

第165研究部会

新船舶用塗料および塗装の技術開発

報告書

昭和54年3月

社団法人

日本造船研究協会

本年度は、コールタールの規制に関する対策として現在、造船所で使用されているコールタールエポキシ塗料に含まれるコールタール組成の検討、および昭和52年度に開発された新しい安全性の高い重防食塗料の塗料物性、塗膜物性、塗装作業性を調査し、実用化をはかるための指針を得るとともに、クロム化合物の規制に関する対策の一環として現用ショッププライマの組成調査および新しいショッププライマ開発のための調査を行なった。

はしがき

本報告書は、日本船舶振興会の昭和53年度補助事業「船舶建造技術の高度化に関する研究」の一部として
日本造船研究協会第165研究会においてとりまとめたものである。

第165研究部会委員名簿（敬称略五十音順）

部会長	賀田秀夫（東京商船大学）	
幹事	青木精一（神戸ペイント）	秋山重雄（中國塗料）
	阿部晃（日立造船）	石田富之輔（日本ペイント）
	太田昭三（三菱重工業）	小川信行（日本ペイント）
	岸野敏郎（神東塗料）	糸川定治（日本鋼管）
	佐野隆一（関西ペイント）	嶋谷四郎（三井造船）
	瀬尾正雄	土井浩（日本油脂）
	平井靖男（日立造船）	藤敬輔（石川島播磨重工業）
	牧島博（大日本塗料）	宮嶋時三（東京商船大学）
	宮本芳文（兎田化学工業）	三好貢
	森稔（川崎重工業）	吉田守男（東亜ペイント）
委員	秋庭徹郎（中川防蝕工業）	朝野秀次郎（新日本製鉄）
	宇都宮武彦（大阪造船所）	大西正次（日本アマコート）
	奥山孝志（日本中型造船工業会）	斎木昇（大日本塗料）
	梶山駿（佐世保重工業）	川路正（昭和海運）
	神例昭一（住友重機械工業）	北野三夫（出光タンカー）
	剣持雄治（岩田塗装機工業）	近藤利博（石川島播磨重工業）
	柴田利夫（ジャパンライン）	白石圭一（日本海事協会）
	実藤公一（三井金属鉱業）	鈴木茂（関西ペイント）
	鈴木省輔（函館ドック）	高橋弘孝（三菱重工業）
	辻本順一（カナエ塗料）	徳永勝行（来島ドック）
	永田三郎（住友金属工業）	日尾勇次（太平洋海運）
	藤井巖（日本造船技術センター）	
計議参加者	井垣浩二（大日本塗料）	大川一明（佐世保重工業）
	岡本一（三井造船）	織田凌司（三井造船）
	笠岡良孝（日本鋼管）	佐野俊一（日本油脂）
	嶋田憲一（日本ペイント）	管谷一郎（関西ペイント）
	鈴木昭雄（兎田化学工業）	仙波政俊（中國塗料）
	武津邦雄（神戸ペイント）	竹本歟（日本ペイント）
	徳増正義（三菱重工業）	平間敏郎（関西ペイント）
	広田信義（中國塗料）	広野一郎（三井金属鉱業）
	松原茂樹（関西ペイント）	松本光生（川崎重工業）
	真鍋明善（東亜ペイント）	水車正（日本造船技術センター）
	諸江昭洋（関西ペイント）	柳瀬元昭（川崎重工業）

目 次

1. まえがき	1
2. コールタールの規制に関する対策	2
2.1 コールタール組成の検討	2
2.1.1 概要	2
2.1.2 コールタール・エポキシ塗料塗膜からの水溶出	2
2.1.3 塗料および塗膜からのコールタールの分析	5
2.1.4 むすび	11
2.2 外板用塗料	12
2.2.1 概要	12
2.2.2 供試塗料	12
2.2.3 船体外板部を対象に設定した塗装系	12
2.2.4 調査項目とその調査方法	18
2.2.5 試験結果とその考察	22
2.2.6 むすび	41
2.3 タンク用コールタール規制対策塗料	43
2.3.1 概要	43
2.3.2 供試塗料	43
2.3.3 試験方法	46
2.3.4 試験結果(その1)	54
2.3.5 試験結果(その2)	72
3. クロム化合物の規制に関する対策	87
3.1 ショッププライマの現状調査	87
3.1.1 現用ショッププライマの組成調査	87
3.1.2 S/P 塗膜からのCr, Pb水溶出について	92
3.1.3 現用S/P塗装鋼板からの溶接及び2次表面処理時に発生する 粉塵について	95
3.2 新しいショッププライマの開発	102
3.2.1 Cr, Pb化合物代替物質の調査	102
3.2.2 新しいショッププライマの調査	105
4. あとがき	125

1. まえがき

造船塗装工程で塗料から発生する溶剤あるいは塗料ミストが大気へ放出される。放出された物質については、大気汚染防止および作業者の安全確保のため、大気汚染にかかる環境基準、特定化学物質等障害予防規則等の諸規則によって環境濃度が規制されている。そこでこれらの諸規制の規制値を越えないように、塗料中の対象物質の配合変更を行ない、新しい塗料を開発する。新しい塗料について塗料の諸性能の検討、塗装作業法の改善および安全性の確認に関わる研究を実施する必要がある。

この目的の1つとして昭和53年度は、次に示す項目について検討する。

- (イ) コールタール含有対策として昭和52年度開発した新しい安全性の高い重防食塗料の諸性能の検討。
- (ロ) クロム対策として新しいショップ・プライマの開発。

2. コールタールの規制に関する対策

2.1 コールタール組成の検討

2.1.1 概要

船舶の重防食塗料としてコールタール・エポキシ塗料が使われる。この塗料に含有するコールタールは、特定化学物質に該当する。

そこで造船所で使われているコールタール・エポキシ塗料中のコールタール量を求めるとともに、コールタール中に含有するベンツ・ピレンの分析法および含有量を求める。またコールタール・エポキシ塗料からの水溶出分についても油分濃度およびベンツ・ピレン量を求める。

2.1.2 コールタール・エポキシ塗料塗膜からの水溶出

(1) 試験条件

(i) 供試塗料

供試塗料を表 2.1.1 に示す。

(ii) 試験片

ガラス板 $50 \times 100 \times 2 \text{ mm}$

(iii) 塗装法

刷毛で目標 $250 \mu\text{m}$ 塗装する。

(iv) 乾燥

塗装後 1 週間室内で自然乾燥する。

(v) 浸漬条件

50°C 蒸溜水 30 日 空気吹込なし。

(2) 試験方法

試験片は、ガラス板片面に供試塗料を刷毛で塗装し、室内で 168 時間自然乾燥する。その試験片を 50°C 、1 ℥蒸りゅう水中に 30 日浸漬する。

30 日浸漬終了後、浸漬液を分析に供する。分析は、水中の油分濃度をベンツ・ピレン量について行なう。

(i) 水中の油分濃度測定方法

浸漬液および四塩化炭素 (CCl_4) を同量分液ロートに入れ十分、分液ロートを振る。その後、分液ロートを静置し、液が 2 層に別れるのを待つ。分離した 2 層のうち下層部を油分濃度計試料セルに注入する。

その試料セルを油分濃度計に入れ、油分濃度を求める。

なお油分濃度計の仕様を表 2.1.2 に示す。

表 2.1.2 油分濃度計仕様

機械名	島津油分濃度計 POC-100 形
測定方式	四塩化炭素抽出赤外線吸収方式
測定範囲	$0 \sim 20, 0 \sim 100 \text{ ppm}$
試料セル光路長	50 mm

(ii) 水中のベンツ・ピレン濃度測定

浸漬液をマイクロ・シリンジで $20\mu l$ 採取し、その液を液体クロマト・グラフ試料注入口へ入れる。その時の液体クロマト・グラフの操作条件を表 2.1.3 に示す。

表 2.1.3 液体クロマト・グラフ操作条件

液体クロマト・グラフ型式	島津高速液体クロマトグラフ LC-2
カラムの種類、長さ	Permaphase ODS $500\text{mm} \times 2.1\text{dLD}$
展開液組成	メタノール/水 = 90 / 10 (容量比)
展開液流量	1.0 mL/min
検出器の種類	分光蛍光光度計
検出器型式	島津 RF-500
検出器操作条件	励起波長 380.8 nm 蛍光波長 404.8 nm
検出限界	$7.4 \times 10^{-7}\text{ mg}$

(3) 試験結果および考察

試験結果を表 2.1.1 に示す。

(i) 油分濃度

(a) 塗膜からの水溶出は、供試塗料全てに見られる。しかし、その量は供試塗料間に大きな差がある。

(b) 水溶出分が多く油分濃度が高い塗料は、タールの種類が石炭系と称している塗料であり、膨潤炭、無水タール、カットバックタールおよび中ピッチ含有塗料からの油分溶出は小である。コールタール代替石油系物質含有塗料からの油分溶出が大きな塗料も小さな塗料もある。

