

地球温暖化対策壁用塗料

シリカ内包型アクリルシリコン樹脂エマルジョン塗料

ナノコンポジットW

産学官共同特許

6th International Symposium on

Nanotechnology,

Occupational and Environmental Health

シリカナノ粒子を含む塗料を使用した
外装材の超促進耐候性試験

ナノコンポジットW
nano composite W

$\frac{1}{1,000,000}$ mmの工コ



JFE

JFE テクノリサーチ株式会社



一般社団法人日本塗料工業会



水谷ペイント株式会社



MIZUTANI
NANOTECHNOLOGY

Super-Accelerated Weathering Test of External Wall Material Furnished by Paint Containing Silica Nanoparticles

シリカナノ粒子を含む塗料を使用した 外装材の超促進耐候性試験

K. Otsuka¹, H. Morishita¹, Y. Iizuka¹, T. Honjo², N. Makiishi³
N. Numa⁴, N. Mizutani⁵, T. Mizutani⁵

¹JFE Techno-Research Corp., Business Consulting Division

² JFE Techno-Research Corp., Weathering Test Center

³JFE Techno-Research Corp., Nanomaterial Analysis & Evaluation Center

⁴Japan Paint Manufacturers Association

⁵Mizutani Paint Co. LTD



この内容は、2013年10月28日(月)～31日(木)に愛知県名古屋国際会議場で開催された、『第6回国際ナノテクノロジー労働環境衛生シンポジウム』で発表された内容を日本語訳したものです。

目次

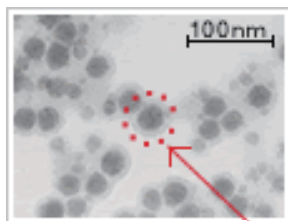
- 概要
- 実験
 - ・ナノ微粒子を用いた塗料
 - ・試験板
 - ・超促進耐候性試験
- 結果
 - ・塗膜変化
 - ・試験板の観測
 - ・粒子減少の観測
- ナノシリカの環境濃度評価
- 総括

概要

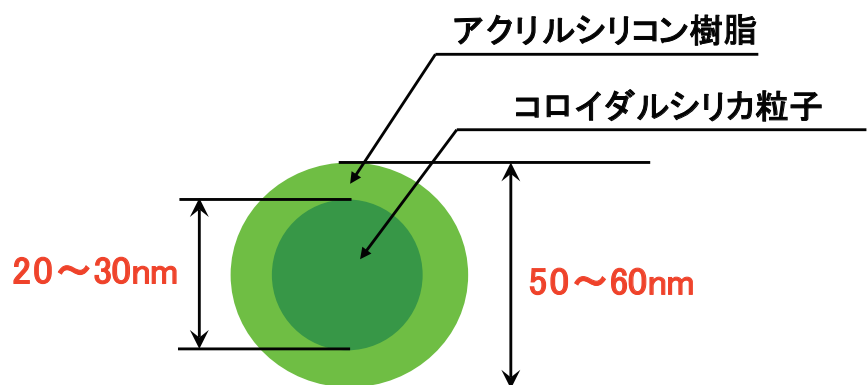
- ナノ材料を含む製品の市場が成長してきている。
- これらの製品のライフサイクル中にナノ物質が放出される。
- いくつかのナノテクノロジーを使った製品のケーススタディを行った。
 - ・ナノシリカ粒子を用いた外装材用塗料を使用。
 - ・製品からのナノ粒子の放出
 - ・超促進耐候性試験機による放出したナノ粒子の評価

実験

ナノ微粒子を用いた塗料



ナノコンポジットエマルションの顕微鏡写真



ナノコンポジットエマルション

Paint ・ナノコンポジットエマルション樹脂

+

- ・マイクロ～サブミクロンサイズの酸化チタン粒子(白顔料)
- ・炭酸カルシウム; 強度と硬度を出す骨材
- ・添加剤: 分散剤、増粘剤、UV吸収剤

試験板

金属板(カレートタン)



プライマー塗装(ポリウレタン)



ナノコンポジットW塗装(2回塗)



暴露後に表面分析

重量変化を調べる

超促進耐候性試験

超促進耐候性試験機

‘‘アイスーパ－UVテスター’’ (岩崎電気)

光源 ;
メタルハライドランプ

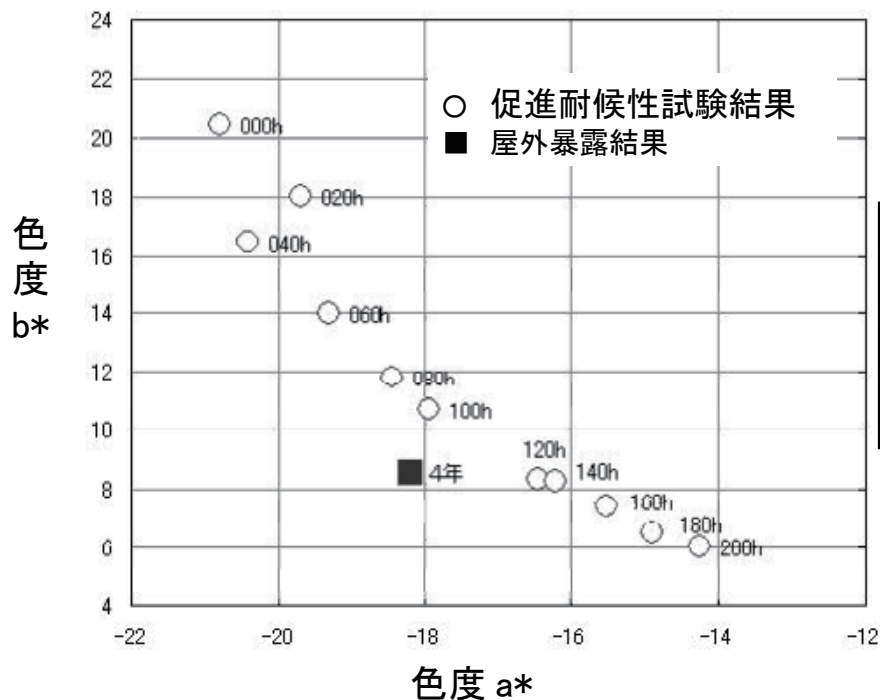
UV intensity ; $150 \pm 8 \text{mW/cm}^2$

