

平成26年度 塗装技術協会「論文賞」受賞

# 金属建材用塗膜の長期屋外ばくろ試験と促進試験との相関性

Correlation Between Long-Term Outdoor Exposure Test and Accelerated Weathering Test on Top Coatings for Metal Building Materials



CM 研究所  
(現：汎用塗料本部)  
松田英樹  
Hideki  
Matsuda



工業塗料本部  
第2技術部  
大島孝夫  
Takao  
Oshima

## Summary

We performed a 108-month outdoor exposure test and two accelerated weathering tests on several types of top coatings used for metal building materials. In this study, different types of resins and colors in the coatings were subjected to these tests, whose results were analyzed for deterioration behavior and correlation between the tests. In this outdoor exposure test, the weatherability of mat coatings having a micro-wrinkled surface was better than that of PVDF type resin coatings. It was shown that the Sunshine Accelerated Weathering Test well estimated the results of the outdoor exposure test on melamine-cross-linked polyester coatings and PVDF type coatings. In the case of the coatings containing a small amount of  $\text{TiO}_2$  pigment, it was found that the results of the Dew Cycle accelerated weathering test showed high correlation with that of the outdoor exposure test.

## 要 旨

金属外装建材に用いられる上塗り塗料について、108ヶ月の屋外ばくろ試験及び促進耐候性試験をおこなった。樹脂種及び塗色を変動し、劣化挙動及び相関性を解析した。屋外ばくろ試験において、ちぢみ模様型のつや消し塗料は、PVDF型フッ素樹脂塗料よりも耐候性が優れることを明らかにした。サンシャイン促進試験は、メラミン架橋型ポリエステル塗料とPVDF型フッ素樹脂塗料のばくろ試験結果を良好に再現することを明らかにした。酸化チタン顔料添加量が少ない塗色については、デューサイクル式促進試験はばくろ試験結果と高い相関性を示すことを明らかにした。

## 1. 緒言

塗料の重要な役割は、基材を長期間保護することと美観を保つことにある。通常、塗膜の長期耐久性は実塗装材による長期の屋外ばくろ試験によって確認する。従って劣化状態を的確に予測することは、塗料開発および塗装材開発において重要である。塗装鋼板の劣化を予測する対象としては、主に保護性に寄与し物理化学・電気化学的に機構が説明される『塗膜防食性、塗装材の耐食性、ふくれ、はがれ』と、主に美観維持に寄与し光化学・有機化学反応論的に機構が説明される『塗膜の変退色、チョーキング、塗膜微細割れ(クラック)、はがれ』に分けられる。

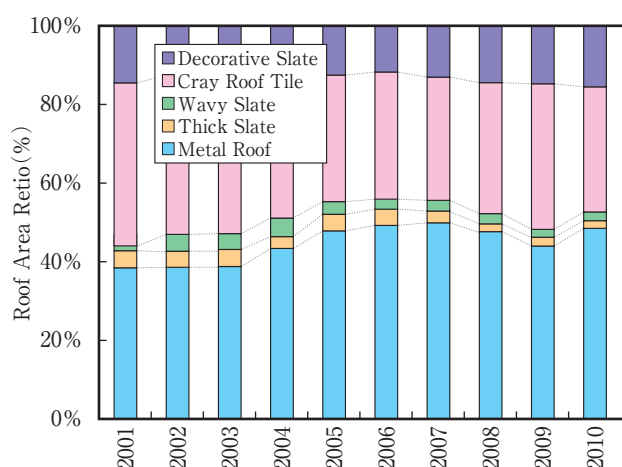


Fig.1 Share of roof materials (survey made by Japan Metal Roof Association) including clear paint-coated metal sheet roof and color paint-coated metal sheet roof.

ところで日本金属屋根協会の統計<sup>1)</sup>によれば、日本国内の屋根の2分の1の面積は金属屋根とされる(図1)。金属屋根の約半分は、『プレコート鋼板』<sup>2)-3)</sup>と呼ばれる予めラインで塗装された鋼帯状の塗装鋼板を用いる。板厚の薄い55% Al-Znめっき鋼板を原板としており窯業系建材に比較して非常に軽量であること、窯業建材のような割れを発生しないため漏水寿命が長いといった数々の利点を有する<sup>4)</sup>。ただし腐食による穴開きなどが発生すれば漏水につながるために、防食管理は必要である。著者は21年間屋根材として供用されているプレコート鋼板屋根の実態調査結果<sup>5)</sup>等から、重防食分野や自動車外板塗装などに比較して薄膜塗装となるプレコート鋼板の長期防食性は、下塗り及び上塗りトータルでの電気化学的なバリエーション(電気化学インピーダンス)の影響を強く受けると考えている<sup>5)-6)</sup>。具体的には、上塗り塗膜の劣化等による吸水性や透水性の増大や、クラックの発生、膜厚減耗(エロージョン)等によって防食上必要な電気化学的なバリエーションが失われる。すなわち塗膜変退色やチョーキングといった外観の変化は樹脂成分の劣化を起因とするため、塗装全体での長期防食性に影響を与える。上塗り塗膜の耐

候性によっては塗装金属建材の耐久性は更に長くなるし、短くなる場合もある。従って長期の屋外ばくろ試験による外観上の劣化挙動(本論文ではこれを耐候劣化と称す)を把握し、促進試験との相関性を議論することは学術的に興味深いだけでなく、社会インフラの保全計画などの実用工学上も大変重要となる。実用上の技術知見といった観点からは、高温かつ日照時間が長い低緯度地域で樹脂の劣化を早めるケースだけでなく、プレコート材が実際に使用される一般的な沿岸環境における長期の耐候劣化を把握することが必要となる。しかし本州沿岸地区における長期の系統的な耐候劣化に関する研究報告はされていない。

そこで本報では、樹脂骨格種及び塗色を系統的に変動した上塗り塗料を塗装したプレコート鋼板について、本州塩害地区にて108ヶ月(9夏)屋外ばくろ試験を実施した結果をまとめ、促進耐候性試験との相関性を考察した。

## 2. 実験

### 2.1 試験片作製

塗装鋼板の構成は図2に示したとおりであり、クロメート型の塗装前処理を施した55% Al-Znめっき鋼板(0.35mm、AZ-150)を原板とした。供試上塗り塗料を表1に示す。ツヤありツヤなしなどの意匠外観を決定する60°鏡面光沢値(以後、60°G)30のものについては、アルキルエーテル型メラミン樹脂架橋による屋根用ポリエステル塗料『KPカラー 1573』(関西ペイント社製、以後PE-30)、アルコキシシリル化合物をポリエステルに変性し無機系の補助架橋を導入し、更にブロックイソシアネート補助架橋も導入することで、耐紫外線分解性を著しく向上した『KPカラー 7516』(関西ペイント社製、以後SIPE-30)、熱可塑性PVDFを主成分としながら、塗料流動性及び塗膜の可とう性付与のためにアクリル樹脂を添加したフッ素樹脂塗料『フッカロン#3000』(関西ペイント社製、以後F-30)の3種を用いた。つや消し低光沢なものとして、PE-30に対して有機樹脂粒子及びつや消し剤を多く添加し60°Gを10以下としたKPカラー 1573の低光沢タイプ(関

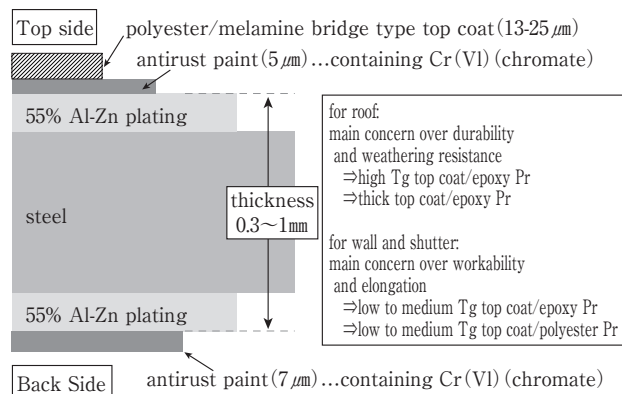


Fig.2 Cross-sectional constitution of a pre-coated steel sheet for exterior building component.