これはコールタール代替石油系物質の種類が異なるためである。

(ii) 水へのベンツピレンの溶出

塗膜からのベンツピレンの水溶出は、各供試塗料とも無い。

この理由として次の 2 点が考えられる。

(a) ベンツピレンの水への溶解度が非常に小さい。

(b) 塗料樹脂がタールを包み込み、ベンツピレンの水溶出を抑える。

表 2.1.1 塗膜からの水溶出量

塗料番号	樹脂の種類	塗料の種類	タールの種類	加熱残分 (wt%)	タール含有塗膜からの水溶出分			
					空布量 (g)	乾燥膜厚 (μm)	油分濃度 (PPM)	ベンゼン量 (PPM)
1	塩素化樹脂	ST	石炭系	63.5	3.4			0
2	塩化ビニル	ST	石炭系	53.4	3.8	300	810.0	0
3	エポキシ	ST	石炭系	64.2	2.6	321	1.3	0
4	エポキシ	ST	膨潤炭	70.8	2.7	387	12.4	0
5	ウレタン	ST	膨潤炭	68.8	2.7	560	1.3	0
6	エポキシ	ST	膨潤炭	71.7	3.5	482	13.0	0
7	エポキシ	ST	無水タール	69.3	2.8	415	4.1	0
8	エポキシ	ST	無水タール	70.0	2.7	344	2.9	0
9	エポキシ	ST	カットバックタール	71.2	2.5	377	6.5	0
10	ウレタン	ST	カットバックタール	70.7	2.5	360	9.5	0
11	ウレタン	ST	カットバックタール	69.3	2.5	440	15.8	0
12	エポキシ	ST	石炭系	66.9	2.7	558	81.0	0
13	エポキシ	ST	石炭系	76.7	2.3	588	5.1	0
14	ウレタン	ST	石炭系	66.7	2.3	443	6.9	0
15	ウレタン	ST	石炭系	69.6	2.8	463	220.0	0
16	エポキシ	ST	石炭系	77.9	2.3	438	18.5	0
17	エポキシ	NP	石炭系	84.9	1.8	413	125.0	0
18	エポキシ	SL	石炭系	81.7	1.7	396	545.0	0
19	エポキシ	NS	中ピッチ	68.9	2.8	387	3.9	0
20	エポキシ	ST	中ピッチ	71.3	3.0	464	7.1	0
21	エポキシ	ST	石油系	63.4	2.5	391	8.6	0
22	ウレタン	NT ST	石油系	67.3	5.5	444	13.5	0
23	エポキシ	NT ST	石油系	70.2	3.4	428	16.0	0
24	エポキシ	NT ST	石油系	62.9	4.0	183	92.0	0
25	エポキシ	NT ST	石油系	68.3	3.4	617	12.0	0
26	エポキシ	NT ST	石油系	70.7	2.2	491	8.7	0

注) ST ; コールタール含有塗料

NP ; 非光化学反応性溶剤型コールタール含有塗料

SL ; 低溶剤型コールタール含有塗料

NS ; 無溶剤型コールタール含有塗料

NTST ; れき青葉などを含まないコールタール封蓋塗料

2.1.3 塗料および塗膜からのコールタールの分析

(1) 塗料に含まれるコールタールの定量

(i) 供試塗料

供試塗料を表 2.1.1 に示す。

(ii) 分析法

(1) ソックスレー法

日本造船工業会、「タールエポキシ樹脂塗料の衛生管理基準」の分析法に基づき試料約 2 g グラスファイバーフィルターにとりソックスレー抽出器に入れる。ベンゼンで抽出を行なう。抽出時間は 6 ~ 8 時間とする。

抽出液をエバボレータで約 10 mL まで濃縮する。

グラスファイバーフィルターを温ベンゼン (40 ~ 50 °C) 400 mL で洗浄し、フィルターと抽出液を合せて 80 °C 水浴上でベンゼン臭がなくなるまで濃縮する。さらに 80 °C 乾燥器中で 3 時間乾燥を行なう。

抽出液を入れたビーカ冷却後、ビーカに残った物質重量を秤量し、その値をコールタール量とする。

注) なお日本造船工業会のタールエポキシ樹脂塗料からのタール量を求める方法は労働省告示作業環境測定基準特定化学物質等の濃度測定のコールタール分析方法と同じである。

(2) 還流冷却器法

試料 2 ~ 5 g 300 mL 三角フラスコにとり秤量する。その後ベンゼン 150 mL を加え還流冷却器を付け水浴中で 1 時間加熱還流冷却を行ないコールタールの溶出を行なう。溶出液をガラスフィルターで濾過、および温ベンゼン (40 ~ 50 °C) 400 mL で洗浄する。濾液をエバボレータで約 50 mL まで濃縮する。その後 80 °C 水浴上でさらにベンゼン臭がなくなるまで濃縮する。さらに 80 °C 乾燥器中で 3 時間乾燥を行なう。

三角フラスコ冷却後、フラスコに残った物質重量を秤量し、その値をコールタール量とする。

(iii) 分析結果および考察

(a) ソックスレー法の結果と還流冷却器法の結果の対比を表 2.1.3 に示す。

表 2.1.3 分析の対比

	ソックスレー法	還流冷却器法
分析時間	1 日以上必要	1 時間
分析結果		
供試塗料(a)(35.1)	3.5.5	3.6.6
(b)(34.5)	3.7.4	3.8.3
(c)(26.0)	2.5.3	2.6.4
(d)(7.5)	2.8.1	3.0.7

注()内の数字は塗料会社のコールタール含有量値(単位Wt %)

(1) ソックスレー法が還流冷却器法比べ分析に時間を要する。

(2) コールタール量はソックスレー法に比べ還流冷却器法の方が大きな値を示す。これは、ベンゼン溶出分を還流冷却法の方が多いかつはやく溶出することができる事を示している。

(e) 供試塗料のコールタール量は、表 2.1.3 中の(c)の供試塗料を除き他はソックスレー法、還流冷却法とも塗料会社値より大きな値を示す。

これは、コールタール以外にベンゼンがエポキシ樹脂を溶かすためと考える。

以上の結果から塗料中のコールタールの定量は還流冷却法で行なう。

(b) 塗料中のコールタール量結果

各供試塗料中のコールタール量の分析結果を表 2.1.4 に示す。

(1) 塗料会社値と分析値の差

コールタール量の塗料会社値と分析値を比べた場合 №6 および №11 を除き他は全て、分析値の方が大きい値を示した。分析値は、塗料会社値のコールタール量の値とコールタール以外の樹脂量の値の中間を示す。その理由として次のことが考えられる。

- ベンゼン溶解物質はコールタールだけでなく樹脂も溶解する。このことは、№1 塗料の分析値 = 塗料会社のコールタール量 + コールタール以外の樹脂量であることからも推定できる。

また、№17 および №18 塗料のような低分子 エポキシを使用した塗料もコールタール以外の樹脂がベンゼンに溶解し、溶解分がコールタール分析値に含まれることを示している。他の塗料もまた、ベンゼンにより多少ともコールタール以外の樹脂が溶解していることを示している。

- コールタールが全てベンゼンに可溶ではなく表 2.1.5 に示すようにベンゼン不溶分を含んでいる。このためベンゼン可溶コールタール分 + コールタール以外の樹脂のベンゼン可溶分が分析値として表われた塗料もあると考えられる。この例にあてはまるのが №6 および №11 であろうと推定する。

以上のことからコールタールの分析法として日本造船工業会で示されている方法は、コールタール含有塗料からの正確なコールタール量を求めるることは難かしい。

表 2.1.4 塗料中に含まれるコールタール量およびベンツビレン量

塗料 番号	樹脂の種類	タールの種類	コールタール以外 樹脂量(wt%)	コールタール量(wt%)		ベンツビレン量比
				塗料会社直 接値	分析値	
1	塩素化樹脂	石炭系	12	30	41.1	1.26
2	塩化ビニル	石炭系	20	8	21.9	0.37
3	エポキシ	石炭系	10.1	16	17.1	0.63
4	エポキシ	膨潤炭	16.2	35.1	35.9	1.00
5	ウレタン	膨潤炭	14.5	26	26.0	0.39
6	エポキシ	膨潤炭	12.1	35	30.7	0.91
7	エポキシ	無水タール	43*	18.5	23.7	0.29
8	エポキシ	無水タール	37*	22.0	22.1	0.63
9	エポキシ	カットバッタール	24.0*	19.1	32.9	0.57
10	ウレタン	カットバッタール	20.0*	20.0	23.9	0.59
11	ウレタン	カットバッタール	20.0*	20.0	16.0	0.82
12	エポキシ	石炭系	17.0	20.0	29.4	0.59
13	エポキシ	石炭系	19.0	25	39.5	0.81
14	ウレタン	石炭系	11.8	21	29.8	2.39
15	ウレタン	石炭系	11.8	21	33.9	1.74
16	エポキシ	石炭系	17.5	21	37.9	0.66
17	エポキシ	石炭系	31.7	16	59.4	0.35
18	エポキシ	石炭系	38.5	16	51.2	0.28
19	エポキシ	中ピッチ		29	33.1	0.63
20	エポキシ	中ピッチ		16	30.8	0.41
21	エポキシ	石油系	19.5*	—	25.5	0
22	ウレタン	石油系	26.8	—	29.0	0.5×10^{-5}
23	エポキシ	石油系	13.8	—	27.8	0
24	エポキシ	石油系	18.0	—	26.5	0.13×10^{-2}
25	エポキシ	石油系	74	—	20.6	—
26	エポキシ	石油系	29	—	26.9	0

