスチャン・シェーンバインが濃硫酸と硝酸を綿と反応させて、ニトロセルロースを作ることに成功した。同年同じ混酸でグリセリンを処理して3硝酸グリセリン(ニトログリセリン)も開発されたが、共に不安定な化合物で、最初の合成爆薬となった。

こうして合成化学が誕生し、化学産業がスタートした。

19世紀中期 黒船の来航

洋式塗料による塗装の興隆

西洋で近代化学が華々しくスタートした頃、日本近海に外国船が頻繁に訪れはじめる。特にインド経由で来航する船はタール、ピッチで防錆処理をされていたことから黒船と呼ばれていた。このような防錆技術や油性塗料は、当時西洋では既に一般化されていた。幕府や諸藩も急に西洋の技術、特に軍事上の必要性から船や西洋建築、工場に関心が持たれ、外国人技術者の招聘などが行われ始めた。

そのような中 1853 年(嘉永 6 年)米国から 4 艘の 黒船(木造船)—蒸気軍艦サスケハナ号 2450 トン、 ミシシッピー号 1692 トン、他に帆船 2 艘—が来航し 幕府に開国を迫り、翌 1854 年(嘉永 7 年)ペリー率 いる艦隊が再度来日、日米和親条約(日本國米利堅合 衆國和親條約)が横浜応接所(横浜市地域史跡)にて 調印されることとなった。なお「その調印場所(神奈 川宿本覚寺内木造平屋建て談判所)に日本人によって 初めて洋式塗料が塗られ、これが日本での洋式塗装の 始まり」との説⁽⁹⁾があったが、その後の諸調査⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾によって、今日では否定的となっている。しかし神奈 川宿本覺寺は、1859 年にはアメリカ領事館として接 収され、その山門に当時の彩色塗膜が残っており、一 部が本堂に保存展示されている。

当時は中国人から洋式塗料の塗装技術を学び、横浜はその中心地であった。そこで多くの渋塗職人達が洋式塗料の扱い方を習得し、洋式塗装へと転向していった。そして以後洋式塗装はこの地から急速に国内に広まることとなった。こうした事実から塗装の歴史を示す記念碑として、横浜市の元町公園に1958年(昭和33年)に「我国塗装発祥之地記念碑」が建立されている。

1855 年(安政 2 年) 幕府は海軍伝習所を長崎に創立、 軍事・造船技術をオランダ人技術者達が教育にあたり 西洋の技術が本格的に導入された。同年津波で船を 失ったロシア使節団の代船として、日本人の手によっ て洋式帆船へダ号が建造された。同時期に鹿児島藩で は蒸気外輪船(雲行丸)を建造している。へダ号には 松の根を蒸し焼きにして木タールを作りこれを塗り、 また船底には生物の付着を防ぐため銅板が貼られたと 記録にある。一方薩摩藩ではイギリス人技術者を招き、 溶鉱炉、ガラス工場、陶磁器工場などを建設している。

1858年(安政5年)日米修好条約の締結で横浜、長崎、神戸など各地の居留地には多くの洋館が建てられ、こ

れらにペンキが塗られ、洋式塗装の需要が増加していった。ペンキ(語源は英語の PAINT から転化、他にオランダ語の PEK = タール、瀝青からとの説がある)という言葉もこの頃から使われたようである。塗装は外国人技術者により指導され、上海、マカオなどで洋式建築塗装を習得した中国人がペンキ職人として作業をした。ペンキ職は当時モダンな職業で、横浜には各地の大工・棟梁が新技術の習得に集まった。

この頃横浜の居留地ではカーリン(Careen)が行われ、多くの人をバテレンの幻術と仰天させた。カーリンとは浮かぶ船体にロープをかけ、一方の舷へ引き倒して船底を修復、船喰虫などを焼き殺し、汚れ落とし、油塗を行うことで帆船乗組員の特技であった(11)(図 3.6)。

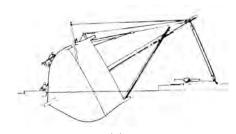


図 3.6 カーリン(13)(船底のクリーニング)

1866 年(慶応 2 年)には横須賀造船所の建設にあたって塗師所が設置され、これがわが国最初の塗装工場といわれている。当時船舶の塗装は専業の塗装工が行わず、乗組員が塗装技術を習得した。やがて塗装管理者として海軍塗師がおかれ、後に海軍塗工長と改称された。

19 世紀後期 明治維新 西洋化が加速 輸入塗料による洋式塗装が本格化

やがて明治維新(1868年)となり、以降急速に近代化が進展した。明治政府の最初の大規模工場建設は大阪造幣寮で、イギリス人建築家の指導で1871年(明治4年)に竣工された。その後官営富岡製糸場(明治5年)、札幌農学校演舞場(通称時計台 明治11年)、豊平館(開拓使のホテル 明治13年)など、次々と西洋建築が全国に広がりペンキ塗りが普及、明治7年に建設された東京神田のニコライ堂(大聖堂は明治24年完成)は日本人によって塗装され、その仕上がりが評判になった(14)。

また 1872 年 (明治 5 年) には新橋―横浜間に鉄道が開通、これら鉄道の発達に伴って駅舎、鉄橋の塗装へと塗装対象も拡大した。ちなみに 前年の 1871 年には機関車、客車が英国から陸揚げされており、新橋停車場で補修塗装(ペン剥がし・錆おとし・ 歪みとり・

油塗)が行われている。記録による新橋停車場工事における塗料の価格は白ペンキ1缶 (28 ポンド入 (12.7 Kg)) 3円 25 銭で大工の日給 37 銭と比較すると約9倍もしていた(15)。新橋—横浜間の橋梁 (22 基) は当初は木製であったが、その後鉄製に切り替えられた。現存するわが国最古の鉄橋は明治7年 (1874年)に開業した東海道線大阪・神戸間の下十三川鉄橋である(その後淀川改修によって移設され、淀川河畔で道路橋(浜中津橋)として使われている)(16)。1911年 (明治44年)には山陰本線の余部鉄橋が作られ、東洋一高い鉄橋(41.5m)として現在も健在である (2010年架け替え予定)(図3.7)。



図 3.7 余部鉄橋 (日本ペイント提供)

鉄橋は第二次世界大戦前まで錆止め塗料(鉛系、鉄 系顔料)2回、上塗りの3回塗りが一般的だった。

各地にできた灯台もこの頃から白ペンキが塗装された。白色顔料は鉛白が主流だったが、西洋では亜鉛華の塗料への応用(1847年フランスから)が進み、鉛白に比べて光沢とノビが良い反面、油の乾燥性促進効果がないことからボイル油が開発され、やがてボイル油を使用した亜鉛華塗料が主流となっていった。

当時塗装職人は塗師とペンキ師と明確に別れており、前者はわが国伝統の塗装材料による施工を担当し、 後者は西洋のペンキを塗装していた。

こうして洋式塗装は西洋建築の普及と併せて、鉄道の開通により、駅舎、橋梁、車両などに需要を伸ばし、明治9~10年頃が日本人による洋式塗装の勃興期となった。しかし当時ペンキは未だ東京市内では販売も行われておらず、横浜の貿易商社が輸入して扱い、イギリスのハバックス社製がその代表であった。輸入ペンキは主に固練りペイントで、塗装作業時に亜麻仁油で薄めて自ら作業しやすい固さに調整していた。

【ボイル油】 亜鉛は鉛のように油の酸化重合反応 を促進しないので、乾燥性の改良を目的に開発さ れた。乾性油を 130℃程度に加熱して水分を除去 し、次に90~100°Cに保持し、ドライヤー(乾燥剤:マンガン、コバルト、鉛などの脂肪酸塩)を添加、空気を吹き込みながら加熱重合を進め、適当な粘度と乾燥性を付与させる。乾性油の種類(亜麻仁油、大豆油、麻実油、荏油など)、加熱時間により色、粘度が異なるので多くの種類がある。亜麻仁油系は主に外部用に、大豆油、麻実油は屋内用に使われた。この他桐油を30%以上含む速乾ボイル油がある。ボイル油は日本では1881年(明治14年)頃から製造され始めたが、普及したのは約20年後のことになる。また日本では資源の豊富な魚油なども使われた。

【スタンド油】250 ~ 310℃で乾性油を空気を吹き 込まず加熱して重合させたもの。ボイル油より乾燥は遅い。

造幣寮の誕生で日本の化学工業がスタート、 顔料の国産化が進展

この時期、塗料の原料面で大きな進歩があった。 1871年(明治4年)大阪造幣寮が竣工したが、翌年ここで硬貨製造の際の酸洗を目的とした鉛室法硫酸が製造され、これが日本近代化学工業の草分けとなった。 1881年、紙幣の朱肉用には光明社の亜鉛華が使用されたが、印刷インキ用として人工顔料の研究が急速に進められ、これらの研究によって日本に顔料工業が誕生した。顔料の自給、高価な天然顔料からの転換、数量確保の安定化などの政府方針もあって、民間企業も生産を開始した。こうして国内顔料メーカーにより黄鉛、紺青、亜鉛華、群青、銀朱の他有機顔料・染料が量産を開始した。なお酸化チタンは1908年イルメナイト鉱から抽出精製に成功したが、良質で経済的な製品が作られるようになったのは1920年以降となる。

日本塗料工業の開祖たち

日本の近代塗料産業はまず輸入塗料の塗装から始まり、やがて販売、国内製造へと進展して行った。

近代塗料の国産化に関しては、堀田瑞松と茂木春太・重次郎兄弟の功績を記さなければならない。

諸工業が未発達の状況下で、国産塗料の開発に情熱 をもって挑戦した先達である。

堀田瑞松 (1837-1916年)

漆錆止塗料で日本の特許第1号取得

堀田瑞松は1837年(天保8年)但馬国豊岡(現兵庫県豊岡市)の刀鞘塗師の家に生まれ、1853年(嘉永6年)家業を継ぐが、22歳の時京都に移り、唐木細工



図 3.8 堀田瑞松

や彫刻を手がけ、やがて彫刻家として有名になる(図3.8)。

1868年(明治元年)新政府が発足、首都も東京に 移された。1878年(明治11年)瑞松42才の時に東 京京橋に工房を移し、明治天皇愛用品の彫刻などを 手がけ、さらに優雅な漆蒔絵を開発し工芸家として 名を成した。ある日政府要人との席で「船の防錆力 がもっと向上すれば、世界的にも大きな貢献となる」 との話を耳にする。甲冑や南部鉄器の防錆に漆が効 果的との知見があった瑞松は、早速私財をなげうち 日夜研究の末、塗料と塗装法を開発し、海軍の実船 テストで好結果を納めた。そして 1885 年(明治 18年) 日本に特許制度が制定されると「堀田錆止塗料及ビ 其塗法」として特許を出願、同年7月日本の特許第 1号を取得した。特許対象となる塗料配合(4種類) はいずれも生漆を主成分として、これに鉄粉、鉛丹、 油煤等を加え、さらに柿渋、生姜、酢を加えている。 防錆は鉛丹、柿渋のタンニンと鉄粉でタンニン酸鉄 を生成させ、生姜のフェノール成分で防藻効果を発 揮させている。これらを重ね塗りし、湿度が低い時 は乾燥が遅くなるので蒸気を噴射するとある。1887 年(明治20年)堀田式錆止塗料は海軍に正式採用さ れ、明治19年~23年にかけてロシア、アメリカ船 を含む多くの艦船に塗装された。一般の油性塗料が 半年毎に塗り替えが必要なのに対し、堀田式では3 年保つため、乾燥時の加温、加湿、長時間乾燥でドッ ク料がかさむのにも拘わらずトータルコストでは安 くなるとの試算までなされ、海外からも高い評価を 得た。堀田はさらに防藻性を向上させるため研究を 重ね、1890年(明治23年)には漆に亜砒酸水銀、亜 砒酸銅など各種重金属塩類などを配合した特許第 918 号「介藻防止漆」を取得した。これらの塗料も実船 に塗装されたが、当時は未だ船の数も少なく、塗り 替え期間が延長されたことから塗装需要は減少、ま た塗装・施工場所も変わるので経費もかさみ、経営 面では苦しい状況が続いた。そこで工場をいったん 休止し、造船工業の発達した欧米への輸出を考え、

1896年(明治29年)米英に視察旅行に出掛ける。海 外では多くの会社から販売権の照会を受けるが、国 産漆量が不足でこれに応じることができなかった。 そこで今度は漆の栽培技術を研究、堀田式漆樹栽培 法を開発する。そして各地で漆樹の栽培が活発とな り、漆の採取量も増えてきた。しかし瑞松は69才の 時(1905年)渡米、6年半を米国で過ごす。この間 米国海軍や鉄骨ドームなどの塗装で好結果を収め、 滞米中に米国特許2件を取得する(特許 No. 916869、 916870 防汚・防食用組成物および金属防食用組成物 1903年3月30日登録)。これは日本人による最初の 塗料に関する米国特許取得と考えられている。その 後瑞松は堀田式塗料が船底の他、鉄柱、鉄橋、埋設 鉄管等鉄鋼構造物に広く利用できることを確信して 明治44年帰国、息子に事業を任せ1916年(大正5年) 80 才で他界した。息子賢三はその後米国で応用化学 を学び、父の跡を継ぎ1912年(大正元年)日本漆業 研究所(後の日本化工塗料)を開設するが、漆にこ だわることなく各種塗料の実用化に取り組んだ。

漆塗料は蒸気を通すなど加熱による強制乾燥が必要で作業性、経済性に難があり、やがてその後開発された洋式塗料に置き換えられていった。(「社史:波濤を越えて」(17)より抜粋引用)

この時代に、欧米にまで日本の塗料技術を紹介していることに驚かされる。

茂木春太 (1849-1881 年)・重次郎 (1859-1932 年) 兄弟 亜鉛華の国産化に成功

初の国産塗料会社 光明社 を創立

茂木兄弟は大和郡山藩(現奈良県大和郡山市)の出身、藩の特待生として東京に留学、現東京大学の前身である開成学校で化学、物理、数学等を学んだ(図3.9)。



図 3.9 茂木重次郎

やがて兄春太は同校に奉職、ロスコー著(イギリス)の「レッスンズ イン エレメンタリーケミストリー」の日本語訳を担当、「羅斯珂氏化学」として出版(図3.10)、さらにパーカー著(アメリカ)3部作を翻訳「新

式化学要理」として開成学校から発行した。



図 3.10 羅斯珂氏化学(日本ペイント提供)

その後東京女子師範学校(現お茶の水女子大)に移 り英語を教える。たまたまここで「毒性のない白粉の 国産化」について相談を受け、開成学校時代から顔料 に興味を持っていた弟重次郎に、鉛白に代わる白色顔 料: 亜鉛華の製造研究と実用化をさせた。鉛は古代ロー マ時代にすでに毒性が知られており、日本でも鉛中毒 が明らかとなっていた(しかし化粧品への使用が禁止 されたのは昭和10年以降)。亜鉛華は硫酸を用いる沈 殿法と高熱で処理する蒸留法があり、後者は高純度が 得られるためこれに挑戦した。しかし資金がかかるこ とから資金協力者(組合)は手を引き、結局兄弟のみ で開発を行うこととなった。重次郎は焼成炉の制作、 耐火煉瓦の製法や周辺技術の開発も自ら行い、大変な 苦労をした末、1879年(明治12年)高純度亜鉛華の 国産化に成功、内務省から製薬免許(輸入品と同等の 品質と判断された製品に与えられる) が与えられた。 しかし当時白粉用の亜鉛華はまだ需要量が少なかった ため、塗料用顔料としての需要に着目し、次に洋式塗 料(ペンキ)の研究を開始する。すでに明治5年には 油性塗料の塗装法や酒精ワニス(天然樹脂をアルコー ルに溶解)の製造法の資料が翻訳され、明治11年頃 には酒精ワニスは国産化されていた。しかし当時ペン キ 28 ポンド入り(12.7Kg) 缶が約 3 円、品川の土地 が坪約2円とペンキは大変高価だったが、その製造に は高度の技術と知識を要し、国産化が困難であった。

明治 13 年頃ようやく国産原料によるペンキが完成、明治 14 年の第二回内国勧業博覧会に出展し褒状を受けた。しかしこの博覧会開催期間中に兄春太は 33 才で急死した。

明治30年茂木重次郎は高純度の亜鉛華精製法について特許を取得(特許番号2842)した(不純物カドミウムの発色を防止し、99.76%の純度を達成)。だが当時は西洋建築も未だ地域的に限られ、洋式塗料の最大の需要は船舶だった。日本海軍も国策として塗料国産化の必要性を認識し、塗料製造会社の設立を支援し

た。そこで海軍に塗料油を納入していた田川謙三、光明丹を製造していた橘清太郎らと塗料製造の共同事業化が計画され、海軍全体の塗料の管理者であった海軍主船局塗工長中川平吉が塗料製造会社の設立を支援、明治14年(1881年)芝区三田に日本の塗料工業の始祖となる共同組合光明社が創立された。中川平吉の指導を受け、製品全てを海軍に納入していたので、海軍の専属工場であったともいわれる(図3.11)。



図 3.11 現存最古の塗り見本 (日本ペイント提供)

当初は堅練りペンキからスタートしていたが、水夫 達は塗装前に再び亜麻仁油で薄める必要のない既調合 型の溶解塗料を使うようになった。これを「塗具」と 呼んだ。比重の異なる顔料も堅練りペンキではさほど 問題がなかったものの、塗具となると分離や沈降の問 題が多発した。しかし重次郎はこの課題も解決し溶解 塗料、塗具を完成させ、海軍への納入量も増加していっ た。軍港も当初は横須賀だけだったがその後、呉、佐 世保にもでき、日清戦争以後は民間の造船所も舞鶴、 神戸、長崎に開設され、塗料の需要は西日本の比重が 大きくなってきた。また西洋建築も増え、1886年(明 治19年)には皇居の造営に調合ペイントを献納し、 建築用の用途も増えてきた。塗料の需要急増で全国的 な展開が必要となり、1898年(明治31年)光明社は 日本ペイント製造(現 日本ペイント)へと改組、以 後近代塗料を次々と開発し発展していった(図3.12)。



図 3.12 明治時代の煉瓦建て油ワニス工場 (日本ペイント東京事業所内)

創立当時の生産能力は200万ポンド(当時の手廻しローラーミルが現存する)、亜鉛華、光明丹、黄鉛、リサージ、ボイル油、白亜鉛ペイント、色物ペイント、油ワニス類等を製造していた。国産油ワニスは1890年茂木重次郎が天然樹脂と亜麻仁油から製造に成功、第3回内国博覧会に出品 授賞した(当時の研究試験記録が残っている)。(「日本ペイント百年史」(18)より抜粋引用)

塗料会社の興隆、塗料国産化が進展

日清戦争〔1894 ~ 1895 年 (明治 27 ~ 28 年)〕、日 露戦争〔1904 ~ 1905 年 (明治 37 ~ 38 年)〕の後、 日本の各産業は急速に発展、塗料の需要も急拡大する。 塗料の品種もボイル油、固練りペイント、調合ペイント、油ワニス、船底塗料が普及する。1908 年頃(明 治 41 年)にはエナメルが登場、1913 年 (大正 2 年) には電気絶縁ワニスが製造された。

【塗料メーカー】 明治 20 年代になると阿部ペイント製造所 (1888 年設立 後に大日本塗料が買収)、30 年代に神戸ボイル油製造所 (後の川上塗料)、高田商会 (高田船底塗料製造所 後の日本油脂)、川上塗料製造所 (後の川上塗料) など、その後東亜ペイント (大正 4 年)、中国塗料 (同 6年)、関西ペイント (同 7 年 1918 年)、不二塗料 (同 13 年 1924 年 後の日本油脂)、鉛粉塗料 (同 14 年 1925 年 後の大日本塗料) と、今日の主な塗料メーカーが創業を開始している。

【堅練りペイント】 亜麻仁油が主で、塗料メーカーは顔料(主に鉛白)をボイル油、ターペンタインなどで錬ってペースト状にしたもの。エッジランナー、3本ローラーミルで製造。塗装者はそれを現場で亜麻仁油を加え作業がし易いように調整した。【調合ペイント】 溶解ペイント、塗具(海軍用語)とも称した。そのまますぐ塗装できる状態の塗料。使いやすく粘度が低くなっているので、塗料状態では顔料が沈降、分離・凝集しやすく、この対策には技術を要した。海軍が輸入したサンプルを参考に、光明社が開発に成功した。世界で最初の調合ペイントは1880年シャーウィン・ウイリアムス社から発売された。

【船底塗料】 日本の特許第1号の堀田錆止塗料以降、漆系の船底塗料が開発されたが、その乾燥工程の煩雑さからいずれも量産化されることなく、洋式塗料に代替えされていった。1900年、当時日本ペイント製造の岩村圓技師長が渡英、研究の末1911年(明治44年)特許第20,599号「船底防汚

塗料」を取得、工業生産を開始した。防汚用忌避 剤としては酸化水銀と亜酸化銅が用いられた。

しかし大正時代に入っても、船底塗料のみは輸入品 (インターナショナル・ペイント社製) が主力を占めていた。

【国産セラックワニス】 1877 年 (明治 10 年) 頃 から仲万兵衛 (熊野屋)、川上保太郎らが製造を 開始した。

自動車工業の勃興

1904年(明治37年)に日本初の蒸気自動車、1907年(明治40年)にはガソリン自動車が誕生している。このように自動車の試作は比較的早かったが、鋳造、機械加工、プレスなどの技術水準等が低かったため、本格的な国産化は遅れることとなった。当時は未だ木材ボディーに漆が塗られていた。

自動車はヨーロッパに比べて市場ニーズが高かったアメリカで初めて本格的な産業となり、1914年にフォードシステムを完成させた。

日本において自動車に対する関心を高めたのは、明治天皇の大喪、第一次世界大戦と関東大震災だった。大喪用の特装車ボディーは国内で作られ、大戦ではトラックを活用する欧米軍への遅れを痛感し、国産化の法律を制定した。そして1923年(大正12年)に起きた関東大震災では東京の市電や鉄道が壊滅したため、1000台余りのフォード「型トラックを輸入して対処した。やがてフォード・モーター社は日本市場参入のため日本フォードを設立、1924年(大正14年)ノックダウン方式の生産を開始した。その後、ゼネラル・モーターズ社も1927年(昭和2年)日本 GM を設立した。こうした量産量販システムの導入により日本の自動車市場は両社に制覇された。

このような状況に政府は危惧を抱き、1936年(昭和11年)に自動車製造事業法を制定し、国産会社を指定して保護・育成を図り、日本に自動車産業が花開くこととなった。

20 世紀前期 大正時代 (1912 ~ 1925 年) の塗料工業

大正時代(1912 ~ 1925 年)特に第一次世界大戦(1914 ~ 1918 年) は、輸入調達を困難としたことから国内 生産を促進し、日本は工業国へと急速に脱皮する。特に造船業は好況に恵まれ、1917 年 (大正 6 年) には進水量でアメリカ、イギリスに次ぐ世界 3 位を記録した。

近代工業化の基礎を固めた塗料工業は、第一次大戦の終戦以降軍需から民需への転換を図り、また輸出にも力を入れるようになった。各産業の発展にともなっ

て、塗料の生産量は1913年(大正2年)の2000トンから1918年(大正7年)には2万トンを超え、塗料メーカーも1911年(明治44年)には28社となった。また同年には国産塗料:輸入塗料の比は2:1にまでなっている。塗料需要が拡大するにつれて要求性能も多様化し、新しい原料の開発もあって塗料の品種も増加した。この時代の主な技術進展を見てみる。

スパーワニスの開発

1918年(大正7年)田中芳雄(東京帝大教授)が 欧米から帰朝した際、エステルガムの小塊を持ち帰り、 酒見恒太郎にその製造研究を命じた。翌年酒見は関西 ペイントに入社して研究を継続、1920年(大正9年) 支那桐油とエステルガムを主成分とするスパーワニス を完成させ、「ジャパナイト」として発売した。この 技術は 1921 年 (大正 10 年)「仮漆製造法」として特 許化(特許第 39623 号)された。松脂をグリセリンで エステル化したエステルガム(低酸化樹脂)の開発は、 桐油の実用化を可能とし、ワニスの乾燥性と耐久性は 飛躍的に向上した。これを嚆矢として、さまざまなエ ステルガムと支那種桐油を組み合わせたスパーワニス が誕生し普及した。また桐油の乾燥過程で発生する結 晶および皺を利用した、結晶ワニス、縮緬ワニスが開 発された。こうしてコンクリートペイント、耐酸ペイ ント、つや消しペイント、電気絶縁ワニスなどが生ま

エマルションペイントの開発

1922 年(大正 11 年)茂木重次郎は安価な家庭用調合ペイントを供給する目的でボイル油の 20%相当の量を水に置換した。松脂のソーダ石鹸を水に溶かした液と、ボイル油、顔料をセミペースト状とし、強力に攪拌混合して油エマルションペイントとした。「もてきペイント」で油エマルションペイントの嚆矢である。

航空機用塗料の開発

航空機羽布塗料として当初二トロセルロース系ラッカーが使用されていたが、火災が発生しやすいことから、1917年(大正6年)仲西他七が日本特殊塗料研究所(現日本特殊塗料)を設けて研究し、1919年(大正8年)酢酸繊維素系羽布塗料を完成、航空機用塗料として軍部の指定を受けた。以後同社は航空機分野を主力とし、ゼロ式戦闘機などにも塗装された。

ニトロセルロースとラッカーの誕生

1846 年シェーンバインがニトロセルロースを作る

ことに成功したが、1863年になってフレデリック・アーベルがニトロセルロースの安定化に成功、その後部分的にニトロ化したセルロースであるピロキシリンを、エーテルとアセトンの混合物に溶かしたコロジオンが開発された。1882年米国人化学者がセルロイド・マニュファクチャリング社とともに酢酸アミルを溶剤として使い、揮発性が少なく吸湿性も少ないニトロセルロース・コロジオンを作り出して、塗膜の乾燥性を飛躍的に向上させた。

一方 1855 年英国人アレクサンダー・パークスは、 ニトロセルロースと樟脳から半合成のプラスチック を開発、1869 年米国でセルロイドと名付けて商品化 した。

自動車用ラッカー の登場 大量生産時代の夜明け

1850年頃の塗料は、欧米でもまだ鉛白と亜麻仁油を混合してテレピン油で薄めたものだった。またスタンド油に乾燥促進剤(リサージ)を使用しても、塗膜の乾燥には数日が必要だった。しかし 1923 年にデュポン社が、低粘性のニトロセルロースをベースとした自動車用速乾性ラッカーを販売してから、状況は大きく変化した。

低粘度ニトロセルロースは、1922年に当時在庫が多かった高粘度ニトロセルロースをバッチ式加圧加熱浸漬処理を行い、商業的に作られた。またラッカーの溶剤を品不足だったアミルアルコールからブチルアルコールに転換し、低価格のブチルアセテートを利用して低粘度ニトロセルロースラッカーが開発された。低粘度ニトロセルロースと低価格のブチルアセテートの組み合わせで、従来の自動車用塗料の乾燥性と作業性、経済性を飛躍的に向上させた。デュポン社はこのラッカーを戦略的に拡大するため、1908年設立のゼネラルモーターズ(GM)社の株を取得、1913年にピエール・デュポンが GM 社の社長に就任している(19)。

最初に新しい速乾性ニトロセルロースラッカーが使われたのは 1923 年 (大正 12 年)で、GM 社の 1924 年型オークランド (Oakland) に青色の Duco (デュポン社商品名)が塗装され、オート・ショーに出展された。それまでの陰気な黒色のみの自動車にかわり、赤、青、緑・・・と色とりどりの花が咲きはじめた (20)。そしてラッカーの登場はエアスプレーガンによる塗装を発展させ、アセンブリー・ラインの中でスムースに車体塗装が行われるようになった。ここに初めて量産塗装が可能となった。1926 年になるとフォード車以外のアメリカ車はすべてセルロース系塗料が使用され、以後 30 年にわたって自動車工業に広く用いられることとなった。

エアースプレーガンの誕生の経緯は諸説あるが、1890年代後半に耳鼻咽喉科医であった A. デビルビスがコンプレッサーのエアを使って薬を気管支に送り込む治療方法を行っていた時、フォード社の技術者が、塗装に応用できないかと相談したことが契機のようである。デビルビスは 1888年にアトマイザー工場を創立しているが、1903年に作製されたエアスプレーガンはガラス製で、1923年(大正12年)日本に輸入されている(21)。

1911年(明治44年)頃には、ニトロセルロースはセルロイド、ラッカー、フィルム、コート布などさまざまな用途に使われ、第一次世界大戦が終わると火薬用途であったニトロセルロースはこれらの産業に転用された。

日本におけるニトロセルロースラッカーの登場

日本は台湾を併合し、世界一の樟脳の生産国となっていたため、セルロイドの生産を育成し、1920年頃にはセルロイド屑を酢酸エステルなどに溶解してラッカーを作っていた(「ザボンラッカー」: 田中敬信が開発、販売。セルロイド性塗料の始まり)。

しかし 1924 年(大正 13 年)から、ニトロセルロースラッカーは児玉正雄(関西ペイント)らが本格的に研究に着手した。当時は未だ塗料用の低粘度硝化綿が国内で入手できないため、その開発から手がけ、製造設備も建設しなければならなかった。1926 年(大正15 年=昭和元年)になってようやく工業的に生産され「セルバ」の商品名で販売された。当時はスプレーガンも登場していなかったので、刷毛塗り用ラッカーとして発売されたが、極めて速乾性で品質も優れていたことから、当初は家具用に実績を伸ばした (22)。

国産ニトロセルロースラッカーの登場は、量産塗装を可能とした革新的な出来事であった。これを契機にスプレー塗装が国内に広がり、各社も販売を開始して昭和の工業化社会の発展に大きく貢献していくことになった。

【ラッカー】 ヒンドスタン語のラック虫、10万の意味で、硝化綿からできた万能塗料の意味。1920年に米国で低粘度ニトロセルロースが発明され(図3.13)、さらに酢酸エステルなどの溶剤が発達してから生産量が増えた。ニトロセルロースは使用する混酸中の水量によって硝化度が調整でき、塗料にはセルロースの基本単位の3個の水酸基のうち平均約2個がエステル化された2硝酸セルロースが用いられる(パイロキシリン また

はピロキシリンとも呼ばれる)。

$$-O = \begin{bmatrix} CH_2ON & O \\ H & OH \\ OH & H \\ H & OH \end{bmatrix} H = OH \\ H & OH \\ H & CH_2ON & O \\ \end{bmatrix}$$

図 3.13 ニトロセルロース化学構造

おもなニトロセルロースとしては、エステル可溶ニトロセルロース(窒素含有量が 11.80 ~ 12.20%)、アルコール可溶ニトロセルロース、スピリット可溶ニトロセルロースの種類があるが、一般的なラッカーにはエステル可溶ニトロセルロースが使用される。ニトロセルロースは他の樹脂との相溶性が良く、顔料の湿潤性も良好であり、なにより速乾性で塗装作業効率が優れているので革新的な塗料原料であった。エステル可溶ニトロセルロースも粘度の種類があり自動車、家具用、工業用などに使い分けがなされ、また樹脂、可塑剤との組み合わせにより、目的の用途に適した配合が作られている。

なおパイロキシリンより硝化度の低いものはセルロイドに、逆に高いものは火薬に使用される(昔はニトロセルロース=パイロキシリンと称され、現在でも分野によってはニトロセルロースの別名としてパイロキシリンが使われてる。パイロキシリンをエタノール、ジエチルエーテルの混合液に溶かしたものをコロジオンと呼び、医療用被膜材に使用されている)。

合成樹脂塗料時代の幕明け前 フェノール樹脂、アルキド樹脂の登場

1872 年にフェノール樹脂がドイツの化学者バイエルによって見いだされた(図3.14)。フェノールとホルムアルデヒドを混ぜて加熱すると褐色の塊状の物質(フェノール樹脂)ができた。この事実は長い間関