Irradiation range;
190mm × 422mm

Shower; Available during
condensation and
after downtime (idle)



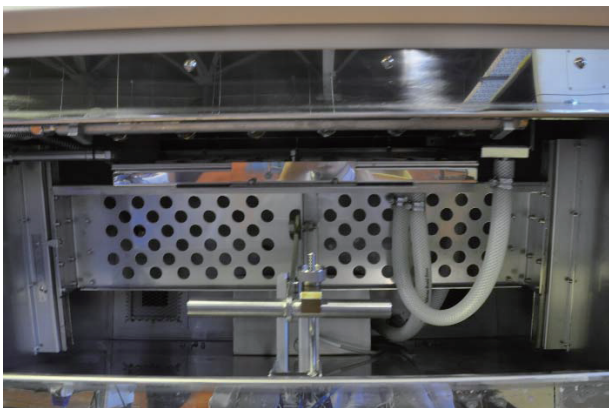
促進耐候性試験と屋外暴露の相関関係



色度 b*
促進試験120-140 hと
屋外暴露4年が同程度
↓
500 h = 15年

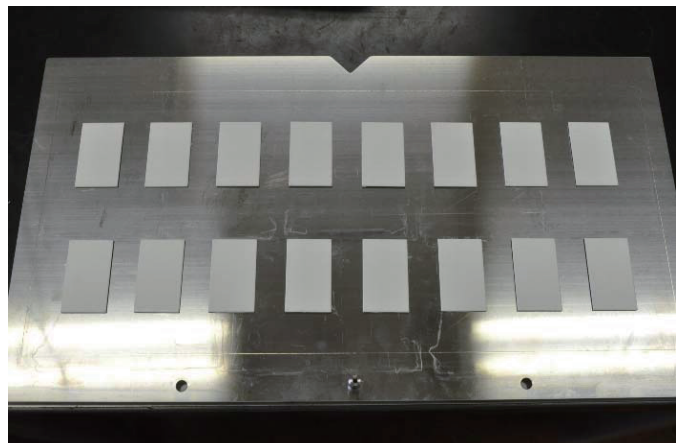
M. Kawano et al.; 岡山県工業技術センターNo 33 (2006)

メタルハライドランプによる超促進耐候性試験



← テスト室

試験板の配置



テストサイクルの条件

(日本塗料工業会が設定)

放射強度: 1000 W/m^2

放射 4 h → 結露/暗黒 4 h

18分毎に純水噴霧 → 500 ml/ 5 sec

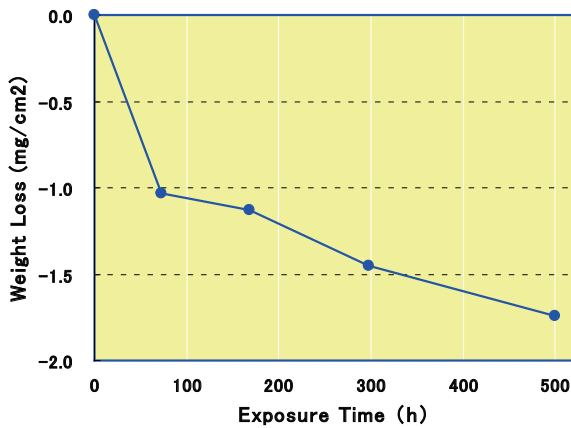
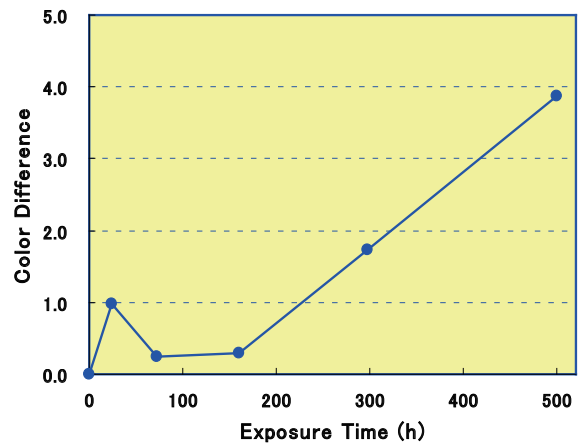
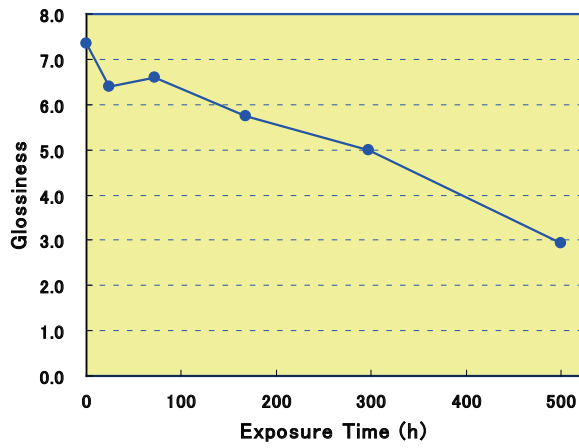
試験時間; ~ 500 h