Table 1 Top coat types of this study.

	NM	PE-30	PE-10	SiPE-30	F-30
Main resin	Polyester	Polyester	Polyester	Silicone denaturation polyester	PVDF
Crosslinked resin	Melamine	Melamine	Melamine	Melamine and B-NCO	—
Other resin	—	—	—	—	Acrylic resin
thickness	22 μm	20 μm	20 μm	20 μm	22 μm
60°GROSS Design	5~10 micro-wrinkled surface	27~33 normal	8~10 mat	27~33 normal	27~33 normal

西ペイント社製、以後PE-10)、メラミン樹脂種を変更し硬化触媒及び負触媒の揮発挙動をコントロールすることにより塗膜表層にちぢみ模様状の樹脂濃化層を形成させ、つや消しと同時に耐候性向上を狙った『KPカラー 1573ネオマット』<sup>7)-8)</sup>(関西ペイント社製、以後NM)を用いた。またそれぞれの塗料は、酸化チタン顔料を多く含有するライトグレー及びライトブルー、着色顔料を多く含むレンガ色及びブラウン、顔料濃度が低いブラックの5色を用意した(図3)。サンプルは合計25種となった。

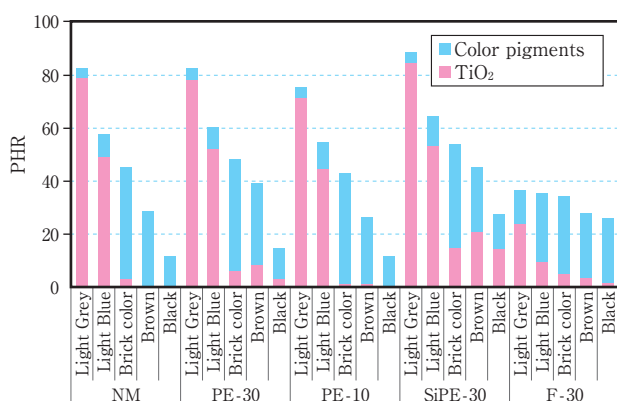


Fig.3 Comparison of pigment content of the 25 paints.

## 2.2 屋外ばくろ試験<sup>9)</sup>

千葉県南房総市の太平洋直近にある関西ペイント株式会社が所有する『千倉ばくろ試験場』にて、南向き30°開放ばくろ試験を実施した。2000年10月より開始し、屋外積算108ヶ月経過した2013年2月までのデータを使用した。ばくろ試験場に近い気象庁館山観測所の代表的気象データを表2に示す。千倉ばくろ試験場は平均飛来塩分量が1.8mddと多いため、付着塩分の潮解作用によってウェット率が高くなる。従って本研究結果は本州の主だった工業地帯や都市部(いずれも比較的沿岸部に集中している)の劣化を、光線量及び温度を大きく変えずに加水分解及び腐食の点で厳しく評価できる。

試験板の上方1/3は12ヶ月ごとに純水にて水洗した(以後、水洗部と称す)。この水洗部と下方の非水洗部について、12ヶ月ごとに60°G測定及び測色(L,a,b)をおこなった。ただし、初期光沢の異なる試料の光沢変化は比較できないため、本論文では初期に対する色の変化( $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}$ )について述べる。更に、108ヶ月経過時点にて試験片の一部を切断しSEMによる劣化形状観察、FT-IR測定などを実施した。例として試験終了したライトブルーサンプルを図4に示す。水洗ありなしで目視に明らかな差があり、チョーキングが多いほどこの差は大きくなる。

Table 2 Climate data of Tateyama (near the Chikura test site) meteorological observatory.

year	Precipitation (mm)	Temperature (°C)			Relative Humidity (%)		Duration of Sunshine (h)
		average	max.	min.	average	min.	
2001	1698	15.8	35.7	-4.6	75	19	2030.5
2002	2055	16.2	34.6	-3.6	73	15	2008.9
2003	2246	15.8	33.7	-4.4	74	17	1763.2
2004	1863	16.8	36.3	-3.7	73	17	2171.8
2005	1457	15.8	33.0	-3.5	72	15	1973.3
2006	2197	16.0	33.3	-4.1	76	18	1655.3
2007	1645	16.4	35.0	-3.0	75	18	1964.3
2008	1858	16.0	34.6	-4.5	76	15	1909.3
2009	1873	16.2	32.4	-3.5	77	18	1853.6
2010	2080	16.5	33.9	-2.7	77	20	2028.2
2011	1571	16.2	33.3	-4.0	75	18	2130.7
2012	1854	16.0	33.6	-5.4	74	13	2059.1

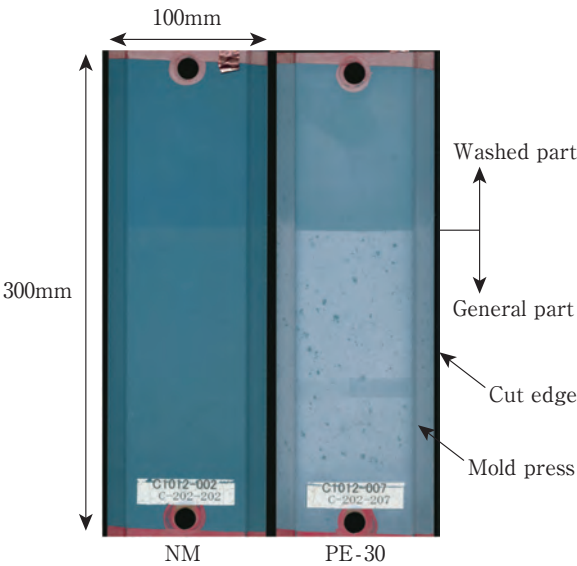


Fig.4 Light blue color Specimens of the outdoor exposure test.

### 2.3 促進試験<sup>10)-11)</sup>

JIS-K5400に規定されるサンシャイン促進試験(SWOM)とJIS-D0205に規定されるデューサイクル促進試験(DWOM)を実施した。両者とも旧来より広く用いられてきた促進試験である。DWOMはSWOMに比較して360～450nm領域の紫外線照射強度及び湿潤率が高いために、劣化促進倍率は10倍前後であるとされる。それぞれの試験条件を表3に示す。60℃及び測色をおこない、屋外ばくろ試験同様に初期に対する色の変化(ΔE)を評価した。

また、これら促進試験は屋外ばくろ試験結果を短期に予測する目的で用いられることから、屋外ばくろ試験と促進試験から得られるΔE同士の相関性を種々解析した。

Table 3 Comparison of accelerated test conditions.