(注) コールタール以外の樹脂量は主剤中に含まれる樹脂量を示す。

* は樹脂ワニス量で示す。

ベンツビレン量比は 塗料中のベンツビレン量 / 塗料番号全料のベンツビレン量 を示す。

表 2.1.5 コールタールのベンゼン不溶分

コールタールの種類	ベンゼン不溶分	%
77 %膨潤炭トルオール液	24.5 (32)	56.1
80 %中ピッチキシロール液	17.8 (22)	62.1
無水タール	9.2 (12)	67.9
72.5 %固型分コールタール	23.5 (32)	50.0

注) 分析法は還流冷却器法で行ない濾紙残留分を80℃ 3時間乾燥後重量測定する方法。

(2) 塗料に含まれるベンツ・ビレンの定量

(i) 供試塗料

供試塗料を表2.1.1に示す。

(ii) 分析法

2.1.3の(1)項の還流冷却器法で得られたベンゼン溶出液を用い、その液をマイクロ・シリジングを行い、液体クロマト・グラフ試料注入口へ入れる。分離操作を液体クロマトグラフで行ない、ベンツ・ビレンの検出を螢光分光光度計で行なう。

液体クロマトグラフおよび螢光分光光度計分析条件を表2.1.3に示す。

また定量方法はベンツ・ビレン既知濃度のチャート面積をもとに、面積比で濃度を求める。

(iii) 分析結果および考察

分析結果を表2.1.4に示す。なお、ベンツ・ビレン量は、主剤を100とした場合の百分率で示した。

ベンツ・ビレン量は大略、コールタール含有量に比例している。

しかし、コールタール対策塗料として開発されたN0.21～N0.26の石油系コールタール代替物質を含んだ塗料はほとんどベンツ・ビレンが無いに等しい。従って安全衛生面からはすぐれた塗料といえる。

(3) 塗膜に含まれるコール・タール量の定量

(i) 供試塗料

供試塗料を表2.1.1に示す。

(ii) 試料作成法

供試塗料をポリカップに主剤と硬化剤を約50mℓ入れ十分混合する。7日室内放置後、硬化した塗料をポリカップから取りだし、110℃ 3時間乾燥器中で十分乾燥硬化させる。その後材料をこまかく粉碎する。

(iii) 分析法

分析は、2.1.3の(1)項の還流冷却器法で試料からコールタールをベンゼン溶出し、コールタール量を求める。

(iv) 分析結果および考察

分析結果を表2.1.6に示す。

塗料会社値を比べると分析値の方が低くでている。

これは、塗料会社値はベンゼン不溶分を含めたコールタール量で示しているためと考える。

表2.1.5のベンゼン不溶分を塗料会社値から差し引き分析値と比較すると、分析値のタール量の方が大となる。

従って、タールの他にタール以外の樹脂もベンゼン溶出していると考えられる。またタールを含まないN0.21～N0.26の塗料からもベンゼン溶出分がある。

以上のことからベンゼン溶出による溶出によるコールタール定量法をコールタール含有塗料に適用する時は、前もって塗料樹脂のベンゼン溶出量およびコールタールのベンゼン不溶分を求めておかないと真のコールタール量を求めることが難しい。

表 2.1.6 塗膜中のコールタール量分析結果

塗料番号	樹脂の種類	タールの種類	塗膜中のタール (wt%)	
			塗料会社値	分析値
1	塩素化樹脂	石炭系	49	-
2	塩化ビニル	石炭系	15	-
3	エポキシ	石炭系	24	13.4
4	エポキシ	膨潤炭	51	32.3
5	ウレタン	膨潤炭	40	27.9
6	エポキシ	膨潤炭	50	13.6
7	エポキシ	無水タール	26	15.1
8	エポキシ	無水タール	33	17.2
9	エポキシ	カットバックタール	26	21.3
10	ウレタン	カットバックタール	27	25.9
11	ウレタン	カットバックタール	27	21.4
12	エポキシ	石炭系	33	14.3
13	エポキシ	石炭系	36	19.9
14	ウレタン	石炭系	31	16.0
15	ウレタン	石炭系	31	18.2
16	エポキシ	石炭系	28	20.4
17	エポキシ	石炭系	17	20.1
18	エポキシ	石炭系	16	18.4
19	エポキシ	中ピッチ	38	21.3
20	エポキシ	中ピッチ	23	15.8
21	エポキシ	石油系	-*	14.6
22	ウレタン	石油系	-*	21.5
23	エポキシ	石油系	-*	13.6
24	エポキシ	石油系	-*	17.6
25	エポキシ	石油系	-*	7.2
26	エポキシ	石油系	-*	6.4

注) * はコールタールは含まず

214 む す び

コールタール組成検討結果をまとめると次のとおりである。

- (1) コールタール含有塗料塗膜からの水溶出は油分としての溶出はみられる。しかし、発ガン性物質であるベンツ・ピレンの水溶出は無かった。
 - (2) 塗料中のコールタール定量法は、造船工業会で決めた方法(ソックスレ法)より還流冷却器法の方がコールタールの溶出が速く、分析時間が短かい。しかし、両方とも真のコールタール量を求め難い。
 - (3) 塗料中のベンツ・ピレン定量法は、還流冷却器法によりベンゼン溶出液を使い、液体クロマトグラフと螢光分光光度計により迅速に分析できる。
 - (4) 塗料中のベンツ・ピレン量は、コールタール量に大略比例しており、石油系コールタール代替物質含有塗料にはほとんどベンツ・ピレンを含んでいない。
- 本検討では、真のコールタール量を求める方法まで出来なかったが今後、塗料に含有するコールタール量を正確につかむ分析法の開発が待たれる。

2.2 外板用塗料

2.2.1 概 要

船体外板用として開発されたコールタール対策塗料について、それらの新塗料の性状調査を行なうとともに、対象区画である船体外板部をさらに船底部と外舷部の2区画に大別し、これらの新塗料による各区画に対する塗装系塗膜としての耐食性、耐候性および層間付着性などの諸特性を検討した。また、個々の新塗料に対しては塗装作業性についても若干の検討を試みた。

これらの各種検討結果に基づき、新しいコールタール対策塗料の実船への適用性を総合的に評価した。

2.2.2 供試 塗料

研究対象とした新しいコールタール対策塗料は、現用のタールエポキシ樹脂塗料に代わるものとして開発された塗料であり、エポキシ樹脂をビヒクルとし、下記の3種のいずれかに属する塗料である。

- (A) コールタールまたはコールタールピッチを5 wt %以下の範囲で含有する塗料 (C T型塗料)
- (B) 膨潤炭およびアスファルト、石油ピッチあるいはその他瀝青質を含有する塗料 (B T型塗料)
- (C) 上記の瀝青質などは含まないが、その他の物質を含有する塗料 (N T型塗料)

さらに、これらの新塗料を開発するにあたり、炭化水素類である有機溶剤についても削減対策を考慮し、各塗料に対して次の諸特性を具備するようあらかじめ設定した。

- (i) 塗料 粘度 : 塗装作業において、シンナーを添加することなく、現用の1液型エアレス塗装機でスプレー塗装が可能な粘度範囲にあること。
- (ii) 不揮発分 : 低溶剤型塗料の不揮発分は80 wt %以上であること。
- (iii) 可使時間 : 環境温度30 °Cにおいて、2時間以上の可使時間を有すること。
- (iv) 乾燥時間 : 室温(約20 °C)条件下において、塗装後15時間以内で塗膜面歩行が可能な程度に硬化乾燥すること。

これらの設定条件などを考慮して開発された船体外板用コールタール対策塗料の種類を表2.2.1に示す。これらの各種塗料は有機溶剤対策面からも検討した塗料であり、いずれも現在の塗料設計技術上で開発可能なものであるが、本研究においては、これらの中から代表的な数種を選択して供試塗料とした。