結果

外觀

	24 h	72 h	168 h	24 h	500 h
B e f o r e					
A f t e r					

塗膜変化

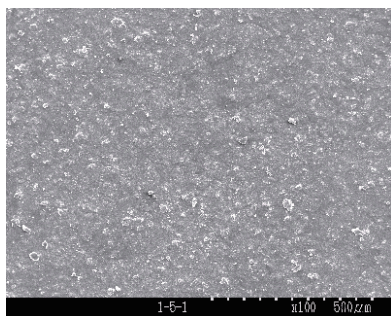


・塗膜変化は、一般的な塗膜の変化と変わらない。

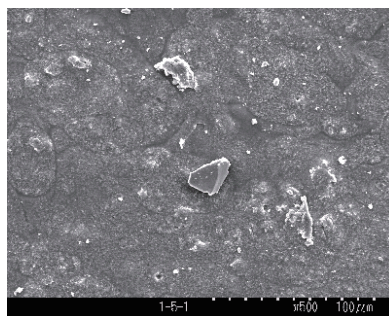
・重量減少については、塗膜からの原材料が減少したことによると考えられる。

塗膜表面の顕微鏡写真(SEM)-1

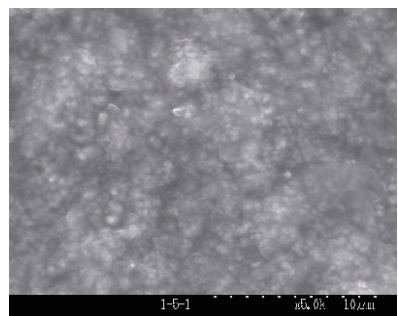
試験前



500 μm

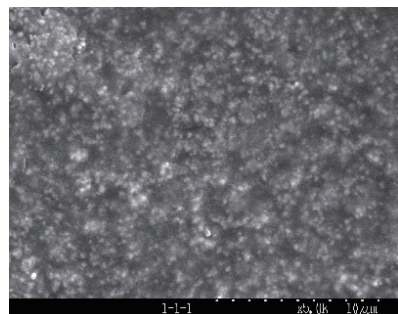
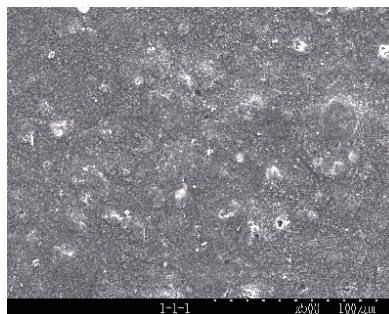
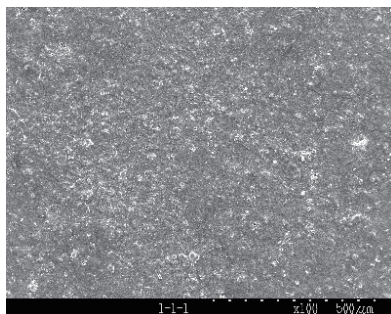


100 μm



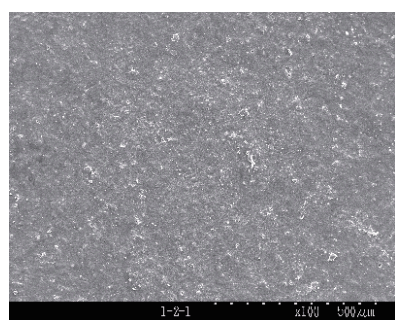
10 μm

試験72h後

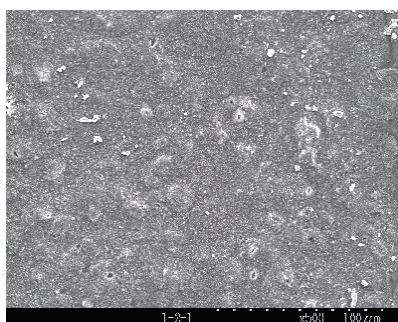


塗膜表面の顕微鏡写真(SEM) -2

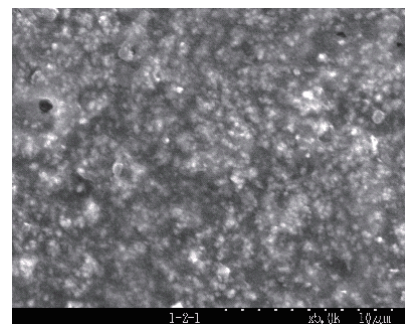
試験168 h後



500 μm

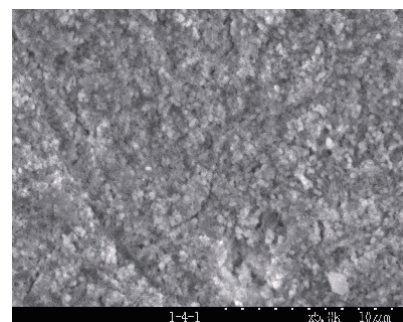
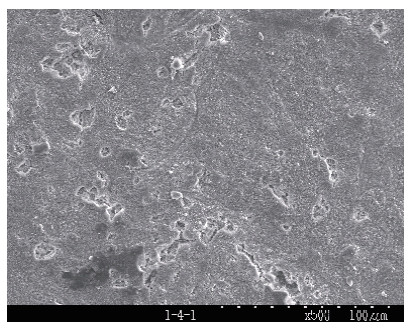
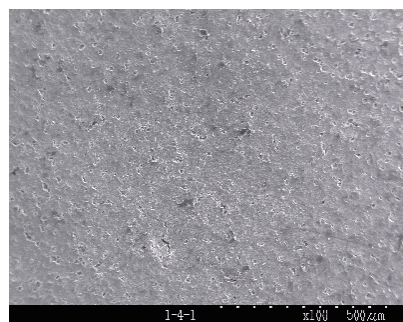