	SWOM Sunshine acc.test. JIS K 5400	DWOM Dew cycle acc.test. JIS D 0205
light source UV cut filter	carbon ark 275 nm	carbon ark —
irradiation black panel temp. humidity	continuation 63℃ 50%	60min 63℃ 50%
shower	18min per 120min	—
dark out temp. humidity	— — —	60min 50℃ 98%
radiation intensity at sample surface	255W/m <sup>2</sup> (300 - 700nm)	285W/m <sup>2</sup> (300 - 700nm)

## 3. 結果と考察

### 3.1 屋外ばくろ試験結果

#### 3.1.1 色の変化

屋外ばくろ試験期間と各サンプルの色の変化(ΔE)を図5に示す(左は未水洗、右は水洗部)。なお、色変化の中身はいずれも白味(L値)の変化が主成分であったことから、ΔEが小さいほど白さが増しておらず、外観としての耐候性が良いことを意味する。水洗なし部はあり部に比較してΔEが大きい。これは、ΔEの変化の主成分がチョーキングの発生を伴う白化であり、水洗という行為がチョーキングを1年ごとに除去した結果であると考えられる。

塗膜種を比較すると、いずれの塗色についてもNM(ちぢみ模様型)はΔEが小さく、PVDF型フッ素塗料よりも耐候変色が小さいことがわかる。21年間屋根材として供用されている黒色のちぢみ模様型塗膜の状態が非常に良好であった結果<sup>5)</sup>を踏まえ、少なくともプレコート用塗膜としての長期耐久性は、フッ素樹脂塗料と同等以上であることが明らかとなった。これは、小菅<sup>12)</sup>によっても報告されているように、図6に示すようにポリエステルに比較して加水分解性が優れたメラミン樹脂リッチ層が形成されているためだと考えられる。紫外線に強いとされるフッ素樹脂塗料が何よりも耐久性良好であるとは限らないことを実証する貴重な試験結果となった。

塗色によるΔEの大小という観点で比較すると、水洗部については明らかな傾向は認められなかった。未水洗部については、チタン白顔料添加量の多いライトグレー及びライトブルーが他の色に比較してΔEが大きい傾向となった。

ΔEの増加挙動という観点で比較すると、いずれもばくろ期間経過とともに頭打ち傾向となった。また頭打ち傾向になることで材質間のΔE大小の順位は固定され、一定期間を経て以降は大きく順位が入れ替わるような挙動は認められなかった。別の見方を示すと、横軸に水洗部12ヶ月時のΔEをとり縦軸に水洗部24ヶ月時のΔEをとった散布図から回帰した相関係数R2は0.50であり、12ヶ月から24ヶ月の間にΔEは大きく変化し試料間の大小順位の入れ替わりがかなり起こったことが示される。同様に横軸に水洗部24ヶ月時のΔEをとり縦軸に水洗部36ヶ月時のΔEをとるとR2は0.91となったので、この間に大きな変化は起きなかったといえる。同様の作業を繰り返し、全ての観察年度同士について相関係数(R2)を算出した結果を表4に示す。太線内はR2が0.9を越える領域を示す。水洗部(表の上半分)については、横方向36ヶ月に対して縦方向60ヶ月まで、横方向48ヶ月に対しては72ヶ月目、というように、36ヶ月経過後はその先24ヶ月目までR2が非常に大きく、更にその先は緩やかに低下傾向となった。非水洗部(表の下半分)については横方向36ヶ月に対して縦方向108ヶ月までというように、36ヶ月経過すればそれ以降108ヶ月までR2は著しく高い値を示した。これらの挙動となった理由は、水洗部は12ヶ月ごとにチョーキングを除去し、新たな塗膜層が表面に露出し、そこから新たに耐候劣化が進み続けるのに対し、水洗なしの通常ばくろ試験ではチョー



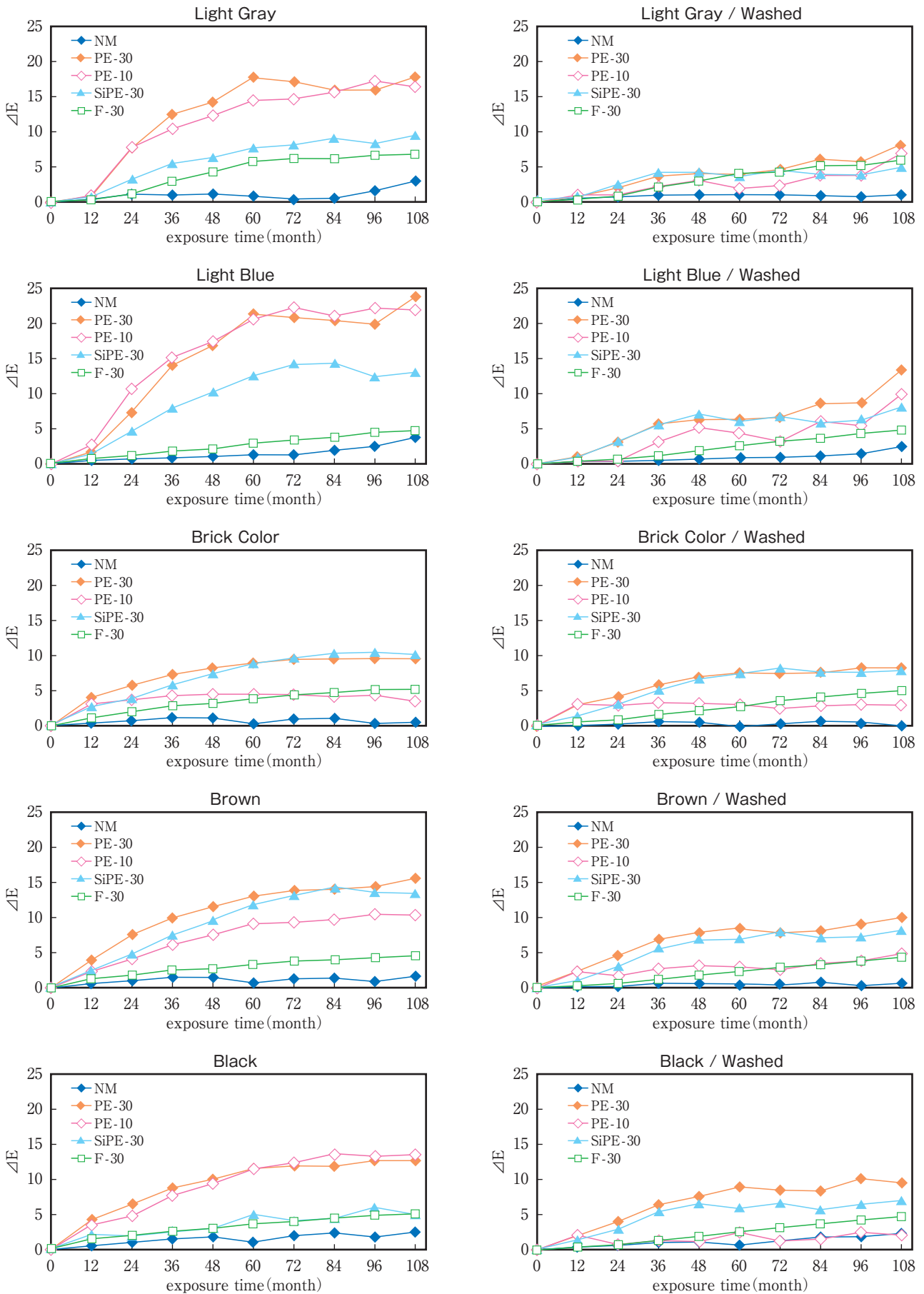


Fig.5 Result of the outdoor exposure test at Chikura site.

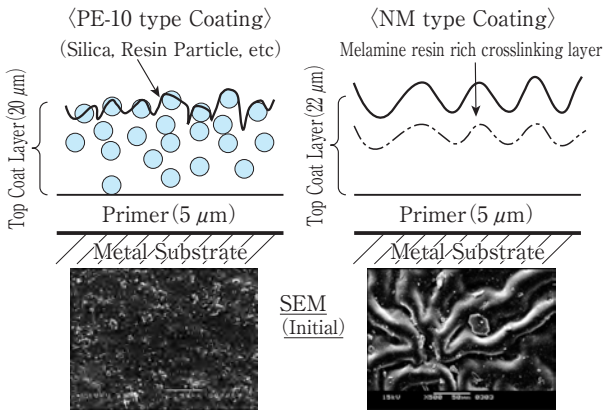


Fig.6 Comparison of mat type coating structures.