なお、本研究での各種検討においては、これらのコールタール対策塗料に対し、現用の溶剤型塗料であるタールエポキシ樹脂塗料およびエポキシ樹脂塗料と比較検討した。また、船底部区画の塗装系において上塗塗料として適用した船底防汚塗料(以下A/Fと略す)としては、防汚剤として亜酸化銅を含有した現用塗料である。さらに、さび止め塗料(以下A/Cと略す)と上塗塗料とのバインダーコート(以下B/Cと略す)などを含め、本研究における全供試塗料の塗料性状を表2.2.2-(1)~(2)に示す。

また、塗装系塗膜としての諸特性を検討する場合、下塗塗料であるショッププライマ(以下S/Pと略す)との関連についても検討を行う必要がある。

そこで代表的なS/Pとして有機ジンクプライマ、無機ジンクプライマおよびウォッシュプライマの3種を選び供試塗料とした。これらの各S/Pの塗料性状を表2.2.3に示す。

2.2.3 船体外板部を対象に設定した塗装系

船体外板部をさらに船底部と外舷部の2区画に大別し、前述の各種供試塗料により、船底部区画に対しては9種、外舷部区画に対しては4種の各塗装系を設定した。それらの各塗装系とその仕様をそれぞれ表2.2.4および表2.2.5に示す。

表 2.2.1 コールタール対策塗料の種類(船体外板用)

コールタール 溶剤の 対策塗料 タイプ	C T	B T	N T	T E , P E (現用塗料)
N S		◎	◎	◎
S L		○	○	◎
N P	○	◎	◎	◎
S T	◎	○	○	○

備考 : (1) 記号の説明

C T : コールタールまたはコールタールピッチを 5 wt% 以下含有するタイプ

B T : 上記以外の瀝青質を含有するタイプ

N T : 瀝青質は含まないが、他の物質を含有するタイプ

T E : 現用のタールエポキシ樹脂塗料

P E : 現用のエポキシ樹脂塗料

N S : 無溶剤型塗料

S L : 低溶剤型塗料

N P : 非光化学反応性溶剤型塗料

S T : 現用溶剤型塗料

(2) ○印は本項目において検討した種類

(3) ◎印は開発可能であるが本項目において検討しなかった種類

表 2.2.2-(1) 供試塗料の塗料性状 (A/C)

項目	種類 試料	CT-A/C/NP	ET-A/C/SL	BT-A/C-ST	NT-A/C-SL	NT-A/C-ST	TE-A/C-ST	PE-A/C-ST	表面仕上	
									黒 ラテックス	黒 ラテックス
粒度 (20°C)(塗料%)	P 7.8	25	28	25	20	23	25	23	16	44
不揮発分(wt%)	71	75.9	80	84.6	70	66.5	86	84.8	69	65.8
混合割合 (wt%)	主剤 1.5	8.5 1.5	8.5 1.5	8.0 2.0	8.5 1.5	8.0 2.0	8.5 1.5	8.5 1.5	8.0 2.0	8.0 2.0
可燃性 (20°C)	h	8	8	2	4	3	16	2	4	8
塗布量 (g/m²)	309	276	385	410	593	247	480	445	360	294
膜厚 (μm)	wet dry	230 125	209 125	340 250	321 250	452 125	204 250	330 250	329 250	245 250
乾燥時間 (20°C)	15 硬化	3 16	2 24	16 16	3 16	2 16	2 24	3 8	14 16	3 12
塗料中の溶剂量(wt%)	29	24.3	19.7	15.4	30	33.5	10.4	16.1	31	34.2
備考									1回目用	

表 2.2.2-(2) 供試塗料の塗料性状 (B/C, A/F, T/S)

種類	B/C-NP	B/C-ST	A/F	NT-T/S-SL	NT-T/S-ST	PE-T/S-ST
式料						
色相	レッド	レッド	赤	レッド	レッド	レッド
比重(塗料)	1.27	1.12	1.27	1.90	1.78	1.47
P粘度(20°C)(塗料)	7	13	7	4	FC ^{#4} 80 sec	22
不揮発分(wt%)	63	66	59	76	72	87
混合割合 (wt比)	—	—	—	—	8.5 1.5	9.0 1.0
可浸透性(20°C)	—	12	+	—	2	4
塗布量(g/m ²)	110	203	127	161	218	237
膜厚 (μm)	wet dry	90 40	181 100	110 40	85 50	122 125
乾燥時間 (20°C)	指標	0.5	1.5	0.5	0.5	1.2
塗料中の溶剤量(wt%)	37	12.4	41	24	28.0	9.3
塗料中の溶剤量(wt%)	—	—	—	—	ビニル系 塗料系	15.1
希						

表 2.2.3 供試ショッププライマの塗料性状

項目 種類(記号)	有機質ジンクプライマ (O)	無機質ジンクプライマ (I)	ウォッシュプライマ (W)
一般名称	エポキシ ジンクリッヂプライマ	エチルシリケート型 ジンクプライマ	長期暴露型 ウォッシュプライマ
色相	グレイ	グレイ	暗緑色
混合割合 (wt比)	ベース : 18 硬化剤 : 9 粉 : 45	ベース : 6 添加剤 : 3 粉 : 9	ベース : 8 添加剤 : 2
比重(塗料)	2.26	1.58	0.91
不揮発分(wt比)	78.0	63.6	23.0
塗布量(g/m ²)	103	80	100
膜厚 dry (μm)	15	17	15

表 2.2.4 船底部塗装系

塗装系 No.	仕様 S/P	下塗塗料(A/C)		上塗塗料(A/F)		備考
		種類	塗回数 (膜厚; μm)	種類	塗回数 (膜厚; μm)	
1	O, I	CT・A/C・NP	2 (125×2)	A/F	1 (50)	
2	O, I, W	BT・A/C・SL	1 (250)	A/F	1 (50)	1試料のみ
3	O, I	BT・A/C・SL+B/C・NP	各1 (250+40) 100	A/F	1 (50)	
4	O, I	BT・A/C・ST	1 (250) (2) (125×2)	A/F	1 (50)	
5	O, I	BT・A/C・ST+B/C・ST	各1 (250+40)	A/F	1 (50)	1試料のみ
6	O, I, W	NT・A/C・SL	1 (250)	A/F	1 (50)	1試料のみ
7	O, I	NT・A/C・SL+B/C・NP	各1 (250+40) 100	A/F	1 (50)	
8	O, I	NT・A/C・ST	2 (125×2)	A/F	1 (50)	
9	O, I, W	TE・A/C・ST	2 (125×2)	A/F	1 (50)	

備考 : (1) S/P, O: 有機ジンク、I: 無機ジンク、W: ウォッシュプライマ

(2) B/C: バインダーコート

(3) 上塗塗料(A/F)は早期評価を行うため1回塗装とした。

表 2.2.5 外舷部塗装系

塗装系 No.	仕様 S/P	下塗塗料 (A/C)		上塗塗料 (T/S)		備考
		種類	塗回数 (膜厚: μm)	種類	塗回数 (膜厚: μm)	
1	なし	NT・A/C・SL	1 〔 250 〕	NT・T/S・SL	1 〔 125 〕	1試料のみ
2	なし	NT・A/C・SL+B/C・NP	各1 〔 250+100 〕	NT・T/S・SL	1 〔 250 〕	1試料のみ
3	なし	NT・A/C・ST	1 〔 125 〕 (2) 〔 125×2 〕	NT・T/S・ST	1 〔 125 〕 (2) 〔 125×2 〕	
4	なし	PE・A/C・ST	2 〔 100×2 〕	PE・T/S・ST	2 〔 40×2 〕	

2.2.4 調査項目とその調査方法

(1) 塗料の性状調査

塗料の性状調査としては、塗料粘度、不揮発分、塗膜乾燥時間および貯蔵安定性などを調査した。

(i) 塗料粘度

塗料温度 20°C における主剤、硬化剤、およびそれらを規定割合で混合した直後の各試料に対し、B型回転粘度計により、4号ロータを用い、回転数 60 rpm 時の粘度を測定した。

(ii) 不揮発分

各供試塗料の主剤、硬化剤および混合物に対し、JIS K 5400 に準拠して加熱残分を測定し、不揮発分を求めた。

(iii) 塗膜乾燥時間

1.2 t × 20 × 400 mm の軟鋼試験板（磨鋼板）に各供試塗料を wet で約 300 μm の厚さに塗布し、引摺式 Drying timer を用いて、所定温度（10, 20 および 30°C）条件下における塗膜乾燥時間を測定した。

(iv) 貯蔵安定性

各供試塗料の主剤および硬化剤をそれぞれ約 250 mL 採り、容量 300 mL の容器に入れて密閉し 35 ± 2°C に保った恒温器に入れた。

1か月ごとに恒温器より取り出し、室内に 24 時間放置してのち、用器のふたを用いて容器内の塗料の状態を観察し、貯蔵安定性を調査した。

(2) 塗膜の性能調査

塗膜性能としては、船底部と外舷部の各区画を対象とした塗装系塗膜に対し、耐食性、耐候性および塗り重ね塗膜の層間付着性などを調査した。

(i) 塗装試験板の作製

3.2 t × 200 × 300 mm のショットブロスト鋼板に対し、3種の S/P（有機ジンクプライマ、無機ジンクプライマ、ウォッシュプライマ）をエアレス塗装により、それぞれ規定膜厚に塗装した。