心が払われなかったが、1907年(明治40年)米国人ベークランドがフェノールとホルムアルデヒドを酸触媒の下で合成したアルコール可溶性のフェノール樹脂(熱可塑性樹脂)を工業的に作り、「ノボラック」と名付けた。一方アルカリ触媒により合成された熱硬化性フェノール樹脂はレゾールと呼ばれ、「ベークライト」(商品名)として工業化された。これが合成プラスチックのスタートである。

図 3.14 フェノール樹脂 (ノボラック)

1919年(大正8年)ドイツのクルト・アルベルトが乾性油に溶けるフェノール樹脂を開発し、初めての合成樹脂塗料が作られることになった。

1901年には英国人スミスがアルキド樹脂を工業的に作り(当時は接着剤用に利用)、1927年(昭和2年)になって油変性のアルキド樹脂が開発される。これらは数年を経て日本に塗料用として導入され、日本の塗料工業はやがて合成樹脂の時代を迎える。

大正時代は、昭和初期に登場するいろいろな新製品 の研究期間であったとも云える。

1925 年 (大正 14 年)、商工省大阪工業試験所の音 頭取りで、阪神塗料製造技術員懇談会が設置され、塗 料原料規格案、塗料規格案を作成し、日本標準規格の 原案が作られている。また屋外暴露試験を行い、主と して調合ペイント、さび止めペイントについて試験が 行われた。日本で塗料技術者が共同研究を行った最初 の出来事である。以後 1942 年 (昭和 17 年) まで続け られたが、第二次世界大戦により中止された。

【引用文献】

- (1) 四柳嘉章:三引遺跡皿(下層編)p416-423 (財)石川県埋蔵文化センター(2004年) 岡田文男:(社)石川県埋蔵文化財保存協会年報9 p81-84、(社)石川県埋蔵文化財保存協会(1997年)
- (2) 飯塚俊男編「縄文うるしの世界」p111-116(株) 青木書店(2000年)
- (3) 鶴田栄一 色材. 75 (4) .189-199 (2002)
- (4) 杉下龍一郎 色材, 59 (3), 162-167 (1986)
- (5) 大藪秦:「最新・工業塗装ハンドブック」(河合宏 紀監修)、p664-650 (株) テクノシステム (2008 年) 大藪秦 色材, 75 (10),486-492 (2002)
- (6) 日本ペイント「塗料の性格と機能」p5 日本塗料新聞社(1998年)
- (7)「日本近代建築塗装史」p10-11 (社)日本塗装工業会編集(株)時事通信社(1999年)
- (8)「日本ペイント百年史」p124 日本ペイント(株) 社史編集室 日本ペイント(株)(昭和57年)
- (9)「日本塗料工業史」p24-25 日本塗料工業会(昭和 28 年)
- (10) 桜井福督: 塗装と塗料 103-112 '87·暑(No. 426)
- (11) 浅田康夫:「文明開化を塗った男 刷毛の魔術師・ 中村八十吉」p61-87 神奈川新聞社(1998年)
- (12)「日本近代建築塗装史」p25(社)日本塗装工業 会編集(株)時事通信社(1999年)
- (13)「日本ペイント百年史」p311 日本ペイント(株) 社史編集室 日本ペイント(株)(昭和 57 年)
- (14)「日本近代建築塗装史」p34(社)日本塗装工業会編集(株)時事通信社(1999年)
- (15) 浅田康夫:「文明開化を塗った男 刷毛の魔術師・

- 中村八十吉」p143 神奈川新聞社(1998年)
- (16) 田中勇:「鋼鉄道橋の歴史を訪ねて」 p6 (株)共 進(平成6年)
- (17)「社史:波濤を越えて」p26-43 日本化工塗料(株) (平成5年)
- (18)「日本ペイント百年史」p3-45 日本ペイント(株) 社史編集室 日本ペイント(株)(昭和57年)
- (19) フレッド・アフタリオン「国際化学産業史」(柳田博明監訳) p105,170 日経サイエンス社 (1993)
- (20) 三輪晴治:「アメリカの自動車」日経新書72 p115-117 日本経済新聞社(昭和43年)
- (21) 竹下直孝:「最新・工業塗装ハンドブック」(河 合宏紀監修)p355 (株)テクノシステム(2008 年)
- (22)「明日を彩る 関西ペイント 60 年のあゆみ」 p34-37 関西ペイント(株)(昭和 54 年)

【その他参考引用資料】

- ・「日本塗料工業史」日本塗料工業会(昭和28年)
- ・「日本ペイント百年史」日本ペイント(株)社史編集室 日本ペイント(株)(昭和57年)
- ·「日本近代建築塗装史」(社)日本塗装工業会編集 (株)時事通信社 (1999年)
- ・「国際化学産業史」フレッド・アフタリオン(柳田博明監訳)日経サイエンス社(1993年)
- ・「塗料ハンドブック」岩井信次編著 産業図書株式会 社 (昭和 33 年)
- ・「塗料の性格と機能」日本ペイント(株)日本塗料新聞 社(1998年)
- ・「船の世界史(中巻)」上野喜一郎著(株)舵社(1980年)
- ・尾崎政久「日本自動車車體工業史」自研社(昭和27年)

4 塗料の歴史(Ⅱ) 昭和時代以降

4.1 1926~1945年 (昭和元年~昭和20年)

第一次世界大戦後の化学産業

日本の化学産業は酸・アルカリ・染料からはじまり、アンモニア合成(肥料)を経て、1930年代には、当時隆盛していた繊維産業と関連して合成繊維工業が発展した。しかしやがて軍事産業化が進み、第二次世界大戦へと移行するに伴って原料の入手難が深刻化し、化学工業の進歩は停滞した。

一方この間海外の化学工業の進歩はめざましく、特に有機顔料、合成樹脂分野は大きく発展した。なかでも米国の産業界は、第一次世界大戦以降、自動車産業の隆盛で化学産業の需要が急増し、また石油資源に恵まれていたことから、第二次世界大戦中に石油化学が芽生えていた。

1928年には銅フタロシアニンが発見され、塩化ビニル樹脂(1933年)、メタクリル樹脂(1934年)、メラミン樹脂(1938年)などが次々に工業化された。特に1935年(昭和10年)のカロザースによるナイロンの発明は、分子設計によって高分子を合成し、材料として利用する道を開いた。

高分子材料の普及によって、化学工業は有機化学を 中心とする工業に変化した。

ニトロセルロース系ラッカーの動向

ニトロセルロース系ラッカーはすでに第一次世界大戦前から使われていたが、その後デュポン社、ハーキュリーズ社が低粘度セルロースを開発、これによりニトロセルロース系ラッカーの塗料成分濃度が高くなり、塗装作業性が格段に向上した。さらに乾燥に数日かかった従来の自動車用塗料は時間単位で乾くようになり、このタイプのラッカーの米国での生産は、1926年には5000トンに達した。ヨーロッパでもそのライセンスでラッカーを製造し、溶剤(ブタノール、酢酸ブチル)、可塑剤(合成樟脳、ひまし油)の需要が増加した。デュポン社の「デューコ」ラッカーにより自動車の生産は飛躍的に増大し、さらに新しいタイプの速乾性塗料開発へと研究が進められた(1)。

日本では、ニトロセルロース系ラッカーは 1926 年 (大正 15 年 = 昭和元年) に関西ペイントから発売され、翌 1927 年(昭和 2 年) 日本ペイントが発売した。 1932 年(昭和 7 年) には日本初の本格的乗用車に「セ ルバ」(関西ペイント) が塗装されたが (図 4.1)、当時日本では未だ自動車産業は未発達であり、国産ラッカーは主に兵器などに塗装された。特に満州事変(1931年 昭和6年) 以降需要が急増した。



図 4.1「セルバ」の塗装 (「関西ペイント 60 年のあゆみ」より)

その後、不二塗料(後の日本油脂)がわが国最初の4階建てラッカー専用立体製造工場を建設、以後各塗料メーカーが生産を開始し1939年(昭和14年)には約100工場が生産するようになった。

フェノール樹脂塗料、「4時間ワニス」の登場

1919年クルト・アルベルトは、パラ位置のフェノールにアルキル基やフェニル基を付加した乾性油に溶けるフェノール樹脂を開発、これと桐油を併用したワニスが極めて速い乾燥性を示すことから「4時間ワニス」(後にエナメルも登場)と呼ばれ、工業製品の量産化が進展中の市場で歓迎された(表 4.1)。

表 4.1 4 時間ワニス配合例 (2)

Beckacite(No.1113)	200部
支那桐油	300
ミネラルターペン	250
コバルト乾燥剤	110
鉛-マンガン乾燥剤	5

特にフェノール樹脂は熱、機械的強度に強く、電気 絶縁性に優れ、当時は大変優れた樹脂で多くの分野に 使用された。

このような情報は日本にも入り、各社は研究に着手、1929年(昭和4年)には「コーケンワニス・コーケンエナメル」(日本ペイント)、「ウルトラック」(関西ペイント)などが発売され、フェノール樹脂塗料が登場した。これらもまた品質の優秀性から急速に需要を拡大し、軍艦、建築物、機械器具、什器などの幅広い

分野に使用され、油ワニス、油性塗料の市場を置き換えていった。1931年(昭和6年)になると樹脂も自社製造をはじめ、また専門樹脂メーカーも登場し、全てが国産化された。

しかしこれらフェノール樹脂塗料は、次に登場したフタル酸塗料に多くが置換された。

フェノール樹脂は褐色に着色しているため、無色透明や白色の製品には適さず、この要求を満たすものとして、1920年ドイツのフリッツ、ボラックらによってユリア(尿素)樹脂が発明された。ユリア樹脂はコンセント、ボタンのほか電機部品、日用品に使われ、塗料化も研究されたが、変性技術が未熟だったため、当時塗料としては殆ど実用化されなかった。

油変性アルキド樹脂の登場

ニトロセルロースに次ぐ技術革新

1901 年英国人スミスが初めてグリセリンと無水フ タル酸からフタル酸グリセロールを工業的に作った が、物性的な面と無水フタル酸が非常に高価であっ たことから塗料には使用できず、接着剤として使用 された。しかし 1916年(大正5年)無水フタル酸が ナフタレンの気相酸化で作られるようになって価格 も下がり、塗料用への研究が進められた。なかでも GE 社では 1912 年以来オーブンで乾燥させる電線被覆 用塗料を研究していた。そして 1927年 (昭和2年) 以降GE社のキーンルはエステル交換の技術を用いて、 油、多価アルコール、多価カルボン酸による油変性 アルキド樹脂を次々に開発した。その中にはセルロー ス・ラッカーと同等の時間で乾燥し、固体成分が3 倍も多いものがあり、塗重ね回数が少なく生産ライ ンでの作業効率が良いことから、この塗料はフォー ド社で採用された。

なおアルキド (Alkyd) の名称はアルコールの ALとアシッド (酸) の CID (kyd) を組み合わせた合成語であり、1927年にキーンルにより命名された。また「グリプタール (glyptal)」は GE 社の商標である。

やがて各種の油変性アルキド樹脂が開発され、「アルキダール」(I.G社)、「ベッコゾール」(ベックコラー社)などの塗料用油変性アルキド樹脂が日本にも紹介された。その優秀性が確認されると、日本の塗料メーカー各社は一斉に研究に取り組んだ。

油変性アルキド樹脂は、油脂と合成樹脂を結合した ものであり、両者の長所を生かした優れた塗料用樹脂 となった。また長らく塗料の主流を占めていた油性塗 料と合成樹脂塗料時代の橋渡しをする画期的な技術で あり、今日でも広く使用されている。

油変性アルキド樹脂は

油と合成樹脂のコラボレーション

油変性アルキド樹脂の基本的な概念をまとめてみる。元来油脂は3価の水酸基を持つグリセリンに脂肪酸が結合したトリグリセリドである。この油1モルを2モルの多価アルコール(グリセリンなど)で触媒と共に加熱すると、油の脂肪酸が多価アルコールに移動し(エステル交換)モノグリセリドができる(図4.2)。これに無水フタル酸(図4.3)を加えてエステル化して樹脂化する(モノグリセリド法)(図4.4 ③)。

図 4.2 エステル交換



図 4.3 無水フタル酸

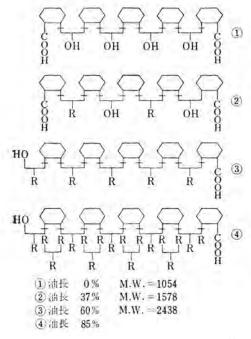
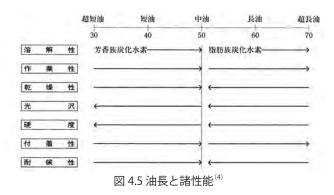


図 4.4 油変性アルキド樹脂 油長と構造(3)

この油変性アルキド樹脂は油の種類、量(油長)、酸・アルコールの種類などによって極めて多くのタイプの樹脂が合成できる。このことが多様な被塗物に求められる塗膜性能への対応を可能とした(図 4.5, 4.6, 4.7)。



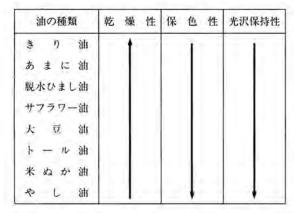


図 4.6 油の種類と性能(4)



図 4.7 油脂の種類・油長と用途(5)

中油性~長油性油変性アルキド樹脂塗料

フタル酸樹脂塗料の登場

日本では、亜麻仁油などの乾性油をベースにした油性塗料に、アルキド樹脂を導入することからスタートした。中油性~超長油性の油変性アルキド樹脂塗料は、油脂分が合成樹脂塗料中に半分以上含まれるため、塗装作業性は従来の油性塗料と大差なく、また乾燥機構も同じである。しかしアルキド樹脂を含むため見かけの乾燥は速くなり、硬さや耐候性が改善された。これらはフタル酸樹脂塗料と呼ばれた。

フタル酸樹脂塗料は従来の油性塗料に比べ耐候性、耐久性、屈曲性に優れ、さらにナフテン酸コバルト、 ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸マンガン、ナフテン 酸鉛などの乾燥促進剤(ドライヤー)によって乾燥性が一段と改善され、車両用、産業機械用、家具用などに広く使われるようになった。なかでも鉄道・トラックなどの車両用、船室の塗装がもっとも大きな用途であった。

日本では1931年(昭和6年)にフタル酸樹脂塗料「ボデラック」(日本ペイント)、「フタリット」(関西ペイント)が生まれた。続いて「グリプトン」(東亞ペイント 現トウペ)、「タイコー」(大日本塗料)はじめ各社がフタル酸樹脂塗料を発売した。

1935年(昭和10年)満鉄で建造された流線型列車「あじあ号」、1940年(昭和15年)、41年竣工の豪華客船「あるぜんちん丸」、「ぶらじる丸」などに「ボデラック」が塗装された(図4.8)。また建築用に多量に使用された例として湯島聖堂内大成殿(1935年(昭和10年)竣工)があげられる。漆に似せた黒色の「グリプトン」が使用された(改修により現在はフッ素樹脂塗料)。



図 4.8 あじあ号 (ボデラック塗装) (機関車はブルー: 客車はグリーン「日本ペイント百年史」より)

しかしこの頃をピークにやがて戦時体制に入り、用途も軍事用に移行していく。アルキド樹脂はニトロセルロースラッカーや絶縁塗料の原料としても使用されたが、数量的にはまだ限られていた。

1934年(昭和9年)以降各社で油変性アルキド樹脂の自家製造が開始され、1936年(昭和11年)頃には「アルキダール」(I.G社)と殆ど遜色がないレベルにまで進歩した。また樹脂製造専門業者も誕生し、ほどなく外国製樹脂は日本から姿を消した。

日本独自開発の鉛顔料による錆止め塗料の商品化

一方この時期、1927年(昭和2年)に亞酸化鉛粉を使用した錆止め塗料「ズボイド」(日本電池、1929年(昭和4年)鉛粉塗料として分社化 後に大日本塗料)が市販された。亞酸化鉛粉は島津源藏が1920年(大正9年)易反応性鉛粉製造法として世界11か国の特許を取得した日本独自の開発品であり、根岸信がこれを用いた錆止め塗料、船底塗料を開発、世界8か国

の特許を取得している。この塗料は堂島大橋をはじめ、 多くの優れた実績を残している⁽⁶⁾。

【易反応性鉛粉製造法】もともとは蓄電池電極用として開発された。鉛のように柔らかい金属の微粉を作ることは難しいが、独創的な製法を開発し成功させた。その方法は鉛塊を回転ドラムに入れ、空気を吹き込んで鉛塊の摩擦で生じた微粉を空気中の酸素で酸化させ鉛粉(酸化鉛+鉛粉:当時は亜酸化鉛と信じられていた)を得る独創的なもので、風量によって収率、組成が調整できた。これにより日本の蓄電池の性能は飛躍的に向上した。根岸はこの鉛粉が鉄面を保護することを確認し、塗料への応用へと展開させた(6)。

油性ペイント(ペンキ)は刷毛さばきが良く、素地になじみ、低価格で耐久性もそれなりに満足された塗料であったので、昭和30年代までは建築物の塗装に広く使用された。しかし昭和に入って合成樹脂の時代を迎え、長油性アルキド樹脂とルチル型チタンを主体とする速乾性合成樹脂ペイントが開発され、油性ペイント(ペンキ)はこれに置換され激減していった。

長油性アルキド樹脂塗料は、今日でも合成樹脂調合ペイントとして使用されている。

尿素樹脂塗料、塩化ゴム塗料の登場

同じ頃、尿素樹脂塗料、塩化ゴム塗料などが登場する。1933 年(昭和8年)に、大阪市立工業研究所と日本ペイントの共同研究で開発された尿素ホルマリン樹脂塗料は、透明塗料として特に白木造りの和風建築、家具、内装用に多用された。また同年関西ペイントから塩化ゴム塗料が発売された。塩化ゴム塗料は耐薬品性が優れていることから耐薬品塗料、コンクリート用塗料に使用された。原料は当初生ゴムの塩素添加から一貫生産したり、輸入塩化ゴムが使われた。しかし日本曹達、保土ヶ谷曹達が国産化し、これらに切り替えられた。日本ペイント、大日本塗料、東亞ペイント、高田船底塗料なども相次いで発売した。

塗料技術の体系化が進展

1930年(昭和5年)頃になると塗料も標準化と科学的な研究が行われ、論文も発表されるようになる。1927年(昭和2年)色材に関わる技術者が「顔料・塗料・印刷インキ協会」を発足させた。これは昭和12年に「色材協会」と改名して今日まで続いている。一方日本標準規格(JES)を作成するため、塗料原料規格、ボイ

ル油、固練ペイント、調合ペイントなどが規格化された。これらは後年公定価格規格、日本工業規格 (JIS) のベースとなった。また「塗料工業」(田中芳雄編)、「塗料」・「塗料試験法」(石橋正樹著)、「防錆塗料」「塗料便覧」「塗料辞典」(松本十九著)、「塗料と塗装」(児玉正雄著)、「ペイント及びエナメルペイント」(阿部英治郎著)などの技術書が出版された。

塗料会社の海外進出と製造設備の近代化

大正末期から昭和のはじめにかけて、経済は深刻な不況となり、塗料も生産過剰で価格は大幅に下落した。しかし満州事変が一段落すると大陸発展熱が起こり、諸産業の満州、朝鮮、北支への進出が盛んとなった。1933年(昭和8年)以降、日本ペイント、関西ペイント、神東塗料、東亜ペイントなどが大陸へ進出した。

国内では近代的な立体化工場が各社で建設され、新規設備の増強、輸入新鋭分散機の設置など近代化が進み、生産能力は一段と増加した。

1939 年 (昭和 14 年) には塗料生産量は、初めて 10 万トンを超えた。

第二次世界大戦下の動向 機能性塗料の萌芽

1939 年 (昭和14年) 物価停止令が出され、塗料の販売が事実上できなくなった。さらに公定価格の設定を要し、公定価格設定準備委員会が設置された。同委員会には各社の技術者が集まり、塗料配合、試験規格、性能規格が制定された。公定価格は戦時中、戦後もしばしば改定され、それに伴って規格類もまた改訂された。1941 年 (昭和16年) 4 月塗料の公定価格が公布された。しかし1941 年 (昭和16年) 以降は原材料の不足もあり、生産量は年々減少に転じ、1943 年 (昭和18年) から1945 年 (昭和20年) 10 月まで配給統制が行われた。

1945 年(昭和 20 年)終戦時には、戦災により生産 能力の 40%が失われていた。

1941 ~ 1945 年(昭和 16 ~ 20 年)の戦時中は原料不足もあり、いくつかの新材料による開発研究が試みられたが実用化されたものはなく、ニトロセルロース・ラッカー、フタル酸樹脂塗料が主流となって塗装が行われた。ただしこの時期、探信防止塗装、不燃塗装、偽装・迷彩塗装など戦時ならではの研究がある(^)。

【探信防止塗装】 ソナー対策の塗装であり、研究 の結果ゴム・ラテックスを主材としたパテ状塗料 をへうで約 8mm 厚に塗装した。これにより 12kHz

の超音波に対し吸収率 85 ~ 90%の効果をあげた とされる。また対電波探知機用としても同様な原 理で研究がなされたが、終戦間際で実用上の成果 は上げられなかった。今日ではフェライトをベー スに各種ゴムの混合物を厚く塗装している。

【不燃塗装】 1942 年(昭和17年)火災防止のため艦内塗装の仕様改正に伴い使われ、従来の油性塗膜から不燃性の材料に切り替えられた。主要組成は亜鉛末75%に水ガラスを配合した塗料となっている。

【偽装・迷彩塗装】 紀元前から行われているが、 海上保険が安くなる制度ができて一般化した。わ が国ではあまり行われなかった。

これらは機能性塗料の先駆けともいえる。

4.2 1946~1955年 (昭和21年~昭和30年)

戦後混乱期の動向 日本塗料工業会の発足

新合成樹脂の研究論文を懸賞募集

1947年(昭和22年)化学工業技術委員会が政府諮問機関として設置され、下部機構として塗料部会が設けられた。油脂不足対策、油脂の高度利用、塗料の品質向上と増産を目的に、委員会は政府に合成樹脂塗料の増産を答申した。そしてその重点を次のようにした。23年:尿素樹脂、フタル酸樹脂塗料 24年:ビニル樹脂塗料 25年:無水マレイン酸 塗料用顔料 26年:合成樹脂塗料。こうして合成樹脂塗料時代への方向性を業界にも明示した。

また同年、戦時制定された塗料工業統制組合が廃止 されたので、統制事務補助機関として「日本塗料協会」 が設立された。しかし指定生産資材割当基準が実施さ れてその存在価値を失い、1948年(昭和23年)3月 末に閉鎖された。そこで業界は親睦、調査を目的とし た「日本塗料工業会」を4月に発足させた。その活動 は前進的で、塗料工業5カ年計画の発表、塗料白書、 統制撤廃運動など、塗料工業の再建に尽力した。1948 年には新合成樹脂の研究論文の懸賞募集を行い(1950 年入賞発表:酢酸ビニルエマルション塗料:関西ペイ ント神津治雄、ビニル・アクリル共重合体塗料:日本 特殊塗料藤沢乙三、焼付型尿素樹脂塗料:日本油脂川 島正一郎)、1951年(昭和26年)には統制撤廃を成 功させた。1953年(昭和28年)には「日本塗料工業 史」を発刊している。約1300ページに及ぶ同書は、 明治・大正・昭和初期の塗料事情を知る上で貴重な資

料となっている (本報告書も同書から多くを引用している)。

1950年頃には各社は欧米の業界を視察し、最新技術を調査している。海外では当時すでに赤外線乾燥が実用に入り、静電塗装も紹介された。そして最新の塗料製造設備を見学し、それらは各社に導入された。

1954年(昭和29年)には、当時最新鋭の間接加熱タイプのブロノックス合成樹脂製造装置、高速度かくはん機(ディゾルバー、ケディーミル)、クノーフィルターなどが導入されている。しかし1960年頃までは、未だガス直火加熱型の樹脂釜でも塗料用合成樹脂が製造されていた。

当時は機械式計算機も普及しておらず、技術者は計算尺とそろばんで計算していた時代である。

第二次世界大戦後の化学産業

1950年に勃発した朝鮮戦争により、前線基地となった日本の経済は急速に回復に向かった。日本の自動車産業、造船、住宅産業が生産力を回復させ、塗料の需要も拡大に向かった。

日本の自動車会社の多くは 1928 ~ 1930 年代に設立され、第二次世界大戦の軍事需要などで基盤を確立した。終戦直後は経営危機等もあったが、朝鮮戦争特需を契機に経営基盤が強化された。1959 年に日本は外国車の輸入制限を掲げ、自動車産業の育成に全力をあげた。日本は欧米の大量生産技術を習得し、その後改良を加えて発展した。

化学工業は第二次世界大戦後、深刻な食糧不足に対処するため、化学肥料に力が入れられた。しかしやがて朝鮮戦争休戦による不況の訪れの中で、化学肥料工業は硫安から尿素に製品を転換した。そしてカーバイド・石灰窒素肥料工業はカーバイド・アセチレン工業に変わり、アセチレンから塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂が生産されるようになった。やがてこれらは可塑剤などの関連有機化学工業を発展させた。

戦前から大きく飛躍した合成繊維(レーヨン)工業も復興し、1950年に倉敷レーヨン(現クラレ)が日本独自開発の合成繊維、ビニロンの生産を開始した。

新しい合成樹脂塗料の登場

このような背景の中で、塗料では酢酸ビニルエマルション塗料、酢酸ビニル溶液重合型塗料、酢酸ビニルアクリル共重合型塗料、ビニルブチラール樹脂塗料、塩化ビニル重合型塗料などが開発された。いずれも1946年から研究が進められ、1950年頃に市場に導入された。

【酢酸ビニルエマルション塗料】

酢酸ビニルエマルション塗料は、京都大学岡村誠 三教授の指導の下に、関西ペイントが酢酸ビニル の乳化重合液で塗料化する研究を開始し、1948 年(昭和23年)に完成した。この技術は海外に 頼らず、日本独自の開発である。速乾性で無臭の 塗膜を形成し、耐久性も調合ペイントに劣らない 性能を示したため、やがて各社も開発し建築用塗 料として需要を伸ばした。

【ビニルブチラール樹脂塗料】

ビニルブチラール樹脂塗料は、ウオッシュプライマーとして塗料化された。樹脂はベークライト社の「ビニライト(Vinylite)」XYHL, XYSGを使用し、日本ペイントが船底塗料のさび止め塗料として試験を行い、油性船底塗料に比べて良好な結果を得たことから工業化に移行した(1952年(昭和27年))。やがて樹脂も国産化され各社も開発、ウオッシュプライマーは船底のみならず、金属用プライマーとしても広く使用された。

焼付け型塗料 アミノアルキド樹脂塗料の登場 工業塗装のスタート

1948年(昭和23年)にアミノアルキド樹脂塗料が登場した。この塗料は中~短油変成アルキド樹脂とアミノ樹脂(ブチル化メラミンホルムアルデヒド樹脂、ブチル化尿素ホルムアルデヒド樹脂、ブチル化ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂など)との混合物をバインダーとするものである。

短油変性アルキド樹脂は油脂分が少ないので、常温で酸化重合させて乾燥させることができない。従ってアルキド樹脂とアミノ樹脂を加熱によって縮合反応させ、高分子化して硬化塗膜とするもので、硬さ、耐候性、耐食性など塗膜性能は飛躍的に向上できた。

尿素樹脂、メラミン樹脂は古くからあったが、エーテル型樹脂の合成は 1937 年頃で、それ以降塗料、接着剤、紙・繊維樹脂加工などの各方面で利用されることとなった。尿素樹脂、メラミン樹脂とホルムアルデヒドの初期縮合物は水溶性で油変成アルキド樹脂とは相溶しないが、高級アルコール(例えばブチルアルコール)でエーテル化したものは、油変成アルキド樹脂と相溶するので、塗料用にはこれらが利用された。基本的な製法は、弱アルカリ性下でホルマリンにメラミンを加えて約80℃に加熱、メチロール化、樹脂化した後、酸性下でブチルアルコールを加え加熱、エーテル化する(図 4.9)。

図 4.9 ブチル化メラミン

塗膜品質の性能バランス、価格面からアミノ樹脂の中ではメラミンが最も多く使用された。用途に応じてアミノ樹脂の縮合度やエーテル化度などを調整している。また組み合わせる油変成アルキド樹脂は、塗膜の硬化機構が油の酸化重合ではなく、アミノ樹脂との縮合反応であるので短油性(熱による黄変を防止するため不乾性油が使われる)が主流で、油長、油の種類を選択して、幅広い用途に適するタイプの塗料を作ることが可能であった。

アミノアルキド樹脂塗料は、110~130℃×20~15分の加熱でアミノ樹脂とアルキド樹脂を化学反応させ樹脂塗膜を形成させるもので、ラッカー、フタル酸樹脂塗料に比べて硬さ、耐食性、耐候性が大幅に優れた塗膜が得られることと、塗膜の硬化乾燥が短時間に終わることから、その後工業用塗料の主流となっていった。

一方顔料面では、耐候性の優れた「ルチル型チタン白」が実用化段階になって、長らく主流であった白色顔料「亜鉛華」は、これに徐々に切り替えられていった。また塗装には静電塗装機が導入された。

塗装前処理剤技術もこの頃米国から導入され、工業 塗装化を支えた。

【白顔料】 前章で述べたように、歴史的に古くから使用されていた白顔料は鉛白(塩基性炭酸鉛)である。しかし鉛白は毒性と硫化物による変色の欠点があった。1835年フランスで亜鉛華(酸化亜鉛)が工業的に製造され、鉛白の欠点と共に隠蔽力が改善された。やがて1910年に、より隠蔽力が優れたリトポン(硫化亜鉛・硫酸バリウム複合顔料)が開発された。しかし直射日光により暗色となるため、あまり喜ばれなかった。やがてこれらは全ての面で優れたチタン白が実用化されるに及んで、徐々に置換されていった。

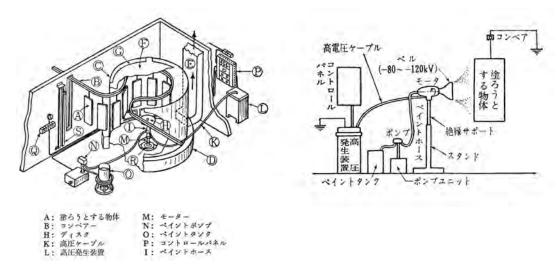


図 4.10 静電塗装機⁽⁹⁾ 左:ディスク型 右:スタンドベル型

1928年アナターゼ型酸化チタンが、さらに 1941年(昭和16年)ルチル型酸化チタン(アナターゼ型と結晶構造が異なり安定)が市販された。ルチル型はアナターゼ型のように、暴露によってチョーキング現象(白亜化)を起こさないので、屋外用にも安心して使用できた。

【静電塗装】 静電気の反発力、遠心力やエア圧で 微粒化させた塗料粒子に荷電させ、対極の被塗物 に電気的に効率よく塗料を付着させる塗装方式。 1930 年頃米国でハロルド P. ランズバーグが、電 気集塵現象のスプレー塗装への応用研究を開始し たのが静電塗装技術開発の始まりとされる⁽⁸⁾。

日本で初めて静電塗装方式が考えられたのは 1935年(昭和10年)で、翌年特許第116576号 として公布されている。しかし当時は適用する塗 料もなく実用化には至らなかった。

本格的な静電塗装機が開発されたのは 1950 年 (昭和 25 年) 頃で、家電製品のアミノアルキド樹 脂塗料による量産塗装が実用化してからである。

当時、静電霧化タイプと空気霧化して荷電する 方式があった。前者はランズバーグ社が特許を有 したため、一時期空気霧化タイプが主流となった。 しかしその後ランズバーグ社がディスク型静電塗 装機を市場導入するに及んで、その効率性から多 くがディスク型に切り替えられていった。