キング成分が蓄積することで光線を散乱する作用が飽和するためと考えられる。

以上から千倉ばくろ試験に関して言えば、36ヶ月観察することで水洗部については60ヶ月後を、非水洗部については長期となる108ヶ月後の材料間の耐候性優劣を比較できることが明らかとなった。

### 3.1.2 SEM観察及びIR

チタン白顔料量の多いライトグレーと少ないレンガ色について、水洗部表面をSEM観察した結果を図7に示す。NMについてはいずれも表面の凹凸形状が明確で、クラックやボイドもほぼ認められなかった。PE-30及びPE-10についてはクラックが認められたことから、チョーキングの発生以外の劣化も進

んでいた。これに対しSiPE-30は、外観ΔEが大きい割にはクラックやボイドが少なかったことから、このような点における耐候性向上は認められた。F-30についてはΔEはNMについて小さかったものの、深いボイドやクラックが多く見られたことから、他とは異なる劣化挙動であったと考えられる。PE-30、PE-10、F-30についてはグレーに対してレンガ色の状態が比較的良好であったが、NM及びSiPE-30については色の違いは認められなかった。

ライトグレー及びレンガ色サンプル表面のIRを比較した結果を図8に示す。PE-10については両色ともにエステル結合及びメラミン樹脂由来のピークが著しく減少していた。従って、塗膜全体が化学的な分解及び物理的なクラックの発生を伴い著しく劣化が進んでいたといえる。PE-30及びSiPE-30はPE-10ほどではないものの、エステル結合及びメラミン由来のピークが減少しており、PE-10に近い化学的劣化挙動であったといえる。NMについてはメラミン樹脂由来ピークが減少していたものの、エステル結合ピークは他に比較して初期に近いレベルにあった。従ってNMは、主に表面凹凸を形成するメラミン樹脂リッチ層の化学的分解的な劣化に留まっていたといえる。F-30はフッ素樹脂由来のピークはほぼ初期に近い状態にあったものの、エステル結合ピークは著しく減少していた。従って、F-30のSEM写真(グレー及びレンガ両者)に多数見られるボイド及びクラック部位は、可塑成分として添加したアクリル樹脂が集中していた部位であって、これの分解あるいは脱離がF-30塗膜の劣化の主要因であったと考えられる。即ち、PVDF型塗料は併用する樹脂の分解特性により耐候性が左右されるといえる。

Table 4 Correlative analysis result of every check timing in ΔE. (Chikura outdoor exposure test)

R <sup>2</sup>	Outdoor exposure check timing(month)									
	12	24	36	48	60	72	84	96	108	
Check timing (month) comparison of Washed part	12	1.00								
	24	0.50	1.00							
	36	0.38	0.91	1.00						
	48	0.34	0.81	0.96	1.00					
	60	0.37	0.82	0.91	0.94	1.00				
	72	0.22	0.78	0.87	0.90	0.94	1.00			
	84	0.23	0.64	0.81	0.87	0.90	0.90	1.00		
	96	0.26	0.68	0.81	0.86	0.93	0.91	0.97	1.00	
	108	0.15	0.45	0.67	0.75	0.71	0.68	0.91	0.85	1.00
	Check timing (month) comparison of General part	12	1.00							
24		0.31	1.00							
36		0.22	0.95	1.00						
48		0.20	0.92	0.99	1.00					
60		0.18	0.87	0.97	0.99	1.00				
72		0.18	0.87	0.97	0.99	0.99	1.00			
84		0.19	0.85	0.95	0.97	0.98	0.99	1.00		
96		0.20	0.88	0.95	0.97	0.97	0.98	0.98	1.00	
108		0.15	0.85	0.95	0.97	0.98	0.98	0.97	0.97	1.00

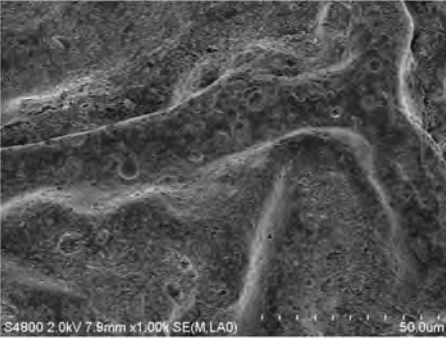
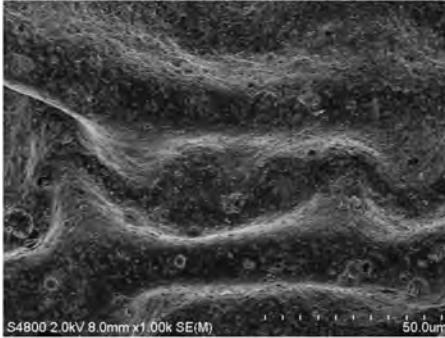
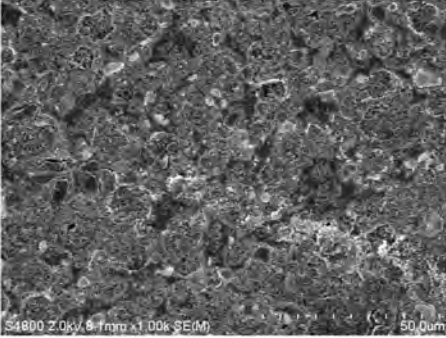
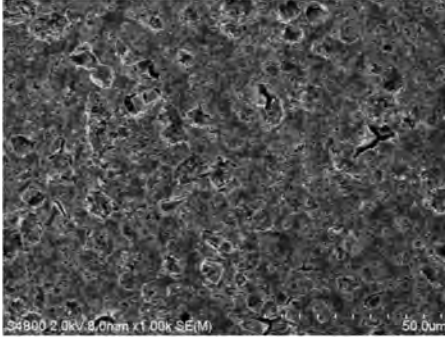
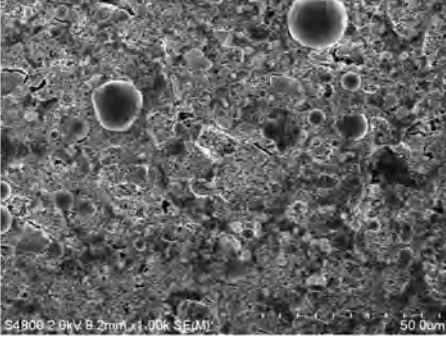
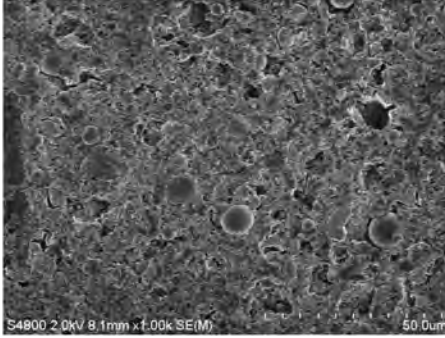
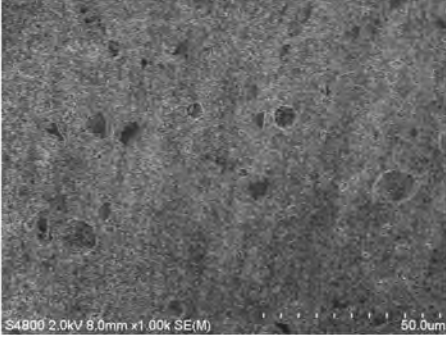
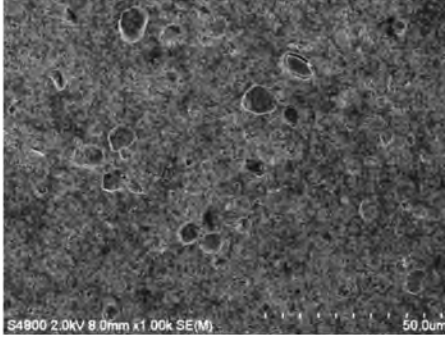
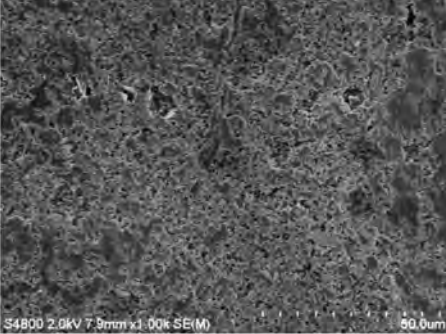
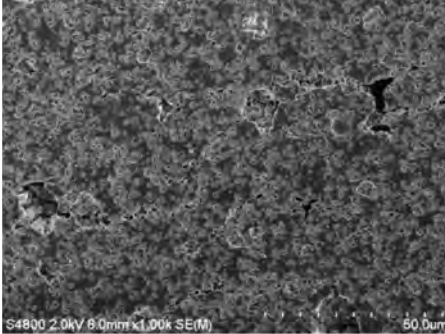
	Light Gray	Brick color
NM		
PE-30		
PE-10		
SIPE-30		
F-30		