100 μm



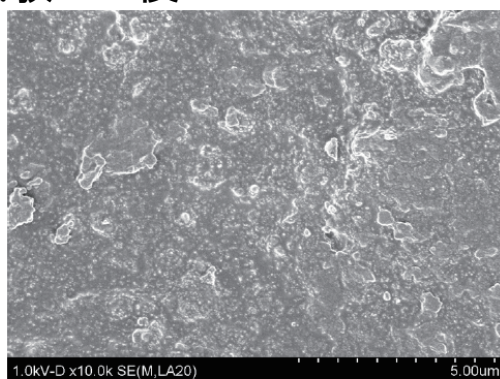
10 μm

試験500 h後

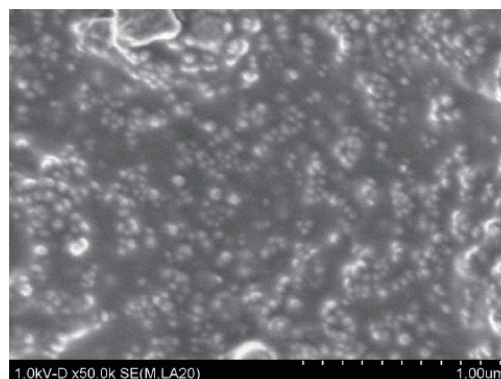


高倍率での顕微鏡写真(FE-SEM)

試験24 h後

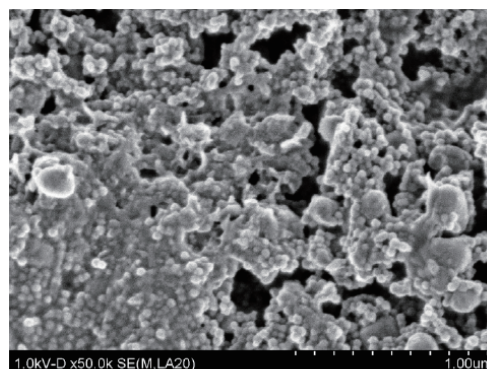
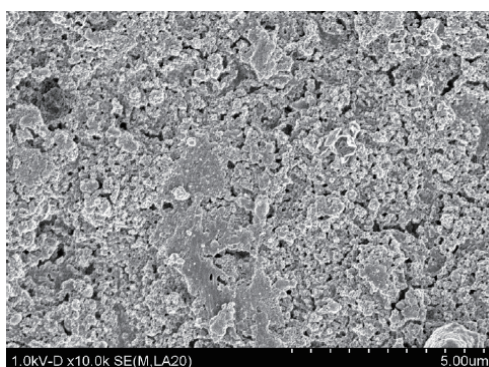


5 μm



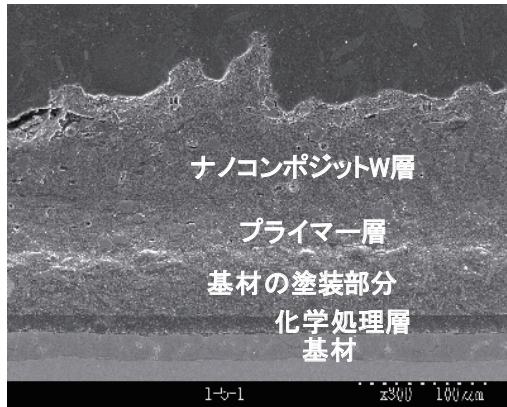
1 μm

試験500 h後

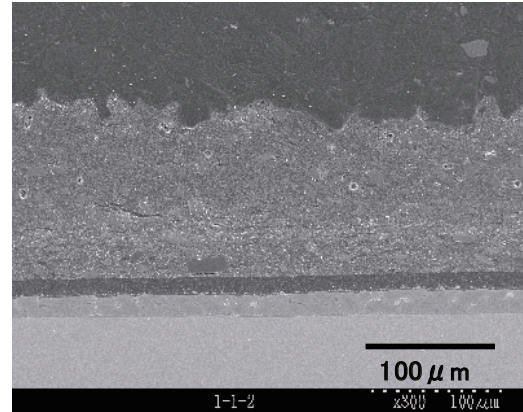


断面の顕微鏡写真(SEM)