以来塗装機の進歩はめざましく、現在方式として、静電霧化法、静電エア・エアレス法、高速回転法などがある。高速回転法はベル型とディスク型がある(図 4.10)。ベル型は30~80mmのベルカップが15000~60000rpmで回転、50~120kvを荷電する。自動車塗装を中心に普及している。

ディスク型は 150 ~ 250mm のディスクが高速 回転しながら上下し、ループ状のコンベアに吊さ れた被塗物に塗装する。鋼製家具塗装などに広く 適用されている。

静電エア・エアレス法は塗着効率は前2者より低いが、取り扱いが容易であり現在最も広く普及している⁽⁸⁾。

本格的な焼付け塗料であるアミノアルキド樹脂塗料 と静電塗装機の登場、赤外線乾燥炉、塗装前処理剤技術 の普及によって、大量生産の工業塗装が可能となった。

こうして工業的に量産可能なライン塗装が、本格的 にスタートし始めた。

4.3 1956~1965年 (昭和31年~昭和40年)

石油化学時代 高度経済成長時代の到来

この頃から日本も石油化学工業の時代を迎える。 1957 年 (昭和 32 年) には 2- ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンが生産され、ナフサの熱分解よってエチレン、プロピレン、ベンゼンなどが作られた。やがて石油コンビナートの誕生により、多くの有機化学品、合成樹脂が経済的に製造されるようになった。それまで石炭から出発していたナイロン、塩化ビニルなども石油をベースに合成されるようになり、塗料も石油化学工業から多くの原料が供給されることとなった。

日本の戦後の経済成長はめざましく、化学工業以外の諸産業もこの時期に急速に進展、高度成長時代を迎えた。1953年には初の噴流式洗濯機が発売され「電化元年」とも呼ばれて、「洗濯機・冷蔵庫・白黒テレビ」

が三種の神器といわれて需要が拡大、生産が急増した。 1958年に東京タワーが完成し、1964年には東京オリンピックが開催された。そしてその施設、ホテルなどの大型建築物が多数建設され、東海道新幹線が開通、道路網も整備された。また1950年に住宅金融公庫法が制定され、以後住宅産業が大幅な伸びを見せた。

1955 年(昭和 30 年)は自動車業界の節目の年であり、トヨペット・クラウン、ダットサン 110 型が市販され、自動車時代がスタートし、メーカー同士の競合が始まった。1960 年頃にはスバル 360、三菱 500、マッダ 360 クーペ などが登場し、オーナーカーの時代が始まった(10)(図4.11)。



図 4.11 昭和 30 年代の自動車工場 (日本ペイント提供)

時代のニーズに対応した塗料技術

このような時代背景に対応するため、塗料、塗装技術も飛躍的な進歩をみせた。

1956年(昭和31年)には自動車用焼付型アミノアルキド樹脂塗料が登場する。この他新しく開発された合成樹脂の塗料への応用研究が進み、ポリウレタン樹脂塗料、熱硬化性アクリル樹脂塗料、タールエポキシ樹脂塗料、ジンクリッチペイントなど、各種の合成樹脂塗料が出現した。

さらに耐候性の優れたルチル型酸化チタンが白顔料 の主流となり、塗装の前処理である金属表面処理技術 が本格的に実用化され、塗膜品質は飛躍的に向上した。

また各タイプの静電塗装機、焼付乾燥炉などが本格的に普及、塗装の合理化が進展した。自動車のディッピング(浸漬)塗装をはじめ、1964年にはアニオン電着塗装、本格的なコイルコーテイングがスタートした。食缶内面用塗料、道路標示用塗料(1962年溶着型トラフィックペイント登場)もこの頃から急伸した。

塗料製造設備面でも、1956年にサンドグラインド・ミル、1958年カンツラー電磁誘導加熱式合成樹脂反応釜、アトライターなどが導入されている。また

1967年頃に粉体塗料のエクストルーダーによる連続混練方式が開発された。

現場塗装から工場塗装への転換が進展

塗料・塗装をシステム化した革新技術の実用化工場塗装による量産化体制の発展は、建材や建築資材のプレコート化を促進した。これまでは施工してから現地で塗装(ポストコート)していた鉄骨、屋根材、壁材、内装材、フェンス、サッシなどが工場で塗装されるようになり、その結果施工現場では、これら部材を組み立てるだけで良くなり、納期短縮と経済性が向上、さらに高層建築化が可能となった。

また工場塗装により品質管理が徹底され、焼き付け 乾燥によりさまざまな高品質塗料の塗装が可能となっ た。なかでも自動車下塗り、鉄骨、建築資材などは電 着塗装、屋根材、壁材(金属系)はコイルコーテイング、 鉄筋やフェンスなどには粉体塗装が行われた。これら 革新的な塗装については第5章でさらに詳述する。

【メッキの原理で塗膜を生成させる電着塗装】

電着塗装は電気を用い、メッキの原理で塗膜を生成させる塗装法で、アニオン型とカチオン型がある。

水性塗料中に浸漬された金属被塗物を、陽極または陰極として対極間に直流電流を流すことにより被塗物表面に塗膜を析出させる方法で、析出機構は現象的には同じである。被塗物を陽極にする方式をアニオン電着、陰極にする方式をカチオン電着と呼んでいる。

1964年(昭和39年)初めて実用化された電着塗料はアニオン型(塗料は亜麻仁油変成マレイン化油のカルボン酸残基をアミンで中和したタイプ)で、タンク内での安定性、つきまわり性、また塗膜の耐食性も十分ではなかった。しかしその後合成樹脂の進歩に伴って大幅な改善がなされ、1977年頃からカチオン型へと進化していった(図4.12)。



図 4.12 電着塗装(日本ペイント提供)

カチオン電着に使用される樹脂は主にエポキシ 樹脂 (ビスフェノール A 型)、アクリル樹脂など を骨格としたポリアミン化樹脂で、通常有機酸で 中和し、水中でプラスに荷電している。したがっ て直流電流を流すとマイナス極(被塗物)の表面 に移動して析出し塗膜を作る。電着塗装は通電性 の良い部分から塗料が回り込んで塗着する(つき まわり性)ため、スプレー塗装では塗装が困難な 鋼板の溶接合わせ目部分の隙間にも塗膜が形成さ れる。したがって防食性が格段に向上する。また 浸漬塗装で問題となる塗料のダレも防げるので、 複雑な形状の被塗物の塗装も可能であり、さらに 水性であるため火災の恐れもない。このことから 自動車ボディ、プレハブ住宅鉄骨などの大きな被 塗物から小さな装飾品に至るまで、幅広く使われ る革新的な塗装法となった。(第5章参照)

【溶剤・水を使用しない粉体塗装】

粉体塗料は文字通り粉状の塗料であり、溶剤、水の代わりに空気を利用するもので、これもまた革新的な塗料、塗装法である。しかしその歴史は1950年代からスタートしており古い。ただ当初はポリエチレンや塩化ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂が主体で、主に流動浸漬法によっている。

エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂などの熱硬化性樹脂が使われるのは、これら樹脂が開発された50年代以降であり、粉体塗料用の塗装システムの完成によって普及した。粉体塗料は被塗物に静電気によって粉状に塗着し、加熱により粉体が溶融、流動性を得ることで塗膜に平滑性を付与させ、同時に硬化反応を生じさせている。(第5章参照)

続々と登場する新合成樹脂塗料

アクリル樹脂塗料

アクリル分野の研究は 1850 年頃から行われているが、1901 年オットー・レームがアクリル酸の重合に関する論文を発表、1912 年にその論文で最初の特許を取得している。その後ヴァルター・バウアーはエチレンシアノヒドリンからアクリル酸を経済的に合成する製法を開発した。この樹脂が注目されたのは1930 年代、ポリメチル・メタクリレートの製法が完成し、「有機ガラス」として米国の爆撃機に使われてからである(図 4.13)。

$$\begin{bmatrix} CH_3 \\ -CH_2-C- \\ COOCH_3 \end{bmatrix}_n$$

図 4.13 ポリメチル・メタクリレート

塗料としての応用は遅く、米国でアクリルラテックス塗料が出たのが 1950 年代、日本でも 1960 年にアクリル系エマルションが登場している。その後熱硬化性アクリル樹脂塗料の研究が進められた。

デュポン社が自動車用の「ルーサイトアクリルラッカー(Lucite)」、ローム・アンド・ハース社が「ロープレックス(Rhoplex)」、「パラロイド(Paraloid)」の商品名でエマルション型、溶液型の樹脂を、ピッツバーグ・プレート・グラス社が自動車用ラッカー「デュラクリル(Duracryl)」、金属用エナメル「デュラクロン(Duracron)」を開発、その他各社が参入した。

三菱レーヨンがピッツバーグ・プレート・グラス社のライセンスを得て「デュラクロン」の塗料用樹脂を国産化し、1961年(昭和36年)頃から日本ペイント、関西ペイント、大日本塗料で塗料化が行われた。その後日本の樹脂メーカー各社も、各タイプの塗料用アクリル樹脂の製造を開始した。

アクリル樹脂は図 4.14 のモデル構造に示すように脂肪酸 (油) を含有しない合成樹脂であり、油変性アミノアルキド樹脂塗料に比べて透明感、耐候性、耐汚染性、化学薬品性に優れており、工業用アクリル樹脂塗料はアミノアルキド樹脂塗料の次世代型塗料の地位を占めた。

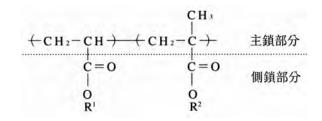


図 4.14 アクリル樹脂(11)

1963 年にはアクリル樹脂による自動車用メタリック塗料が登場し、透明感のあるメタリック外観が好評となった。また冷蔵庫は料理の油やたばこの煙で黄変が著しかったが、耐汚染性に優れたアクリル樹脂塗料の登場でこの欠点を大幅に改善し、市場で喜ばれた。

冷蔵庫には当初アミノアルキド樹脂塗料が、また洗 濯機には耐食性の優れたエポキシ樹脂系下塗りの上に アミノアルキド樹脂塗料が塗装されていたが、昭和 30年代後半には早くも熱硬化性アクリル樹脂塗料に変わっている。この頃には図2.8(第2章)に示すライン構成でコンベアによる連続量産塗装が行われた。

塗料用アクリル樹脂はラッカー、エマルション塗料にも多く使用され、自動車補修用、建築塗装用の主流となっていった。

ポリウレタン樹脂塗料

1934年オットー・バイヤーが IG ファルベン社でジイソシアネートとジオールとの反応により、ウレタンを生成させる研究を始め、1937年最初のウレタンフォームを作った。これはドイツで軍用品に使用され、やがて 1951年にトリレンジイソシアネート(TDI)が量産され、以後新しい種類のポリウレタンが製造されるようになった(12)。

最も基本的な2液型ポリウレタン樹脂塗料はポリオール(主にアクリル系、ポリエステル系)を主成分とした塗料(主剤)とポリイソシアネートを硬化剤として組み合わせた塗料で、使用時に両者を混合して塗装される。1957年(昭和32年)にはこの種の塗料が登場している。さらにポリイソシアネートの活性基を予めフェノールなどでブロックしておき、加熱(焼付け)によりブロックを解離させて硬化させる1液型のブロック・ポリウレタン樹脂塗料、油変性のポリウレタン樹脂塗料、湿気硬化型ポリウレタン樹脂塗料などが開発、商品化された。ブロック型ポリウレタン樹脂塗料は水分の影響を受けないことから水性化が可能であり、カチオン電着塗料にも応用されている。

ウレタン結合は強靱で可とう性(微弾性 屈曲しやすい性質)に優れ、また耐候性が良好なタイプも作れることから、建築用、自動車補修用、工業塗装用など高級塗料として広く利用されている(図 4.15)。

シリコーン樹脂塗料

つ高分子の総称である(図 4.16)。シリコーンが初めて合成されたのは 20 世紀初めであったが、実験室レベルに留まっていた。やがて、その優れた性質が知られるようになり、応用研究がアメリカで進められ、1940 年に GE 社の直接法開発を契機に、耐熱絶縁体と

して軍需産業で利用が拡大した。「シリコーン」は GE 社の製造するケイ素樹脂の商品名であったが、現在は

シリコーン樹脂はシロキサン結合による主骨格をも

一般名として使用されている。1945年にシリコーンポリマーのマーケティングに関する論文が発表され、シリコーン樹脂塗料の研究が米国で加速された。特に耐候性が優れていたことから建材用プレコート鋼板への適用が進められた。

$$R_1 - O = \begin{pmatrix} R \\ i \\ Si - O \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R \\ i \\ Si - O - R_1 \\ a \\ R \end{pmatrix}$$

$$R = Cn H_{2n+1} (n=1,2,\sim) \text{ or } R_1 = H, CH_3, C_2H_5 \text{ & } \mathcal{E}$$

図 4.16 シリコーン樹脂

日本では東京芝浦電気が1941年(昭和16年)にシリコーン樹脂の研究に着手し、1951年から自社製品に使用している。シリコーン素材としての販売は1953年に信越化学工業からとなっている。1953年にはシリコーン樹脂耐熱塗料が登場している。

シリコーン-酸素の結合エネルギーは炭素-炭素

炭素-酸素結合エネルギーより高いため、耐候性、耐熱性に優れている。したがってこれの結合を塗料用 樹脂に巧みに取り入れて、性能向上に役立てている。 シリコーン変性アルキド樹脂、シリコーン変性ポリエ ステル樹脂、シリコーン変性アクリル樹脂などが塗料 化され、フッ素樹脂塗料に次ぐ高級塗料として、建築 外装、橋梁、屋外タンクなどに広く使用されている。

なお変性に用いるシリコーン中間体は、信越化学工業、 東芝シリコーン、東レシリコーンなどで作られている。

エポキシ樹脂塗料

1930 年代半ばにチバ社、デヴォー・アンド・レイノルズ社がエピクロルヒドリンをビスフェノール A と反応させて得られた樹脂を研究、耐薬品性、絶縁性、接着性、機械的強度などで驚異的に優れた樹脂であることを見出し、エポキシ樹脂が誕生した。その後シェル・ケミカル社がプロピレンの塩素化によりエピクロルヒドリンを合成する方法を開発して、1947 年以降エポキシ樹脂の入手が可能となった。そしてデヴォー・アンド・レイノルズ社はシェル・ケミカル社と共同で保護コーティングの利用研究を行った(13)。塗料に使用されるエポキシ樹脂は主にエピクロルヒドリンをビスフェノール A と反応させて得られるビスフェノール

$$H_{i}C - CHCH_{i} = \left\{O - \left(O - \frac{CH_{i}}{CH_{i}}\right) - OCH_{i}CH_{i} + OCH_{i}CH_{i} - OCH_{i}CH_{i} - CH_{i}\right\} - OCH_{i}CH_{i} - CH_{i}$$

図 4.17 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

A 型エポキシ樹脂(図 4.17)で、このエポキシ基に硬化剤を反応させて塗膜にしたり、予め他の樹脂にエポキシ基を導入してエポキシ結合の長所を活かす手法が開発され、多くの種類のエポキシ樹脂系塗料が開発された。

その優れた密着性と耐食性から、下塗りや重防食 塗装に広く使われている。エポキシ樹脂塗料としては 1951年(昭和26年)から発売されているが、本格的に 使われ出したのは重防食市場が成長してからである。

例えば、タールエポキシ樹脂塗料はエポキシ樹脂とコールタールを組み合わせたもので、1963 年(昭和38年)頃から重防食、船舶塗装分野で需要を伸ばし、今日でも使用されている。2 液型の塗料で、エポキシ樹脂、コールタール、顔料の塗料液とポリアミン系の硬化剤を使用時に混合して塗布する。

ジンクリッチペイントは亜鉛末を塗膜中に70%以上含む塗料で、亜鉛末の電気化学的特性(犠牲陽極作用)を利用して、鉄部材の腐食を抑制する重防食用の塗料である。同時に亜鉛末を多量に含むため、亜鉛の腐食生成物が亜鉛末間、素地との空隙を塞ぎ、塗膜の遮断性を向上させることで防食性を向上させている。1964年以降、船舶はじめ鉄構造物の下塗り塗料として今日でも使用されている。バインダーとしては2液型のエポキシポリアミド系が代表的であるが、酸化重合タイプ(エポキシポリエステル)や、近年では無機系樹脂(アルキルシリケート、アルカリシリケート)など環境対応型にも使われている。

4.4 1966 ~ 1975 年 (昭和 41 年~昭和 50 年)

石油化学工業、経済社会の成熟期

石油ショックで被塗物素材は多様化

1950年から世界で大きく発展した石油化学工業は、1970年代に入り市場の高度成長も一段落して成熟期に入った。しかし 1970年には万国博覧会が開催され、70年代前半までは日本はいざなぎ景気を謳歌し、高度成長期が続いた。「カー、クーラー、カラーテレビ」が新三種の神器といわれ、生活水準も一段と向上した。この間、海上長大橋、海中構造物、超高層ビル、大型タンカーなどが登場、1966年にはサニー、カローラが発売されて自動車も普及期を迎えた。自動車の生産台数は 1950年は約4万台であったが、1965年には188万台と急増した。1952年頃まで日本車はほとんど輸出されていなかったが、60年代、70年代を通して日本車は世界市場に徐々に拡大していった。産業の急

速な発展に伴い、自動車産業も高度成長に大きく寄与 した。塗料の需要も拡大の一途をたどり、1969 年度 生産量は 100 万トンを超えた。

しかし 1973 年(昭和 48 年)にオイルショックを経験、省資源・脱石油依存の重要性を認識、小型化、軽量化が進み、素材は鉄から非鉄金属、プラスチックなどへと多様化していった。

塗料技術 高性能化の一方で環境配慮型が台頭

昭和 40 年代(1965 ~ 1974 年)に入り諸工業の高品質化、量産化に伴い、塗料・塗装の革新が進み、オイルフリーポリエステル樹脂塗料、シリコーン樹脂塗料、フッ素樹脂塗料が普及し、水性塗料、粉体塗料、電着塗装、電子線・紫外線硬化塗料などが拡大していった。またエポキシ樹脂による厚膜塗料(200 ~ 300 µm)、高濃度亜鉛末塗料やタールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料などによる重防食塗装が広く行われるようになった。

この時期自動車工業は急速な発展を示し、工場新設、拡充に伴って電着塗装が急速に普及した。またアクリル・メタリック仕上げが研究の焦点となり、非水エマルション樹脂(NAD)塗料が開発され、自動車メーカーで一部に採用された。さらに小型車を輸入に頼るアメリカの自動車戦略に乗じて、輸出への本格的な取り組みが開始された。輸出大国となった日本で、塗料メーカーの海外進出も積極的になった。

調色ではコンピューター・カラーマッチングへの移 行が始まった。

一方で公害が深刻化。1966年(昭和41年)米国カリフォルニア州ではルール66が、国内では1967年(昭和42年)に公害対策基本法が制定され、この面での配慮が必要となってきた。1970年(昭和45年)に発生した光化学スモッグは大きな社会問題となり、低溶剤、無溶剤型塗料の開発促進が求められた。さらに1972年(昭和47年)労働安全衛生法、1973年(昭和48年)には「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」が制定され、安全に関する取り組みに拍車がかかった。

非水エマルション(NAD)塗料

環境規制が厳しくなってきたことと、自動車のメタリック仕上げが課題となったことから NAD 塗料が注目されることとなった。

水に合成樹脂を分散させ、安定化した系をエマルションと呼んでいるが、有機溶剤に合成樹脂を分散させ、安定化した系を非水エマルション(NAD:Non

Aqueous Dispersion)と称している(図 4.18)。有機溶剤として脂肪族系炭化水素、合成樹脂としてはアクリル樹脂などがグラフト重合で作られる。脂肪族系炭化水素はキシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤と比べて、光化学的に不活性であり、環境対応型焼付け塗料として商品化(1970 年(昭和 45 年))された(14)。有機溶剤と合成樹脂は、相溶性がない組み合わせとしなければならない。

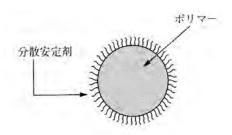


図 4.18 非水エマルション(NAD) (14)

NAD の歴史は古く、1961 年に公告となったローム・アンド・ハース社出願の特許に遡る。その後海外の塗料メーカー、樹脂メーカーが多くの特許を出願し、また 1972 年以降国内でも総説が発表されて注目されるようになった。さらにフォードモーター社、GM 社、クライスラー社が採用するに及んで、国内塗料メーカーも海外技術の導入などが進められた(15)。

NAD の特徴は、比較的高い固形分濃度でも低い粘度を示し、一方固形分濃度がある値を超えると粘度が急激に上昇する。このため塗装時にだれにくく、またメタリック塗装に適していた。通常のハイソリッド塗料では、樹脂の低粘度化を低分子量化で図るため、だれやすくなり、NAD はこの点メタリック塗装に有利であった。しかしこのようなメタリック塗装に適したレオロジー特性は、レオロジー制御技術の開発研究にともなって幅広く発現が可能となり、今日ではNADに頼らなくてもよくなっている。

ただ NAD は分散系で樹脂の分子量を高分子化できるので、高品質の塗膜を得ることができる。しかも環境にも優しいことから、近年建築用塗料に適用が進んでいる。

オイルフリーポリエステル樹脂塗料の登場

オイルフリーポリエステル樹脂塗料は飽和ポリエステルであり、アミノアルキド樹脂のように植物油脂肪酸変性をしていないため、オイルフリーと称された。ポリエステル塗料は樹脂骨格にエステル結合(-C0-0-)をもつため、C-C結合を主骨格とするアクリル樹脂に比べて樹脂骨格の運動自由度が大きい。このため加工性に優れ、また不飽和結合をもたない

ため、耐候性も良好となる。モノマーの選択によりアクリル樹脂より塗膜性能面において優れた性能を発揮させる工夫がなされ、やがて(1974年以降)オイルフリーポリエステル樹脂塗料は加工性と耐候性を重視するコイルコーテイング用塗料の主流を占めるようになった(図 4.19)。

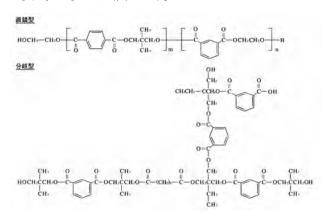


図 4.19 オイルフリーポリエステル樹脂(16)

フッ素樹脂塗料の登場

元素としてのフッ素は 1886 年に分離されていたが、 反応性が極めて高く、ガラスのエッチング剤以外殆ど 利用されていなかった。しかし 1931 年フッ素系冷媒 「フレオン 12」(商品名)が市販されてから注目を浴 びるようになり、1938 年デュポン社のロイ・ブラン ケットが冷媒研究中に偶然にフッ素重合体、後に「テ フロン」と呼ばれるポリテトラフルオロエチレンを発 見した。この物質は温度、酸、摩耗に極めて優れた耐 性を持っていた。ここからフッ素誘導体は商業的な関 心が高まり、フッ素化学の用途が開かれた。

フッ素樹脂は分子中にフッ素を含む合成高分子のことで、フッ素の含有量、分子中の位置、構造などにより性質は大きく異なり、多くの種類がある(図 4.20)。フッ素と炭素の結合エネルギーは炭素 - 炭素結合、炭素 - 酸素結合よりも大きく、このことが他の樹脂に比較して耐候性、耐薬品性、耐熱性、低摩耗性の良さとなっている。またフッ素と炭素の結合が低分極性となっていることが低表面張力、撥水性、低摩擦性を生んでいる。

最初に塗料に使用されたフッ素樹脂はポリフッ化ビニリデンで、1965年(昭和40年)ペンウォルト社が「カイナー500」の商品名で生産を開始した。塗料としては熱可塑性アクリルと併用してオルガノゾル型の塗料で使用された。焼付け温度は240℃と高温を要したが、その耐候性は20年保証を可能とした。「カイナー500」はまず樹脂メーカー(ペンウォルト社)が塗料化して長期耐久実績をエンドユーザーに証明、「カイナー500」のブ

ランドイメージを確立してから樹脂を塗料メーカーに販売するユニークな戦略をとった。「カイナー500」のフッ素樹脂塗料では、その樹脂含有量は70%以上、無機顔料を使用することなど、配合面でも条件がつけられた。このタイプの塗料は主に建材用のプレコートメタル、カーテンウォール、アルミサッシなどに使われ、耐候性20年保証の塗装鋼板などが上市された。

名称	構造式
ポリフッ化ビニル (PVF)	$(\begin{matrix} H & F \\ I & I \\ (-C - C - C -)_n \\ I & I \\ H & H \end{matrix}$
ポリフッ化ビニリデン (PVDF)	$(- \begin{matrix} H & F \\ I & I \\ -C - C - I \\ I & I \\ H & F \end{matrix})_n$
ポリ塩化三フッ化エチレン (PCTFE)	$\begin{array}{cccc} F & C1 \\ (-C - C - C -)_n \\ F & F \end{array}$
ポリ四フッ化エチレン (PTFE)	$(-\overset{F}{\overset{I}{{{{{{{}{{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{}{{}{\overset$
エチレンー四フッ化 エチレン 共重合体 (ETFE)	$(\begin{matrix} H & H & F & F \\ -1 & 1 & 1 & 1 \\ -C - C - C - C - C - C - 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ H & H & F & F \end{matrix})_n$



図 4.20 フッ素樹脂

図 4.21 フッ素樹脂塗装の明石大橋

しかし焼付け温度の低温化、常温乾燥型の要望も強く、その後樹脂メーカーの研究が進み、1982 年(昭和57 年)旭硝子からフルオロエチレンビニルエーテル系の「ルミフロン」(商品名 1998 年発売)が、また日立化成からも塗料用フッ素樹脂が市販され、これらによって常温乾燥タイプのフッ素樹脂塗料も開発が可能となった。

日本におけるフッ素樹脂塗料の登場は1966年頃と早いが、実際に普及したのは80年代に入ってからで、バブル景気によるオフィスビル建築ブームで急成長した。

フッ素樹脂塗料は建材用(高層ビル、空港・公共 大型物件など)、重防食用、自動車用、輸送機器用、 建築用などの高級塗装用途に広く使われている(図 4.21)。

【熱エネルギーを使用しない電子線・紫外線硬化塗料】 多様化した素材への対応

電子線・紫外線硬化塗料は塗膜の硬化に電子線・紫外線のエネルギーを利用するもので、加熱乾燥ができない被塗物(木工製品、プラスチック素材など)の高速工業塗装に適している(図 4.22)。

紫外線硬化塗料はモノマーおよびプレポリマーなどの低分子量の樹脂に、光重合開始剤(ベンゾフェノン、アンスラキノンなど)を配合し、波長 365nm 程度の紫外線(高圧水銀灯、メタルハライドランプなど)を照射して高分子量化して塗膜化する。無溶剤もしくは

低溶剤化が可能なので、省資源環境対応型塗料として も有効である。

樹脂はアクリル系が多く使われており、加熱が不適切なプラスチック素材の自動車パーツ、OA機器、CD、眼鏡レンズなどのハードコート、合板などの木工平板製品、着色フローリング、塩ビ床材、パイプの一次防錆、印刷紙のコーティングなど、幅広い用途に使用されている。

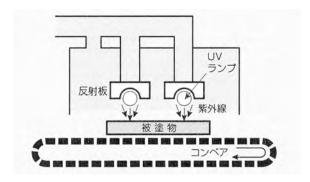


図 4.22 紫外線硬化塗装

ただ照射エネルギーが直進性を有するため、電着塗装と異なり複雑な形状のものには適さない。1974年(昭和49年)には、不透明着色エナメルが発表されている。

なお電子線硬化は、一部で実用化されたものの、塗装としては殆ど普及していない。

4.5 1976 ~ 1985 年 (昭和 51 年~昭和 60 年)

石油化学工業は成熟期に

社会は列島改造論が本格化し成長

1960年以降革新を続け、高度成長をもたらした石油化学工業は、1970年代に入って成熟期を迎え、華々しかった素材革命も一段落した。1973年(昭和48年)、1979年(昭和54年)と二度にわたる石油危機もあり、素材型化学工業の成長率は鈍化した。しかし加工型化学工業は列島改造論が本格化した内需に支えられ、引き続き成長を続けた。

1970 年代の厳しい排気規制やオイルショックを、日本の自動車産業は技術力で乗り切り大きく成長した。1980 年には日本は自動車生産台数 1,100 万台に達し、世界最大の自動車生産国となった。しかし一方で米国では輸入制限を加える圧力が強まった。こうした動きから、米国生産をホンダ、日産が進め、1984 年にはトヨタ・GM 社の合弁会社である NUMMI 社が稼働した。国産塗料メーカーもこのような動きに連動して、米国への進出が行われた。

家電業界ではコイルコーティングによる塗装鋼板 (プレコート鋼板)が徐々に浸透し、冷蔵庫、洗濯機、トースター、照明器具、厨房機器などでプレコート化 が進められた。

また 100m を超す超高層ビルも 1971 年以降急速に伸び、経済は成長を続けた。

高品質化を目指す塗料技術

塗料技術も昭和50年代(1975~1984年)に入り、さらに高度化した。石油化学工業の成熟化に伴って新規合成樹脂による高品質化から、合成樹脂をさらに加工し、使いこなす時代に入った。高分子合成技術がキーとなって、塗料技術は一段と発展した。

1977 年頃から電着塗装はアニオン型からカチオン型へ移行、自動車や建築資材の防錆性を飛躍的に向上させた(第5章参照)。コイルコーティングでは加工性の極めて優れた高分子ポリエステル樹脂塗料が開発され、金属サイディング市場を創出、家電製品用塗装鋼板にも採用され始めた。建築外装材もローラー塗装による新意匠、フッ素樹脂塗料などにより高外観、高品質化が進んだ。また船底塗料では SPC(自己研磨)タイプが登場した。(第5章参照)

1982 年 (昭和 57 年)、東京三洋電機が世界で初めて予めブランキングされた切板(形状に合わせて切断、穴あけなどが施された板)に粉体塗料を塗装し、後加工により冷蔵庫を組み立てるラインを完成した。大幅な工程合理化と環境対策が図られ、この方法は海外でも注目され Blank Coating と称された。この粉体塗料はポリエステル・ウレタン系塗料で加工性・硬さのバランスが優れたタイプとなっている(第5章参照)。

さらに自動車補修用ではアクリル系やウレタン系が主流となり、超高層ビルの増加に伴ってカーテンウォールの長期耐久性のニーズが高まり、フッ素樹脂塗料の需要が拡大した。

またこの時期に特徴ある機能性塗料が開発され、新市場を創造していくようになった。

塗装鋼板の用途を拡大させた

高分子ポリエステル樹脂塗料

基本構造はポリエステル樹脂と同じであるが、数平均分子量(3,000~5,000))をさらに高分子化(8,000~30,000)し、かつ直鎖状の樹脂骨格をもたせ、加工性を一段と向上させたタイプで、繊維用の樹脂に近い。配合上の工夫により、用途に応じた加工性、硬度のバランスを発現させている。

金属サイディングは塗装された金属板を凹凸のある

エンボス・ロールで加工し、模様をつけた金属板に断熱材を組み合わせて作られる。このため塗膜にはデザイン加工に耐えられる高度な加工性と耐候性が求められた。

家電用プレコート鋼板は、予め鋼板の状態で塗装を行い、それを切断、折り曲げ加工して冷蔵庫の外箱、扉とするもので、プレコート鋼板はコイルコーティングラインで連続生産される。この方式の採用により家電製品製造ラインから、大がかりな塗装ラインを省くことが可能となる。しかしこのためには、塗膜は厳しい加工に耐え、また堅さと耐食性、平滑な表面肌を保持しなければならない。このような用途に対するバインダーとして、高分子ポリエステル樹脂が開発されてはじめて可能となった。(第5章参照)