Fig.7 Surface appearance by FE-SEM after the Chikura 108 months outdoor exposure test. (washed part)



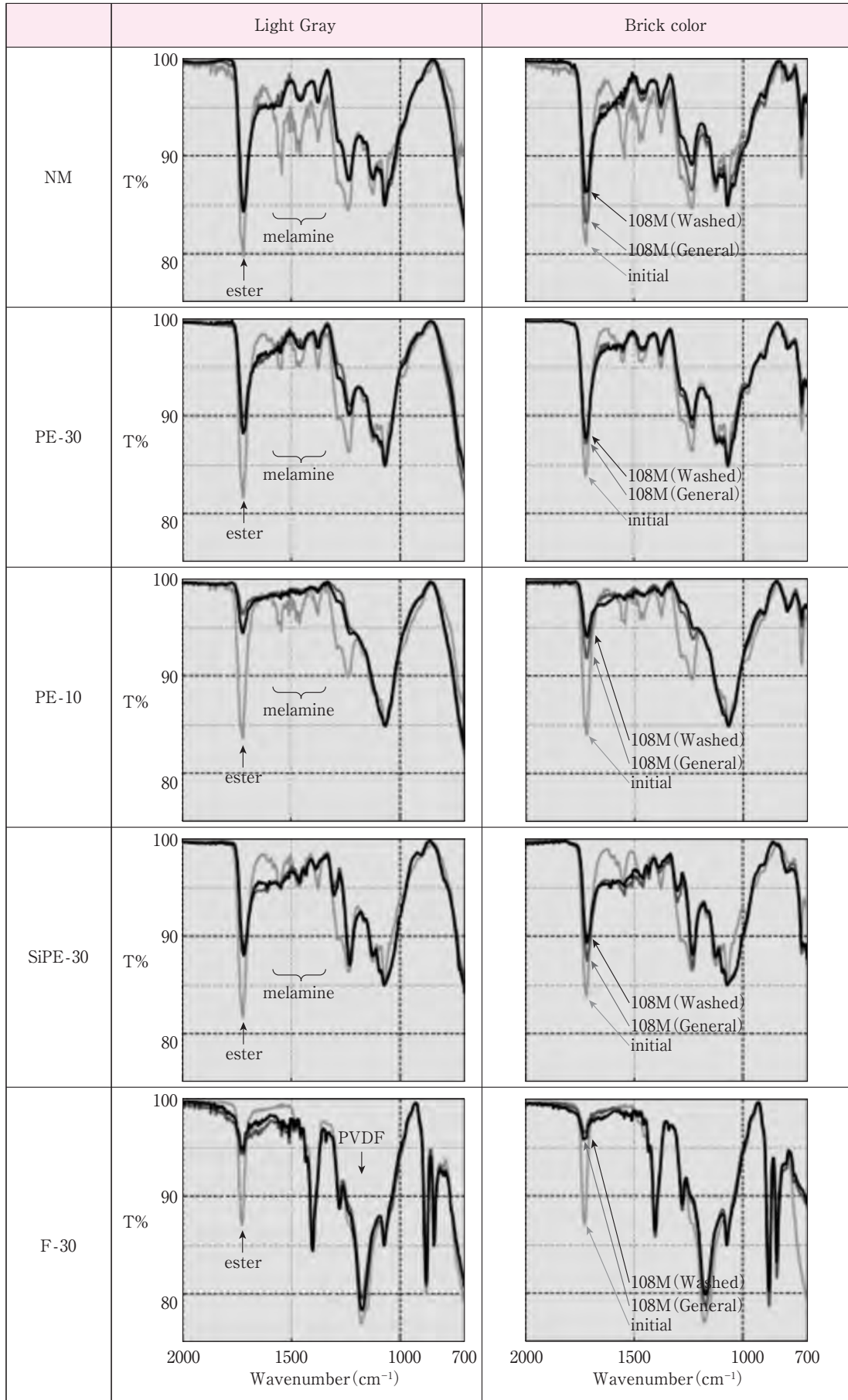


Fig.8 Surface FT-IR analysis after the Chikura 108 months outdoor exposure test.



以上から、NM（メラミン樹脂の反応性を制御したちぢみ模様型塗料）の耐候性は、化学的、マイクロ形状的にみてもPVDF型フッ素塗料と同等以上に優れることが明らかとなった。図8から明らかのように、いずれの試験片についてもパーオキシに起因するIR吸収（通常は $1770 \sim 1800\text{cm}^{-1}$ 付近にエステルピークに対するショルダーとして現れる）は認められなかった。この事実は、千倉ばくろ試験における塗膜の劣化は、光分解反応の寄与は比較的緩く、加水分解反応の寄与が大きかったことを意味している。このこともメラミン樹脂表面層を持つNMの耐候性に対して有利に働いたものと考えられる。

### 3.2 促進試験結果

#### 3.2.1 SWOMと屋外ばくろ試験の対応

SWOM試験時間に対する $\Delta E$ の変化を図9に示す。SWOMではフッ素樹脂系のF-30が5色ともに最も $\Delta E$ が小さくなり、材質間の優劣順位という点においては屋外ばくろ試験を完全に再現はできていなかった。色による優劣を比較すると、シリコン変性ポリエステルSiPE-30以外についてはライトブルー次いでライトグレーの $\Delta E$ が大きく、屋外ばくろ試験の塗色による優劣傾向を比較的よく再現した。表4同様にSWOMについても評価観察時間同士の $\Delta E$ 値の相関性を調べた結果を表5に示す。2500時間以降同士の $R^2$ が大きくなった。すなわち、SWOMにおける劣化挙動( $\Delta E$ )の特徴として、2500時間以降は、優劣順位がほぼ決定されることがわかった。