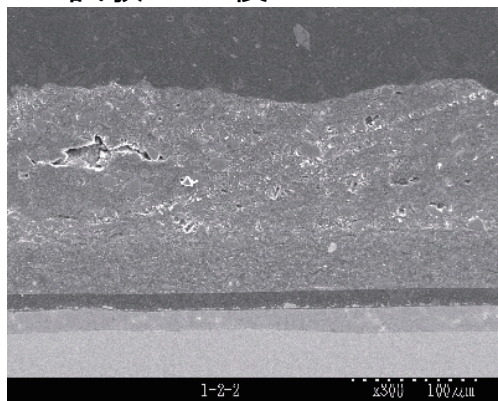
試験前



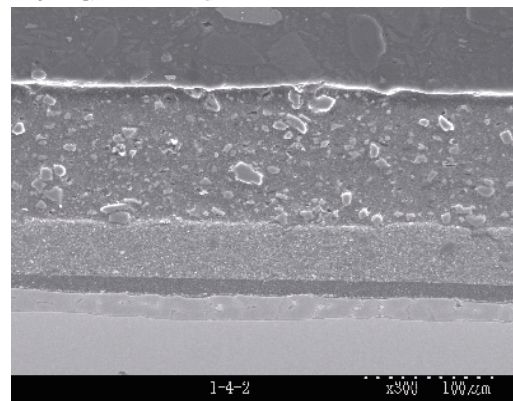
試験72 h後



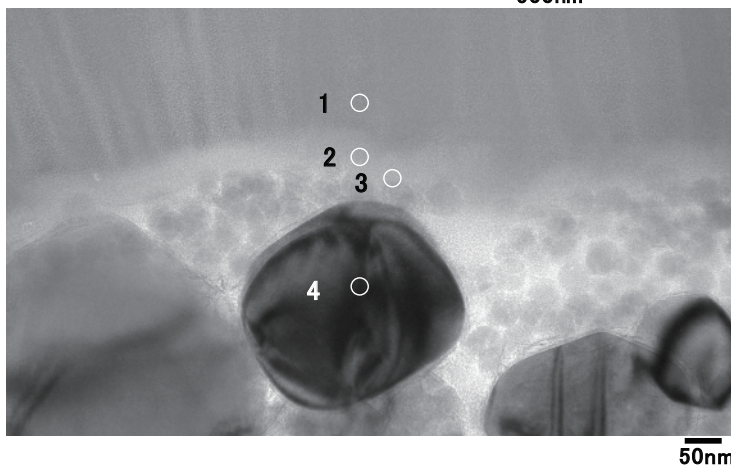
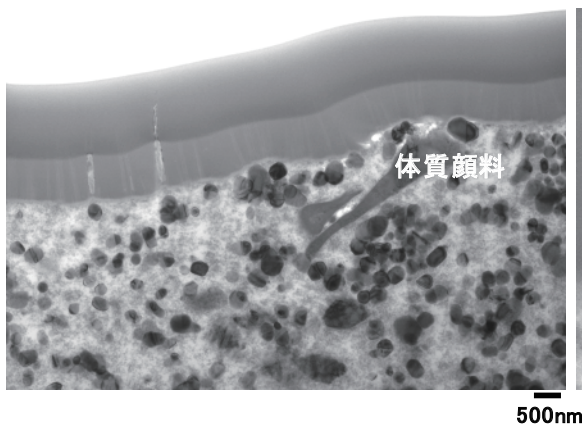
試験168 h後



試験500 h後



高解像度顕微鏡(TEM)での表面付近の断面図-1

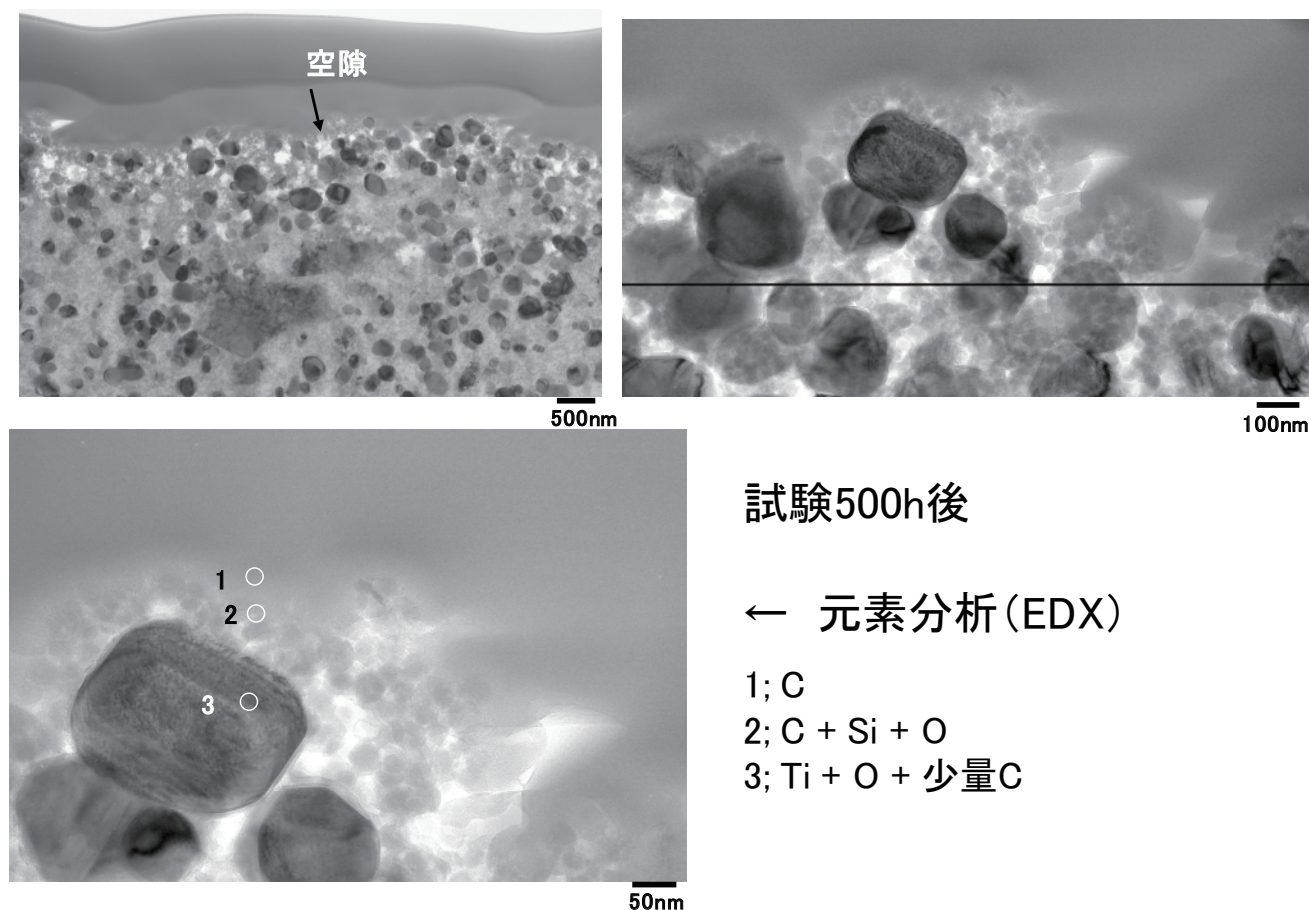


試験24 h後

← 元素分析(EDX)

- 1; C
- 2; C + 少量Si + O
- 3; C + Si + O
- 4; Ti + O + 少量 C

高解像度顕微鏡(TEM)での表面付近の断面図-2



放出した粒子の回収と観測

手順;