興味深い技術の展開 機能性塗料

一方機能性塗料としては、例えば次のような塗料が 上市された⁽¹⁷⁾。

水中硬化塗料 液状エポキシ樹脂と水親和性がある特殊な硬化剤を混合した塗料を被塗物に押しつけ、機械的に被塗物と塗料の間にある水を排除、被塗物上の水薄膜を硬化剤が置換して塗料を接着させる技術で、水中構造物、海洋構造物、水族館などで使用される(中国塗料が開発)。

ガラス飛散防止塗料 一液性ポリウレタン系で塗膜は透明。ガラス破損時の飛散を防止する。(日本油脂が上市)。

電磁波シールド塗料 電磁波シールドとは電磁波 干渉や静電気放電を防止する塗料で、機器内外で 発生した電磁波を漏洩させずに遮蔽する。塗料としてはアクリル・ウレタンなどの樹脂に銅、ニッケル、銀などの導電性フィラーを配合している(東亞ペイント、神東塗料)。

人工衛星アンテナ用塗料 高分子ポリオルガノシロキサン樹脂をベースにした特殊塗料。+100℃~-180℃の瞬時の温度変化に対応できる。宇宙空間にて10年間のメンテナンス・フリーが可能(関西ペイントがNTTの技術協力を得て開発)。

4.6 1986~1995年 (昭和61年~平成7年)

バブル景気とその崩壊 環境対応の重要性が高まる 1986年から 1993年にかけて、日本の経済は目まぐ るしく変化した。円高による不況期からやがてバブル 景気を迎え、当時はその好況が 21 世紀まで続くといわれた。内需の回復と共に世の中は個性化、多様化の時代を迎え、感性が重視されるようになった。これに対応するため量産型の工業塗装ラインは多目的ラインに改造する動きが活発化、汎用塗料は多目的用から単一機能に特化した塗料が開発され、少量多品種化が進行した。

しかし 1991 年にはバブル景気の崩壊がおこり、平成不況といわれる冬の時代に突入した。好調だった自動車産業も 1989 年をピークとして長期の低迷時代を迎えた。塗料需要も減退し、一方で自然環境・生態系への配慮、資源保護と資源のリサイクル、廃棄物処理などが課題となってきた。

環境対応型塗料への移行

自動車用上塗り塗料では酸性雨対策が一つの課題となった。開発途上国の急速な工業化の影響もあって、酸性雨問題は森林破壊のみならず、塗膜へも大きな影響を及ぼす事態となった。特に乗用車は鏡面に近い仕上がりであり、新車が被害に遭うと莫大な損失となるため、新しいバインダーの開発が行われた。

1988 年から 1989 年にかけて、オーディオ、ビデオ機器の輸出が急増し、そのデッキにプレコート鋼板が採用されて、プレコート鋼板用塗料が拡大した。やがて冷蔵庫は大型化のニーズが高まり、家電向けプレコート用塗料が完成すると、プレコート鋼板は大型冷蔵庫をはじめ洗濯機、クーラー外箱などへと本格的に採用されていくこととなった。従来のコンベアー方式による焼付け乾燥方式(ポストコート)では、被塗物の大型化に伴って大容量の熱風乾燥炉が必要であったが、プレコート方式では従来方式の塗装ラインが不要となるので、設備費、省エネルギー、環境問題対応の

面で有利であった。

一方塗料は水性化、NAD(非水エマルション)が 大きなニーズとなってきた。また環境対応、廃棄物処 理対策の面からリサイクル塗装システムなどが開発さ れた。

この時期になると新規合成樹脂の登場はほとんどなくなり、これまでの合成樹脂の新しい組み合わせ、反応機構の創出、バインダー形態の環境対応型への変更などが行われた。

酸性雨対策 新硬化系自動車用上塗りの登場

自動車用 2 コート 1 ベークアクリルメラミン系メタリック塗膜の実車の酸性雨による雨染み (窪み) は、直径約 3mm、最大深さは約 1.2 μ m (代表例) であり、同部分は濃縮された硫酸によりメラミン樹脂のトリアジン環が加水分解し、シアヌル酸となって水溶化することにより生じることが明らかにされた (18)。このことからメラミン樹脂を架橋剤としない新しい硬化機構の研究が進み、酸性雨にも強い画期的な塗料が開発された。こうして自動車用上塗り塗膜は、一段と品質が向上した。

水性塗料

大気中への溶剤揮発成分の排出削減には、塗料の水性化が一つの大きな手段となっている。水性塗料には樹脂の形態により① 水溶性タイプ ② 水分散タイプ ③ エマルションタイプに大別される⁽¹⁹⁾(表4.2)。

① 水溶性タイプは樹脂中に親水性官能基を組み込み、それと対になるイオンを組み合わせ、塩として使用される。親水性官能基としてはカチオン型ではアミノ基、アニオン型ではカルボキシル基、ノニオン型ではヒドロキシル基などが代表例である。親水性官能基

				水溶性樹脂	水分散性樹脂	エマルション樹脂
1	メー	ジモデ	· il	C00-	-00C	*
外			観	透明	半透明~乳白色	乳白色
粒	1	ř	径	0.01 µ m以下	0.01μm~0.1μm	0.1µm以上
分	7.5	ř	最	小~中	ф	大
粘			度	分子量に相関する	分子量に多少相関する	分子量に無関係
有	機治	容 剤	最	多い	多い	少ない~無し
用			途	焼付用	常乾~焼付用	常乾用

表 4.2 水性塗料の樹脂の形態(19)

が樹脂中に多いほど水溶性は良くなるが、耐水性は低下する。そのため、これらと反応する硬化用樹脂と組み合わせ、加熱硬化反応で架橋させる方式がとられる。

- ② 水分散タイプはディスパージョン樹脂ともいわれ、 0.01 ~ 0.1µm の樹脂粒子を水に懸濁させたもので、親 水性官能基量は水溶性より少なくすることができる。
- ③ エマルションタイプは乳化剤を用いて水中に分散させる強制乳化法、親水性官能基を付加して水中に分散させる自己乳化法などがあるが、多くは重合段階からエマルション化する方法がとられている。近年はソープフリー重合やコア・シェル2層構造エマルションを合成するシード重合法などに進化している。粒径は②より大きい。

エマルション塗料は建築用に今日広く使用されているが、工業用塗料としては耐水性、高光沢性などの面で解決すべき課題が残されている。

アクリル樹脂はアルキド樹脂のように加水分解性がなく、 エマルション重合もできる水性塗料用樹脂として広く用いられるが、エマルションとしては酢酸ビニル樹脂もアクリル樹脂と同レベルの比率を占めている。

水性塗料は、溶剤型塗料のように、① 蒸発速度の 異なる有機溶剤を組み合わせて、塗膜化するまでの粘 性挙動を制御することが難しい。② 表面張力が高い ために、素地の影響を受けやすい、③ 通電性なので 静電塗装適正が劣るなど、溶剤型塗料と比べて技術的 に難しい点が多々ある。

このことから非水エマルション樹脂が注目されることともなっている。

電着塗料、建築用途のエマルション塗料は、水性塗料の中で最も成功し、普及している例である。

水性リサイクル塗装システム

このシステムの原型は、スイスのある鋼製家具メーカーと地元塗料メーカー、設備メーカーの「完全リサイクルが可能な水性塗装システムの開発」をテーマとしたプロジェクト活動によって誕生した⁽²⁰⁾。その後日本ペイントがこのシステム研究に参画し、完成度を向上させた。

開発されたシステムの基本概念図を図 4.23 に示す。 塗料は水溶性に極めて優れた新開発の塗料で、通常の塗装ガンでスプレー塗装され、被塗物に塗着しないスプレー塗料(塗料ダスト)は塗装ブースのウォーターカーテンで捕集される。塗料を捕集したブース水は塗料が規定濃度に達するまでブース水として循環使用され、規定濃度(例えば加熱残分 15%)に達すると濃縮タンクから UF 濾過装置(図 5.29 参照)に送られる。

UF 濾過装置ではフィルターにより濾液と塗料液に分別され、濾液は濾液タンクを経由して洗浄水や循環水として再利用される。一方分別された塗料液は再び濃縮タンクに戻され、スプレー時の塗料粘度近傍になるまで UF 濾過が自動的に繰り返される。そして最終的に塗料タンクに集められ、粘度調整後に再びスプレー塗装が行われる。

このシステムではスプレー塗装の塗着効率に関係なく塗料は循環利用され、またブースの清掃も UF 濾過装置で分別された水を使用し、塗装ブースでは厄介な塗料滓の発生もなく、その処理が不要となった。そして何よりも大きなメリットは、塗料ロスの大幅な減少によりコストダウンが図れることである。

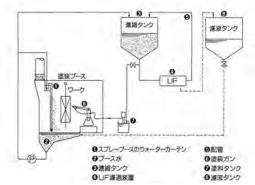


図 4.23 水性リサイクル塗装システム

日本でこのシステムが稼働したのは 1991 年(平成3年)末であり、最近では焼付けタイプのみならず、強制乾燥タイプも実用化され、厚板や鋳物製の被塗物にもその適用範囲を拡大している。また多色対応型水性リサイクル塗装システムも開発され実用化が進んでいる(21)。しかし塗料の色相が多くなると装置や操作が複雑となり汎用性は低下する。

4.7 1996年以降(平成8年~)

21世紀となって、塗料・塗装もまた環境に優しい形態への転換が重要な課題となっている。

塗料に関する主要な環境問題の課題としては、光化学オキシダントの発生要因ともなる有機溶剤の大気中への揮散対策、室内環境(シックハウス症候群)問題に関連するホルムアルデヒドや有機溶剤の拡散対策、鉛化合物や内分泌かく乱物質(環境ホルモン関連物質)など有害物質の代替、地球温暖化に関係する焼付け乾燥等に要するエネルギーの削減などがある(第5章参照)。

このような背景から、太陽熱高反射塗料、光触媒塗料、低汚染塗料、抗菌塗料、耐火・断熱塗料、電磁波シールド塗料など、多くの機能性塗料が注目を集めて

いる。また自然塗料も話題となっている。自然塗料は環境政策が厳しいドイツで誕生しており、その定義(分類) も明確になっている。現状では乾燥時間が長いことが欠点となっている⁽²²⁾。

新しいバインダーの一つの方向としては、脱石油樹脂が研究されている。資源として有限の化石資源からバイオマスのような再生可能資源への転換が試みられている。すでにセルロース誘導体、ブルラン誘導体、ポリ乳酸のように市場化されているものもあるが、バイオベースポリマーの展開はこれからである(23)(24)。

今日では水性塗料や粉体塗料をはじめ、さまざまな環境対応商品が市場に登場している。また多岐にわたる機能性塗料、新しい高外観塗料、将来系への取り組みがなされている。これらに対しては多くの研究がなされ、その詳細については技術論文や各社の技術資料で述べられているので参考としていただきたい。

また 1994 年(平成 6 年)第一回のペイントショーが日本コンベンションセンター(幕張メッセ、第 3 回以降は東京ビッグサイト)で開催され、以後 4 年ごとに回を重ねている(2010 年は延期)。塗料、塗装、原料、機器などの関連メーカーが最新の技術を紹介、展示し、10 万人弱の人が訪れて盛況である。将来の技術動向を知る上で参考となるイベントである。

【引用文献】

- (1) フレッド・アフタリオン「国際化学産業史」(柳田博明監訳) p170 日経サイエンス社 (1993)
- (2) 岩井信次編著「塗料ハンドブック」p306 産業図 書株式会社(昭和33年)
- (3) 色材協会編「色材工学ハンドブック」p554 (株) 朝倉書店(昭和42年)
- (4)「ペイントビジュアル Vol1」p105 日本ペイント(株)(平成2年)
- (5)「ペイントビジュアル Vol1」p104 日本ペイント(株)(平成2年)
- (6) 大日本塗料(株)「大日本塗料 70 年史」p18-27(株) 東洋経済新報社(平成 11 年)
- (7) 日本ペイント(株)「日本ペイント百年史」p315 日本ペイント(株)(昭和57年)
- (8) 山辺秀敏:色材 73 (10),512-516 (2000)
- (9) 色材協会編「色材工学ハンドブック」p719 (株) 朝倉書店(昭和42年)
- (10) 松下宏、桂木洋二「国産乗用車 60 年の軌跡」 p30-31 (株) グランプリ出版 (2008 年)
- (11) 日本ペイント著「塗料の性格と機能」p64 日本 塗料新聞社(1998 年)

- (12) フレッド・アフタリオン「国際化学産業史」(柳田博明監訳) p283 日経サイエンス社 (1993)
- (13) フレッド・アフタリオン「国際化学産業史」(柳田博明監訳) p285 日経サイエンス社 (1993)
- (14) 日本ペイント著「塗料の性格と機能」p146 日本 塗料新聞社(1998年)
- (15) 松坂淳一、名倉修:色材 51 (6),25 (1978)
- (16) 日本ペイント著「塗料の性格と機能」p55 日本 塗料新聞社(1998年)
- (17) 日本塗料新聞夏季増刊号 8月25日 p38-39 日本塗料新聞社(昭和63年)
- (18) 安保敏夫、伊藤英二:色材、65 (10) 605 (1992)
- (19) 日本ペイント著「塗料の性格と機能」p129日本塗料新聞社(1998年)
- (20) J. Sarbach: 20thFATIPEC Congress (1990)
- (21) 日比進、山内正弘:色材 76(1),34-39(2003)
- (22) 加藤道生: 塗装工学 34 (8) 270-277 (1999)
- (23) 木村良晴「最新工業塗装ハンドブック」(河合宏 紀監修) p603-610 (株) テクノシステム (2008
- (24) 柴田充弘: 色材 73 (6),304-307 (2000)

【参考文献・資料】

- · 日本塗料工業史編纂会「日本塗料工業史」 日本塗料工業会 (昭和 28 年)
- ・関西ペイント (株) 「明日を彩る 関西ペイント 60 年のあゆみ」 関西ペイント (株) (昭和 54 年)
- ・日本ペイント(株)社史編集室「日本ペイント百年 史」日本ペイント(株)(昭和57年)
- ・日本油脂(株)「日本油脂 50 年史」 凸版印刷(株) (昭和 63 年)
- ·(社)日本塗装工業会編集「日本近代建築塗装史」(株) 時事通信社 (1999年)
- ・フレッド・アフタリオン著「国際化学産業史」(柳 田博明監訳) 日経サイエンス社 (1993年)
- ・田島慶三著「化学業界の動向とカラクリがよーくわかる本(株)秀和システム (2009年)
- ・岩井信次編著「塗料ハンドブック」 産業図書(株) (昭和33年)
- ・日本ペイント(株)「塗料の性格と機能」日本塗料 新聞社 (1998年)
- ・成島芳衛・吉田豊彦 色材,64 [2] 122-124 (1991) 日本の塗料工業の歴史(その1)
- ・同 色材,64 [3] 197-201 (1991) 日本の塗料工業の 歴史 (その2)
- ·同 色材,64 [4] 257-262 (1991) 日本の塗料工業の 歴史(その3)

5 塗料・塗装の代表的な分野別技術革新事例

5.1 建築用塗料・塗装技術の変遷

明治 20 年代にセメント系建築が出現すると、アルカリ成分の強い素材に対して、油性塗料では対応ができなくなり、カラーセメントなどによる外装仕上げが行われるようになった。やがて合成樹脂塗料の登場で技術的課題は解決されていくが、歴史的な経過と数百μmに及ぶ厚塗り塗装が主流となって、外装用塗装材料は「塗材」と呼ばれ「塗料」とは別の体系が構築されるようになった。

「塗材」も「広義の塗料」といえるが、統計上は別分類でJISの分類も別体系となっている(1)。なお「塗材」は国土交通省、「塗料」は経済産業省の管轄となっている。

ここでは「塗材」も含めて、建築用塗装材について、 その技術的変遷、技術革新事例を概説した。

5.1.1 はじめに

(明治・第二次世界大戦までの塗装・塗料)

国産塗料の製造は 1881 年 (明治 14 年) に共同組合 光明社 (現 日本ペイント) が創設されてスタートす るが、日本では塗料の生産に先駆け、輸入塗料による 建築塗装が行われていた。

当時洋式建物は木造が中心であり、輸入による油性 塗料が使用されていた。日本家屋も塗装の中心は木部 であり、このことから明治期・大正期は油性塗料の全 盛期となった。当初使用された堅練ペイントは塗装職 人自らがボイル油やドライヤーを調合し、数日間熟成 させてから塗装していた。ボイル油、ドライヤーの添 加量や熟成法によって仕上がりが左右したので、塗装 職人の技が重要視され、塗装技能重視の時代であった。

やがて油性塗料は国産化され、予め塗装可能な粘度 に調整された調合ペイントが登場し、現場で開缶後攪 拌すれば直ぐに使用できるようになって、塗料の利便 性が大きく向上した。

しかし明治中期以降になると、木造中心だった建物にセメント仕様が登場し、新しい塗り材料が求められるようになった。日本では1881年(明治14年)に小野田セメント(現 太平洋セメント)が最初の民間セメント会社として設立され、セメントの製造が始まり、明治20年代半ばには鉄筋コンクリートが出現した。日本における初の鉄筋コンクリート建造物は明治

30年代に建設されたとの記録がある。

当時は未だ塗料用の合成樹脂は開花しておらず、セメント系素材に塗料が対応できるようになるのは、アルミニウムペイント、フタル酸樹脂塗料、塩化ゴム樹脂塗料、鉛系さび止め塗料などが市販される昭和に入ってからである。日本の建築用塗料が大きく発展したのは第二次世界大戦後であり、昭和30年代からさまざまな建築用塗料が開発された。

5.1.2 外装用建築塗料

セメント素材への対応(1940~1950年頃)

セメント素材の登場は、長らく続いてきた油性塗料による外装用建築塗料の分野に、大きな変革を求めることとなった。当初はセメント素材にも油性塗料が塗装されたが、セメント中のアルカリと塗膜中の油が鹸化反応をおこして、塗膜が軟化したり変色したりした。

そこで登場したのが色モルタルやセメントウォーターペイントで、左官技術が建築外装に対応していた。 塗装方法は、当時は刷毛、コテ、へら、たんぽなどが 中心だったが、セメントウォーターペイントの塗装に は、ささら(竹や細い木を束ねたもの)が刷毛代わり に使用されていた。

やがて第二次世界大戦がが終わり、1950年(昭和25年)頃、外装用塗料として塩化ビニル樹脂塗料が国産化されて、塗料もようやくセメント素材に塗装できる体制が整うことになった。また色セメントを用いたセメントウォーターペイントを含めて、外装用の塗り材料を「塗材」と称した(1)。

1955 ~ 1965 年(昭和30年~40年)代になると、外装用樹脂としてはセメントウォーターペイントの対抗品として合成樹脂エマルションペイントが使用されるようになり、ドイツで実績のあった酢酸ビニル樹脂エマルションや、耐候性の良いスチレンアクリル樹脂エマルションも使用され始めた。

モルタル壁全盛期の到来

モルタル用シーラーの開発(1955年頃)

1955 ~ 1965 年当時の壁は湿式工法が全盛で、モルタル(セメント+砂)壁への塗装が主流であった。当時の最大のクレームは、モルタル壁の養生不足(モルタルの乾燥期間が短いため、含水率、アルカリ度が高い)などから生じるアルカリ・水分の影響による塗膜の変色や軟化、白華現象(エフロレッセンス)で、耐

アルカリ性が油性塗料に比べて圧倒的に優れた合成樹脂エマルションペイント塗膜でも、問題となることが 多かった。

このクレーム対策としてシーラーが開発された。各 社が苦心して研究し、樹脂系では環化ゴム樹脂系、塩 化ビニル樹脂系、アクリル樹脂系などが登場したが、 環化ゴム樹脂系シーラーの耐アルカリ性が特に優れて いた。この開発によりトラブルが大きく改善された。

ウォーターペイントがリシンに進化

模様仕上げの勃興(1960年頃)

やがて色セメントを使用したセメントウォーターペイントは、セメントリシンに進化した。はけ中心の塗装に機械塗装(リシンガン:骨材と同時に塗料が吹き出す吐出口径の大きいガン)が加わることになった(図5.1 左)。セメントリシンは色セメントに寒水石や白竜石などの骨材を加えた塗材で、リシンガンで吹き付け塗装する。仕上がり面は砂壁状で、模様塗料のはしりとなった。





図 5.1 左:リシンガン 右:タイルガン ((社)日本塗装工業会提供)

特に昭和30年代、セメントリシンは当時建物を多く供給していた日本住宅公団が外装仕上げ材として採用したことから、需要は大きく伸びることになった。しかしセメント系の欠点である冬季の白華現象(表面がエフロレッセンスにより白化する)や早期の退色、粉体を混練りする作業性の悪さなどが問題であった。

この欠点を補ったのが樹脂リシンである。高性能・ 高粘度のアクリル系エマルション樹脂塗料に骨材を加 え、リシンガンで吹き付け塗装する材料で、既調合型 と骨材現場調合型がある。樹脂リシンは作業性が良く、 耐候性、退色性にも優れていたことから、セメントリ シンは衰退の一途を辿り、現在では殆ど姿を消した。

モルタルからコンクリート打ち放し工法へ

セメントフィラーの開発(1965年頃)

ついで 1965 ~ 1975 年 (昭和 40 年~ 50 年) 代になると、集合住宅などの外壁はモルタル構造からコンクリート打ち放し構造に変化する。打ち放し構造の被塗

面はジャンカ (型材にコンクリートが付着して生じる 凹み)、巣穴、段違いなどがあり、塗装仕上げには素 地調整が重要な役割を占めることになる。

初期はセメントを水で練ってペースト状にしたノロや、ノロにセメント混和用の合成樹脂エマルションを目分量で加えたセメントペーストなどで下地補修していたが、品質にバラツキが多く、塗装後の仕上がり不良や、はく離事故などが発生した。

対策として、当時の日本住宅公団と塗料メーカー数 社が共同研究してセメントフィラーを完成させた。

セメントフィラーはセメントや骨材などを混ぜ合わせた粉体と、セメント混和用エマルション樹脂のセットで、使用時に既定量混合して使用するタイプで品質が安定した。この技術の採用でコンクリート打ち放し薄塗り工法が確立した。住宅公団規格であったセメントフィラーが JIS 化され、現在 JIS A 6916 建築用下地調整塗材に品質が規定されている。

高層ビルの誕生 外壁意匠性が注目され

複層仕上げ塗材が登場(1965年頃)

昭和40年(1965年)代は日本に高層ビルが誕生する。日本最初の超高層ビルが京王プラザホテル(東京:新宿)で PC 構造(PC: プレキャストコンクリート、工場生産した鉄筋コンクリートパネルを面材として建物を建築する構造)であった。当時外装材に何を採用するかについていろいろ研究されたが、最終的に昭和39年頃、ドイツから導入されていたボンタイル(無機質系複層仕上 C: セメント系)のクレーター仕上げで施工された。

施工は現場ヤードでの塗装であり、塗装した PC 板を吊り上げて張り合せ、初めて全体の仕上がり状態がわかるため、模様合わせが大変な作業であった。しかしこの実施例は意匠性塗料として脚光を浴び、各社が複層仕上げ塗材の開発に注力することになった。

複層仕上げ塗材は、下塗り+主材(意匠材)+上塗り3層で形成される。有機系複層仕上げ塗材では、複層仕上げ塗材 RS(溶剤型)ができ、次いで複層仕上げ塗材 RE(水性エポキシ樹脂系)、複層仕上げ塗材 E(アクリル樹脂系エマルション)が短期間のうちに上市された。一方、無機系複層仕上げ塗材では、複層仕上げ塗材 CE(ポリマーセメント)や複層仕上げ塗材 Si(シリカ系)が登場した。

塗膜性能への寄与率から見ると、上塗りで決まる傾向が強い。したがって、需要の多くは作業性や価格などから複層仕上げ塗材 E (最も汎用的な吹きつけタイルで、単に E タイルとも呼ばれる) に集約される結

果になっている。タイルガンで吹き付け塗装を行い(図5.1右)、仕上げには凹凸模様仕上げ、凹凸模様の凸部を押さえたキャスト仕上げ(ヘッドカット仕上げ)、クレーター仕上げなどがある。

塗装法の革新

ローラー塗装の導入と塗料開発(1965 年頃)昭和 40 年代初期にアメリカからウールローラーが導入された。現在の塗装法の中心であるローラー塗装も、当時は塗装技能者からかなりの抵抗を受けた。塗装技能の活かせるのは 刷毛塗りで、ローラー塗装は素人が使うもの、「刷毛目は好まれるが細かいスチップル状のパターンは受け入れられない」などの声が強かった。しかし、刷毛塗り技能にこだわらない若い塗装技能者がローラー塗装に飛びついた。高度成長の波に乗り塗装面積が増えたことも、ローラー塗装が普及する一因になった。

塗料メーカーはローラー塗装普及に向けて、刷毛塗り用塗料からローラー塗装用塗料への改良を行った。そのポイントの第1は、塗装中に発生する泡対策であり、第2がローラーパターンを減らすレベリング(平滑性)の改善であった。流動性制御技術の導入などによる研究の結果、ローラー塗装用エマルション塗料が上市された。

ローラーが使われだすとローラーのもつ塗装スピードが歓迎され、塗装技能者の塗装用具として定着していくことになった。導入初期のアメリカ製ウールローラーは長さ9インチでコアの太いタイプで、塗料を含ませると非常に重く、日本人の体力では使いにくさがあったが、国産ローラーメーカーが日本人の体力に合う7インチの中太タイプを製造したことから、一挙に普及して行くことになった。

新築内外装省力化への挑戦

マスチック工法の開発(1970年)

高度成長最盛期の1970年(昭和45年)に、当時多くの住宅を供給していた日本住宅公団が、新築内外装の省力化を目的に、塗料メーカー5社と共同開発し、多孔質ハンドローラー(砂骨ローラー)を用いて塗装するマスチック工法を開発した。そして昭和47年に「マスチックローラー工法」としてマスチック塗材を上市した。この工法特許は昭和56年2月に成立し「特許マスチックローラー工法」となった。

マスチック塗材には内外部用のマスチック C (ポリマーセメント系)、外部用のマスチック A (エマルション系)、内部用のマスチック B (エマルション系)の

3種類がある。

マスチック工法の特長は1回塗りで厚膜仕上げ(膜厚:最大で2,000 μm 程度)が可能なので、軽度の下地調整で塗装仕上げができることにある。なおこの工法の責任施工団体として、マスチック塗材施工協会(現全国マスチック事業協同組合連合会)が設立され、普及に努めた。

大型集合住宅改修工事への対応

デザインローラー塗装の登場(1975年)

昭和50年代に入ると大型集合住宅の改修工事が出始めてくる。改修工事は人が生活している場での塗装であり、吹き付け塗装は好ましくない。そこで登場したのが複層仕上げ塗材用のデザインローラーである(図5.2)。デザインローラーで塗装することで、吹き付け塗装よりも厚膜仕上げが連続してでき、ヘッドカット仕上げの重量感ある仕上がりが得られ、当時は建物価格を高める役割も担った。



図 5.2 各種パターンローラー ((社) 日本塗装工業会提供)

外装材の技術革新 弾性塗材の登場

高度成長期のコンクリートはひび割れの発生が多く、問題視されていた。対策として考えられたのが塗膜防水材の壁面への応用である。当時防水材メーカーを中心に JIS A 6021 屋根用塗膜防水剤(現 建築用塗膜防水材)の応用として防水型複層仕上げ塗材(通称弾性タイル)を開発し責任施工を実施していた。

一方、塗料メーカーは汎用型を JIS A 6910 複層仕上塗材 (現 JIS A 6909 建築用仕上塗材) として防水型複層塗材 E (アクリル樹脂系エマルション) を開発。上市した。ここで責任施工タイプと汎用タイプが競合することになった。

防水型複層塗材は主に新築用で、防水性能を決めるのは防水層である基材塗り工程($1.6 \sim 1.8 \, \text{kg/m}^2$ /回塗布し膜厚 $1,000 \, \mu \, \text{m}$ 程度を基準とする)である。さらに模様吹き($0.6 \sim 0.8 \, \text{kg/m}^2$ /回)を塗布する。こうして既定量($2.2 \sim 2.6 \, \text{kg/m}^2$ 程度)塗り付けると、躯体から発生する $1 \, \text{mm}$ 程度のひび割れまで追随できる能力があるとするメーカーが多かった。基材層を保護するのは上塗り材であり、上塗り材には可とう性を

備えたアクリル樹脂塗料やウレタン樹脂塗料が使用された。塗装はタイルガンによる吹き付けが多いが、ローラー塗装も行われた。

塗替え工事の活発化

省工程工法 単層弾性塗材の開発

昭和50年代後半から、集合住宅やマンションの塗り替えが活発化してくる。第1期の塗り替えで採用されたのが複層塗材Eのローラー工法であり、第2期の塗り替え工法で多用されたのが単層弾性塗材である。

単層弾性塗材は昭和40年代後半にアメリカから導入され、その後国産化されて外装材として大きな地位を築くことになる。単層弾性塗材(アクリル樹脂系エマルションが多い)は基材がベース材と上塗り兼用であり、下塗り・基材塗り・上塗りと5~6工程で塗装される複層弾性塗材と異なり、下塗り・基材塗り2回の3工程で仕上げる事ができる省工程工法で、塗り替え工事に適した塗材であった。

ひび割れ追随能力は複層弾性塗材の約半分の 0.5mm 程度であるが、新築工事と異なり、塗り替え 工事はすでに発生しているひび割れを確認することができる。このため十分な補修を施してから塗装する事ができるので、ひび割れ追随能力は 0.5mm で十分能力を発揮することができる。

単層弾性塗材は JIS に該当しなかったが、その後 JIS A 6909 建築用仕上塗材に防水型薄付け塗材 E として位置づけられた。施工はローラー塗装が一般的であるが吹き付け用もある。

高耐候性塗料フッ素樹脂塗料の出現(1980年頃)

1970年代にフッ素樹脂塗料が登場したが、その高耐候性が実証され、広く市場に普及したのは1980年代になってからである。従来の耐候性の良い塗料はウレタン樹脂塗料で、メンテナンスサイクルは8年~10年レベルだったが、フッ素樹脂塗料の登場でメンテナンスサイクルが15年~20年に延びることとなった。その後メンテナンスサイクル13年から14年のアクリルシリコーン樹脂塗料も上市された。フッ素樹脂塗料はビルのカーテンウォールの塗装に多く採用されることとなったが、これらは焼き付け塗膜が中心である。

コンクリート生地仕上にコンクリート濡れ肌防止工法 難しい塗装工法にコンクリート生地仕上げがある。 コンクリート生地の肌、外観を好む設計者は多い。

一時期コンクリート打ち放し (無塗装) の建築物が 増えたが、経時劣化が激しく、塗装の重要性が再確認 された。この結果、コンクリートの地肌を生かしたコンクリート生地仕上げが誕生した。

初期はアクリル樹脂クリヤーおよび着色クリヤー仕上げだったが、その後ウレタン樹脂クリヤーができ、さらにフッ素樹脂クリヤーが加わることになった。

生地仕上げの特長はコンクリートの地肌が見えることであり、コンクリート地肌の色相の違いや補修跡、傷などが全て見える。またクリヤーを塗装すればコンクリート肌は濡れ肌(コンクリート肌が濡れているように見える)になった。この問題を解決した工法がコンクリート濡れ肌防止工法である。各社それぞれの工法があるが、基本は下塗りに濡れ肌防止塗材を塗装し目視で目立たなくする方法である。

その他磁器調仕上げや自然石調仕上げの塗材も上市 され、高意匠性塗材として注目されたが、普及するの は平成に入ってからである。

5.1.3 内装用建築塗料

内装用塗料の主な種類を挙げると、合成樹脂エマルションペイント(有光沢エマルション樹脂塗料含む)、合成樹脂調合ペイント、フタル酸樹脂エナメル、塩化ビニル樹脂塗料、NADアクリル樹脂塗料などがある。使用量から見ると合成樹脂エマルションペイントとNADアクリル樹脂塗料が多く、次いで合成樹脂調合ペイントである。