そこで、千倉屋外ばくろ試験における $\Delta E$ 優劣をSWOMで比較可能かどうか、両者の $\Delta E$ 同士の相関性を解析した。表4に示した結果によれば、千倉未水洗部については36ヶ月以降の $\Delta E$ 同士の相関性が高く、水洗部については36ヶ月に対しては60ヶ月までの同様の相関性が高かったことから、SWOMの試験時間を変動したときの初期に対する $\Delta E$ と千倉36ヶ月及び108ヶ月の未水洗部 $\Delta E$ の相関係数を、同様に36ヶ月及び60ヶ月の水洗部 $\Delta E$ の相関係数を算出し、図10に示した。千倉屋外ばくろ試験の非水洗部に対しては、SWOMにおける3000時間以上の $\Delta E$ 優劣が安定する領域において36ヶ月に対しては $R^2=0.7$ 、108ヶ月に対しては $0.64$ となり強い相関性を示した。一方で水洗部については1000～1500時間で高い相関性を示したものの、SWOMで $\Delta E$ 優劣が安定化する2500時間以上の領域では相関性がむしろ低い結果となった。

耐候劣化の主要因は、エネルギー線による直接的な樹脂分解反応、及び付着水分による加水分解反応、及び塗膜中のチタン白顔料表面に到達した水が光触媒作用によって水酸化物ラジカルとなり引き起こされる2次的な樹脂分解反応の3種とされる。従って、屋外ばくろ試験と促進試験との相関性が高くなるためには、これら3種の劣化反応のバランスが近いことが必要となる。更には屋外ばくろにおける雨や促進試験におけるシャワーといったチョーキングを洗い流す外的要因の強度に近いことも必要となるであろう。千倉屋外ばく

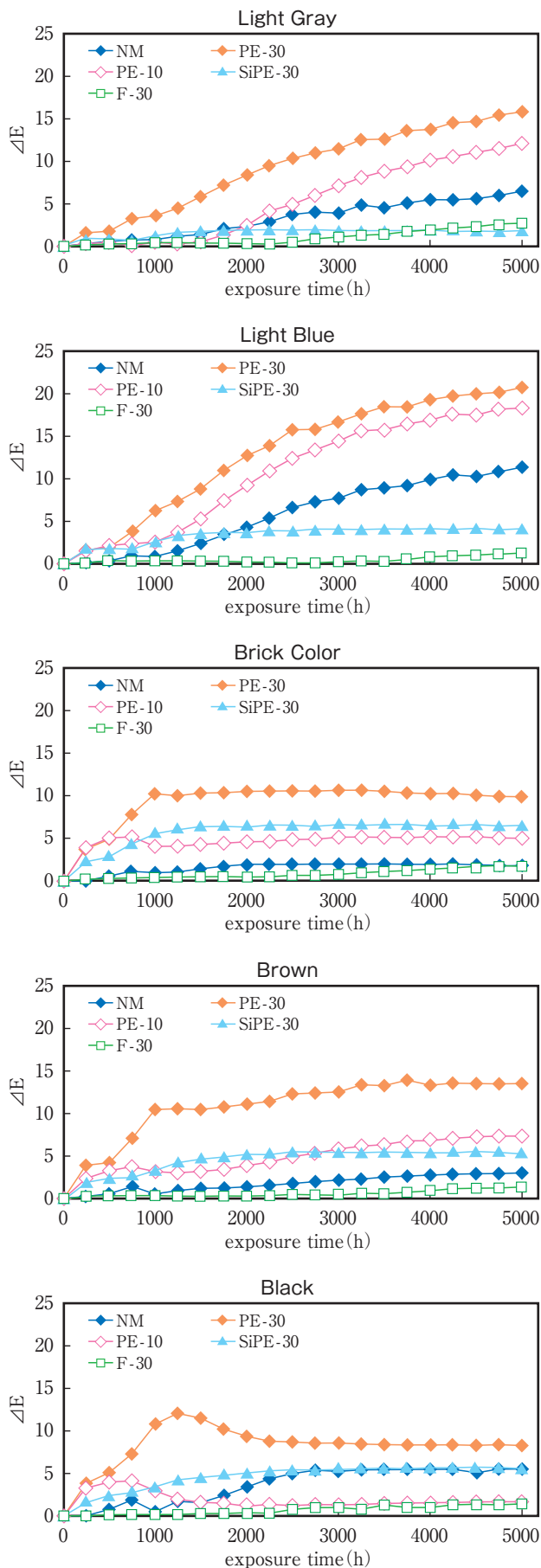


Fig.9 Result of sunshine accelerated weathering test.

Table 5 Correlative analysis result of every check timing in ΔE.  
(Sunshine accelerated weathering test)

R <sup>2</sup>	SWOM check timing (h)	SWOM check timing (h)																
		250	500	750	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000					
	250	1.00																
	500	0.97	1.00															
	750	0.87	0.90	1.00														
	1000	0.74	0.72	0.91	1.00													
	1500	0.61	0.61	0.81	0.93	1.00												
	2000	0.41	0.41	0.60	0.70	0.88	1.00											
	2500	0.26	0.26	0.42	0.50	0.71	0.95	1.00										
	3000	0.21	0.21	0.35	0.41	0.62	0.90	0.99	1.00									
	3500	0.16	0.16	0.28	0.34	0.54	0.84	0.96	0.99	1.00								
	4000	0.12	0.12	0.23	0.29	0.47	0.79	0.93	0.97	0.99	1.00							
	4500	0.11	0.10	0.20	0.26	0.44	0.75	0.90	0.96	0.98	1.00	1.00						
	5000	0.08	0.08	0.16	0.21	0.39	0.70	0.87	0.93	0.97	0.99	1.00	1.00	1.00				

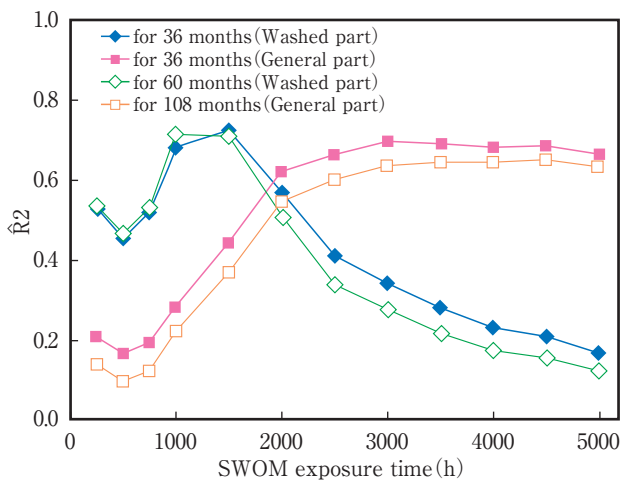


Fig.10 Correlative analysis result in ΔE between SWOM and Chikura outdoor exposure test.

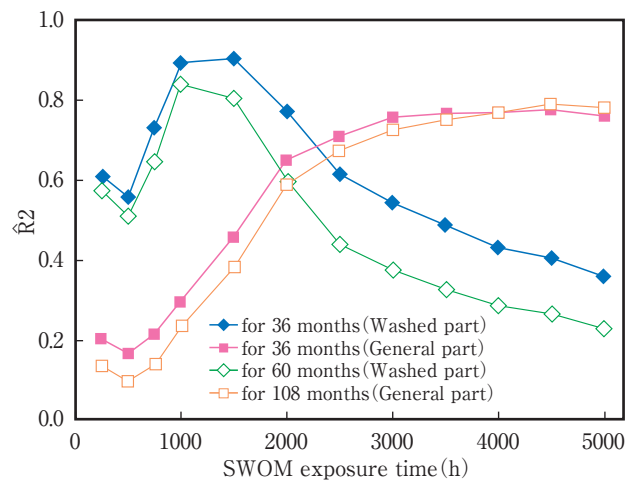


Fig.11 Correlative analysis result in ΔE (omit the "SiPE-30") between SWOM and Chikura outdoor exposure test.