S/P 塗膜乾燥後、各試験板を 1か月間屋外に暴露したのち、試験板を上部と下部に区分し、SPSS に準拠して上部を Pt₁ に、下部を Pt₃ の各グレードに 2次表面処理を施した。2次表面処理後直ちに、供試塗料をエアレス塗装により所定の塗装系仕様に塗り重ねて塗装試験板を作成した。

(ii) 耐食性試験（40°C 加温人工海水浸漬試験）

船底部を対象とした塗装系塗膜に対して行なった耐食性試験であり、加熱装置を備えたステンレス製の水槽に人工海水を入れ、その温度を 40°C に加熱保持した中に試験板を浸漬した。試験液（人工海水）には常にエアーポンプにより空気を吹き込み、酸素を供給するとともに、液を攪拌して欠陥発生を促進させた。なお、塗膜欠陥としては、ふくれやさびの発生度合を肉眼観察し、その評価は、ASTM や SSPC の評価基準に準拠して行なった。

(iii) 耐候性試験（屋外暴露試験）

外舷部を対象とした塗装系塗膜に対して行なった耐候性試験であり、海岸横に設置した南面 45° の角度をもった暴露台に試験板を取り付けた。本試験における塗膜欠陥としてはふくれやさびの発生の他に、上塗塗膜のショーキングの有無についても観察した。

(iv) 付着性試験

各塗装系塗膜における塗料の層間付着性を調査することを目的に塗装初期（塗膜が十分に硬化乾燥した状態で浸漬や暴露に供しない塗膜）、耐食性試験 3 および 5 か月後、耐候性試験では 5 か月後に次に示す 2つの方法で付着性試験を実施した。

(1) ナイフセロテープ試験

クロスカットナイフ試験ともいわれ、塗膜にカッターナイフで 60° の角度でクロス状に塗膜を切り込み、巾 24 mm のセロテープをカット部に粘着させたのち、すばやく引きはがし、その時の塗膜のはがれ状態によって付着性を評価した。その際の評価基準を表2.2.1.6に示す。

なお、本項目において、船底部塗装系塗膜に対してはA/F 塗膜面からクロス状に塗膜を切り込み、A/CとA/Fの層間付着性を調査することに主眼を置いて実施した。

(2) 引張付着力試験

塗膜面に直径 25 mm の円筒形の試験ジグを接着剤を用いて接着させ、接着剤が硬化したのち試験ジグ周辺部の塗膜はナイフにより素地に達するまで切り込む。試験ジグを接着させた試験片は引張ジグに接着し、インストロン引張試験機により、塗膜面に対し垂直方向に毎分 3 mm の一定速度で引張った。その際、破断面を塗り重ね塗料の層間であれば、その破断応力を層間付着力とし、破断面が塗膜の凝集力であり、層間付着力はその凝集力よりも大きいと評価した。なお、本試験方法では塗膜の最も弱い部分で破断する特質があり、船底部塗装系塗膜では一船に凝集力の小さいA/F 塗膜の凝集破断になり易い。従って、本項目ではすべてA/F 塗膜をサンドペーパーで削り取り、

A/CあるいはB/C 塗膜面を出してその塗膜面に試験ジグを接着させ、S/PとA/C, A/C の塗り重ね層間あるいはA/CとB/Cの各層間付着性を調査する目的で実施した。

(3) 塗装作業性能の調査

塗装作業性能に影響する要因としては、塗料の粘度特性、使用するエアレス塗装機の圧力比や供給空気圧、スプレイチップ、塗装作業時環境条件(温度や湿度)、塗料温度などである。これらの諸因子が相互に作用して塗装作業の難易を左右する。従って、塗装作業性について検討するにはこれらの諸因子をある範囲で変化させて塗装し、霧化状態の観察、パターン幅や膜厚分布などを測定して、各試料ごとに最適塗装条件を見出すことが必要である。本研究では、コールタール対策塗料としての供試塗料の中から代表的な5種を選択し、現用のタールエポキシ樹脂塗料やエポキシ樹脂塗料と対比した。

(i) 塗装作業性実験装置の概要

塗装作業性に関する調査を行なうための実験装置の諸元と塗装条件などについて、表2.2.7に示す。

なお、パターン幅や膜厚分布測定用試験板に塗装する際に、スプレイガンの移動速度やスプレイ距離を一定に保つため、簡易自動塗装装置を塗装した。またこれらの実験においては環境条件を一定にするため、恒温恒湿塗装実験室で実施した。

(ii) 塗装作業性調査項目とその実験要領

塗装作業性を評価するため、圧力やチップを変化させ、霧化状態、パターン幅、膜厚分布などを測定し、また、タレ限界膜厚の測定も行なった。

(1) 霧化状態とパターン幅の測定

3種のスプレイチップに対し、それぞれポンプ供給空気圧(一次圧)を $3.5 \sim 5.0\text{ kgf/cm}^2$ (二次圧:約 $15.7 \sim 22.5\text{ kgf/cm}^2$)に変動させて吐出し、パターンの広がりやティルの有無などを調査して霧化状態を観察した。また、パターン幅測定に際しては、簡易自動塗装装置を用い、スプレイ距離を一定(40 cm)に保ち、幅 1 m の試験用紙に対して霧化状態観察と同条件で下向き塗装した。塗膜乾燥後パターン幅(霧幅)を測定した。パターン幅測定においては、素地が見えず、完全に塗膜で覆われている幅、すなわち、有効パターン幅についても測定した。

(ii) 膜厚分布の測定

膜厚分布測定に際しては、 $1.2\text{ t} \times 500 \times 800\text{ mm}$ の磨鋼板に対し、各スプレイチップごとに最適圧力条件(一次圧:4または 5 kgf/cm^2)で塗装し、塗膜乾燥後、パターンの幅方向に 5 cm 間隔で膜厚測定を行い、膜厚分布状態を調査した。

(4) タレ限界膜厚の測定

1.2 t × 300 × 500 mm の磨鋼板の長さ方向の中央部にガムテープ(幅 50 mm)を粘着させた試験板を床面に水平に置き、下向きにそれぞれ数段階の膜厚変化をつけて塗装した。すばやく wet 膜厚を測定してガムテープをはがし、その試験板を垂直に立てかけて放置した。塗膜のタレ状態を観察し、タレを生じた最小の wet 膜厚をもってタレ限界膜厚とした。

表 2.2.6 ナイフセロテープ試験評価基準

はくり形態	状況	評価点
	はくりなし	10
	カット線に沿って点状に一部分はくり	8
	カット線に沿って約 1 mm 幅で部分的にはくり	6
	カット線に沿って約 2 mm 幅でほとんどはくり	4
	クロスカット部がかなりはくりし、一部分の塗膜が残る	2
	ほとんどはくり	0

表 2.2.7 塗装作業性能実験装置の諸元と塗装条件

装置機器と要因		諸元または水準	備考
エアレス 塗装機	機種	グラコキングハイドラスプレイ	
	ポンプ圧力比	4.5 × 1	
塗料ホース		ステンレスホース(2/8インチ径)	
スプレイガン		オートガン	
スプレイチップ		617, 621, 625	
ガン移動速度		約 5.8 cm/S	簡易自動塗装装置による
スプレイ距離		4.0 cm	簡易自動塗装装置による
供給空気圧力(一次圧)		3.5 ~ 6.0 kgf/cm ²	

2.2.5 試験結果とその考察

(1) 塗料の性状調査

(i) 塗料粘度

塗料温度 20 °Cにおける主剤、硬化剤および混合物に対し、B型回転粘度計を用いて測定した試料の粘度を表 2.2.8 に示す。

この表にも示すように、主剤の中には非常に粘度が高く、B型回転粘度計では測定が不可能な試料が数種あった。しかし、規定割合で硬化剤と混合するとかなり低粘度となり、CT・A/C・NP の 1 試料を除いて、いずれも現用のタールエポキシ樹脂塗料と同等あるいはそれより低粘度であった。