合成樹脂エマルション塗料の開発は、ひとつの技術 革新である。昭和30~40年代の合成樹脂エマルショ ンペイントに使用されていた樹脂は、高級品ではスチ レンブタジエン樹脂、一般品は酢酸ビニル樹脂であっ た。セメント系素材の内装には塩化ビニル樹脂塗料が 使用された。

スチレンブタジエン樹脂を用いたエマルション塗料は仕上がりは良いが、塗膜が黄変する欠点とアルカリにも弱かったので、いつの間にか消えてしまった。やがて酢酸ビニル・アクリル共重合樹脂、酢酸ビニル・ベオバ共重合樹脂、酢酸ビニル・エチレン共重合樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、100%アクリル樹脂などが塗料化され、性能も大いに向上した。

さらに有光沢エマルション樹脂塗料が開発された。 特に有光沢エマルション塗料の地位を向上させたのが 当時の日本住宅公団で、浴室塗装に使用していた塩化 ビニル樹脂塗料が強溶剤を使用していたため、狭い場 所での塗装が非常に危険であることから、これに替わ る塗料の開発を行った。

日本住宅公団は塗料メーカー数社と共同開発に着手し、エマルション粒子の微粒子化技術の導入により完

成したのが有光沢エマルション樹脂塗料「GPペイント」である。そしてポスト塩化ビニル樹脂塗料として採用された。

この有光沢エマルション樹脂塗料は進化を続け、現 在のさまざまな水性塗料に発展していった。

5.1.4 機能型塗料、環境対応塗料への展開と第三世代の塗り替え対応(1990年以降:平成年代)

昭和50年・60年代で主な建築用塗料は出揃ったといえる。そして平成に入ってより高機能へ、水性化へと技術が展開する。内装用建築用塗料では、合成樹脂エマルション塗料にさまざまな機能を付与したものが登場する。

機能性塗料への展開 汚染除去 抗菌

ビニルクロス塗装用 シックハウス対策用など 合成樹脂エマルション塗膜は、一旦汚れると汚れが 落としにくいというコンプレインがあった。この問題 点を解決したのが、汚染除去型合成樹脂エマルション 塗料である。汚れを洗剤や塗料用シンナーなどで落と せる塗膜である。機能として低汚染性を付与したタイプが殆どだが、低汚染性の効果にバラツキがあり、まだまだ改良する余地がある。

病院や老人ホームなどの院内感染対策としては、抗 菌剤を配合した抗菌型合成樹脂エマルション塗料が開 発された。

屋内壁面は合成樹脂エマルション塗料が主流であったが、高度成長の波に押されてビニルクロスにとって代わられた。しかしリフォームの時期を迎え、環境問題からビニルクロスを剥がさずに、塗装でメンテナンスしたいとの要望が生まれてきた。これに応えたのがビニルクロス塗装用合成樹脂エマルション塗料である。ビニルクロスへの付着性がよく、ビニルクロスからの可塑剤移行を防ぐ塗料となっている。(社)日本塗装工業会とスズカファインで共同開発(平成18年)したスウェード調塗料「フレックススウェード」も、新意匠とビニルクロスに塗装できる新しい機能を持った塗料である。

今日では屋内用合成樹脂エマルション塗料に求められている低臭化、低 VOC (揮発性有機化合物) 化も実現し、環境にも健康にも優しい塗料となっている。

さらに平成15年7月に改正された建築基準法では、 シックハウス症候群対策として、屋内用塗料に「ホルムアルデヒド放散量」による面積制限を設けた。

ホルムアルデヒドの放散量はF☆マークで表示し、F☆ ☆☆☆が制限なく屋内に使用できることを意味している。

環境問題対応への展開

水性化 非水エマルション型樹脂塗料への移行 高耐候性塗料の位置づけにあるウレタン樹脂塗料、アクリルシリコーン樹脂塗料、フッ素樹脂塗料も水性 化された。エマルション樹脂の1液反応硬化技術で性能は著しく向上し、現在では外壁塗り替え塗料の主力になっている。ただ日本での塗装は全て水性では賄いきれないケースもある。この部分を補完するのが非水エマルション型(NAD)樹脂塗料である。非水エマルション型も脂は、水の代りに有害性が低い溶剤に合成樹脂を分散したものである。

アクリル樹脂系の非水エマルション型塗料は昭和50年代から実用化されているが、定着し需要が増えたのは平成に入ってからである。アクリル樹脂系非水エマルション型塗料はつや消しが主流で、下地に対する付着がよく、タバコのヤニなどを押さえ込む能力が高いことから、内部の塗り替えや、外部軒天などの塗り替えに多用されている。

この技術が生かされ、現在では非水エマルション型 ウレタン樹脂塗料、非水エマルション型アクリルシリ コーン樹脂塗料、非水エマルション型フッ素樹脂塗料 が上市されている。当然専用シンナーを用いる強溶剤 型塗料は年々減少していく傾向にある。

第三世代の集合住宅・戸建て住宅塗り替え

微弾性フィラーの登場

塗り替え仕様の第一世代が、既存塗膜(主にセメントリシン)に対する「複層仕上げ塗材のローラー工法」であり、第二世代が既存塗膜(主にアクリルリシン)に対する「単層弾性塗材のローラー工法」であった。セメントリシンやアクリルリシンで塗装された建築物は意匠性に乏しく、躯体そのものの劣化が目立つものが多かったので、厚膜に塗装できる複層仕上げ塗材のローラー工法や、ひびわれ追随性や防水性のある単層弾性塗材が塗り替えに採用されてきた。

第三世代で求められたのは、複層仕上げ塗材などの 厚膜で意匠性を持つ既存塗膜に対する塗り替え仕様で ある。すなわち第三世代は、主に複層仕上げ塗膜など の厚膜塗膜に対する塗り替えになる。これら塗膜は、 セメントリシンやアクリルリシンに比べると塗膜自 体、躯体自体の劣化も少なく、塗り替え塗料はそれほ どの厚塗りは必要がない。

また戸建て住宅の塗り替えが大きな市場になってきた。戸建て住宅の構造は種々あるが、屋根がスレート 瓦系、外壁にはサイディングボードが多い。これらの 塗り替えでは、屋根のスレート瓦には水性アクリルシ リコーン樹脂系屋根用塗料が、外壁にはサイディングボード用の水性アクリルシリコーン樹脂塗料の採用が多く、期待耐用年数は大幅に延びている。また戸建て住宅では、乾式工法のサイディングボード構造全盛から、湿式工法のモルタル構造が増加してきている。これに伴って、こてやへら、吹き付け、ローラーなどでさまざまな意匠が作れる多意匠性厚膜仕上げ塗材による仕上げが多くなっている。

このような背景から開発されたのが、微弾性フィラーである。微弾性フィラーは、フィラーとしての役割である細かいひび割れなどに対する充填効果と、微細なひび割れに対する追随効果(0.2mm~0.3mm程度のひび割れ追随能力)が付与されており、既存塗膜の意匠を変えずに塗装できる特長がある。

この上から一液反応硬化型有光沢ウレタン樹脂エマルション塗料や、一液反応硬化型有光沢アクリルシリコーン樹脂エマルション塗料を2回塗りして仕上げる工法である。

「平成 16 年度版 公共建築改修工事標準仕様書」に、微弾性フィラーは可とう型改修塗材 (ローラーエ法) として採用されている。

新築分野の塗料もさまざまで、大型建築物のカーテンウォール構造ではフッ素樹脂塗料の焼き付けが多く、PC 構造ではヤードで塗装されたフッ素樹脂塗料仕上げが増えている。

今後、地球環境や健康問題を考えたとき、第四世代 の改修工事として湿式外断熱工法が有望である。

外断熱することで屋内の温度が安定し、省エネルギーに結びつくだけではなく、カビやダニが発生し難い環境を作り、さらに建物自体の長寿命化が図れる利点もある。湿式外断熱工法は、外壁に厚み20~100mm程度の透湿発砲ポリスチレン、撥水性ロックウール、硬質ウレタンフォームの板を取り付け、その上から専用塗料(水性)で仕上げる工法である⁽²⁾。

ビルカーテンウォールの塗り替え

ビルカーテンウォールの塗り替えには、下塗りに変性エポキシ樹脂塗料、上塗りに溶剤型フッ素樹脂塗料が採用されている。日本で最も古い超高層ビル「霞ヶ関ビル」(1968年(昭和43年)開業)も、この仕様系で塗り替えられている。

デコラティブペイントの復活

最近見直されてきたのがデコラティブペイントである。これは技術・技能の世界である。 塗料を用いて、木目や石材調などさまざまな模様を描き出す手法である。

塗装業界は合理的な塗装法と伝統的な塗装法を巧く 融合させる方向にもある。

5.2 船舶用塗料・塗装技術の変遷

日本の造船業は、1956 年(昭和 31 年)にイギリスを抜いて世界一の地位を築いて以来、その高度な技術革新によって世界トップクラスの地位を維持している。今日、世界で活躍している船舶の約 1/3 を建造する造船大国である。

また日本の輸出入品の99.7%は船で運ばれており、日本経済の発展に大きく貢献している。

これを陰で支えてきたのが船舶用塗料技術である。 ここでは第二次世界大戦以後の船舶用塗料・塗装技術 の革新について概説する⁽³⁾。

5.2.1 はじめに

人類の歴史において船は人、物質などの運搬手段として利用され、社会の発展に大きな役割を果たしてきた。汽車、車、飛行機に比べてその歴史は遙かに古く、縄文遺跡から丸木船が発掘され、古墳時代には土器や埴輪に描かれ、船の形をした埴輪もある。また弥生時代には、海を渡って大陸との交通に利用されていることが、魏志倭人伝や記紀に記されている。

これらの船の塗装については第3章でも触れた。当時は油性塗料が主流で、船底にはロンドン郊外に展示されている大型木造船カティサーク号に見られるように、海岸付着物を防止するため、銅板が貼られていた。

1950年代に入って合成樹脂塗料であるアルキド樹脂塗料、塩化ビニル樹脂塗料、塩化ゴム樹脂塗料などが開発されたが、船の塗料・塗装が大きく進歩したのは第二次世界大戦後である。

5.2.2 船舶建造時の船舶用塗料の革新

1950 年代中頃から世界経済の復興に伴って貿易量が急速に増加、船舶不足をもたらし、船舶建造ブームがおこった。その建造の主役は日本で、1956 年(昭和31年)には日本の船舶建造量は世界一となった。このブームの中で船舶の大型化(特に原油を運ぶタンカー)はすさまじい勢いであった。

ブロック建造方式の登場

ショップコート方式の革新

建造量の飛躍的増大を支えたのは、造船工程でのブロック建造方式である。そしてこの建造方式に塗料面・塗装面から貢献したのが、世界最初に採用された

ショップコート方式である。これは平板の黒皮やさびをショットブラストで除去し、膜厚 $15\,\mu$ m 程度の薄膜の一次防錆塗料を塗装するもので、この一次防錆塗料をショッププライマー(S/P)と称した。S/P は平板の鋼板に塗装され、その後溶断・溶接などの加工を経てブロックとなる。ブロックが次工程で塗料が塗装されるまでには約 $3\sim 6$ か月の期間があり、S/P にはこの間の一時的な防錆力が必要とされる。

この S/P 方式は現在でも採用されており、造船の ニーズに合わせて飛躍的に技術革新が進展した(図 5.3, 5.4)。





図 5.3 塗装済みブロック

図 5.4 ブロックの組立て

S/P の変遷はまず長暴型のウォッシュプライマーからスタートし、その後ジンクエポキシ S/P、無機ジンク S/P と推移、現在は超耐熱性無機ジンク S/P (超耐熱 S/P) となっている。超耐熱 S/P は、造船工業会の超近代化テーマのひとつとして、塗料メーカーと造船所が共同開発したもので、その性能は溶接個所や歪み取り個所などの周辺と、その鋼板の裏側が 800℃まで高温に曝されても防錆力を有し、かつ溶断・溶接に悪影響をおよぼさない画期的なものとなっている。この超耐熱性無機ジンク S/P (特許番号 1486524) は造船所の合理化や経済性改善に大きく貢献し、海外へも技術輸出を行った。

Self Indication (S.I) 機能をもつ

ユニバーサルプライマーの開発

このブロック建造方式に合わせて、ブロック段階で 塗装する塗料の開発が進んだ。

ブロック建造方式での塗料の革新は、S/P とブロック塗装適用塗料である。

ブロック塗装適用塗料の機能や性能は優れた防食性、速乾性を有し、かつ S/P との付着性や、次に塗装される塗料との付着性(層間付着性)に優れていることである。

塗装面では、それまでの刷毛やローラー塗装からエアレス塗装に代わり、塗装スピードの大幅アップを可能にした。

バラストタンク(図5.5)用塗料としては、通常膜厚(1

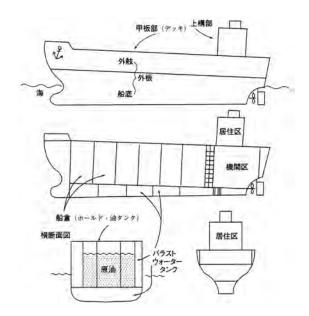


図 5.5 船舶の部位

回塗り 150 μm まで)のタールエポキシ樹脂塗料、および超厚膜塗装が可能(1 回塗り 400 μm まで)なタールエポキシ樹脂塗料が開発され、長い間使用されてきた。しかし優れた防食性の反面、欠点として黒っぽい色相で建造時や竣工後のタンク検査が容易でないことや、塗装作業者の皮膚障害を防止するため、入念な保護対策が必要なことなどがあった。

その後 1993 年 (平成 5 年) 原油バラストタンクの ダブルハル化 (二重船殻化)、1998 年バラストタンク 用塗料のライトカラー化が規則化されたのを機に、新 しいライトカラーのエポキシ塗料が開発された。この 塗料が発展しブロック塗装適用塗料の革新として、ユニバーサルプライマーが登場した。

この塗料は従来の欠点を改善するのみならず、外板部、デッキ部、上甲板部等の防食塗料(プライマー)としても適用ができた。バラストタンクにタールエポキシ樹脂塗料が使用されていた時は、外板部などとの塗装仕様が異なり、別々の塗料が使用されていたが、新規のプライマーは統一塗料(ユニバーサルプライマー)であり、その適用は急拡大している。ユニバーサルプライマーは塗料種を減らし、在庫管理や塗料ロス減少にも役立ち、地球環境保全のための VOC(揮発性有機化合物)排出規制にも適合するハイソリッド型や無溶剤型の可能性を有している。

やがてSelf Indication (S. I) 機能をもつユニバーサルプライマー塗料へと進展する。

防食には必要な規定膜厚の確保が重要であるが、この検査は通常塗膜が乾燥後、検査員が大面積を膜厚測 定器によって膨大な時間をかけて「点」で測定していた。多大な検査時間と検査員が必要な上、膜厚不充分 な箇所があれば再塗装が必要となる。そこで「塗装作業者が塗装時に規定膜厚に達したことを、一定の色相になっていることを目視により面で判断できる Self Indication (S. I) 機能をもつ塗料」が開発された(図5.6)。このプライマーは塗装作業者が品質管理者を兼ね、また発注者も目視により面で判断できるため、塗装工程の合理化と品質保証の両立を可能にした画期的な塗料で、日本が世界で最初に実用化した(特許番号3283445)(図5.7)。



図 5.6 S.I 機能 膜厚不足が目視で判る



図 5.7 S.I 機能を有したユニバーサルプライマー (3 年後の状態)

この塗料は船舶建造時のユニバーサル機能をもち、かつ船舶運航後のドライドックで外板部の補修用プライマーとしても利用され、ドック期間の短縮や品質向上・維持に役立っている。

船舶の内部箇所(エンジンルーム、ポンプルーム、 ボイドスペース等)には長年の夢であった脱溶剤の VOC 規制に適合し、火気にも安全な水溶性塗料が開 発され適用が始まった。

5.2.3 船舶運航時に使用する船底塗料の革新 地味な基盤研究の成果

船舶竣工後の船主と船舶運航者にとって航海速度(船のスピード)を経済的に維持することは最も大切である。そのためには厄介な海洋生物の船底部への付着を防止することが、船舶用塗料に要求される最も重要な性能である。この厄介な付着生物を防止する塗料が船底防汚塗料(船底汚損防止塗料、Anti-Fouling Paint. A/Fと略す)である。

古くはコールタールやピッチが使われたり、19世紀には前述したように銅板(銅イオンが海水に溶け出して生物付着防止になる)が木造船に貼られていた。

20世紀になると、日本でも A/F に防汚剤として亜酸化銅 (Cu20)、酸化水銀 (Hg0) が使用されだした。この A/F にはバインダーとして海水に溶けない油性系、塩化ビニル系、塩化ゴム系樹脂が使用された。また防汚剤が海水に溶解・溶出し、防汚性を発揮する作用を助けるために、海水に微溶解するロジンが使われた例もある。この溶出型 A/F は防汚剤が塗膜内部からロジンと共に溶出するため、非溶解のバインダーが残存しスポンジ構造ができる。塗膜表面の防汚剤の溶解・溶出は容易だが、塗膜内部の防汚剤は経時と共に溶出するため、防汚性能は1年程度と限界があった。

昭和30年~50年にかけて、この溶出型 A/F の防汚性能を延長するため各種の研究が地味に、しかし精力的に行われた。A/F の開発には防汚性能と主要構成成分が技術的に論じられるが、開発には各種評価技術を含めた基盤研究が重要で、その中から性能向上技術や新規な A/F が芽生えてくる。これらの研究には

- (1) 有機防汚剤(農薬や新規生物活性物質等)の研究
- (2) 海洋付着生物の習性等の研究
- (3) 防汚剤の溶解・溶出とその制御技術の研究
- (4) 防汚性能評価研究 等々がある。これらの概要について以下に述べる。
- (1) 有機防汚剤の研究では数千種の農薬等を含めた新 規有機化合物を A/F の標準配合に組み入れ、フィ ルター法で検定品自体の活性評価が行なわれた (図 5.8)。フィルター法は発酵産業で使用される 濾過膜の中に検定品を入れ、その膜を通して検定 品を溶解・溶出させ、膜上に生物が付着するか否 かを観察して生物活性を判定する。さらに標準配 合で作成された A/F を試験片に塗装し、各地の海 上の筏に懸垂し防汚性を評価した(図5.9)。そ の結果 DDT、有機ヒ素化合物、有機水銀化合物、 有機硫黄化合物、有機錫化合物、ピリチオン系化 合物、有機ボロン系化合物などに効果を見出した。 DDT、有機ヒ素化合物は一時期、限られた量だが 使用された。DDT は農薬や殺虫剤としても使用さ れ、難分解性で海洋生物への残留などが問題とな り使用を中止した。有機ヒ素系も塗装作業者への 刺激や臭気などのため、短期間で使用が止められ た。有機錫化合物(トリブチル錫、トリフェニー ル錫等)は優れた防汚効果を示し、亜酸化銅との 併用で2ヵ年ノンドッキング可能なレベルまで溶

出型 A/F の性能を高めた。

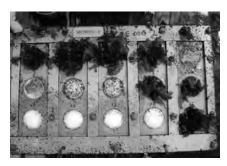


図 5.8 フィルター法浸漬 (3ヵ月後)



図 5.9 筏懸垂試験

1973 年には(社)日本造船工業会と(社)日本塗料工業会が合意の上、使用防汚剤を6種に限定する自粛規制を実施した。その限定防汚剤を使用した A/F に⑤マークを付けた。

(2) 海洋付着生物の習性研究では日本各地に筏を設置し、試験片を懸垂して付着生物の種類や季節変動、その繁殖力、A/Fへの抵抗性(A/Fの防汚性)等を調査した。代表的な付着生物であるフジツボは春から夏にかけて、緑藻(アオサ等)は冬季に多く付着するが、岡山県玉野海域では梅雨の頃付着するものもあった(図 5.10)。

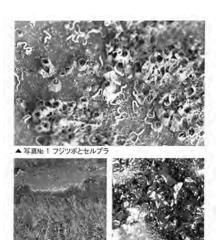


図 5.10 船舶への代表的な付着生物

また各種船舶(漁船、内航船、外航船等)のドライドック時の付着生物の状況等も調査した。

(3) 防汚剤の海水への溶解・溶出の研究では海水に溶 けた微量の銅や有機錫化合物の分析法が確立され た。前者は原子吸光分析、後者は液体クロマトグ ラフィー分析である。溶出型 A/F では経時での溶 出量低下が顕著である。銅の場合 $10 \mu g / cm^2 / day$ の溶解・溶出速度が必要と長らくいわれてきた «Marin Fouling and it's Prevention. U.S Naval Institute/(U.S.A)1952》。しかし後述するドラム ローター試験のローター運転時と静止状態での溶 解・溶出速度と防汚性の関係や、実船での防汚挙 動を見ると、亜酸化銅単独なら銅 $15 \mu g / cm^2 / day$ 以上、亜酸化銅と有機錫化合物の併用型の場合、 銅 10 μg /cm²/day、有機錫 3 μg /cm² /day なら 世界中のどの海域でも防汚性が発揮されると推定 された。一般的には銅 10 μg /cm²/day なら有機 錫 1 ~ 1.5 μ g /cm²/day で十分な性能が期待でき

多様な生物相手では完全な定量化は困難であるが、ひとつの判断基準にはなっている。

(4) **防汚性能評価方法の研究** 海洋生物は船舶の停泊中(海水の流れのみで船舶の静止状態)に付着し、航海時にはその船速にもよるが殆ど付着しない。しかし成長は続ける。海洋生物の付着はスライム(珪藻土やバクテリア等の微生物)が秒から分単位、藻類は分から時間単位、動物は時間から日単位で固着する

この船舶の条件や付着生物の習性を考慮した各種防汚性評価方法が研究され利用されている。

A/Fの研究(性能向上や新規開発)を飛躍的 に高めたのは、これら防汚性能評価方法の寄与が 大きい。

各地の筏に A/F を塗装した試験片を懸垂し、 静的状態(海水の流れのみ)での生物付着状況を 観察して A/F の防汚性能を判定する。

一方船舶の航海を想定した防汚性評価方法は、回転式ドラム缶状のローター(径 1m 以上)に A/F 塗装試験片を貼付け、太陽の下、常時海水を流す中での運転(船舶の航海時の動的状態 10 ノット以上)と停止(船舶停泊時の静的状態)のサイクルを繰り返し、停止中に防汚性評価や防汚剤の溶解・溶出速度を測定する(図 5. 11, 5. 12)。

後述するポリシング型(SPC等)の場合、塗膜の摩耗度(ポリシング度) μ m/月も計測する。

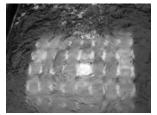




図 5.11 ドラムローター 運転中

図 5.12 ドラムローター テスト 1 年後

これら各地の筏、ドラムローター試験などで実用性に近いと判断された候補品は、実際の船でパッチテスト (PT) (図 5.13)、フィールドテスト (FT) (図 5.14) を実施し、A/F としての最終的評価を行う。





図 5.13 パッチテスト (PT) 1 年後

図 5.14 フィールドテスト (FT) 2 年後

同時に試験経過後の塗膜を採集し、塗膜断面の 防汚剤成分の分布や、断面写真の分析や観察でス ケルトン構造の有無、あるいは活性面の露出を判 定して、寿命予測や新たな技術課題を設定する。

溶出型 A/F の場合、明らかに残存防汚剤(銅、 有機錫等)に勾配があり、スケルトン構造を示し ている。 錫 SPC(Self Polishing Copolymer: 加 水分解型ポリマー)の場合の防汚剤(有機錫等) の塗膜内分布はほぼ均一で、表面から溶解し、ス ケルトン構造がなく、活性面が露出している。

錫フリー SPC の場合、残存防汚剤の銅の分布

は均一で表面から溶解し、活性面の露出は明らかであるが、有機錫に替わる防汚剤は、その種類によって塗膜内での安定性、あるいは分析法に一層の工夫が必要で、課題が残っている。

各地の筏懸垂試験、ドラムローター試験、実船テスト (PT、FT)をドライドックインターバルに合わせて実施し、塗膜断面分析や溶出速度、塗膜消耗度などを測定する方法は、現在では最も妥当な評価手法である。しかし付着生物の季節的変化や地域差もあり、また何よりも期間としてドックインターバル(1~5年)相当が必要となる。この期間の短縮と年中一定の評価を得る方法として、実験室で対象生物の飼育や繁殖も試みられたが、ある程度は可能なものの自然界に比べて生育・繁殖力が劣り、促進効果には問題が残っている。

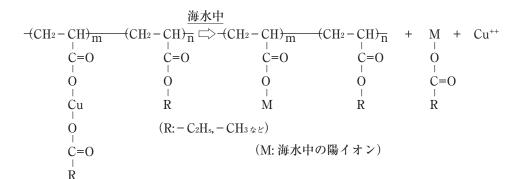
溶出型 A/F 開発の課題の明確化

自己研磨型船底防汚塗料の登場

これまで述べてきた研究の成果として、経時で防汚剤の溶解・溶出が低下する弱点を克服するには「スケルトン構造からの脱却」「A/F 塗膜表面から防汚剤が溶解すると同時に塗膜自体が溶解する」等の課題があることが明確になった。

この課題は 1970 年代中頃、防汚剤として有効であった有機錫化合物 (トリブチル錫オキサイド) とアクリル酸の縮合物の利用で解決の道が見出された。

この縮合物を重合させ高分子(ポリマー)化したものをバインダーとして塗膜を形成すると、海水(PH8.3 前後)の中でエステル結合部分が加水分解され、分離したトリブチル錫化合物が防汚剤として効果を発揮し、同時にメタクリル酸ポリマーは海水の流れにより溶解・摩耗してスケルトン構造を作らない。このため常に活性面が露出されるのである。



銅アクリルコポリマー

 アクリルコポリマー塩
 一塩基酸塩
 銅イオン

 〈海水に溶ける〉
 〈海水に溶ける〉

図 5.15 銅アクリルコポリマーの加水分解

このポリマーは亜酸化銅と塗料化しても良好な貯蔵 安定性が得られた。トリブチル錫と亜酸化銅の相乗防 汚効果と、常に活性面のため経時での溶出・溶解が低 下せず、5ヵ年ノンドッキングが可能となった。

さらに、この優れた防汚性と併せて塗膜の摩耗(ポリシング)は海水の流れの速い部分、特に塗膜の凸部で大となり、塗膜が平滑化された。この塗膜の平滑化(表面粗度改善)は海水との摩擦抵抗を低減し、燃費節減効果と船舶の定時運行を可能にした。

この有機錫加水分解型 A/F は、自己研磨型船底防 汚塗料あるいはセルフポリシングコポリマー(SPC) と云われ、A/F 分野あるいは船舶塗料分野では 20 世 紀最大の発明と賞賛され、短期間に圧倒的なシェアを 占め時代の寵児となった。しかし 1980 年代後半に入 ると海洋汚染、特に巻貝、イボニシや、海外では二枚 貝のカキの生殖に悪影響が報告され、内分泌攪乱化学 物質(環境ホルモン)として疑われだした。

1988 年 (昭和 63 年) には有機錫化合物が指定化合物質に指定され、1989 年、(社) 日本塗料工業会は有機錫使用の自粛規制を実施、1997 年 (平成 9 年) には日本では完全に生産を停止した。なお 2008 年 IMO (International Maritime Organization 国際海事機関) の規制で生産・販売が中止となり、この画期的なSPC も市場から姿を消すこととなった。

錫フリー加水分解型防汚塗料

1990年(平成2年)に入ると、有機錫含有塗料(主にSPC)の自粛規制とほぼ時を同じくして、SPCのもつ加水分解メカニズムを有し、スケルトン構造を作らない錫フリー加水分解型防汚塗料(錫フリーSPC)の導入が開始された(図5.15)。

当初は問題点もあり、SPCと同じ効果が期待できなかったが、21世紀に入るとほぼ SPCと同様の効果が得られてきた(特許番号 2139002 等)。

錫フリー SPC は錫タイプ SPC と同じ加水分解機能を得たが、防汚性に関しては有機錫化合物に代る効果を他の有機化合物に求めた。

現在は前述したフィルター法などの防汚剤検定で効果が認められていたピリジン系化合物 (ジンクピリチオン、コッパーピリチオン)、Seanine-21 (4.5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one)系などが亜酸化銅と併用して使用されている。

錫フリー SPC は加水分解によるポリシングで、塗膜表面の平滑化 による燃費節減効果も期待できる(図5.16)。



図 5.16 錫フリーの SPC 塗装鉛の 5 年 ノンドッキング後の船底

5.2.4 将来の防汚塗料

錫フリー SPC が完成の域に達したが、最近の防汚塗料技術開発の主な方向は

より海洋環境に優しく □> 防汚剤フリーの 表面物性による A/F

燃費低減による経済性 □ 積極的な海水との と炭酸ガス排出量低減 摩擦抵抗低減型 A/F

である。

表面物性改質による防汚剤フリーの A/F には、例えば低表面張力の撥水面を、シリコーン樹脂とシリコーンオイルを組み合わせて発現させるシリコーン系防汚塗料などがある。撥水面で生物が付着し難い、あるいは付着しても滑りやすい塗料である。研究中あるいは導入段階にあるが、多種類で多様な生物に対する有効性とその撥水性の持続性、塗装を含めた経済性等は評価段階で将来型の一つの候補となっている。

積極的な海水との摩擦抵抗低減型 A/F では、錫フリー SPC の表面粗度改善による平滑化効果をより高め、海水との摩擦抵抗を低減させる研究が進められている。すでに海水接触面での乱流を抑制する機能を持つ A/F が市場に導入され始めている。長期の持続性が確立されれば画期的な A/F となろう。

さらに塗膜表面で海水の粘性抵抗を減ずるものが開発できれば、夢の船底 A/F となる。

今後の A/F は優れた防汚性に加えて、海洋に優しく、かつ燃費節減効果で炭酸ガス排出量を減らす、地球環境に優しいものになろう。

5.3 粉体塗料・塗装技術の変遷

粉体塗料は被塗物に粉体粒子層を形成させた後、熱 によって流動性を付与して均一な塗膜を形成させる。

したがって、溶液型塗料のような塗装時の流れやピンホールなどの不良発生がなく、塗装作業性が優れている。また有機溶剤を含有しないので、環境にも優し

い塗料となっている。

バインダー樹脂は、有機溶剤や水に溶解させるための官能基を導入したり、低分子化する必要がない。このため、硬さや加工性のバランスに優れた塗膜を得ることが可能である。

このように優れた長所を有しているが、一方で粉体であるが故の技術的課題もある。ここでは粉体塗料の発展の経緯と、技術的課題の取り組み例を概説する。

5.3.1 はじめに

粉体塗料は文字通り粉状の塗料であり、油、モノマー、溶剤、水などにより流動性をもつ通常の塗料とは全く異なっている。一般的な塗装法は空気により塗料を搬送し、静電塗装機で粉体を帯電させ、静電効果で被塗物に塗着させる。そして粉体の融点以上の温度に加熱、溶融・硬化反応をおこさせて平滑な塗膜を形成させる。したがって加熱乾燥を行う工業塗装に適用される塗料である(図 5.17)。

さらに溶剤型塗料と異なって、

- (1) 揮発性有機溶剤の発生がない
- (2) 1回で厚膜に塗装できる
- (3) 塗装作業が容易

(ピンホールや流れなどの塗装不良が少ない)

- (4) セッティング・ゾーンが不要 (ラインのコンパクト化が容易)
- (5) 未塗着塗料が再利用できる

などの利点がある。

しかし一方で粉体であるが故の難しい技術課題も 多々ある。現状の課題として

- (1) 塗膜の平滑性がやや劣る
- (2) 多色塗装が煩雑
- (3) 塗料の調色が難しい
- (4) 多品種少量生産に不向き (設備の洗浄に時間がかかる)