ろ試験における非水洗部及びSWOMは、共にΔEの変化が安定する領域同士において比較的高い相関性を示したことから、これら複数の分解反応のバランスが比較的近いものであったと推察される。

塗膜樹脂種あるいは塗色種といった特定要因を除去することで更に相関性が向上するか確認した。その結果、SWOMに対しては塗色に関係なくシリコン変性ポリエステル (SiPE-30) の5色を除外することで屋外ばくろ試験結果に対する相関性が更に向上することがわかった。(図10に対して図11を比較)。これらSiPE-30の5色はSWOMにおけるΔEに対し、ばくろにおけるΔEが大きい。詳細は不明であるが、塗料材質の特性を踏まえると、SWOMに対して千倉ばくろにおける劣化の方が先述した3種の劣化反応の中で加水分解反応の寄与がやや大きいのではないかと推察される。

土居は顔料を含まないクリアー塗膜について、メラミン架

橋型アルキドポリエステル塗料やフッ素樹脂塗料の劣化再現性はSWOMが比較的高いと結論している<sup>13)</sup>。矢部はこれらのチタン白入り塗膜についても、SWOMは比較的高い再現性が高いと述べている<sup>14)</sup>。本検討の屋外ばくろの非水洗部とSWOMとの相関性の高さは、これらの知見をより幅広い塗色で実証したと考える。

一方で水洗部については、ばくろ36～60ヶ月に対してSWOM1000～1500時間との相関性は高かったものの、108ヶ月については満足のいく結果が得られなかった。SWOMはチェックタイミングごとの水洗を施していないために、チョーキング量が千倉ばくろの水洗部に比較して増加し、このような結果になったと考えられる。従って、促進試験法の工夫(チェックタイミング毎に水洗するなど)により相関性を大きく向上させる余地があると期待できる。

### 3.2.2 DWOMと屋外ばくろ試験の対応

DWOM試験時間に対する $\Delta E$ の変化を図12に示す。DWOMはSWOMと比較して短い試験時間で $\Delta E$ が増大した。このときブラウン及びレンガ色については、屋外ばくろ試験の優劣順列を良く再現した。しかしライトグレーの $\Delta E$ が他の塗色と比較して小さく、色による優劣傾向といった観点では屋外ばくろ試験を再現しきれなかった。表4、5同様に評価観察時間同士の $\Delta E$ の相関性を解析した結果を表6に示す。本結果よりDWOMは700時間で材質間の $\Delta E$ 優劣をほぼ決定することがわかった。図10と同様に、DWOM試験時間に対する相関性の変化を図13に示す。DWOMの場合、水洗部は200時間、非水洗部は400時間とSWOMに対して著しく短い試験時間において相関性が高い領域が現れた。特に水洗部に対しては著しく高い相関性が得られた。積算湿潤時間が100時間前後となるDWOM200時間とSWOM500時間との $\Delta E$ を比較すると(図14) DWOMの方が全体に $\Delta E$ が大きい。このように、DWOMは短時間における劣化が速い試験条件であることが、屋外ばくろ試験との相関性発現時期が短くなるように影響したものと考えられる。

塗膜種あるいは塗色種といった特定要因を除去することで更に相関性が向上するか確認した。その結果、樹脂系に関係なくチタン白顔料添加量24PHR以下となる塗膜に限定することで、水洗部・未水洗部ともに相関性が著しく向上した(図15)。特にDWOM試験300時間以上の全域で相関性の著しい向上が認められた。DWOMはUVカットフィルターを用いず、360～450 nmの波長領域のUV成分が極端に多い。このことが特にチタン白顔料に起因するラジカル分解反応に影響を与え、屋外ばくろ試験とは極端に異なる異常分解を誘発したと考えられる。このようにチタン白顔料の影響を排除したとしても、太陽光に含まれない短波長の紫外線をより多く含むDWOMがSWOMと比較して千倉屋外ばくろ試験に対する相関性が高くなった理由は、今後の検証課題ではあるものの、湿潤率が高い条件であったことが考えられる。

## 4. 結論

- 1、ポリエステル及びメラミン樹脂からなるちぢみ模様型の低光沢塗料は、一般的なポリエステル塗料とは異なり、PVDF型フッ素樹脂塗料と同等以上の優れた屋外耐候性を有する。
- 2、試験継続期間中に水洗を施さない一般的な屋外ばくろ試験方式については、36ヶ月実施することで108ヶ月後の $\Delta E$ を $R^2=0.95$ 以上の精度で比較可能であった。
- 3、12ヶ月ごとに水洗を施す屋外ばくろ試験方式については、36ヶ月実施することで60ヶ月後の $\Delta E$ を $R^2=0.9$ 程度で比較可能であった。
- 4、サンシャイン式促進耐候性試験(SWOM)は、3000時間実施することで、水洗を施さない屋外ばくろ試験36～108ヶ月における $\Delta E$ を $R^2=0.65 \sim 0.7$ 程度で比較可能である。樹脂系によって再現性が異なり、メラミン架橋型ポリエ

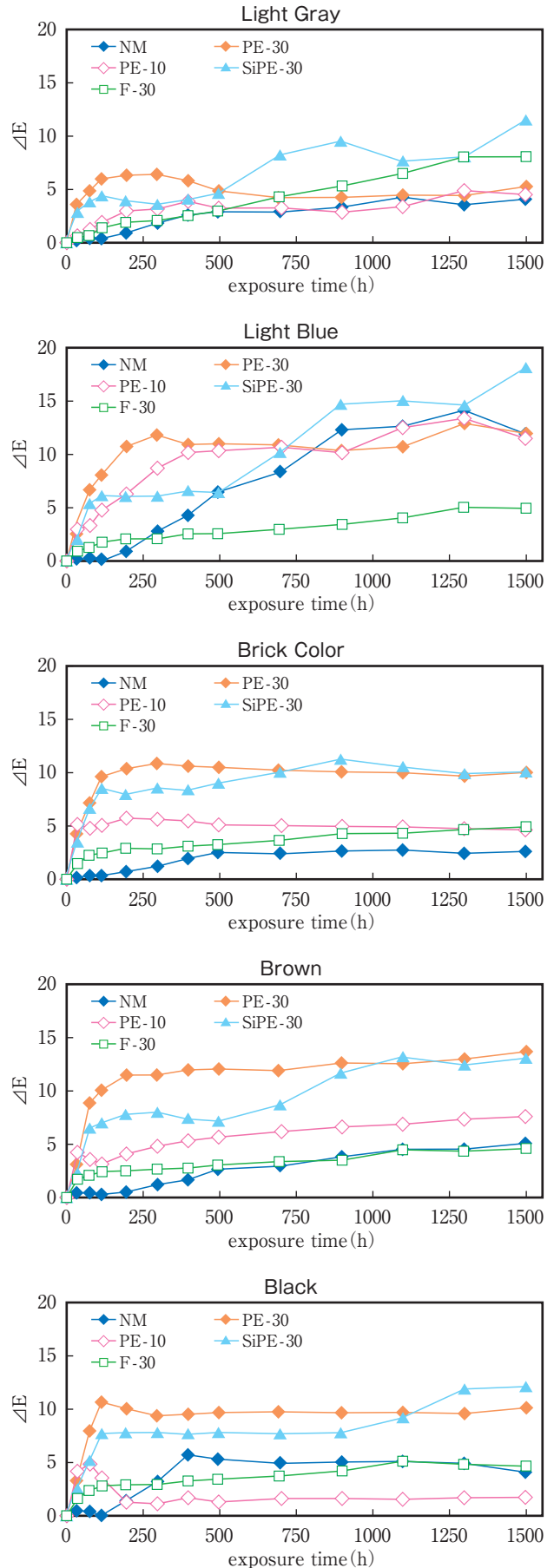


Fig.12 Result of dew cycle accelerated weathering test.