これらの粘度測定の結果から推察して、現用の 1 液型エアレス塗装機により塗装が可能であると判断される。

(ii) 不揮発分

JIS 法に準拠し、105 °C で 3 時間加熱して求めた不揮発分（加熱残分）の測定結果を表 2.2.9 に示す。これらの結果のうち、特に低溶剤型塗料（SL）に注目すると、一般に、主剤や硬化剤それぞれ単独の場合の不揮発分が高くなっている。その原因としては、以下のことが考えられる。① 主剤中のエポキシ樹脂の中には低粘度の反応性希釈剤的エポキシ樹脂などが含有されていをため、主剤単独の加熱では揮発性を有するが、混合物では硬化剤との反応が進行し、加熱による揮発性が低下する。② 主剤中の希釈剤も加熱による揮発性がある。③ 硬化剤中の樹脂にも加熱により揮発性を有するが、主剤と混合することによりエポキシ樹脂との反応が進み揮発性が低下する。このように、SL タイプの塗料は溶剤含有量を少なくしているため、塗料粘度調整の目的で希釈剤（反応性あるいは非反応性樹脂など）を用いている。しかし、混合物での不揮発分測定結果を見ると、初期に設定した SL タイプの不揮発分は 80 wt % であることを満足している。

(iii) 塗膜乾燥時間

Drying timer を用いて測定した各供試塗料の塗膜乾燥時間について、図 2.2.1 に示す。これらの結果からコールタール対策としての A/C 塗料は、環境温度が 10 °C 以下では、いずれの試料とも 24 時間以内では硬化乾燥せず、特に低溶剤型塗料（A/C・SL）の中には、環境温度が 20 °C においても、硬化乾燥にいたるには 24 時間を必要とする試料があり、初期に設定した「室温（20 °C）条件下で塗装後 15 時間以内で塗膜面歩行が可能な程度に硬化乾燥すること」に対して満足されていないことが判明した。また、コールタール対策としての外軸部上塗塗料（T/S）についても A/C 塗料とはほぼ同様の塗膜乾燥性を有していることがわかった。一方、A/F 塗料の B/C としての塩化ゴム系塗料は環境温度 10 °C においても、いずれも 6 時間以内に乾燥するが、エポキシ樹脂塗料の非光化学反応性溶剤型塗料（NP）の場合は 10 °C の環境下では 24 時間経過後でも硬化乾燥に達していない。しかし、この B/C は環境温度が 20 °C では現用のタールエポキシ樹脂塗料と同程度の乾燥時間であり、実用上は問題ないものと思われる。

(iv) 貯蔵安定性

35 °C の恒温中に保持して調査した貯蔵安定性試験 5 か月間までの結果を表 2.2.10 に示す。この表にも示したように CT・A/C・NP、NT・A/C・SL および NT・T/S・SL の主剤の中には、わずか 1 か月間の貯蔵で、分離沈殿や固化（ゲル化）している試料があった。特に CT・A/C・NP の主剤で貯蔵 1 か月間で粘土状になった試料は初期においても粘度測定が不可能なほど高粘度であった。また、この種の NP タイプの A/C 塗料は昭和 52 年度において検討した有機溶剤対策塗料の供試塗料の場合と全く同様の結果であったことから、樹脂系や溶剤組成に多少問題があるものと思われ、今後の改良検討が望まれる。

表 2.2.8 供試塗料の粘度測定結果

(at 20°C)

種類	試料	粘度 (P)		
		主剤	硬化剤	混合物
CT・%・NP		—	15	80
		60	10	25
ET・%・SL		35	6	30
		50	10	25
BT・%・ST		45	<1	20
		60	5	20
NT・%・SL		—	5	25
		50	10	25
NT・%・ST		—	5	23
		50	4	20
TE・%・ST		—	<1	45
		35	3	20
FE・%・ST		30	2	10
		35	12	18
NT・%・SL		130	10	23
		50	10	26
NT・%・ST		70	30	40
		50	5	21
PE・%・ST		15	7	10
		22	6	13

備考：B型回粘度計 4号ローラ 60 rpm.

表 2.2.9. 供試塗料の不揮発分測定結果

種類 試料	不揮発分(%)		
	主剤	硬化剤	混合物
CT・%・HT	74.5	52.3	71.1
	82.0	72.9	82.1
BT・%・SL	71.2	57.5	81.2
	83.5	65.7	83.4
BT・%・ST	76.4	34.3	71.7
	77.3	50.1	73.5
NT・%・SL	74.5	60.8	84.4
	83.7	66.4	82.9
NT・%・ST	73.1	46.9	67.2
	77.6	45.3	75.1
TE・%・ST	74.6	34.5	67.3
	73.3	44.1	65.6
PE・%・ST	67.2	47.9	65.4
	68.9	57.5	66.0
NT・%・SL	77.6	62.0	86.7
	83.5	65.3	85.0
NT・%・ST	76.3	41.9	70.1
	76.9	45.1	74.0
PE・%・ST	64.5	48.2	61.3
	64.3	47.7	57.7

備考: 測定条件, 105°C × 3 時間.

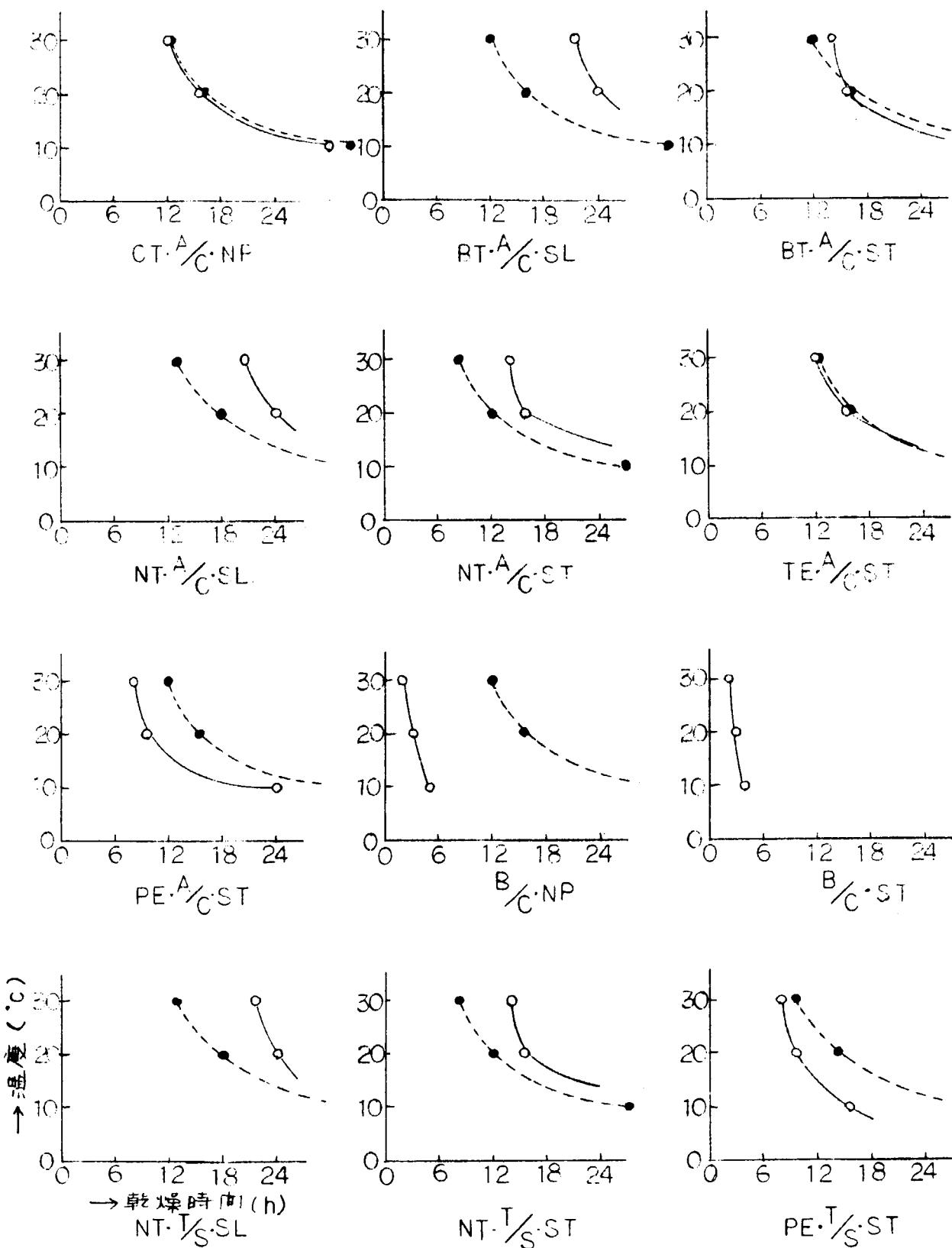


図 2.2.1 供試塗料の乾燥時間と温度の関係

表 2.2.1.0 コールタール対策塗料の貯蔵安定性試験結果

試 料 種 類	貯 藏 期 間	1ヶ月間	3ヶ月間	5ヶ月間
		主剤が粘土状	同 左	主剤が固化
CT・A/C・NP		○	○	主剤が硬化
BT・A/C・SL		○	○	○
BT・A/C・ST		○	○	○
NT・A/C・SL	主剤・硬化剤共沈殿固化	○	同 左	○
NT・A/C・ST		○	○	○
TE・A/C・ST		○	○	○
PE・A/C・ST		○	○	○
NT・T/S・SL	主剤が沈殿固化	○	同 左	○
NT・T/S・ST		○	○	○
PE・T/S・ST		○	○	○