促進耐候性試験で、塗膜にスプレーした水を回収。



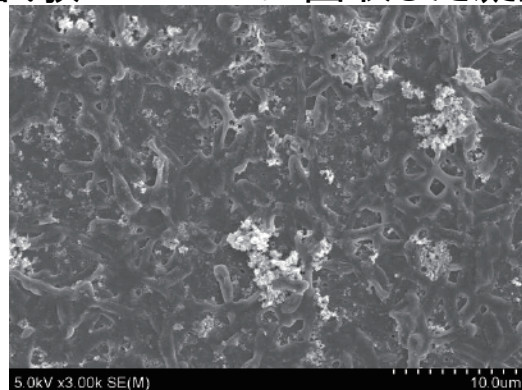
回収した水を0.2 μm のフィルターでろ過したところ、このフィルターは初期の段階で目詰まりを起こした。



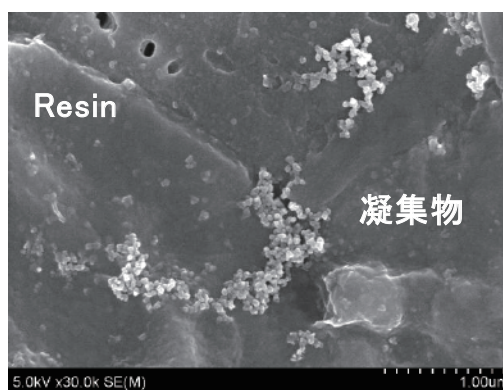
そこで、フィルター上の凝集物を顕微鏡 (SEM) にて分析した。

放出した粒子の観測(SEM)-1

試験24 - 48 hに回収した凝集物

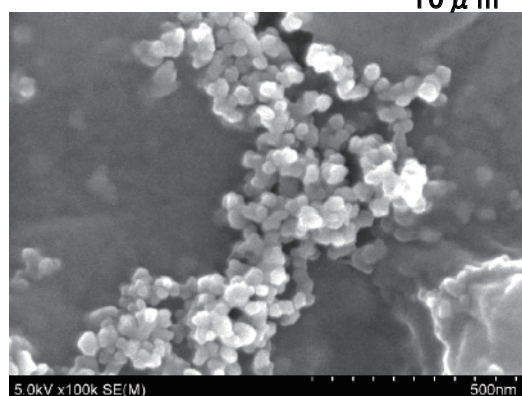


10 μm

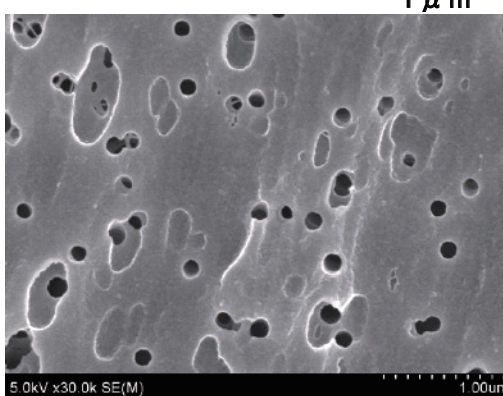


凝集物

1 μm