Table 6 Correlative analysis result of every check timing in ΔE.  
(Dew cycle accelerated weathering test)

R <sup>2</sup>	DWOM check timing (h)												
	40	80	120	200	300	400	500	700	900	1100	1300	1500	
40	1.00												
80	0.60	1.00											
120	0.49	0.95	1.00										
200	0.40	0.86	0.93	1.00									
300	0.33	0.75	0.83	0.96	1.00								
400	0.26	0.64	0.73	0.87	0.96	1.00							
500	0.20	0.57	0.66	0.79	0.91	0.97	1.00						
700	0.15	0.52	0.58	0.67	0.76	0.81	0.88	1.00					
900	0.07	0.37	0.40	0.45	0.51	0.56	0.65	0.90	1.00				
1100	0.04	0.31	0.35	0.42	0.50	0.55	0.65	0.86	0.96	1.00			
1300	0.02	0.26	0.32	0.41	0.50	0.54	0.64	0.82	0.89	0.95	1.00		
1500	0.04	0.32	0.37	0.42	0.45	0.47	0.54	0.80	0.92	0.92	0.91	1.00	

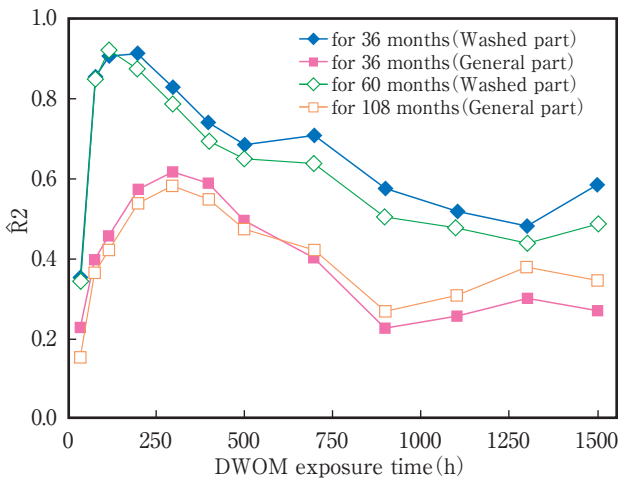


Fig.13 Correlative analysis result in ΔE between DWOM and Chikura outdoor exposure test.

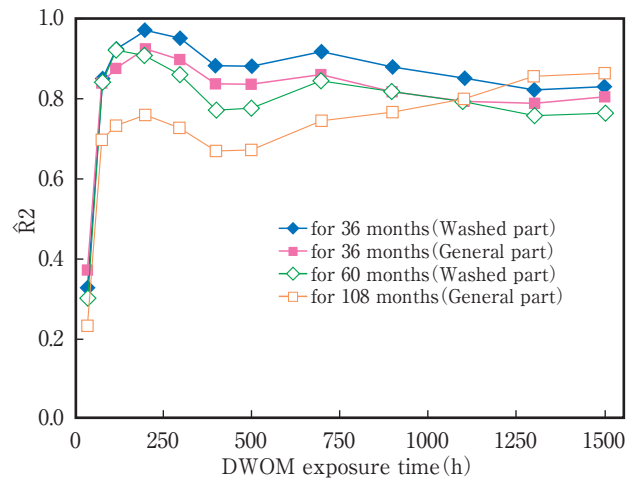


Fig.15 Correlative analysis result in ΔE between DWOM and Chikura outdoor exposure test. (a case of TiO<sub>2</sub> amount less than 24 PHR)

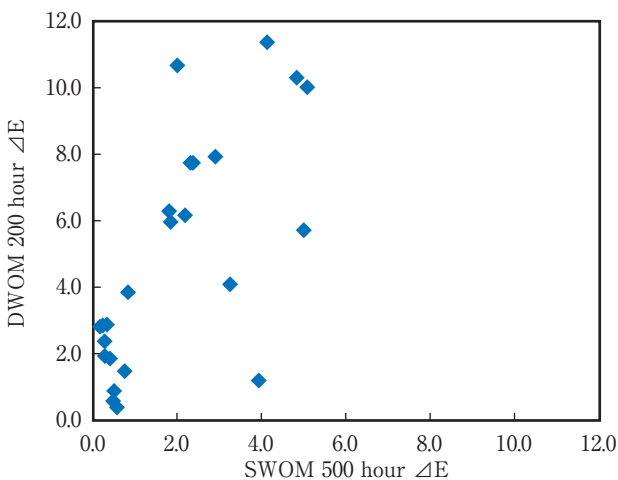


Fig.14 Comparison between SWOM and DWOM. (As for the time of wetness, it is near in 100 h.)

テル及びフッ素樹脂塗料のみに材質を絞ればR<sup>2</sup>=0.75～0.8で比較可能である。

5、デューサイクル式促進耐候性試験(DWOM)は、200時間実施することで12ヵ月ごとに水洗を施す方式の屋外ばくろ試験36～60ヶ月におけるΔEをR<sup>2</sup>=0.9以上の精度で比較可能である。塗色によって再現性が異なり、チタン白顔料濃度が24PHR以下の塗色であれば、水洗なしの一般的なばくろ試験方式36～108ヶ月に対してもR<sup>2</sup>=0.85程度の精度で比較可能である。

### 5. おわりに

近年では高い促進性と再現性を狙い<sup>15)</sup>、光源にキセノンランプを用いて過酸化水素負荷を与える<sup>16) - 17)</sup>方式や、リモートプラズマ方式<sup>18)</sup>等が報告されている。しかし機器運転コストや蓄積データの充実度の問題から、いまだSWOMやDWOMを用いるメーカー及び技術者が多いと聞く。本検討



から得られた知見はそういった多くの方々に重要な情報となると確信する。

## 参考文献

- 1) 金属屋根協会web：  
<http://www.kinzoku-yane.or.jp/statistics/index.html>
- 2) 小林啓祐：塗料の研究、**127**、40-47（1996）
- 3) 白垣信樹、金井洋：塗装工学、**44** [1]、5-11（2009）
- 4) 金属サイディング工業会web：<http://www.jmsia.jp/>
- 5) 松田英樹、佐井啓介、鳥井康文：  
防錆管理、**56** [10]、383-391（2012）
- 6) 松田英樹、坂本明久、林真弘、三好裕也：  
防錆管理、**56** [1]、8-17（2012）
- 7) 関西ペイント(株)、ネオマット技術資料
- 8) 特許 第3124072号(2000)、関西ペイント(株)
- 9) 田中淳三、沖永毅：塗料の研究、**120**、19-29（1991）
- 10) 武田一宏、小林正雄、沖永毅：塗料の研究、  
**123**、20-27（1994）
- 11) 飯田真司、高柳弘道、矢部政実：塗料の研究、  
**145**、22-37（2006）
- 12) 小菅哲嗣、白垣信樹、金井洋：  
表面技術協会講演大会要旨集、**125**、178（2012）
- 13) 土居依男：塗料の研究、**121**、8-17（1992）
- 14) 矢部政実、田桐澤根、岡本好弘：  
塗料の研究、**146**、8-15（2006）
- 15) 飯田真司：塗料の研究、**147**、26-34（2007）
- 16) 館和幸：ウェザリング技術研究成果発表会テキスト、  
p.43（2002）
- 17) 館和幸：色材協会誌、**77** [5]、213-220（2004）
- 18) 赤堀雅彦：テクノコスモス、**17**、30-35（2004）

[塗装工学、49 [4] 119-133（2014）の全文転載]