などがあげられる。なお粉体塗料の製造は溶剤型塗料 とは全く異なった方法で製造される(第2章参照)。

近年、塗料・塗装機器・設備面からこれらを克服する技術革新が進展しており、粉体塗料は環境問題への厳しい対応が迫られる今日にあって、その将来性がますます期待されている。

5.3.2 粉体塗装の変遷

ポリエチレン粉末の溶射からスタート(1940年代)

日本における最初の粉体塗装は、日本パウダーコーティング協同組合の資料⁽⁵⁾によれば、1948 年(昭和23 年)当時ライニングを専門とされていた長坂秀雄(後に茨城大学教授)が、ポリエチレン溶射機を試作し(アメリカでは金属粉末溶射機が市販されていたが、日本では未だ入手できなかった)、ポリエチレン粉末の溶射実験を開始したことがそのスタートとされている。当初の目的は一回の塗装で厚膜を得る、重防食への適用が考えられていた。

このことから、日本における粉体塗装の始まりは、 重防食を目的としたポリエチレン粉末の溶射からとされている。溶射はフレームスプレー法とも称され、中 空の炎の中にプラスチック粉末を圧搾空気に乗せて通 過させ、熱で溶融したプラスチックを金属面に付着させて連続被膜を形成させる方法である。1930年代にはポリエチレン粉体のほか、エポキシ樹脂、ビニール ブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂などが登場していた。

流動浸漬法の導入(1950年代)

1957 年にドイツで Knapsack Grisheim 社が流動浸漬法の特許を出願し、ポリエチレン樹脂、塩化ビニル樹脂など、熱可塑性樹脂の塗装が開始された。この技術は1960年(昭和35年)頃には日本にも導入されている。流動浸漬法(図5.18)はタンク内下部より空気を吹き込み、比較的粒度の粗い(50~150メッシュ)粉体塗

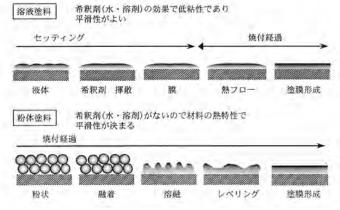


図 5.17 塗膜形成過程(4)

料を浮遊流動させた中に、250 ~ 300℃に予熱した被塗物を浸漬させ、被塗物の表面に溶融塗膜を作るものである。

日本では脱水絞り器の付いた洗濯機に付属する鉄製の篭などに、この方法で塩化ビニル樹脂が塗装されていた。流動浸漬法には熱可塑性の粉体塗料が使用され、200~1000μmの厚膜塗装が可能である(膜厚の制御は難しい)。

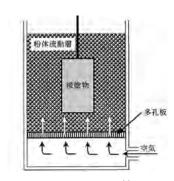


図 5.18 流動浸漬法(6)

今日ではポリエチレン樹脂系、ナイロン(ポリアミド)系、フッ素樹脂系、ポリオレフィン樹脂系などの 粉体塗料がある。

また塗料粒子に静電気を帯びさせて塗装する、静電 流動浸漬法(電界クラウド法)が開発され、電子部品、 小型モーター部品やワイヤーなど、小型被塗物の粉体 塗料塗装に適用されている。

静電粉体塗装法の開発

工業用粉体塗装の勃興(1960年代)

1962 年(昭和37年)にフランスのサメス社がコロナ帯電式静電粉体塗装法を発表し、本格的な工業塗装が始まった。同年この塗装機は日本にも紹介され、1963年(昭和38年)に筒井工業が事業を開始し、同社は日本の静電粉体塗装の草分けとなった。その後ランズバーグ社(米国)、ゲマ社(スイス)岩田塗装機工業、日本工芸などが静電粉体塗装機を発売した。

1970年(昭和45年)頃には、塗装機とレシプロ装置、未塗着粉体塗料の回収装置を組み込んだ塗装ブース、焼き付け炉がセットされた「静電粉体塗装システム」ができあがった(*)。

また塗料も 1967 年(昭和 42 年)以降、塩化ビニル 樹脂、熱硬化性ポリエステル樹脂、熱硬化性エポキシ 樹脂などの静電粉体塗料が登場する。こうして工業用 粉体塗装が徐々に拡大していった。

さらに 1973 年 (昭和 48 年) に第一次オイルショックが発生、有機溶剤を要しない粉体塗料は省資源塗料としても注目を浴びるようになった。

汎用化が進み普及期へ(1970~1980年代)

ヨーロッパでは環境規制が厳しくなり、それに伴って粉体塗料化が急速に進展していた。日本でもようやく普及期に入り、粉体塗料もエポキシ・ポリエステル樹脂系のハイブリッドタイプ、ウレタン・ポリエステル樹脂系、TGIC 硬化ポリエステル樹脂系など品種が増加し、選択肢が広がってきた。また世界に先駆けて日本でアクリル樹脂系粉体塗料が開発され、世界から注目を浴びた。

塗装機では 1979 年 Intec 社と Brenenstuhl 社が摩擦帯電ガンを発表し、日本では 1985 年頃から急速に普及した。この方式は高電圧をかけないため、つき周り性が良く、肌荒れも少なく、複雑な形状の被塗物にも適用することができた⁽⁸⁾。

また短時間に色替えができる紙製カートリッジフィルター方式の設備も登場し、粉体塗装システムとしての改善が進展した。

粉体塗料の生産量は、1984年(昭和59年)には 10,549トンと1万トン台に乗ってきた。さらに1982年には、技術革新の一つである粉体PCM方式(粉体プレコートメタル方式)が実用化された。

環境をキーに粉体塗料システムとして拡大へ 自動車市場への参入(1990 ~ 2000 年代)

1990 年代は米国で粉体塗料が伸びた時期であり、 自動車業界でも粉体クリヤーが注目された。粉体塗装 の本場ドイツでは BMW とベンツ(粉体スラリー:水分 散型粉体塗料)の粉体塗装ラインが稼働し始めた。

一方ヨーロッパで主流となった TGIC 硬化ポリエステル樹脂系タイプの安全性が問題となり、TGIC フリーへの転換が検討され始めた。

バブル崩壊後の日本経済の低迷に反して中国では高度成長が続き、特に家電市場は急速に需要が拡大し、 家電生産ラインでは粉体塗料が急速に需要を伸ばした。これは主に溶剤型に比べて塗装作業性が良いことが大きな要因となっている。

この時期、塗料面では粉体の粒径を小さくする技術が進展し(トナー技術の導入)、薄膜化、鮮映性、平滑性の向上が図られた。またメタリック粉体塗料のニーズが増し実用化に入った。

溶剤型塗料と異なって、粉体塗料の調色は原色の混合で容易に行うことができない。近年この問題を解決するためドライブレンド調色システムが開発された。また高速色替えシステムも登場し、従来粉体塗料の欠点とされてきた小ロット色替え塗装を可能とした。

このように粉体塗装は塗料、塗装機・塗料供給設備、

塗装ブース(回収装置、色替え装置)などがシステム 化されて発展を遂げてきている。

今後ますます環境問題が厳しくなる中にあって、粉体塗装は重要な地位を占めることと思われる。

5.3.3 粉体塗料の需要分野

最近の粉体塗料需要分野を表 5.1 に示す。

表 5.1 粉体塗料の需要分野(9)

分 野	製品例	比率(%)
家電製品	冷蔵庫、電子レンジ、エアコン、洗濯機など	17.
電気機器	分電盤、配電盤、ラジエーター、柱上トラ ンス、電力計など	13
建設資材	ネットフェンス、パイプフェンス、内外装 パネル、シャッター、ドアなど	12
水道資材	パルブ、パイプ、メーターなど	16
自動車部品	ワイパー、コイルスプリング、バンパーなど	11
道路資材	ガードレール、ガードバイプ、照明柱、信 号柱、標識柱、高欄など	7
スチール家具	机、椅子、陳列棚、書架など	12
その他	医療用品、農業資材、家庭用品、産機、建機、 工作機械、スポーツ・レジャー用品など	12

多分野にわたっているが、家電製品、水道資材、電 気機器、建設資材などが大きな分野となっている。な かでもネットフェンス、ガードレール、照明・標識柱、 消火器、バルブ、ミシン、厨房家具などは性能的にも 粉体塗装が適した分野であり、粉体塗料の導入時期も 早かった。

5.3.4. 粉体塗装の技術革新事例

粉体 PCM 方式(Powder Blank Coating)

粉体塗料の技術革新事例として粉体 PCM について述べる。PCM とは Pre Coat Metal の略であり、製品の形に加工する前に塗装した板(塗装鋼板)のことである。板を切断・加工・溶接して製品の形にしてから塗装する方式「ポスト コート」に対して、板の状態で

塗装するので「プレ コート」方式と呼んでいる(図 5.19)。粉体塗料によるプレコート方式は、板を指定サイズに切断・穴あけなどの一次加工後に平板の状態で塗装する方法からスタートした。この方法はコイル状の板を塗装してコイルに巻きとるコイルコーティングでは行うことができない。したがって一次加工後の板に塗装する粉体 PCM 方式は、海外では Powder Blank Coating と称し区別している。Powder Blank Coating 方式は板・穴の切断面にも塗料が回り込み、端面防食に安心感があった。

粉体 PCM 方式は図 5.19 に示すように、塗装設備が 大幅にコンパクトになり、かつ焼付けエネルギーの大 きな削減が可能で、揮散成分の発生もほとんど無い革 新的なものであった。

これを可能にしたのは塗膜の高加工性と硬さ、耐汚染性のバランスを図ったポリエステル・ウレタン樹脂タイプの粉体塗料の開発であり、溶剤に溶かす必要のない高分子化が可能な粉体であることに、塗料設計の有利さがあった。

この方式は、1982年(昭和57年)に東京三洋電機(現 三洋電機)が日本ペイントと共同で、世界で初めて冷蔵庫ラインで実用化に成功し、Powder Blank Coating として世界的に注目された。その後、粉体PCM方式は1984年国内冷蔵庫、洗濯機ラインに、1985年韓国冷蔵庫ラインに、1987年米国冷蔵庫ラインにと国内外で普及している(10)。日本では専業コーターが出現し、現在家電メーカーの委託生産を行っている。

1994年(平成6年)には米国でコイルコーティング方式の粉体塗装コーターも登場するが⁽¹¹⁾、ラインスピードは15m/min焼付け温度(最高到達板温)も250℃を要したことから、コイルコーティング分野では普及するには至らなかった。

しかし家電用のプレコート鋼板は、やがて加工性と

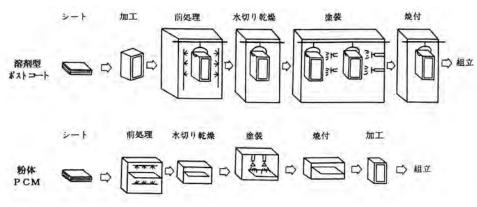


図 5.19 ポストコート方式とプレコート方式(10)

耐食性の優れた薄目付の亜鉛鉄板が一般化して端面防さびの心配が無くなったこと、高加工性と硬さ・耐汚染性のバランスが優れ、かつ生産性の良好なコイルコーティング用の家電用塗料が開発されたことから、プレコート方式の主体はコイルコーティングに移行した。

とはいえ、粉体塗料によるプレコート方式は、自社内にラインを取り込むことができるので、今日でも実用化されている。

5.3.5. 粉体塗料の工業塗装を可能とした

静電塗装機の技術革新

粉体塗料は静電塗装機の発展と共に進展してきた。 静電塗装機による粉体塗料粒子への荷電方式には、コロナ荷電方式と摩擦荷電方式がある。前者は1962年 (昭和37年)、後者は1979年(昭和54年)に発表されている。

コロナ荷電方式の原理は図 5.20 に示すように、高電圧 (80 ~ 100kV) を印荷した塗装ガンから粉体塗料を噴出させ、電極と被塗物間の放電 (コロナ放電) により塗料を荷電させる方式である。

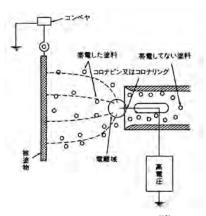


図 5.20 コロナ荷電方式(12)

しかし高電圧電源から高圧ケーブルで塗装ガンに高電圧を供給する方式は、感電や着火の危険性があることから、塗装ガン本体で高電圧を発生させる方式(インモールドタイプ)に進化し、今日では極めて低い電圧(20~30V)が塗装ガンに供給され、感電や着火の危険性は皆無になっている。その他各種の安全装置が組み込まれた。

コロナ放電は通常マイナス放電が行われ、粉体塗料はマイナスに荷電される(ナイロンはプラス)。最近は荷電効率を向上させる目的で二重荷電方式の塗装機も上市されている。

摩擦荷電方式は粉体塗料粒子の移動時の摩擦により 荷電する方式で、チャージャー(塗料を摩擦荷電させ る部品)は最も物質が付着し難く、かつエポキシ樹脂 やポリエステル樹脂との帯電電位差が最も大きいテフロン樹脂 (摩擦によりマイナスに帯電する) が採用されている。このチャージャーを通過することで、すべての粉体塗料はプラスに荷電し、空気によって被塗物に運ばれる (図 5.21)。

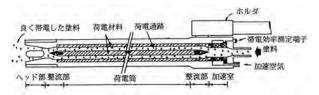
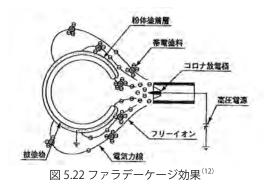


図 5.21 摩擦荷電方式(13)

ただ粉体塗料の材質によって荷電量に差異を生じるので、この方式用に塗料を改質する必要性も生じる。 一般的にエポキシ樹脂系は荷電が良好であるが、ポリエステル樹脂系は改質の必要がある。

この方式は塗装ガンと被塗物間に電界を生じないことからファラデーケージ効果を生じないので、凹部への入りこみ性が優れ、また電界反発を起こし難いことから、良好な仕上がりが期待できる(図 5.22)。



5.3.6 粉体塗料の技術革新

ドライブレンド調色システム

複数の顔料を用いてある特定の色相の粉体塗料を作るには、まず顔料段階で特定の色相に色合わせを行い、それを混合、混練、粉砕、分級して製造しなければならない。このことが採算性の面から多色少量生産の大きな障害となっている。粉体塗料は溶剤型や水性塗料と異なって、原色を混合して調色することができない。その理由は、粉体塗料が被塗物に塗着して溶融するときに、原色の粉体塗料が均一に混じり合って塗膜を形成しないので、いわゆる「色相まだら」状態となるためである。粉体塗料の粒径を小さくすることが解決法の一つではあるが、小粒径化は粉体同士が固着し易くなり、また静電塗装の塗着効率を低下させるので、解決策は単純ではない。

さらに原色粉体塗料の電気特性が異なると、静電塗 装時の塗着分布が異なり、同一平面内で色相が異なる 現象が起きる。

このように粉体塗料の原色による調色(ドライブレンド調色)には難しい技術課題がある。解決策として 多くの特許も公開されているが、ここでは上市されて いる例を概説する。

このシステムは図 5.23 に示すシステムで構成され、顧客サイドで少量多色塗装が可能となっている。原色粉体塗料は、小粒径化(D50 : 15 μm 通常の約 1/2)され中間色を含めて約 50 色が準備されている。溶剤型や水性塗料に比べて原色数は多いが、「色相まだら」を生じない組み合わせから技術的に選定されたものであり、また実用上は被塗物により要求される色相の範囲は限られてくるので、必要な原色数はさらに少なくて済む。塗装方法はコロナ荷電方式を推奨している。

この他、造粒方式による粉体塗料調色もあり、これもドライブレンド調色の領域である。造粒方式(ボンディング)は、特にメタリック粉体塗料用に優れた意匠性を発揮している。造粒方式はアルミフレーク顔料と粉体塗料を一体化させた造粒方式であり、熱を加えながらアルミフレーク顔料と粉体塗料を機械的に混錬し顔料をを付着させる方法や、粘着材で一体化する方法などがある。

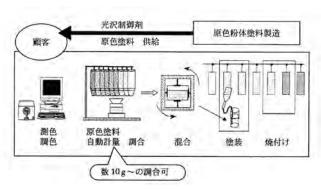


図 5.23 粉体ドライブレンド調色システム (14)

粉体塗料は、従来の塗料に比較して圧倒的に有利な環境問題への対応力を有しているが、一方で粉体故の難しい技術課題も抱えている。しかしここに示すような技術革新により、一歩一歩着実に課題を解決し汎用化への道を切り開いている。

5.4 コイルコーティングとプレコートメタル その技術革新と変遷

コイルコーティングは輪転印刷機に似た設備で、ロールコーターによって塗装される。その塗装速度は 60 ~ 150m/min と速い。 金属板に塗装されるので焼付け炉

はコンパクトで、炉内で蒸発する溶剤はアフターバーナ で燃焼させ焼付け炉の熱源として再利用される。

またロールコーターは、高粘度で塗装ができるのでシンナーの必要量が少なく、高分子の塗料や合成樹脂を 可塑剤に分散させたゾル型塗料も塗装が可能である。し たがって塗料の選択肢はあらゆる塗装法の中で最も広 く、環境対応、省資源の面でも優れた塗装法となっている。

この方式による塗装は、平板から比較的簡単な加工を 行う建材用途からスタートし、近年はプレコート鋼板とし て、家電用途をはじめ多分野に用途を展開している。

このような塗装法の発展の経過と、技術革新の例を 概説する。

5.4.1 はじめに

コイルコーティングとは、コイル状に巻かれた金属板を平板に展開して塗料・フィルムなどで表面加工を行って、再びコイル状に巻きとり、連続的にプレコートメタル(塗装金属板)を製造する方法である。

金属板基材・前処理・塗料(被覆材)・コーティン グ設備などのシステム化された複合技術によって、今 日では建材用、家電用、器物加工用など、多様な用途 のプレコートメタルを生み出している。

またその塗装は各種塗装法の中でも、効率・省資源・環境問題対応の面で極めて優れた方法の一つとなっている。コイルコーティングは、プレコートメタルそのものを製造するひとつの独立したコーティングビジネスとして発展し、今日工業塗装の分野では、世界的にも自動車塗装に次ぐ規模を占めている。

5.4.2 コイルコーティング・ライン

図 5.24 はコイルコーティング・ラインの基本的なレイアウトである。金属板はコンベアーなどに依存することなく、板自体が駆動ロールの間を通過しながら宙吊りで移動する。ラインスピードは板厚、塗料タイプなどで異なるが、汎用的な建材用途では 120~150m / min と高速である。

一本のコイルをラインに送り終わると、次の新しいコイルとその両端が溶接などにより接続される。その時一時的に板の両端が固定されるが、入口側アキュムレーターの上部ロールが下がってきて、蓄えられていた板がライン本体に送り出される。こうして板の端が固定されていてもライン本体は常に一定のラインスピードが維持される。コイルの接続が終わると、再び次の接続に備えて本体スピードより速いスピードでアキュムレーターに板が送り込まれ、アキュムレーター・

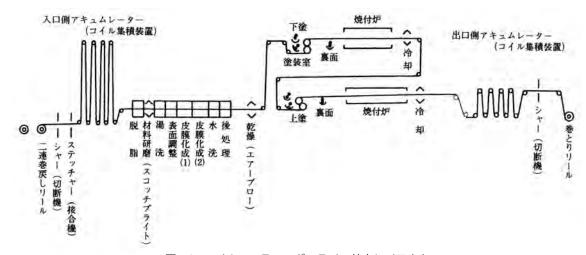


図 5.24 コイルコーティング・ライン基本レイアウト

ロールが上昇して板の備蓄が行われる。この間ライン 本体は一定のスピードが維持されている。出口側のア キュムレーターも同じ役割を果たしている。

表面処理(塗装前処理)工程では、処理剤をスプレーする密閉処理ブースの中を板が通過していくが、最近は塗布型処理が普及し、ロールコーターによる処理剤の塗布が行われている。

塗装は通常ロールコーターが使用され、裏面塗料もプライマー(もしくは上塗り)塗装時に同時に塗装される。ロールコーターは2セット設置され、塗料品種、色替えの切り替え時間ロスの減少が図られている。

塗装された板は塗装後数秒で熱風焼付け炉に入る。焼付け炉は通常2~7ゾーンに区切られ、高温・高風速の熱風により板の温度と水平制御が行われる。焼付け条件は塗料により規定されるが、一般的には板温180~240℃×15~60秒の範囲にある。焼付け炉で発生する蒸発溶剤はヒュームインシネレーター(アフターバーナー:燃焼式脱臭・廃熱回収装置)で燃焼され、燃焼ガスの一部は再び焼付け炉に戻され、残りは廃熱回収装置により他の熱源として、熱エネルギーが有効利用されている。最終冷却後、小径の多段ロール(テンションレベラー)で、板の調質(平滑性、腰折れ防止性付与)が行われる。その後再びコイルに巻き取られる。

ラインは全長約 200m にもおよび、板を蛇行することなく高速で走らせなければならないので、全てが自動制御化されている。近年、ニーズの多様化や家電製品用などの高度な外観品質の要求に対応するため、高級塗装鋼板専用ラインが設置され、建屋全体の陽圧化、コーター室のクリーンルーム化、間接加熱方式や誘導加熱式オーブンの導入など、ゴミ付着には最大の配慮が払われている。

コイルコーティングは環境問題対策上も優れた方式 であり、極めて精巧で、効率的かつ安定的に高品質が 確保できるシステムとなっている。

5.4.2 コイルコーティングは米国でスタート

プレコートの概念が誕生

世界のコイルコーティングの始まりは、1935年(昭和10年)、塗装の合理化を目的に J. Hunter がベネチアンブラインド用の板を、ロールコーターによって連続塗装する設備を開発したことからとされる。ロール塗装自体は、当時としても新しい方法ではなかったが、Hunter 方式の革新は、塗装工程の分業化、いわゆるプレコーティングの概念を誕生させたことにある。すなわち加工する前に塗装を行い、塗装した金属板を再びコイル状に巻いて加工用素材とし、全く別の加工組立てラインに提供して最終製品に仕上げることである。

第2次世界大戦が終わると、それまで航空機用に用いられていた大量のアルミシートの用途開発が求められ、当時としては大きな市場であったサイディング材に目が向けられた。やがてプレコートメタル製造メーカー(Toll Coater)で塗装されたアルミニウムコイルが、サイディングメーカーや雨樋加工業者に提供されるようになり、プレコートメタルの需要は急激に拡大した。これにともなってコイルコーティングラインの設備・エンジニアリング、コイルコーティング用塗料・前処理は急速に進歩していった。

1960年(昭和35年)には914mm 巾の最初の本格的なコイルコーティングラインが設置され、やがて塗装品質向上のニーズに応じて、下塗り・上塗りによる塗料の機能分担が行われ、1965年には2コート2ベークのコイルコーティングラインが普及するまでになった。

ヨーロッパでも 1955 年頃、米国と同じようにベネ チアンブラインド用の小さなコイルコーティングラインが完成し、1960 年にはドイツで独自の技術によって幅広鋼板の塗装を目的とした初めての本格的なコイ ルコーティングラインが作られた⁽¹⁵⁾。

5.4.3 日本におけるコイルコーティングの誕生 溶融亜鉛めっき鋼板の着色化からスタート (1954 ~ 1964 年)

日本においては、欧米とはやや異なった経緯でプレコートメタルが誕生している。

トタン板と呼ばれていた溶融亜鉛めっき鋼板は、1906年(明治39年)官営八幡製鉄所で国産化が行われ、鉄道(蒸気機関車)沿線の茅葺屋根の火災防止や関東大震災後の重要復興資材に指定され、屋根材としてその需要を伸ばしていた⁽¹⁶⁾。さらに第2次世界大戦後の復興資材としても重要な役割を果たし、1950年におきた朝鮮動乱で一段と需要を拡大した。しかし動乱の終焉と共に市況の低落が顕著となり、溶融亜鉛めっき鋼板業界に危機感が広がった。そこでその対策として、溶融亜鉛めっき鋼板の着色化が考えられた。

当時は未だ塗料も前処理も未発達の状況であり、着色化には多くの困難がともなった。1953 年(昭和 28 年)になり東京亜鉛鍍金(現 JFE 鋼板の前身)が自家製の塗料(アルキド樹脂系ワニスにアルミニウム粉を混合)と独自技術の塗装ラインで、ようやく着色亜鉛鉄板の開発に成功、1954 年「レジノ鉄板」として市販を開始した(「「」。当時屋根材として普及していた溶融亜鉛めっき鋼板は、施工後に黒いタールが塗られたので、あらかじめ着色された塗装鋼板(着色亜鉛鉄板、カラートタン)は画期的な商品として市場に受け入れられた。やがて 1957 年以降、この市場に塗料メーカーも参入、およそ 10 社のコーターが操業を開始するようになった。

1953年アームコ・ゼンジミア法による連続溶融亜鉛めっきラインが完成すると、コイル状の溶融亜鉛めっき鋼板が量産されるようになった。このため切板でスタートした着色亜鉛鉄板メーカーは、長尺切板塗装へと設備改良を行い、製品もコイル状に巻きとって販売するようになった。この長尺切板塗装鋼板の開発は新しい屋根工法を産み、特に瓦棒工法は勾配がなくても雨が漏らない屋根を可能とし、普及していった(図5.25)。加工法もロール成形ができるようになり、着色亜鉛鉄板の建材への普及に一層拍車がかかった。しかし当時の塗装は板を水平コンベアーに載せて搬送し、塗装機も静電塗装(初期)やナチュラルロールコーターに限られていた。

やがて塗料も本格的な合成樹脂塗料の時代を迎え、 焼付型アミノアルキド樹脂系塗料が普及、これをベースにした着色亜鉛鉄板用塗料が登場した。以後、塗料 メーカーによるプレコートメタル用塗料の研究開発が 急ピッチで進められた。

時代は欧米の大量生産技術を積極的に導入する時期であった。1964年(昭和39年)になって米国から技術導入された1コート1ベークのコイルコーティングラインが2社で稼動を開始し、日本でも本格的なコイルコーティングが実施されるようになった。これらのラインは1コート1ベークながら、今日のコイルコーティングラインの主機能を備え、またリバースロールコーターも設置され、板を宙吊りにしてオーブン内を通過させるカテナリー方式オーブンの導入で、板の両面同時焼付けが可能となり、裏面も塗装が施されるようになった。

米国がブラインドなどのアルミ板の工場塗装(ポストコート)の工程を切離して、プレコート化したのに対して、日本では溶融亜鉛めっき鋼板の屋根施工後の現場塗装(ポストコート)を、工場で塗装するプレコートとしてスタートした。またプレコートメタル誕生の初期にあっては、日・米・欧共に全く独自の技術で開発が進められた。しかも戦争終結による余剰資材の平和利用として、プレコート製品の需要を建材市場に創造し、やがてコイルコーティングビジネスとして大きく成長していったことは興味深いことである。

5.4.4 日本のコイルコーティング成長期

(1965 ~ 1975 年)

1964 年以降、着色亜鉛鉄板の製造各社が競ってコイルコーティング方式を取り入れ、日本でもコイルコーティングビジネスが本格的にスタートした。驚くべきことに 1966年には電着プライマーを組み入れた、日本独自の 2 コート1ベークラインも完成している。しかし米国で 2 コート2 ベークのラインが一般化したことから、日本でも 1967年には2社が2コート2ベークのコイルコーティングラインを完成させ、既存ラインも2コート化へと移行した。新ライン建設にあたっては各社が競って最新の技術を導入して差別化を進め、1970年(昭和45年)には当時世界最高速のラインスピード(150m/min 焼付け時間20秒)が可能な3コート3ベークの大型ラインも完成した。また公害問題対策としてインシネレーター(揮発有機溶剤燃焼設備)が設置され、



図 5.25 着色亜鉛鉄板屋根

オーブンへの熱回収も図られた。その結果公害防止・省エネルギーの面でも極めて優れた塗装システムとなった。

塗料面では 1963 年に米国から技術導入したコイルコーティング用アミノ基自己架橋タイプのアクリル樹脂塗料が市場に登場した。そしてアミノアルキド樹脂系からアクリル樹脂系塗料へと転換が進み、やがて一般建材用塗装鋼板には高速塗装・短時間焼付け(45~60秒)が可能な 2 コート 2 ベーク用のエポキシ樹脂系下塗塗料+アクリル樹脂系上塗塗料の塗装系が普及した。また 2 コート 2 ベークのコイルコーティングライン設置にともない、塩ビ鋼板の量産化も進展した「18」。特に塩化ビニルプラスチゾル塗料塗装の塩ビ鋼板は約 200 μm の塗膜厚があり、工業地区および海岸地区向け建材として優れた実績を示した。

さらに 1963 年には、塗装鋼板による倉庫など、大型屋根の工期を大幅に短縮化する折版構造屋根工法が開発され、市場を広げた(図 5.26)。

1964 ~ 1969 年にかけて日本経済は「いざなぎ景気」を迎え、コイルコーティング業界もライン新設、塗装鋼板の品質の向上、新工法の普及により大きく発展していった。



図 5.26 折版構造屋根

1970~1975年代に入ると日本経済は「いざなぎ景気」の終焉と、初めてのドルショック、オイルショックを経験し、公害、省資源・省エネルギーが社会問題化した。しかしこれを市場拡大のチャンスと捉え、塗装鋼板の品質の見直しと壁材、雨戸材、シャッター材、内装器物、家電用など、屋根材以外への用途拡大の研究が積極的に進められた。これにともなって塗料はそれぞれの用途に適したオイルフリーポリエステル樹脂塗料の開発や、シリコーン変性ポリエステル樹脂塗料、高分子ポリエステル樹脂塗料など多くの新商品開発が行われ、塗料タイプは他塗料市場には見られないほど多品種化した。1973年にはフッ素樹脂塗装鋼板が市場に登場し、その他新しい塗料を塗装した各種塗装鋼板が出現した。

めっき鋼板、前処理も大きな進歩を見せた。1965

年に従来のロール絞り法に代って、ガス噴射によるめっき付着量の自動調整プロセス(気体絞り法)が開発され、溶融亜鉛めっきの付着量の制御と精度が向上し、加工性の優れた薄目付の溶融亜鉛めっき鋼板が登場した。また塗料の密着性や外観に悪影響を与える亜鉛のスパングル(結晶模様)をなくしたミニマイズドスパングルめっき鋼板も開発された⁽¹⁹⁾。前処理では塗装鋼板の加工性を改善するため、薄膜タイプ(皮膜量 0.5~1.0g / m²)のリン酸亜鉛系化成処理剤や非晶質タイプの処理剤が出現した。

こうして屋根材ほどの耐食性を要しないが厳しい加工性が求められていた壁材(サイディング材)や、内装・加工製品へと市場を拡大する技術が整ってきた。

アルミニウム板、ステンレス板など、溶融亜鉛めっき鋼板以外のプレコートメタルも徐々に生産量が増加し、1975年(昭和50年)にはわが国初めてのカラーアルミ専用のコイルコーティングラインが誕生した。カラーアルミもまたカーテンウォールなどの建材のほか、ナンバープレートなど器物用に用途を拡大していた。

日本の着色亜鉛鉄板の生産量は 1964 年には 20 万トン台であったが、1973 年(昭和 48 年)に初めて 100万トンの大台にのせ、1974 年には 128.5 万トンに達し、日本のコイルコーティング業界は米国に次ぐ規模に成長し、世界と肩を並べる水準に達した。

5.4.5 新市場の開拓と技術革新期

技術、設備で世界のトップレベルへ (1976 ~ 1985 年)

高耐久性保証鋼板用塗料と新メッキ鋼板用塗料の登場 屋根材分野では、長期の実績を積み上げた反面、一部市場ではトラブルも発生、より一層の耐久性向上と 品質保証への対応が課題となった。一般建材用ではアクリル樹脂系よりさらに耐候性・加工性の優れたオイルフリーポリエステル樹脂系上塗塗料とエポキシ樹脂系下塗との2コート2ベーク塗装系へと移行した。また各種高耐久性建材用鋼板が開発され、1970年代後半には15年以上の高耐久性を保証する鋼板として、フッ素樹脂塗装鋼板、塩ビゾル塗装鋼板、アクリルフィルム積層鋼板、塩ビゾル塗装アクリルフィルム積層鋼板などが登場した(20)。同時に長期耐久性の促進評価法・塗膜の寿命予測が大きな課題となり、多くの研究が進められた。