0.5 μm

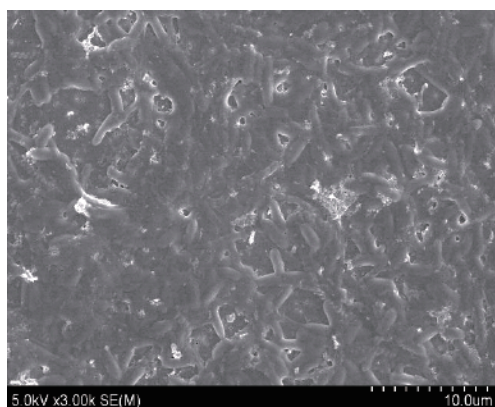


フィルター

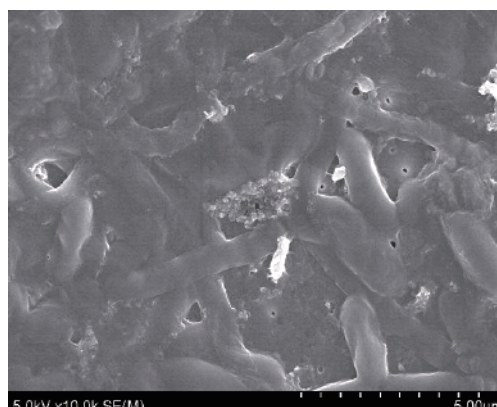
1 μm

放出した粒子の観測-2

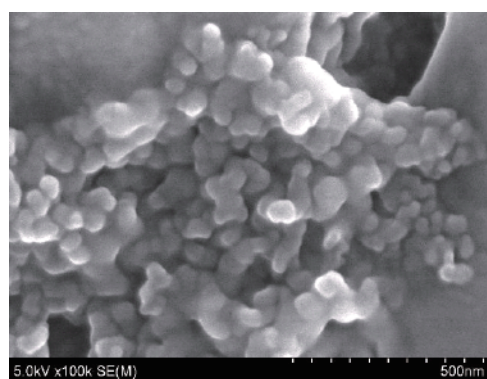
試験396 - 400 hに回収した凝集物



10 μm



5 μm

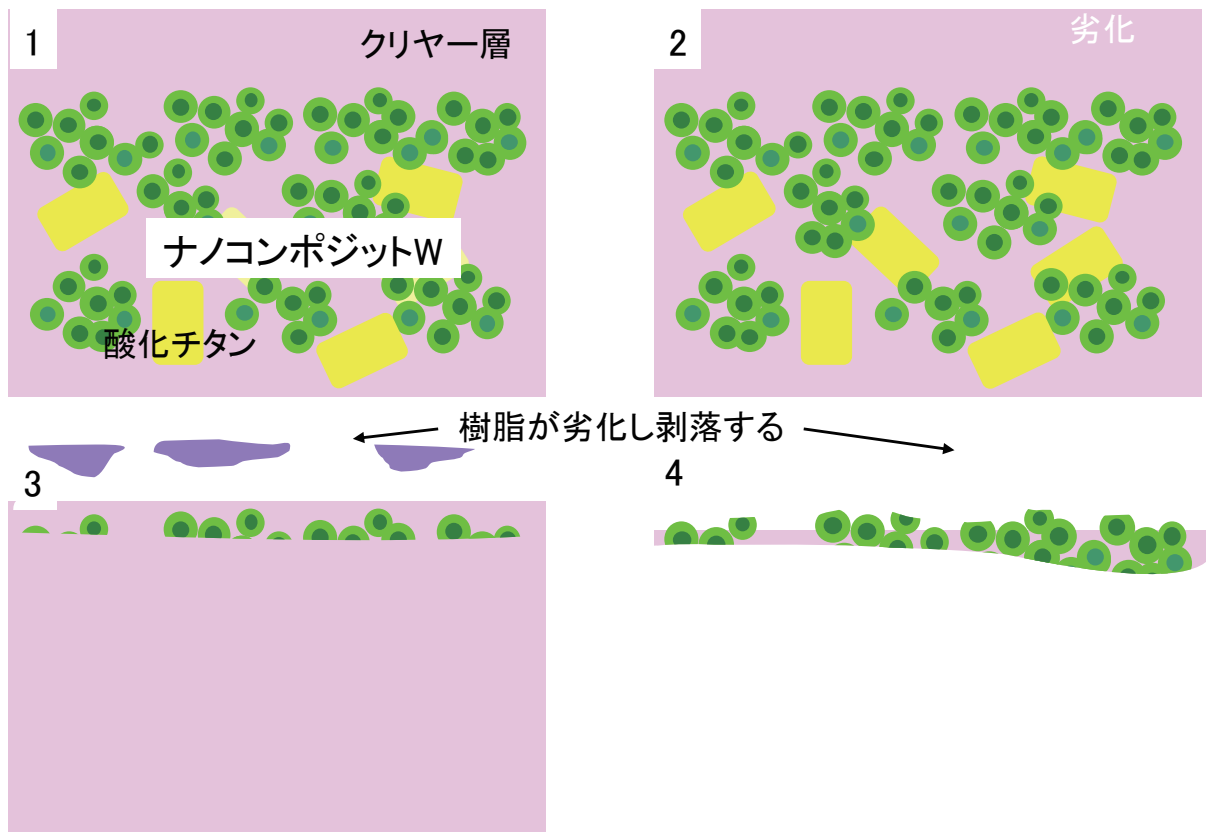


0.5 μm

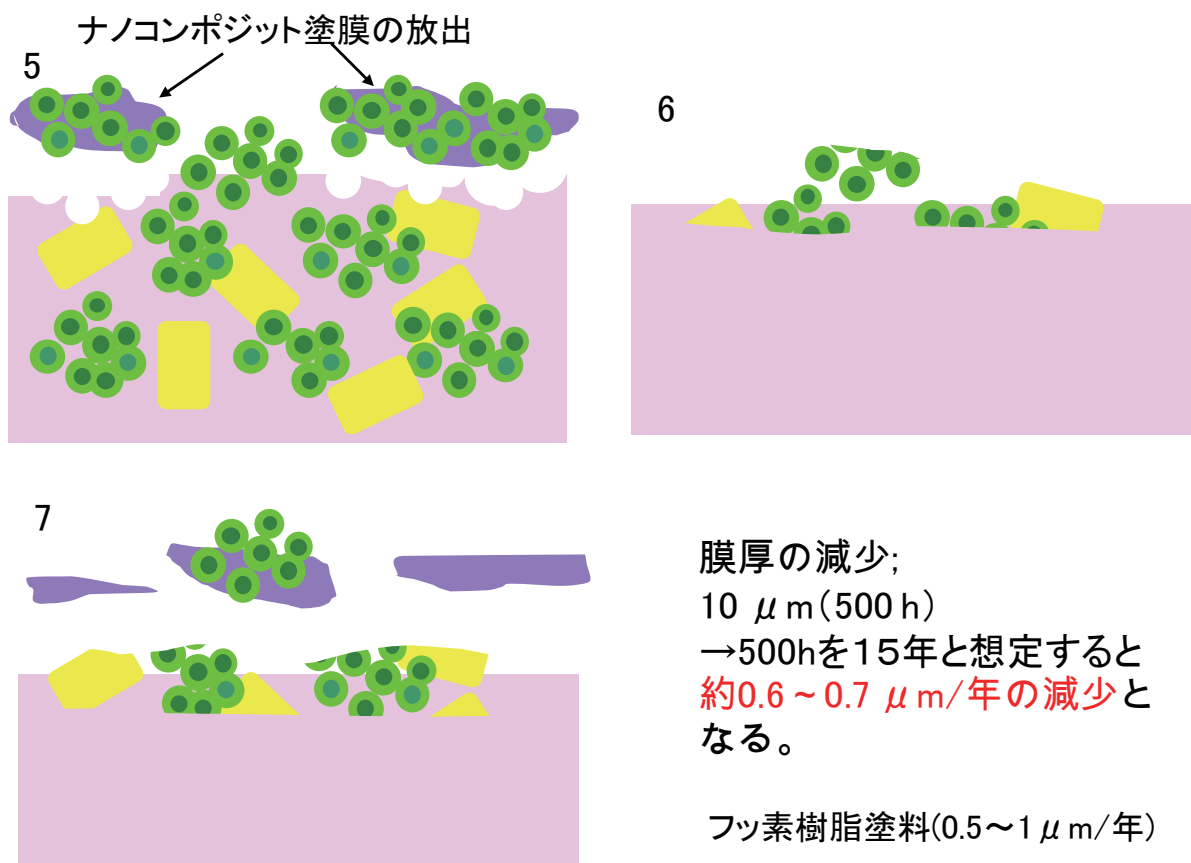
・放出されたシリカ粒子は、まだアクリルシリコン樹脂でコーティングされた状態であり、塊のままであった。