(2) 塗膜の性能調査

3種のS/P塗装鋼板を1か月間屋外に暴露したのち、SPSSに準拠して、試験板の上下にそれぞれPb₁のPt₃の各グレードに2次表面処理を施した。その処理状態を図2.2.2に示す。

これらの処理鋼板に対し、設定した各塗装系仕様に基づき、供試塗料を所定の膜厚で塗り重ねて塗装試験板を作製した。この際塗り重ね塗装インターバルは原則として1日1回塗装で行なったが、中には2日間のインターバルになった試験板もある。

これらの塗装試験板のうち、船底部対象の塗装系試験板に対しては40°C加温人工海水浸漬による耐食性試験を、また外舷部対象の塗装系試験板に対しては屋外暴露による耐候性試験を実施した。

さらに、これらの各試験における経過期間が塗膜の層間付着性に及ぼす影響を調査する目的で、ナイフ・セロテープ試験や引張付着力試験により、一定期間経過後に付着性試験を実施した。

本項では船底部塗装系塗膜と外舷部塗装系塗膜に分けてそれらの試験結果を説明する。

(i) 船底部塗装系塗膜

40°C加温人工海水浸漬による耐食性試験5か月間までの結果を表2.2.1.1に示す。これらの結果では3種のS/Pの違いによる差、2次表面処理グレードの違いによる差、さらに各試料の違いによる差はほとんど見られず、いずれの塗装系塗膜とも良好な耐食性を有していることがわかった。

また、塗装初期(耐食性試験前)、耐食性試験3および5か月間経過後における付着性試験の結果を表2.2.1.2に示す。この表にも示すように、塗装系No.3およびNo.7すなわち、低溶剤型塗料(A/C・SL)に塩化ゴム系非光化学反応性溶剤型塗料(NP)のB/Cを塗装した塗装系塗膜において、引張付着力試験の結果、塗装初期においてもA/CとB/Cの層間はくりがみられ、B/Cのない塗装系No.2やNo.6と比較して、むしろB/Cを塗装することは好ましくないものと思われる。この層間はくりは浸漬5か月間経過後の同試験結果にも見られる。この原因はA/CがSLタイプであるためかあるいはB/CがNPタイプであるためかは不明である。一方、同じ塗装系No.3およびNo.7でも、エポキシ樹脂塗料のB/C・NPを塗装した場合は層間付着性は良好であった。その他の塗装系塗膜ではいずれもA/Cの凝集破断あるいは接着剤破断であり、塗膜の層間付着性に問題はないものと判断される。ただし、塗装系No.1、No.2およびNo.4の各試験板で、海水浸漬3か月間経過後の塗膜に対して行なったナイフ・セロテープ試験(A/F塗膜面からのクロスカットナイフ試験)では、ナイフカットのごく周辺の一部でA/CとA/Fの層間はくりが見られた試料もあった。

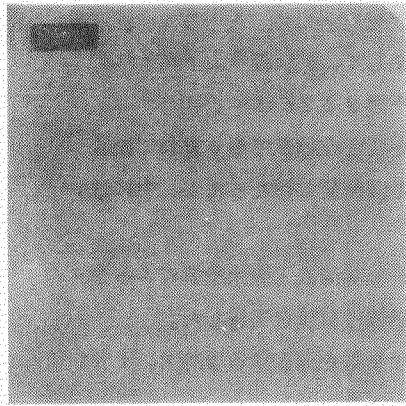
さらに、塗装系No.3、No.5、No.7およびNo.8の各試験板で浸漬5か月間後のナイフ・セロテープ試験でA/CとB/C、B/CとA/Fの層間はくりが少し見られた。

(ii) 外舷部塗装系塗膜

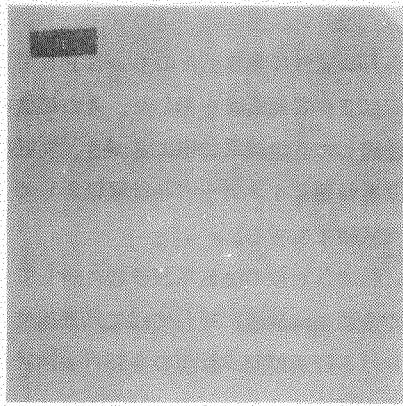
屋外暴露による耐候性試験5か月間までの結果を表2.2.1.3に示す。

屋外暴露5か月間では、いずれの塗装系塗膜においてもさびやふくれなどの欠陥は全く見られず、非常に良好である。ただし、いずれの塗装系とも、多少の差は見られるが、上塗塗膜にチョーキングが見られた。このチョーキングはエポキシ樹脂塗料の特質であり、現用のエポキシ樹脂上塗塗料でも同様である。

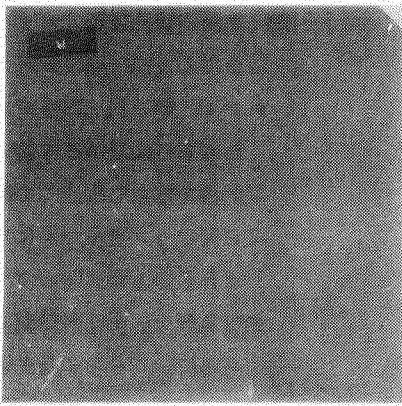
また、塗装初期(耐候性試験前)および耐候性試験5か月間経過後における付着性試験の結果を表2.2.1.4に示す。この表から、塗装初期および暴露5か月間経過後の引張付着力試験の結果では、引張破断応力には多少の差は見られるが、いずれの塗装系塗膜ともそれらの破断位置は塗膜の中間部、すなわち、塗膜の凝集破断、あるいは接着剤層からの破断となっており、層間付着性は良好であることが判明した。