1980年代前半の一つの革新として新めっき鋼板の 塗装鋼板への導入がある。亜鉛めっき自体の耐食性向 上の研究が世界的に行われていたが、米国 Bethlehem Steel 社が発表した Galvalume(溶融亜鉛 - 55%アルミニウム合金めっき鋼板⁽²¹⁾⁽²²⁾、ヨーロッパで開発された GALFAN(溶融亜鉛 - 5%アルミニウム合金めっき鋼板)⁽²³⁾、日本で研究されたスーパージンク、ガルタイトなどの新しい耐食性に優れた溶融亜鉛ーアルミニウム合金めっき鋼板⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾が市場に登場した。そしてこれらを基材とした塗装鋼板の開発が研究され、やがて新めっき鋼板に対する塗装系が確立された。また基材の多様化はリン酸亜鉛系化成処理剤での前処理対応を困難とし、新しい前処理法として塗布型クロメート系処理⁽²⁶⁾が開発導入され、ロール塗布設備がラインに設置された。こうして従来の塗装溶融亜鉛めっき鋼板を凌ぐ、高品質の建材用塗装鋼板が誕生した。

高加工性金属サイディング用塗装鋼板用塗料の登場

工業化住宅の普及により、表面に凹凸模様を施した 窯業系サイディング材がその需要を拡大しつつあっ た。そのため、この市場への参入が一つの課題となっ た。窯業系壁材と競合するデザインは、通常メタルエ ンボス加工によって付加されたが、そのエンボスの深 さは300~600μmにも達した。新開発の加工性に優 れた薄目付の溶融亜鉛めっき鋼板が基材となったが、 塗料にはこの加工に耐え、かつ外装材としての耐候性 が要求された。このため当時としては画期的な外装用 高分子ポリエステル樹脂系塗料が開発され、高加工性 金属サイディング用塗装鋼板を誕生させた。1985年 (昭和60年)以降、軽量のウレタン裏打ち材の採用と デザインの大幅な改善により、サイディング用塗装鋼 板は屋根材に次ぐ大きな市場を創造していった。

家電用塗装鋼板開発への本格的取組み

1978年(昭和53年)、米国コイルコーティング関連企業の団体であるThe National Coil Coaters Association (NCCA) のプレコートメタル・デザイン大会で、G E社のオールプレコート鋼板使用の大型冷蔵庫がグランプリを受賞した。受賞モデルの冷蔵庫は、塗装ラインのない革新的な工場で製造された。この工場では塗装コイルを切断し、誘導加熱により塗膜のガラス転移点(Tg)よりやや高めに加温して加工することで高硬度と加工性を両立させ、環境問題への対応とコスト削減に成功した(27)。

このことは日本の家電、コイルコーティング業界に 大きな衝撃を与えた。しかし日本の家電メーカーはよ り高度の家電用プレコート鋼板の開発を要望し、以後 日本のコイルコーティング業界はこの対応に本格的な 挑戦を開始した。

コイルコーティングラインの技術革新

1981 ~ 1983 年にかけて生産性、品質の向上、新市場拡大への対応として、既存ラインの全面改造、新ラインの建設が多くのコーターで実施された。日本のコイルコーティングラインは1978 年当時26ラインであったが1984 年(昭和59 年)には32 ラインに増加、そしてこれら新ラインには革新的な設備が導入された。また3コート3ベーク方式がクローズアップし、日本独自の新鋭ラインが建設され、世界から注目された。このラインからは3コート3ベーク建材用塗装鋼板、30年保証のフッ素樹脂塗料塗装鋼板などが市場に提供された(28)。この他、1982年には加熱溶融塗装法(Hot Melt Coating)によるコイルコーティングライン、電子線硬化プレコートメタル製造ラインなどが完成、営業生産ラインとして、また商品としてもこれまた世界初のことであった。

このような果敢な新技術への挑戦の結果、日本のコイルコーティング技術は世界のトップに位置付けられるようになった。

5.4.6 多様化、差別化、高級化指向への対応期 (1986 ~ 1995 年)

家電市場へ本格参入

この時期、日本経済にはドラスティックな変化が生じた。円高の進行に伴なう鉄鋼不況から一転してバブル景気に入り、内需の回復と共に個性化、多様化の時代を迎え、一段と少量多品種化が進行した。しかし1990年バブルの崩壊が始まり、やがて深刻な長期低迷期を迎えた。

各種長期保証鋼板の登場と建材用塗装鋼板の多様化

建材用塗装鋼板分野においては、溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき塗装鋼板の普及と共に、再び多くの保証鋼板が各社から登場した。代表例としては30年保証:フッ素樹脂3コート3ベーク塗装鋼板、20年保証:フッ素樹脂塗装鋼板、アクリル塗覆装鋼板(塗料およびラミネート)、15年保証:塩ビ塗覆装鋼板等、10年赤錆保証:溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板基材塗覆装鋼板があり、このほか塗膜10年保証、塗膜7年保証鋼板などが市場に登場している。このような保証鋼板以外に印刷塗装鋼板、エンボス塗装鋼板、人工緑青銅板、帯電防止塗装鋼板、耐摩耗性塗装鋼板などが市販され、そのブランド総数は優に250種類を超えるようになった。

また艶消し塗装鋼板が流行となり、微細なガラス繊維、種々の無機系骨材、有機系ビーズなどで艶消し効

果と同時に高級感のある冴えた色彩、耐傷付き性を発 現させた新意匠の塗装鋼板が開発され、この他、外観 上見苦しい雨すじ汚染の改善を図った耐汚染性塗装鋼 板などが商品化された。このように建材用塗装鋼板も 一段と高級化が進展した。

日本家電市場への本格参入

1980年(昭和55年)前後から家電市場ではコイルコーティングによる塗装鋼板(プレコート鋼板)が徐々に浸透していったが、80年代半ばに冷蔵庫に比べて成形加工も容易なオーディオ、ビデオ機器のデッキ類に本格的に採用された。やがて AV 機器の輸出を含めた急成長にともない塗装鋼板の使用量も急増、家電市場でようやく大きな市場を獲得するに至った(図5.27)。

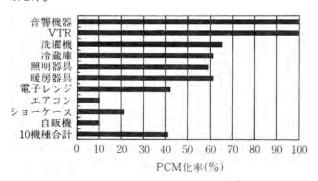


図 5.27 プレコート化率 (%) (29)

一方冷蔵庫・洗濯機などの白物も背板→扉→本体外板へと段階的に塗装鋼板の採用が進み、徐々に需要を拡大していった。

そして 1993 年 (平成 5 年) には NCCA のプレコートメタル・デザイン大会において、日本から出展したオールプレコート鋼板使用の冷凍庫付冷蔵庫がグランプリに輝いた $^{(30)}$ (図 5. 28)。



図 5.28 オールプレコート鋼板冷蔵庫 (NCCA グランプリ受賞) ⁽³⁰⁾

GE 社のオールプレコート鋼板による冷蔵庫が登場してから 15 年が経過していたが、外観、加工性は飛躍的に向上、高光沢高平滑メタリックパール調の外観は自動車の外観に匹敵するものと世界中の注目を集めた。塗装系は高分子ポリエステル樹脂塗料の 3 コート3 ベークである。1993 年にはルームエアコン室外機にも塗装鋼板が本格採用され始めた。

このようにして塗装鋼板は家電メーカーの環境問題に対する配慮も追い風となって、家電市場に加速的に拡大していったが、その背後にはさまざまなグレードの塗装鋼板の開発、高級塗装鋼板専用ラインへの改造、新設による外観品質向上と安定化、コスト競争力の強化などの努力があった。

5.4.7. おわりに

バブル景気崩壊後の長引く不況は日本経済の構造改革をもたらし、コイルコーティング業界にも企業統合など、大きな変革がおきた。一方中国、東南アジア諸国のコイルコーティング生産能力の増加と品質の向上などが進展し、国内ではかつてない厳しさを経験している。

しかしコイルコーティングはクリーンなコーティング工業であり、環境問題、資源の有効利用が今後ますます厳しくなる中で、プレコートメタルはますます重要な資材となっていく。今日プレコートメタルの外観は多様な仕上げが可能となっており、加工性・耐久性・機能性の面でも多くの品種が商品化され、用途を拡大しつつある。

効率的かつクリーンなプレコート方式へ転換することは塗装の革新でもある。すべての構造体塗装がプレコート方式に転換できるわけではないが、あるべき姿の塗装方式への挑戦は、今後ますます重要と思われる。

5.5 電着塗装 その技術革新と変遷

電着塗装は塗料と塗装をシステム化した最も革新的な塗装法である。基盤技術として電気化学をとり入れ、バインダー合成技術と塗装設備エンジニアリングを初めてシステム化して開発した塗料・塗装技術であり、工業塗装の重要な分野となっている。

電着塗装は今日、自動車ボディ、自動車部品、工業 化住宅鉄骨やアルミサッシなどの住宅関連資材、鋼製 家具、産業用機器、家電製品など、多くの工業塗装分 野で適用されている。そして特にその優れた耐食性は、 産業界に大きな貢献を果たしている。 技術革新事例として、その開発のあゆみと原理、特徴について概説する。

5.5.1 電着塗装のあゆみ

浸漬塗装からアニオン電着塗装へ

電着塗装の歴史は意外と古く、すでに 19 世紀初めにはその発想はあり、第二次世界大戦以前には実用化の試みが行われている。しかし当時の水性塗料はエマルション塗料であり、実用化には至っていない。

電着塗装が注目され、本格的に工業塗装に取り入れられるようになるのは、工業用焼付け乾燥型の水溶性塗料が開発され、自動車ボディに採用されてからである。

自動車先進国であった米国では、自動車ボディの足回りに油性塗料を、スプレーや浸漬法で防さび塗装を行っていたが、1953年(昭和28年)GM社塗装工場で大火が発生し、これを契機に水性化への取り組みが進んだ。

なかでもフォード社は電着塗装の優位性に着目して 精力的な研究を進め、1961 年にアニオン電着塗装の 特許を出願した。同時に自動車部品による試行実績を もとに広範囲な特許網を構築し、自動車ボディの電着 塗装の実用化へ道を切り開いた。

一方日本で工業用焼付け乾燥型水溶性塗料が開発さ れたのは 1959 年頃で、自動車ボディの足回り防さび 塗装が行われたのは 1961 年(昭和 36 年)である。そ して当時東洋工業 (現マツダ) の塗装主任だった新屋 芳隆と浅田恒美によって、まったく独自に電着塗装の 開発が行われた。新屋らは自動車用塗料の性能向上 の研究を進めている中で、1962年(昭和37年)10月 頃水性塗料に電気を流すとプラス側電極に強固な塗膜 が析出することを発見した。しかし素材の細かな凹 凸に追従して膜が形成され、塗膜の平滑性に難があっ た。そこでこれを制御する電着技術を開発し「電着塗 装方法」として特許を出願、1964年(昭和39年)成 立した (特許番号 503737) (31)。新屋らは併行して実 用化に向けた共同開発を日本ペイントと進め、早くも 1964年(昭和39年)には東洋工業組立てラインのバ イパスラインにタクト式ドロップリフトによる電着ラ インを稼働させた。槽内塗料の維持補給には独自に開 発した隔膜法を使用し、塗料は日本ペイントのアルキ ド樹脂タイプの電着用塗料が採用された。

これが日本における自動車電着塗装のスタートとなっている。このことは東洋工業と日本ペイントによる日本独自の技術開発の成果であり、後にピッツバーグ・プレート・グラス (PPG) 社の技術者達を

驚かせた⁽³²⁾。

日本の自動車工業は、1959年(昭和34年)には各社でコンベヤシステムによる乗用車専用工場の建設が進み、塗料はラッカータイプから焼付けメラミン樹脂塗料へと転換が進んだ。また1962年頃から軽量化を目的にモノコックボディ化が進められたため、下塗り塗料塗装用の浸漬タンク容量は巨大なものになってきた。1963年には当時最大の135t浸漬タンク(780ドラムの塗料が準備された)での浸漬塗装が行われた。このような水性塗料による自動車ボディ浸漬塗装の実績が、電着塗装実用化へのひとつの基盤となった。

1963 年 (昭和 38 年)、フォード社のウィクソンエ 場で世界で初めてリンカーン、サンダーバードのボディ下塗りにアニオン電着が塗装され (塗料は PPG 社製 マレイン化オイル系)、一躍世界の注目を浴びた。やがて米国での電着塗装の情報は日本にも広まり、1964 年頃から日本でも電着塗装の本格的な実ライン 化研究が急ピッチで進められた。

やがて 1966 年(昭和 41 年)になると、日本の自動車工業は再び設備拡充期を迎え、各社で車種別ラインの建設が進められた。当時米国・カナダでは、冬季融雪のためハイウエイに塩を撒く方策がとられ、この方法の急速な拡大で、輸出用自動車ボディの耐食性は大きな問題となっていた。これに対処するためには、当時米国のみならず英国、ドイツでも稼働、拡大していた「フルディップ前処理+電着塗装」が有効な手段と考えられた。

設備拡充期を迎えた日本で、新ラインには当然最新 技術が導入されることから、この時期に電着塗装は各 社が一斉に導入するところとなり、電着塗装の一大 ブームが到来した。

しかし電着塗装は塗料開発のみならず、ライン稼働 実績から得られるライン管理や設備エンジニアリング に関するノウハウが極めて重要であった。そこで国内 電着ブームに対応するためには、国内独自技術のみに 依存することには問題が大きいとの判断から、日本の 塗料メーカーはライン実績を有する海外塗料メーカー との技術導入に一斉に踏み切り、自動車メーカーへの 要望に応えることとなった。1961年(昭和36年)神 東塗料がオーストリアのビアノバ社と、1964年関西 ペイントは英国 ICI 社と、1965年日本ペイントは米国 PPG 社と電着塗料に関して技術導入・技術提携を行い、 自動車メーカーのニーズに応えることとなった⁽³²⁾。

アニオン電着塗装からカチオン電着塗装へ

1966年(昭和41年)当時、アニオン電着塗料はマ

レイン化オイル系が主流となっていたが、合成樹脂技術の進歩により 1973 年(昭和 48 年)頃からポリブタジエン樹脂タイプ、ポリエステル樹脂タイプが登場し、防さび性が向上していった。さらに 1967 年 PPG 社により UF ろ過システムがラインに導入され、ラインのクローズドシステム化が完成、1971 年(昭和 46 年)には日本にも導入された。

UF ろ過システム 水洗工程で洗い流された余分な 塗料を、UF (ultrafiltration: 限外ろ過) フィルターで塗料成分と水に分離し、分離した水は一次水洗に再利用され、塗料は回収されて塗料ロスの低減が図られる(図 5.29)。クローズドシステムで環境対応にも寄与している。

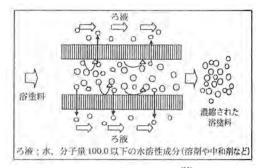


図 5.29 UF ろ過の原理(33)

こうして電着塗装は完成度を高めたが、防さび性の レベルは未だ満足な水準ではなかった。そこで理論的 にもレベルアップが期待される(5.5.4参照)カチオン型への転換が研究された。

1971 年(昭和 46 年)PPG 社によってエポキシ樹脂タイプのカチオン電着塗料が完成し、まず洗濯機などの家電製品に適用された。1975 年(昭和 50 年)には日本でも日本ペイントによって初めてカチオン電着塗料が工業化され、当時急成長した工業化住宅の鉄骨に採用された。そして1977 年(昭和 52 年)に自動車ボディ用にエポキシ・ウレタン樹脂タイプのカチオン電着塗料が完成し、使用されることとなった。

1978年(昭和53年)頃には、カチオン電着塗装は西欧各国の自動車ボディにも採用され、世界的、普遍的な塗装システムとなった(図5.30)。

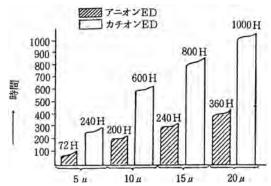


図 5.30 アニオン: カチオン電着塗膜の防さび性能 比較例 (素材 リン酸亜鉛処理鋼板) ⁽³⁴⁾

なお 1981 年(昭和 56 年)米国で厚膜タイプのカチオン電着塗料が自動車ボディに採用され、1982 年以降世界的に同タイプへの転換が進められた。厚膜タイプのカチオン電着塗料は従来タイプでの膜厚 $20 \, \mu m$ 程度を $35 \sim 40 \, \mu m$ にまで上げることができるもので、その結果

- ① 鋼板の凹凸を埋め高外観が得られる。
- ② 耐チッピング性(砂利などが跳ねによる塗膜損傷抵抗性)の向上。
- ③ 膜厚(袋構造内部、エッジ部) アップによる耐食性の向上。

などがあげられる。さらに有機溶剤含有量のさらなる削減、亜鉛メッキ鋼板への良好な塗装性などが付加されている(34)。

今日世界の自動車ボディ塗装の90%以上にカチオン電着塗料が採用されており、その他多くの分野で使用されている。

5.5.2 電着塗装のメリット

電着塗装のメリットとしては、以下のことがあげられる⁽³⁵⁾。

- ①水性塗料なので火災に対して安全である。また環境問題への対応ができる。
- ②素材合わせ目の隙間、袋状構造の内部など、従来 の塗装では塗布が困難な部位にも塗膜が形成でき る。結果として構造体の耐食性が大きく向上する。
- ③複雑な形状のものに均一な塗膜が形成できる。
- ④自動的かつ連続塗装が可能である。
- ⑤塗料ロスがほとんど無い。

などがある。反面、多色・少量生産の対象物には適 さない。

5.5.3 電着塗装の原理、方法

図 5.31 は電着塗装の原理、そのメカニズムを要約

したものである。

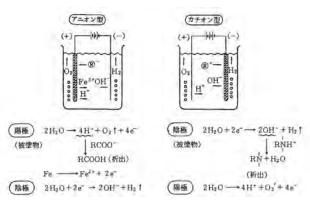


図 5.31 アニオン電着とカチオン電着機構(36)

カチオン電着の例で概説する。通電するとまずー極(被塗物)表面で水の電気分解で OH- イオンが発生して表面が高アルカリ性となる。同時に+電荷をもった塗料粒子が一極に引き寄せられる(電気泳動)。そして高アルカリ(OH- イオン)領域で塗料粒子の+電荷が中和され水に不溶となって極に塗料が析出する(電気析出)。この初期析出層は通電性のある多孔質の不連続膜で、さらに次に来た+電荷をもった塗料粒子が中和で生じた水を追い出し、塗料粒子が濃縮していく(電気浸透)。

同時にジュール熱により粒子が融着し、通電性をも たない塗膜を形成していく。

このようにして-極(被塗物)に析出した塗料の層はもはや水には溶けないので、余分に付着した塗料を水で洗い落とすことができる。

図 5.32 はカチオン電着塗装のラインモデルである。

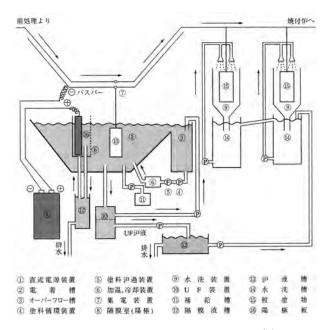


図 5.32 カチオン電着塗装ラインモデル (37)

塗料液を含む水洗排水はUFフィルターで塗料と水に分離され循環される。自動車ボディ用カチオン電着塗装の場合、電着槽内の塗料濃度(バインダー樹脂+顔料)はおよそ20%程度、槽内温度は25~35℃、通電条件は150~400V、2~5分であり、塗装された塗料は水洗後、乾燥炉で既定の条件(170~180℃で30分程度)で加熱乾燥し塗膜となる。

これらは当然被塗物や塗料タイプ、必要膜厚によって変わってくる。電着塗装の原理は一見簡単に見えるが、塗料面では性能品質の確保もさることながら、タンク内での安定性、エッジや合わせ目へのつきまわり性、中和剤の処理方法など、また設備エンジニアリングの面では通電方法、タンク構造、撹拌や温度管理方法、電極取り付け位置など、さまざまな技術課題を克服しなければならない。

電着塗料・塗装には高度の技術とノウハウが必要と なっている。そしてこれらの技術とノウハウは自動車 ボディ以外への電着塗装にも波及している。

5.5.4 多くの技術課題を克服した

カチオン電着塗装(37)

カチオン電着は、(1) 浴液が酸性となるため、前処理被膜が溶出しない。(2) 塩基性樹脂を使用するので被塗物界面が塩基性となり、腐食抑制効果が期待できる。(3) バインダーにエポキシ樹脂が使いやすい。などから耐食性の向上が期待されていた。しかしアニオン電着からカチオン電着が実用化されるまでには、約7年を要している。原理的にはアニオン電着、カチオン電着は極の電荷を逆にしただけであるが、そこには克服しなければならない多くの課題があった。

次に主な課題とその解決法を列記する。

①アニオン電着では浴液がアルカリ性のため、鋼製タンクが使用できた。しかしカチオン電着では浴液が酸性となるためタンク、配管の腐食対策が必要となった。

対策としてタンクを絶縁材料でライニングし、配管はステンレス製に変更した。

②アニオン電着では被塗物の陰極対極としてタンク 側壁が利用できた。しかしカチオン電着では陽極 対極が必要で、かつ陽極とするため金属の溶出が 生じる。

対策として 陽極対極を隔膜で覆い、過剰の酸、 溶出金属を除去する方策がとられた。

③塗膜が塩基性のため、従来の硬化システムが適用 できない。

対策として 塗料設計でできる限り中性に近づ

け、また塩基性雰囲気で硬化する新硬化システム を開発した。

④電着塗装時に水の電気分解で被塗物からガスが発生するが、カチオン電着ではアニオン電着の倍量の水素ガスが発生する(アニオン電着では酸素ガス)。多量のガス発生は塗膜析出を妨げ、また塗膜の平滑性、つきまわり性を阻害する。

対策として 循環ポンプによる撹拌で水素ガス発生を抑制したり、ライザーやノズルの配置が工夫された。また特殊なポンプが開発された。高つきまわり性を得るため、塗膜の電気抵抗値を高くするなど塗料設計面からの研究もなされた。

このように設備面、塗料面からさまざまな研究が行われている。

カチオン電着塗料用バインダー

カチオン電着塗料の基本的なバインダー樹脂系は、アクリル・ビニル共重合体、エポキシ樹脂系、ポリアミド樹脂系、ポリウレタン樹脂系、ポリブタジエン樹脂系などである。この中でもエポキシ樹脂系は密着性、耐食性に優れ、電気抵抗が高く、高つきまわり性が期待でき、かつアミノ基の導入で水溶化が比較的容易、ウレタン硬化が可能などの利点から多用されている。

なお電着塗料は基本的にはエポキシ樹脂のような主 骨格樹脂にカチオン官能基を付加し、さらに中和剤、 架橋剤 (ブロック剤などで水との反応を保護したウレ タン樹脂など)、硬化触媒、顔料、少量の有機溶剤、 添加剤で構成されている。

5.5.5 おわりに 自動車ボディ以外の電着塗装

電着塗装は自動車塗装(ボディ、部品)以外にも、 多くの工業塗装分野で採用されている。工業化住宅鉄 骨のように、防さび性を目的とするものから、1コー ト塗装による塗装の合理化を目的とするケースまで幅 広いニーズに対応している。

アルミサッシは今日「陽極酸化皮膜+アニオン電着塗装」が主流となっている。ブラックやブロンズのカラーアルミサッシは、陽極酸化の段階で電解着色により金属を析出させて発色させている。その上に電着によりクリヤー皮膜を形成させるが、クリヤー以外にも着色塗料も塗装されている。アニオン、カチオンの違いはあるが、電着方法は基本的には前述と同じである。ただアルミサッシは形状が長いので、電着槽は深くなり(6m以上)、通常タクト式で塗装されている。

鋼製家具分野では、構造が複雑で数量の多い引き出 し類などが電着塗装されている。1コート塗装による 塗装の合理化が大きな狙いとなっている。

一方小さなスイッチなどの電子部品、眼鏡フレーム、 水栓金具、タイヤホイール、高級装身具などのメッキ 保護(着色)クリヤー塗装分野にも、アクリル樹脂系 の電着塗装が行われている。

このように、今日さまざまな分野で電着塗装が活躍 しており、電着塗料もまた被塗物のニーズに応じた各 種のタイプが開発されている。

【引用、参考資料】

- (1) JIS A 6909 建築用仕上塗材
- (2)「湿式外断熱工法」パンフレット(社)日本塗装工業会
- (3) 船舶用塗料参考資料

梶原 武 監修 水産無脊椎動物研究所編 "海洋生物の付着機構"恒星社厚生閣 (1991年)

瀧澤 宗人 交通研究協会発行 "船舶を変えた先端技術"成山堂書店 (1995年)

運輸省認定船員通信教育教科書(高等科)"最近 の船舶用塗料と塗装"(1982年)

佐々木 信廣、竹本 勲 第3回造船設計シンポジウム "船舶用塗料と環境"(1997年)

"船舶用塗料 船底·外板編" 日本ペイント (株) (1988 年)

- (4) 大西和彦「最新工業塗装ハンドブック」(河合宏 紀監修) p386(株) テクノシステム (2008)
- (5) 日本パウダーコーティング協同組合編「粉体塗装技術要覧第3版」p2(株)塗料報知新聞社(平成17年)
- (6) 大西和彦「最新工業塗装ハンドブック」(河合宏 紀監修) p388(株) テクノシステム (2008)
- (7) 日本パウダーコーティング協同組合編「粉体塗装 技術要覧第3版」p3(株) 塗料報知新聞社(平成 17年)
- (8) 日本パウダーコーティング協同組合編「粉体塗装 技術要覧第3版」p4(株) 塗料報知新聞社(平成 17年)
- (9) 日本パウダーコーティング協同組合編「粉体塗装 技術要覧第3版」p1(株)塗料報知新聞社(平成 17年)
- (10) 内田三代治「塗装技術」p73-75 8月(1992)
- (11) Peggy M. Koop Powder Coating 18. November (1994)
- (12) 日本パウダーコーティング協同組合編「粉体塗装技術要覧第3版」p68(株)塗料報知新聞社(平成17年)
- (13) 粉体塗装マニュアル編集委員会 「Paint&CoatingsBusiness」Vol.5 1994
- (14) 石原嘉孝・岸田貴仁「最新工業塗装ハンドブック」 p664-671 (株) テクノシステム (2008)

- (15) Joseph E. Gaske:「Coil Coatings」, FSCT 技術 資料
- (16) 高村久雄: Boundary, [3], 10 (1983)
- (17) 小泉豊: 亜鉛鉄板, 22 [9], 15 (1978)
- (18) 沖慶雄、杉本義之: 鉄と鋼.66 [7],882 (1980)
- (19) 庄司政浩: 亜鉛鉄板, 38 [12], 4 (1994)
- (20) 藤井治城、金沢靖郎、宮脇勇夫:鉄と鋼.66[7],893 (1980).
- (21) H. E. Townsend, C. F. Meitzner (佐藤秀之、金 沢靖訳): 金属表面技術, 34 [3], 140 (1983)
- (22) J. Pelerin 他 (安谷屋武志訳): 金属表面技術, 33 [10], 474 (1982)
- (23) 保母芳彦:表面技術,42 [2],160 (1991)
- (24) 田野和広他:表面技術,33 [10],516 (1982)
- (25) 日新製鋼販促資料「ガルタイトについて溶融亜 鉛-アルミニウム合金めっき鋼板」(1991)
- (26) 三代澤良明:表面技術,43 [4],311 (1992)
- (27) Hatvin Au (GE): NCCA Fall Technical Meeting Proceedings (1978)
- (28) 鮎沢三郎、亀谷透、清水尚徳、小林廣和: 実務 表面技術, 30 [8], 354 (1983)
- (29) 西岡良二:塗装工学,33 [2],75 (1998)
- (30) Fred L. Church: Modern Metals, 49 [9], 36 (1993)
- (31) 高橋淳「電着塗料」 日本ペイント資料
- (32) 田代大三郎「回想録」 同上
- (33) 竹添浩司「最新工業塗装ハンドブック」(河合宏 紀監修) p418 (株) テクノシステム (2008)
- (34) 柳原徹雄「水性コーティング」(桐生春雄監修) p101-108 (株) シーエムシー出版 (2004年)
- (35) 日本ペイント(株)「やさしい技術総説 塗料の 性格と機能」p180 日本塗料新聞社(1998年)
- (36) 日本ペイント (株) 「やさしい技術総説 塗料の 性格と機能」p186 日本塗料新聞社 (1998年)
- (37) 日本ペイント(株)「やさしい技術総説 塗料の 性格と機能」p183-185 日本塗料新聞社(1998年)

6 まとめ 塗料技術の系統化

6.1 塗料の特性 多様性

「塗料」は「塗装」という工程を経て、「塗膜」となって初めてその機能を発揮する(図 6.1)。近代社会の発展に伴って、塗膜が付与される対象は、いろいろな工業製品、大型施設、構築物から小さな電子部品に至るまで、きわめて広範囲となった。したがって塗装対象である被塗物は、その材質(素材)、大きさ、形状、数量も多岐にわたっている。

これら被塗物に効率的、経済的に塗装を行うために、 多様な塗装方法が開発され、塗料にはこれら塗装法に対 応できる性能(塗装作業性)が求められることになった。

塗装されたモノの用途も多岐にわたり、塗膜に期待される品質も用途に応じて実にさまざまである。屋外環境下で美観維持を求められる自動車、厳しい日照と海水に曝される船舶や海洋構造物、紫外線や大きな温度差、風雨に耐えなければならない高層建築物や建材、このほか家電製品、事務用機器から、極地や宇宙空間の環境で使用される機器に至るまで、実にさまざまな条件に塗膜は対応を求められている。



これらに対応するため、さまざまな合成樹脂系バインダーが開発されてきた。最近では環境問題に対応するため、バインダーの形態(水性、粉体、NADなど)も複雑化している。

さらに色相まで加味すると、塗料は極めて多様性に 富んだ製品を生み出すこととなる。そして半製品的特 性を有しながら、最終塗膜に責任を持つという特異な 性格をもっている。

これらの多様性は近代社会の進展と科学技術の進歩 に伴って生じており、特に20世紀に入ってから、なか でも第二次世界大戦後の50年間に急激に生じている。 今日、塗料の系統化は単純ではなく、マクロ的な解析となざらるを得なくなっている。

6.2 基盤技術の発展と塗料の進化 バインダーからみた技術革新

人の本源的な欲求(モノの保存、祭祀の権威付けなど)から出発した塗料は、やがて「モノの保護・美観創造の表面加工材」としての役割をもって発展した。しかし19世紀まではアスファルト、油、漆、膠、天然樹脂などの天然素材をバインダーの主体としていた。古代エジプトの冶金術から進化した錬金術は、多くの人工無機顔料を生み出したが、バインダーとしては19世紀に至るまで、あまり大きな進歩はなかった。その技術は油に天然樹脂を組み合わせたり、加熱して予め重合度を上げ、乾燥性を速めるドライヤー(リサージ:一酸化鉛)を併用するレベルであった。

産業革命は従来の石、土、木などの自然素材に鉄という人工素材を生み出し、やがて鋼鉄製の船や橋などの構造物を作り出したが、塗料や塗装に関しては革新的な技術を生み出すことはなかった。18世紀後半になり無機、有機化学が開花し、まず多くの無機・有機額料が登場した。

やがて国家間の競合が、船や兵器をはじめ鉄鋼を主体とする近代製品を生みだし、東西世界の交流が開花すると、日本では西洋技術の導入が盛んとなった。そして明治維新を迎え、西洋建築、鉄道などの西洋文明の普及により、西洋から輸入した油性塗料が主流となる時代を迎えた。