・樹脂の破片はフィルター上に見られた。

耐候性試験による凝集物放散モデル-1



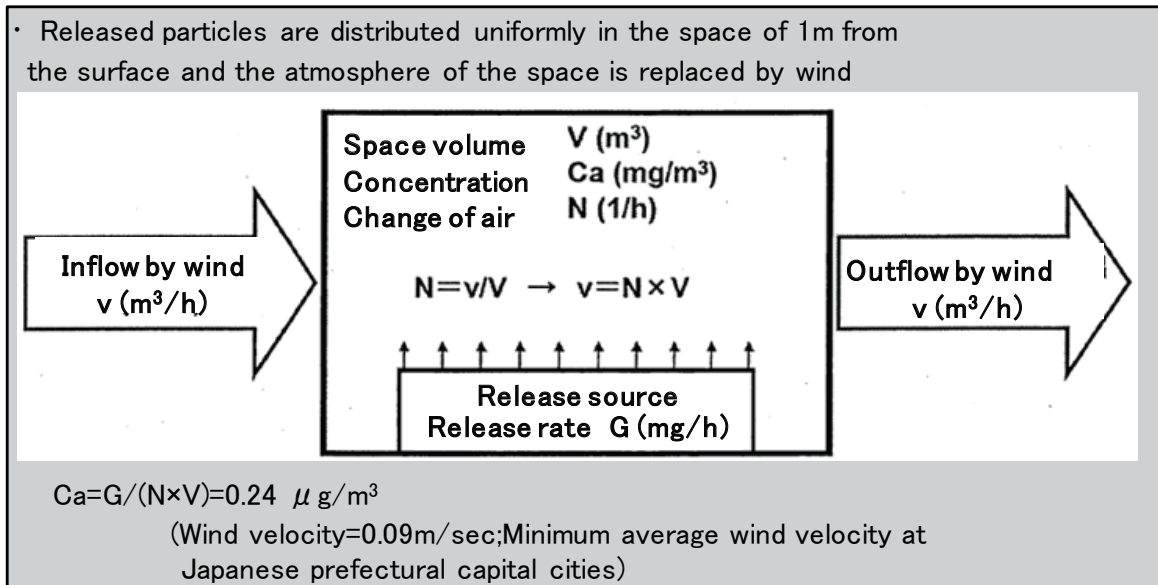
耐候性試験による凝集物放散モデル-2



ナノシリカの環境濃度評価

計算モデル;

- ・ 放散速度 = $78 \mu\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$: 最も早い 1 年目の値の最大値を採用



結果; $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$

無毒性量; $25 \text{mg}/\text{m}^3$ (Sayes et al. 2010; ナノシリカがラットに有害性を及ぼすと考えられる最少量)

→ これは約 $1/90,000$ の放出量である。

総括

ナノコンポジットWの超促進耐候性試験結果から以下のようにまとめられる。

●膜厚の減少($0.6 \mu\text{m}/\text{年}$)は、耐候性が優れているフッ素樹脂塗料($0.5 \sim 1 \mu\text{m}/\text{年}$)に近く、ナノ材料を使用した効果があると言える。

●塗膜の重量変化から、簡便なモデルにてナノシリカの環境濃度を計算するととても低いと考えられる。

●放散された物質は、ほとんどがサブミクロン～マイクロ単位の凝集物として放出されている。

この研究成果は経済産業省によりサポートされたものです。

2013年10月23日 愛知県名古屋国際展示場にて



左から、

水谷ペイント株式会社
専務取締役 水谷 勉

一般社団法人日本塗料工業会
常務理事 奴間伸茂

水谷ペイント株式会社
代表取締役社長 水谷成彦

JFEテクノリサーチ株式会社
ビジネスコンサルティング本部
調査研究第一部 主幹研究員 大塚研一

本成果は、経済産業省のサポートのもと、
JFEテクノリサーチ株式会社、一般社団法人日本塗料工業会、水谷ペイント株式会社の
共同研究によって成されました。



MIZUTANI
NANOTECHNOLOGY

水谷ペイント株式会社

塗料相談室 ☎ 06-6391-3039 営業時間 午前9:00~12:00
午後1:00~3:00

本社 ☎532-0006 大阪市淀川区西三国 4-3-90 ☎(06) 6391-3151 FAX(06) 6393-1101
本社営業部 ☎532-0006 大阪市淀川区西三国 4-3-90 ☎(06) 6391-3401 FAX(06) 6391-3456
西日本開発部 ☎532-0006 大阪市淀川区西三国 4-3-90 ☎(06) 6391-3401 FAX(06) 6391-3456
東京支店 ☎101-0032 東京都千代田区岩本町 1-4-5 NS岩本町ビル ☎(03) 3865-8177 FAX(03) 3865-8760
東日本開発部 ☎101-0032 東京都千代田区岩本町 1-4-5 NS岩本町ビル ☎(03) 3865-8177 FAX(03) 3865-8760
北関東支店 ☎348-0038 埼玉県羽生市小松台 2-705-22 ☎(048) 563-0355 FAX(048) 563-5124
中部支店 ☎486-0815 愛知県春日井市十三塚町 3 番地 6 ☎(0568) 85-3551 FAX(0568) 85-3556
広島支店 ☎734-0022 広島市南区東雲 1-13-16 ☎(082) 284-6556 FAX(082) 283-0017
福岡支店 ☎811-2304 福岡県粕屋郡粕屋町仲原 2628-1 ☎(092) 611-5731 FAX(092) 621-2301
札幌営業所 ☎003-0006 札幌市白石区東札幌 6 条 5-2-6 ☎(011) 824-5711 FAX(011) 824-6464
工場 本社・埼玉・中部・広島・福岡