日本では漆の独自技術による錆止め塗料(日本特許第1号)による船舶への適用が試みられたが、塗装の 煩雑性から普及には至らなかった。そこで海軍軍艦用 塗料国産化の国策もあって、1881年(明治14年)国産塗料製造会社光明社(現日本ペイント)が設立され、以後洋式塗料の国産化が進展した。

この間に欧米では化学が目覚ましい進歩を遂げていた。

第1の技術革新

19世紀の中頃になってニトロセルロースが開発され、20世紀に入って米国で低粘度ニトロセルロースが量産されラッカーが普及、はじめて塗料の革新がお

こった。乾燥の速いニトロセルロースラッカーの登場によって、エアスプレー塗装法が生まれ、工業塗装の道を開いた。これらによって、当時米国で急速に普及期を迎えた自動車の、コンベア方式による大量生産が可能となった。日本でも1926年(大正15年)に、ニトロセルロースラッカーが市場に登場した。

こうして塗料における第1の技術革新が起こった。 第2の技術革新

やがて欧米で有機合成化学は飛躍的な進歩をみせ、19世紀後半に合成樹脂が登場する。そして合成樹脂化学の時代を迎えた。塗料にあっては20世紀初めに、まずフェノール樹脂塗料が登場するが、その技術の発展性から、油とアルキド樹脂の登場(米国 1927年)を第2の技術革新と考えたい。油変成アルキド樹脂からフタル酸樹脂塗料(日本 1931年)、焼付け型のアミノアルキド樹脂塗料(日本 1948年)が誕生した。そして焼付け型塗料の開発と併せて静電塗装法、塗装前処理技術が開発され、工業塗装が本格化した。

油変成アルキド樹脂は従来の油性塗料と、次ぎに到来する合成樹脂塗料時代の橋渡しをしたバインダーといえよう。

第3の技術革新

20世紀中頃になると、高分子化学、石油化学の発展により多くの合成樹脂が生まれ、汎用化されるようになる。

科が誕生した。塗膜性能は飛躍的に向上し、第3の技術革新の時代を迎えた。高分子化学の発展は、単に新しい合成樹脂を塗料素材とするだけではなく、高分子化学を駆使しての変性方法や、硬化(塗膜化)反応、塗料形態開発に大きく貢献した。こうして合成樹脂塗料は多様な素材や用途のニーズに応える多くの種類の塗料を生みだし、工業塗装、重防食(船舶)塗装、建築塗装、補修塗装など、それぞれの産業に対応した塗料を生み出した。

第4の技術革新

ただこのような流れにあって、初期の工業塗装では 塗料と塗装は並列的に進歩していた。しかし次の大き な革新として、塗料、塗装を高度にシステム化した第 4の技術革新が登場する。

電着塗装はその代表である。やがて粉体塗装、紫外線硬化塗装、コイルコーティング、水性リサイクル塗装システムなどが誕生する。塗料のバインダーは単に 塗膜性能のみならず、塗装システム、コーティング・エンジニアリングに最適化されるように設計された。 なかでも電着塗装は電気化学を基盤技術に導入し、 コーティングシステム化を図った極めて革新性の高い 技術である。そしてこれら第4の革新技術は、環境問 題対応としても優れた技術となって発展した。

以上がマクロ的にみた塗料技術革新の流れである。 これらの技術革新は、長い塗料の歴史において、19 世紀末から20世紀に発展した基盤技術、基礎産業と 資本主義市場の成長に伴って誕生している。

被塗物別(塗料需要市場別)に考察すれば、さらに 多くの革新事例をみることができる。これらは自動車、 船舶、家電製品などのように、日本が世界的に強い産 業分野、また工業化住宅、窯業製品分野など、日本独 自の産業分野にみられる。また革新技術の中には、グ ローバルな情報網が未成熟な時代にあって、日米欧が それぞれ似たような技術を独自に開発している事例が あり興味深い。これらの事例については、第5章で触 れたので参照戴きたい。

6.3 バインダーの塗膜化機構とその推移

「塗料」が硬化して「塗膜」となるメカニズム、その塗膜の基本的な性質については高分子化学の進歩によって明らかとなってきた。今日、バインダーが被塗物に塗布されて乾燥し塗膜となる機構は、基本的には以下のように大別できる。実際にはこれらの乾燥機構を組み合わせるケースが多い。

①融解冷却乾燥 熱により流動性をもったバインダ 一が、冷却により固化乾燥する。 (アスファルト、道路標示用塗料、 流動浸漬用塗料など)

②酸化重合乾燥 空気中の酸素で酸化重合し、固化 乾燥する。(ボイル油、フタル酸 樹脂塗料など)

③揮発乾燥 固体のバインダーを溶かしていた 塗膜形成助要素(溶剤、水)が揮 発して、固化乾燥する。(セラッ クニス、ラッカー、ビニール樹脂 塗料など)

④融合(着)乾燥 塗膜形成助要素が蒸発すると、樹脂粒子が融合して固化乾燥する。加熱蒸発させ化学反応を同時に伴うケースもある。(エマルション樹脂塗料、NAD塗料、フッ素樹脂塗料など)

⑤縮合乾燥 加熱により塗膜形成助要素が蒸発

すると樹脂成分が重縮合反応をおこし、高分子化して固化乾燥する。 (アミノアルキド樹脂塗料、熱硬化型アクリル樹脂塗料など)

⑥重合乾燥

塗膜形成助要素が蒸発すると、硬化剤との付加重合により高分子化して固化乾燥する。(エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料など)塗膜形成助要素を含まず、流動性のある硬化剤と付加重合させ、高分子化して固化乾燥する。(無溶剤エポキシ樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料、紫外線硬化塗料など)

このような塗膜化の機構から見ると、19世紀まではほぼ ①~③ の機構を利用しており、④以降は高分子化学の発展に伴って登場している。ただ漆は酵素(ラッカーゼ)による酵素酸化反応による酸化重合で塗膜が硬化する独特の硬化機構を有している。

19世紀までは経験的、あるいは偶然の知見から塗膜化が行われており、20世紀になり高分子化学が確立してから、初めて塗膜硬化技術を制御することが可能になったといえるが、①~③の硬化機構は現在も利用している。

塗料は速乾性であることが好ましいが、塗料状態で硬化させては使用することができない。そこで硬化剤や硬化用樹脂を分け、塗装直前に混ぜ合わせる2液型の塗料⑥が生まれた(日本 1952年:不飽和ポリエステル樹脂塗料、1957年:2液型ポリウレタン樹脂塗料など)。このような工夫で、焼付け乾燥ができない大型被塗物への合成樹脂塗料の塗装を可能としている。

今日では、反応基を熱などで乖離する官能基でブロックして塗料状態での安定性を保持し、硬化時にブロックをはずして高分子化させるなど、さまざまな手法がバインダーに導入されている。

これら塗膜化機構の面から、歴史的な発展推移を体 系化することもひとつの手法であるが、難解となり本 報告書の趣旨から、詳細は触れないこととした。

なお合成樹脂塗料の基本的な塗膜性能は、高分子を 構成する分子間の結合エネルギー、分子構造、分子量 などに依存しており、これらを駆使して最終的な塗膜 をどのように設計するかが、バインダー樹脂技術の重 要な要素となっている。

6.4 塗料の進化と近代社会構築への貢献

ラッカーの登場は、それまで「数日」を要していた 塗膜化時間を「時間」単位にまで短縮化し、焼付け型 塗料の誕生で15分~30分と「分」単位にまで縮めた。 さらに紫外線硬化塗料、コイルコーティング用塗料で は15秒~30秒と「秒」単位に短時間化された。この ように塗料の乾燥時間の短縮化は工業塗装を可能と し、量産化に大きく貢献することとなった。

また塗装方法の進歩は、塗装効率を大きく向上させた。刷毛塗りから、工業塗装ではエアスプレー塗装、静電塗装、エアレス塗装、カーテンフローコーター、ロールコーター塗装、電着塗装へと塗装能力が向上し、大型・汎用構造物ではローラー塗装、エアレス塗装へと進化した。塗装ロボットの導入も信頼性向上に貢献している。

さらに各種の合成樹脂塗料、高耐久性顔料の登場で、 塗膜の性能は大幅に向上し、油性塗料時代には半年で 劣化が認められた塗膜も、今日ではフッ素樹脂塗料に みられるように、20年間のメインテナンスフリーを 可能とするまで進歩している。このような高品質化は 工業塗装の水準を高めるのみならず、超高層ビルや大 型構造物の建造を可能とした。

同時に塗装機器の発展、電着塗装にみられるコーティング・システムの開発によって、被塗物の総合的な品質のみならず、生産性にも大きく貢献している。工業塗装の高品質化(性能、品質管理)、効率化は、これまで現地で施工してから塗装を行うポストコート(現場塗装)を、予め工場で塗装してから現地で組み立てるプレコート方式への転換を促進し、生産方式の革新を誘導した。また大型構造物ではブロック化、ヤード塗装へと転換が進み、大型構造物の効率的な建造を可能とした。工業塗装、ブロック化、ヤード塗装では十分な品質管理が行われ、塗膜の信頼性が大きく向上した。

このように塗料・塗装の技術革新の成果は、近代社 会構築に大変重要な役割を果たしてきた。

6.5 塗料技術の系統化

図 6.2 は、これまで述べてきた塗料・塗装技術の推移を、系統図化したものである。

バインダー技術の革新を中心に、塗料と関連市場と の関わりを纏めた。

また図 6.3 は第3の技術革新である合成樹脂塗料の

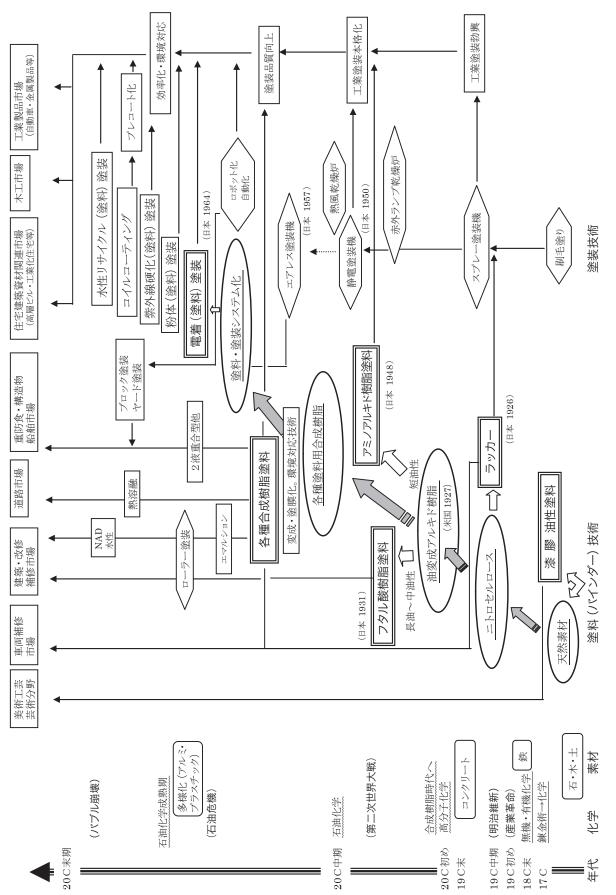


図 6.2 塗料・塗装技術の系統図

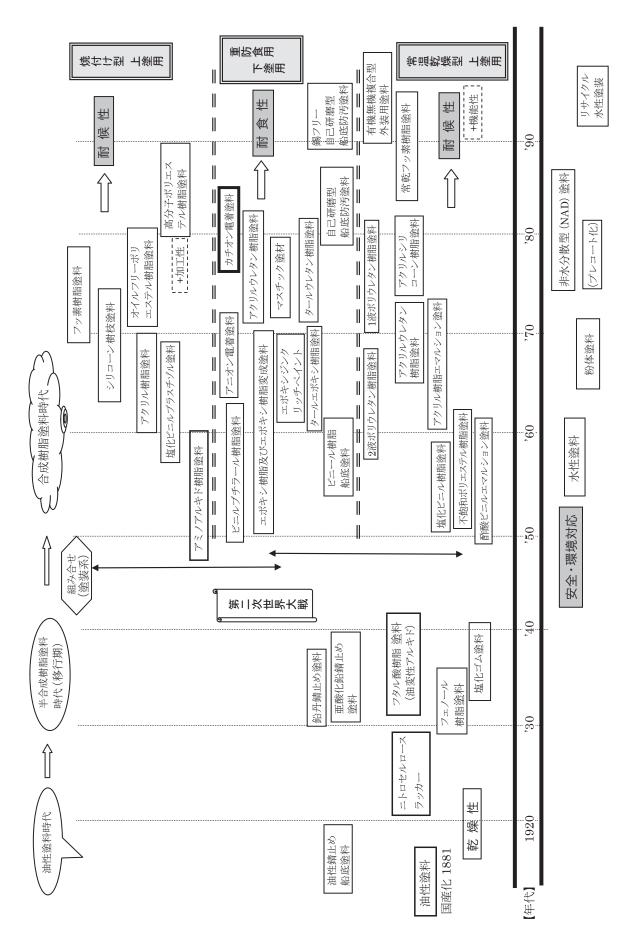


図 6.3 補足:主な合成樹脂塗料の開発系統図

主なタイプについて、市場登場時期を系統化した。バ インダーの基本的な役割であるモノの保護の観点か ら、付着性を含めた耐候性と耐食性を軸に、開発推移 を纏めた。図 6.3 に示す代表的な合成樹脂塗料の系統 図は、時系列的に新タイプが旧タイプを全て置換する 垂直的な発展を示すものではない。高品質化が進む一 方で従来タイプもニーズを有していることから、多様 化の進展を示すもので、技術の進化によって、コスト パフォーマンスの最適解を得る選択肢の幅を拡大して いる。図 6.4 は耐候性と耐食性を軸とした主な被塗物 塗膜の要求レベル概念図である。これらの被塗物は耐 候性と耐食性以外にも様々な固有の要求品質があり、 実際には経済性との関係から合成樹脂塗料の使い分け が行われている。また耐候性と耐食性を両立させるた めに下塗り、上塗りに機能分担をさせて塗重ねが行わ れている。

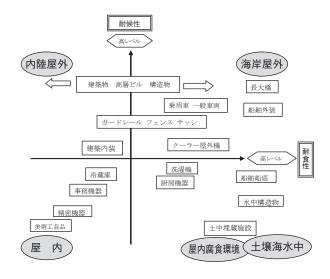


図 6.4 被塗物別塗膜の期待基本性能レベル概念図

6.6 おわりに

バインダーを中心に大きな塗料の流れを概説した。 第5の技術革新は、機能性高分子などによる、新しい機能性塗料となる兆しは起きている。無機有機複合 塗膜には、塗膜の高耐久化に加えて、さまざまな新機 能付与の可能性があり期待されている。またバイオ樹 脂バインダーの動向も注目されるところである。

日本発の光触媒と組み合わせた機能性塗料をはじめ、多くの機能性塗料が社会に大きなインパクトを与

える可能性も秘めている。さらに IT 技術は日進月歩のめざましい革新が続いており、コーテイングシステムとしてとり入れ、新しい塗料・塗装法が開発される可能性も期待される。環境問題、CO₂ 削減対策としての、焼付け乾燥エネルギーの低減化(バインダー硬化システム開発)もまた課題である。このように画期的な技術革新の必要性は大きい。

これらの研究開発は現在進行中であり、歴史的観点からの評価は今後に待ちたい。

最後に、塗料産業は色彩提供産業ともいわれるように、塗料には快適環境の創造という重要な役割がある。 しかし本稿はバインダーを中心に纏めたので、これらについては触れていない。顔料をはじめ、美観創造にも多くの技術革新事例があることを一言付け加えておきたい。

謝辞

本調査研究に際して、多くの方々のご協力とご支援 を戴いた。ここに深く感謝の意を表します。

特に下記の方々には厚くお礼を申し上げます。

日本最古の漆塗り竪櫛に関して、(財)石川県埋蔵文化財センターのご厚意で写真、資料の提供を戴いた。

また(社)日本塗料工業会から各種資料の提供を戴いた。

第5章に関しては次の方々から貴重な資料の提供、 ご指導を戴いた。

建築用塗料・技術の変遷

川島敏雄氏((社)日本塗装工業会常務理事)

船舶用塗料・技術の変遷

竹本 勲 氏 (元日本ペイントマリン (株) 社長)

粉体塗料・塗装技術の変遷

鈴木伸行氏(日本パウダーコーティング

協同組合専務理事)

電着塗装 技術革新と変遷

高橋 淳 氏 (元日本ペイント (株) 副社長)

最後に本調査研究を進めるにあたって、資料・写真 収集、内容確認、校正等終始ご協力を戴いた、

石田 裕 氏 (日本化学連合理事)、

片岡孝夫氏 (日本塗料史研究会代表)

に厚くお礼を申し上げます。

【付表】 参考:明治以降の主な塗料の歴史(市場導入経緯及び関連事項)

	ın ⊞	冷州田区の山東東(土田道コナバ)	 塗料業 社会の出来事 ()内新商品例		
西暦	和暦	塗料関係の出来事(市場導入など)			
1868	明治元年		明治維新		
1869	2		東京遷都スエズ運河開通		
1871	4	(横浜毎日新聞に初めて「ペンキ」の用語)	大阪造幣寮竣工 鉛室法硫酸製造		
1872	5	(新橋駅、横浜駅塗装(輸入塗料))	新橋—横浜間鉄道開通		
1877	10	セラックニス			
1881	14	共同組合 光明社誕生 亜鉛華、光明丹、ボイル油、油性塗料製造開始	日本塗料工業の始り		
1883	16	調合ペイント(溶解塗料・塗具)	東京電灯会社設立 鹿鳴館		
1885	18	堀田瑞松「堀田錆止塗料および其塗法」 日本特許第 1 号			
1886	19	(石油エンジン動力ロールミル購入 (光明社))			
1894	27		日清戦争(明 27-28)		
1897	30	茂木重次郎「亜鉛華精製法」特許第 2842 号 (石製ロールミルの製造 (鈴木富治郎))			
1904	37	油性エナメル 船底塗料	日露戦争 (明 37-38)		
1905	38	ザボンエナメル(セルロイド系ラッカー 北河豊次郎)	日本海海戦		
1907	40	リン酸塩表面処理法特許(英国人コスレット)	国産初の戦艦「筑波」(13,500t)竣工		
1910	43	油エマルション塗料(モテキ塗料) ザボンエナメル(セルロイド系ラッカー 田中敬信)			
1911	44	壁用水性塗料(ミルクカゼインバインダー)	余部鉄橋完成		
1912	大正元年		明治天皇崩御		
1913	2	電気絶縁塗料仕上げワニス(日立製作所)	フォード社コンベア組立てライン		
1914	3		第一次世界大戦(大 3-7)		
1919	8	エステルゴム塗料			
1920	9	スパーワニス	日本株価大暴落		
1921	10	酢酸繊維素塗料(航空機用塗料)			
1923	12	縮緬ワニス 結晶ワニス トタンペイント	関東大震災 米国スプレーガン輸入		
1924	13	グラファイトペイント 錆止め酸化鉄ペイント	メートル法実施		
1925	14		J0AK 放送開始 ラジオ受信機普及		
1926	昭和元年	ニトロセルロース・ラッカー	大正天皇崩御		
1927	2	亜酸化鉛粉錆止め塗料 アルミニウムペイント (銀色塗料)	顔料塗料印刷インキ協会誌 (現 色材協会誌)発刊 昭和金融恐慌 地下鉄上野 - 浅草間開通		
1929	4	フェノール樹脂塗料	世界恐慌始まる		
1930	5	鉛丹防錆塗料			
1931	6	フタル酸樹脂塗料 家庭用ラッカー	満州事変勃発		
1932	7		満州国建国		
1933	8	尿素樹脂塗料 塩化ゴム塗料	日本国際連盟脱退 (国産車ダットサン)		
1934	9	耐酸塗料	満鉄超特急「あじあ号」開業		
	10	迷彩塗料、 電気絶縁塗料	ナイロン開発(カロザース)		

西暦	和曆	塗料関係の出来事(市場導入など)	塗料業 社会の出来事 ()内新商品例
1939	昭和 14 年		第二次世界大戦(昭 14-20)
1940	15	防火塗料 ゼロ式戦闘機用塗料	日独伊同盟(ナイロンストッキング)
1941	16		太平洋戦争(昭 16-20)戦艦大和竣工
1946	21		日本国憲法公布(施行 昭 22)
1948	23	酢酸ビニルエマルション塗料 ビニルブチラール樹脂塗料 焼付け型アミノアルキド樹脂塗料(メラミン樹脂塗料)	日本 迩料工業会発足 福井大地震
1949	24	ハイソリッドラッカー カシュー樹脂塗料	湯川博士ノーベル賞 法隆寺金堂 炎上 (テープレコーダー)
1950	25	焼付け型アクリル樹脂塗料	朝鮮戦争勃発(昭 25-28)
1951	26	エポキシ樹脂塗料 紫外線硬化塗料	対日講和条約 (LPレコード)
1952	27	塩化ビニル樹脂塗料 不飽和ポリエステル樹脂塗料 スチレン化アルキド樹脂塗料 シアナミド鉛系防錆塗料 ビニル樹脂系船底塗料	金属表面処理剤発売 赤外線乾燥炉 静電塗装機 合成樹脂塗料時代に
1953	28	シリコーン樹脂耐熱塗料 アルキド樹脂系ノンチョーキング船舶用塗料	N H K 白黒テレビ放送開始 (電気洗濯機(噴流式))
1954	29	焼付け型カラートタン用塗料(アルキド樹脂系) 常乾型道路標示塗料	造船ブーム 日本初カラートタン (レジノ鉄板)
1955	30	多彩模様塗料(ゾラコート) 塩化ビニル樹脂プラスチゾル塗料	神武景気 (トランジスタラジオ、 電気釜、トヨペットクラウン)
1956	31	自動車用アミノアルキド樹脂塗料 塩化ビニル樹脂エマルション塗料	三種の神器(白黒テレビ、洗濯機、 冷蔵庫) 住宅公団入居者初募集
1957	32	2 液型ポリウレタン樹脂塗料 放射線防御塗料	エアレス塗装機国産化 なべ底不況 世界初人工衛星スプートニク打上げ 造船建造量世界一 (スカイライン)
1958	33		東京タワー竣工 石油コンビナート建設(スバル 360)
1959	34	焼付け型水溶性アクリル樹脂塗料	岩戸景気 メートル法完全実施 伊勢湾台風 (ブルーバード、電子レンジ)
1960	35	自動車用メタリックアミノアルキド樹脂塗料 缶用塗料 焼付け型浸漬用水溶性アルキド樹脂塗料 タールエポキシ樹脂塗料	所得倍増計画 カラーテレビ放映開始 オーナーカー時代到来 (トランジスタテレビ、食器乾燥器)
1961	36	酸硬化型木工用塗料(アルキド尿素樹脂系) 焼付けリフロー型自動車用アクリル樹脂塗料	ベルリンの壁構築 (パブリカ)
1962	37	溶着型トラフィックペイント 東海道新幹線用アクリル樹脂塗料 エポキシジンクプライマー 木工金属下地用ポリウレタン樹脂塗料 自動車補修用アクリル樹脂ラッカー 焼付け型アクリル樹脂塗料(デュラクロンタイプ)	第 2 次造船ブーム コロナ帯電式静電粉体塗装機 国産原子炉稼働 YS 11 テスト飛行 キューバ危機 (ゼロックス)

西暦	和暦	塗料関係の出来事 (市場導入など)	塗料業 社会の出来事 ()内新商品例		
1963	38	食缶内面コート(エポキシ樹脂系) ボーリングピン用塗料(ウレタン系) タールエポキシ樹脂重防食塗料 アクリルエマルション塗料 カラートタン用アクリル樹脂塗料	黒四ダム完成 ケネディ大統領暗殺		
1964	昭和 39 年	アニオン電着塗料(アルキド樹脂系) ジンクリッチペイント(重防食用亜鉛末塗料) エポキシ樹脂系重防食塗料	東京オリンピック ベトナム戦争 東海道新幹線開業 ブロック塗装法開発 (電子式卓上計算機)		
1965	40	プラスチック用塗料 自動車用メタリックアクリル樹脂塗料	新三種の神器(カラーテレビ、クーラー、カー) 名神高速道路開業 光化学スモッグ初警報		
1966	41	 アニオン電着塗料(マレイン化オイル樹脂系) 	いざなぎ景気 中国文化大革命 (カローラ、サニー)		
1967	42	塩化ビニル樹脂系粉体塗料 無機系ジンクリッチプライマー 熱溶融型道路標示用塗料 アクリルウレタン系新車補修用塗料(非黄変2液型)	第3次中東戦争勃発 公害対策基本法制定 大気汚染公害訴訟 (四日市喘息)		
1968	43	電子線硬化塗料 タールウレタン樹脂塗料 カラートタン用ポリエステル樹脂塗料			
1969	44	焼付け型塩化ビニルオルガノゾル塗料 高温焼付け型フッ素樹脂塗料 木工用紫外線硬化塗料(不飽和ポリエステル樹脂系)	アポロ月面着陸 東名高速道路開業 (カラー複写機)		
1970	45	自動車メタリック非水系ディスパージョン(NAD) 塗料 一液ウレタン樹脂塗料 無機質不燃塗料 リシン状外装用塗料 雲母状酸化鉄系防錆塗料	大阪万国博覧会 水質汚濁防止法公布 公害問題重大 化 光化学スモッグ発生		
1971	46	無溶剤型エポキシ樹脂塗料 非水系ディスパージョン(NAD)塗料 エポキシ樹脂エマルション塗料	円変動相場制に(1 \$308円ドルショック)(オールアルミ缶ビール、カラオケ機器)		
1972	47		日本列島改造論 札幌五輪 日中国 交回復 沖縄県発足		
1973	48	常温硬化型アクリル水溶性樹脂塗料	第一次石油危機 素材多様化進展		
1974	49	オイルフリーポリエステル樹脂塗料 自動車アニオン電着塗料(ポリエステル樹脂系 ポ リブタジエン樹脂系) 焼付け型水溶性アクリル樹脂 塗料 自動車下塗り粉体塗料 タイル状外壁用塗 料 紫外線硬化エナメル塗料 家電用粉体塗料	(3ドア冷蔵庫、電気餅つき器)		
1975	50	建材用カチオン電着塗料 自動車上塗り用粉体塗料 骨材入り複層模様エマルションペイント	ロボット塗装 ベトナム戦争終結 沖縄海洋博覧会 (家庭用VTR—ベータ)		
1976	51	無溶剤タールエポキシ重防食塗料			
1977	52	自動車用カチオン電着塗料(エポキシポリアミン樹 脂系) 貼紙防止用塗料 アクリル樹脂粉体塗料			
1978	53	自己研磨型船底防汚塗料 弾性タイル状外装用塗料	成田空港開港 (日本語ワードプロセッサー)		

西暦	和暦	塗料関係の出来事(市場導入など)	塗料業界 社会の出来事
1979	54	高分子オイルフリーポリエステル樹脂塗料	第二次石油危機 (ウオークマン)
1980	55	弾性厚膜型外装用塗料	イラン・イラク戦争 自動車生産台 数 1100 万台に。 (ソーラー電卓)
1982	57	常温硬化型フッ素樹脂塗料 ブランクコーティング 粉体塗料 超速乾型(NAD タイプ)道路標示塗料	造船不況 東北・上越新幹線開業
1983	58	電磁波シールド塗料 導電性塗料 ポリウレタン・タール重防食塗料 有機・無機複合水系長期耐水性厚膜塗料	東京ディズニーランド開園
1984	59	第二世代自己研磨型船底防汚塗料 無機有機複合型外装用塗料	日本自動車メーカー米国生産開始
1986	61	自動車カチオン電着塗料 (ブタジエン樹脂系) 常乾型フッ素樹脂塗料	チェルノブイリ原発事故
1988	63	自動車用フッ素樹脂塗料 シリコーンアクリル樹脂塗料	青函トンネル開通 瀬戸大橋完成 高級車ブーム (シーマ)
1989	平成元年	自動車用酸性雨対策新架橋用塗料 透湿・弾性外壁仕上塗料	昭和天皇崩御 ベルリンの壁崩壊 消費税開始 (3%) 天安門事件
1990	2	錫フリー自己研磨型船底防汚塗料 超重防食塗料 フッ素樹脂系粉体塗料	東西ドイツ統一
1991	3	水性リサイクル用塗料 自動車用水性塗料	湾岸戦争勃発 ソ連解体 バブル崩壊
1993	5	抗菌性塗料 水性路面表示塗料	皇太子ご成婚 (カーナビゲイション)
1994	6	耐汚染性外装用水性塗料	第1回ペイントショー(以後4年毎) 関西新空港開業
1995	7	自動車塗膜一時保護用塗料	PL法施行 阪神淡路大震災 (ウインドウズ95)
1997	9	室内環境対応型塗料 抗菌塗料	消費税5%に 地球温暖化防止京都 会議 (プリウス)
1998	10	微粒子粉体塗料 光触媒塗料 船舶用SI(Self Indication)ユニバーサルプライマー	長野冬季オリンピック 明石海峡 大橋開通 環境ホルモン注目
1999	11	HIIロケット用塗料	コーティング・ケア・ガイドブック
2001	13	鉛フリーカチオン電着塗料	NY 同時多発テロ (ウインドウズ XP)
2002	14	太陽熱高反射塗料	

平成21年度産業技術史資料 登録候補一覧(塗料)

対象品 資料形態 制作者 制作者 制作者	塗料を塗装した その他 同立」 (塗り板現物) 日本ペイント歴史館 (海軍塗工長) (明治14年) 日本初の塗料会社:光明社の塗料で作成した最古の色見本板	会社で創業時期 ・ その他 日本ペイント歴史館 不明 (明治14年) 光明社創業期に使われた塗料製造器具 人力木製ロール ・ 開手廻しロー (製造器具)	の教科書 スコー)氏化学」 文献 日本ペイント歴史館 (東京大学前身) (明治10年) 明社創業者兄) 訳。中学・師範学校用化学教科書	五造り油・ワニ その他 日本ペイント東京事業所 (現清水建設) (明治42年) を展示。品川区保存指定建物。	第1号車と共に 一モデル(アニ 量産用塗膜 日本ペイント歴史館 日本ペイント 装)	ロセルロース系 その他 関西ペイント尼崎事業所 関西ペイント (色見本帳) (色見本帳) (色見本帳) (自補修) (色見本帳) (日補修) (田和28年) 金属製品、建築、木工など幅広く使用された。	塗料色別標準 その他 日本特殊塗料 海軍航空本部 (昭和17年) 戦にも塗装された。
品	日本初の国産塗料を塗装した「塗り板見本衝立」	日本初の塗料会社で創業時期 に使用された、 「ペイント製造用手廻しロー ルミル」	日本初の化学の教科書 「羅斯珂(ロスコー)氏化学」 (翻訳本)	日本最古の煉瓦造り油・ワニ ス焚き工場 「日本ペイント明治記念館」	国産電着塗装第1号車と共に 塗装されたカーモデル (アニオン型電着塗装)	日本初のニトロセルロース系 ラッカー 「セルバ色見本帳」	海軍航空機用塗料色別標準 (色見本帳)
梅	-	2	က	4	വ	9	7

国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第 15 集

平成22(2010)年3月30日

■編集 独立行政法人 国立科学博物館

産業技術史資料情報センター

(担当:コーディネイト・エディット 永田宇征、エディット 大倉敏彦・久保田稔男)

■発行 独立行政法人 国立科学博物館

〒 110-8718 東京都台東区上野公園 7-20

TEL: 03-3822-0111

■デザイン・印刷 株式会社ジェイ・スパーク

正誤表(塗料技術発展の系統化調査)

年月日	箇所	誤	正
2011年1月26日	P75表下から4項目 「1959」の項	焼付け型水溶性アクリル樹脂塗料	焼付け型水溶性アルキド樹脂塗料