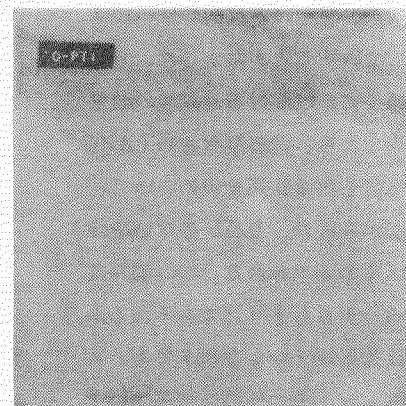
O—処理前



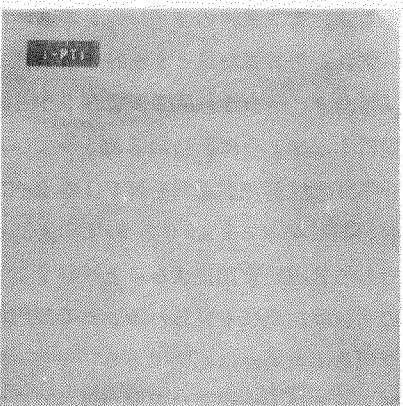
I—処理前



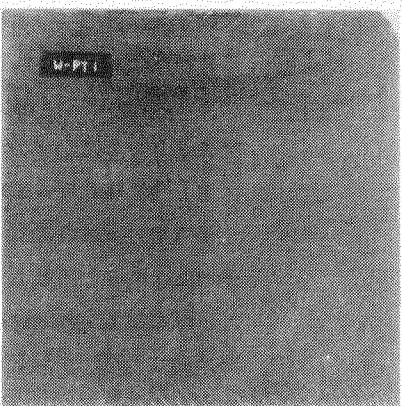
W—処理前



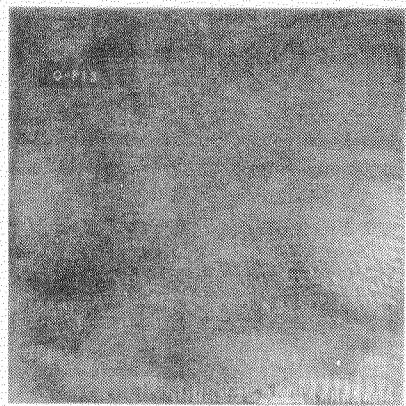
O—P.t1



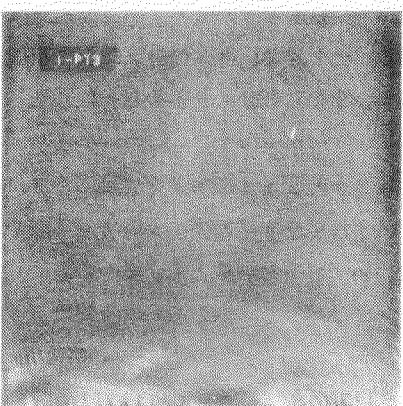
I—P.t1



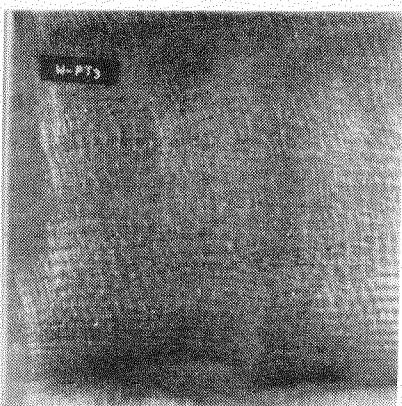
W—P.t1



O—P.t3



I—P.t3



W—P.t3

図 2.2.2 各種ショットプライマ面の二次表面処理状態

表 2.2.1.1 船底部塗装系塗膜の耐食性試験結果（5ヶ月間）

試験 番号 No.	試料 表面処理 ()内塗回数	S/P	O		I		W	
			Pt ₁	Pt ₃	Pt ₁	Pt ₃	Pt ₁	Pt ₃
1	CT・A%・NP(2) + A%F(1)		○	○	○	○	○	○
			○	○	○	○	○	○
2	BT・A%・SL(1) + A%F(1)		○	○	○	○	○	○*
			—	—	—	—	—	—
3	BT・A%・SL(1)+B%NP(1)+A%F(1)		○	○	○	○	○	○
			○	○	○	○	○	○
4	BT・A%・ST ⁽¹⁾ (2) + A%F(1)		○	○	○	○	○	○
			○	○	○	○	○	○
5	BT・A%・ST(1)+B%ST(1)+A%F(1)		○	○	○	○	○	○
			—	—	—	—	—	—
6	NT・A%・SL(1) + A%F(1)		○	○	○	○	○	○
			—	—	—	—	—	—
7	NT・A%・SL(1)+B%NP(1)+A%F(1)		○	○	○	○	○	○
			○	○	○	○	○	○
8	NT・A%・ST(2) + A%F(1)		○	○	○	○	○	○
			○	○	○	○	○	○
9	TE・A%・ST(2) + A%F(1)		○	○	○	○	○	○
			○	○	○	○	○	○

備考：(1) 耐食性試験方法；40°C加温人工海水浸漬

(2) * 1枚の試験板にふくれ1個発生

表 2.2.12 船底部塗装系塗膜の付着性試験結果

塗装番号 No.	付着性試験期間 試験材	() か月(初期)		3か月前		5か月前	
		引張試験(破壊位置) セロテープ	引張試験(破壊位置) ナフターポリマー	引張試験(破壊位置) セロテープ	引張試験(破壊位置) ナフターポリマー	引張試験(破壊位置) セロテープ	引張試験(破壊位置) ナフターポリマー
1	CT-A/C-NP + A/F	10 31.6~35.7 (%の凝集)	10 19.6~27.5 (%の凝集)	10 16.2~25.5 (%の凝集)	10 16.2~25.5 (%の凝集)	—	—
2	BT-A/C-SL + A/F	10 27.6~37.7 (%の凝集)	8 17.9~39.3 (%の凝集)	8 20.1~35.7 (%の凝集)	8 20.1~35.7 (%の凝集)	—	—
3	BT-A/C-SL + B/C-NP + A/F	10 20.9~28.6 (接着剤面)	8 21.0~36.7 (%の凝集)	8 20.7~35.1 (%の凝集)	8 20.7~35.1 (%の凝集)	—	—
4	BT-A/C-ST + A/F	—	—	—	—	—	—
5	BT-A/C-ST + B/C-ST + A/F	10 5.6~7.1 (A/C~B/Cの層面)	10 3.1~4.1 (A/C~B/Cの層面)	6~8 3.0~4.3 (%~%の層面)	6~8 3.0~4.3 (%~%の層面)	—	—
6	NT-A/C-SL + A/F	10 17.9~23.5 (接着剤面)	10 9.5~10.2 (接着剤面)	10 11.2~12.5 (接着剤面)	10 11.2~12.5 (接着剤面)	—	—
7	NT-A/C-SL + B/C-NP + A/F	10 42.8~47.9 (接着剤面)	8 11.7~21.4 (接着剤面)	8 10.1~24.4 (接着剤面)	8 10.1~24.4 (接着剤面)	—	—
8	NT-A/C-ST + A/F	—	—	—	—	—	—
9	TE-A/C-ST + A/F	10 41.8~54.0 (%の凝集)	10 24.5~47.4 (%の凝集)	10 22.5~44.5 (%の凝集)	10 22.5~44.5 (%の凝集)	—	—
10	46.0~7.2 (A/C~B/Cの層面)	10 3.1~5.7 (A/C~B/Cの層面)	6 3.1~6.0 (A/C~B/Cの層面)	—	—	—	—
11	14.8~22.9 (接着剤面)	10 9.5~11.8 (接着剤面)	10 12.2~17.5 (接着剤面)	10 12.2~17.5 (接着剤面)	—	—	—
12	14.3~21.4 (%の凝集)	10 18.4~23.5 (%の凝集)	10 14.5~20.5 (%の凝集)	10 14.5~20.5 (%の凝集)	—	—	—
13	17.8~25.0 (接着剤面)	10 13.5~25.0 (接着剤面)	6~8 14.1~26.1 (接着剤面)	6~8 14.1~26.1 (接着剤面)	—	—	—
14	32.7~49.5 (%の凝集)	10 15.5~22.4 (%の凝集)	10 22.5~24.5 (%の凝集)	10 22.5~24.5 (%の凝集)	—	—	—
15	28.6~42.8 (接着剤面)	10 8.2~11.2 (接着剤面)	10 11.6~15.3 (接着剤面)	10 11.6~15.3 (接着剤面)	—	—	—

備考：(1)ナフターポリマー試験はアクリル塗膜面から実施。引張試験はアクリル塗膜を除いて実施。

(2)引張試験の数値は破壊応力(kgf/cm^2)を示す。

(3)S6の種類、2次表面処理グレードの差については省略した。

表 2.2.1.3 外舷部塗装系塗膜の耐候性試験結果（5か月間）

塗装系 No.	塗装仕様 ()内塗回数	試 料	耐候性試験期間		3か月間		5か月間	
			観察項目		さび ふくれ	チョー キング	さび ふくれ	チョー キング
1	NT・A/C・SL(1) + NT・T/S・SL(1)			○	有	○	有	
				—	—	—	—	
2	NT・A/C・SL(1)+B/CNP(1)+NT・T/S・SL(1)			—	—	—	—	
				○	有	○	有	
3	NT・A/C・ST ⁽¹⁾ ⁽²⁾ + NT・T/S・ST ⁽¹⁾ ⁽²⁾			○	有	○	有	
				○	有	○	有	
4	PE・A/C・ST(2) + PE・T/S・ST(2)			○	有	○	有	
				○	有	○	有	

表2.2.14 外部塗装系塗膜の付着性試験結果

塗装系 No.	試料 塗装仕様	耐候性試験期間 付着性試験方法	0か月(初期)		5か月間	
			ナイフ セロテープ	引張試験(破断位置)	ナイフ セロテープ	引張試験(破断位置)
1	NT・A/C・SL + NT・T/S・SL	10 — — —	3.8.7~4.6.9 (A/C の凝集) — — —	10 — — —	3.9.6~4.7.3 (接着剤面) — — —	— — —
2	NT・A/C・SL + B/C NP + NT・T/S・SL	10 — — —	5.6.1~6.6.2 (B/C の凝集) — — —	10 — — —	5.3.2~6.5.8 (B/C の凝集) — — —	— — —
3	NT・A/C・ST + NT・T/S・ST	10 — — —	2.5.5~2.7.5 (A/C の凝集) — — —	10 — — —	2.8.1~3.0.3 (A/C の凝集) — — —	— — —
4	RE・A/C・ST + PE・T/S・ST	10 — — —	3.8.7~4.6.9 (A/C の凝集) — — —	10 — — —	3.5.6~4.7.1 (A/C の凝集) — — —	— — —
			10 — — —	10 — — —	3.3.4~4.5.2 (A/C の凝集) — — —	— — —
			4.0.8~5.0 (T/S の凝集) — — —	10 — — —	3.5.8~4.6.9 (T/S の凝集) — — —	— — —

備考：(1)引張試験の数値は破断応力 (kgf/cm²) を示す。

(3) 塗装作業性能の調査

コールタール対策塗料の中から代表的な5種の試料に対し、表2.2.7に示した実験装置や塗装条件によって、各スプレーチップにおける圧力とパターン幅や膜厚分布との関係などについて検討した。また、各試料のタレ限界膜厚についても調査した。なお、これらの検討時における環境条件としては温度20～21℃、相対湿度66～73%の恒温恒湿下であった。

(i) 霧化状態の観察

各試料に対し、スプレーチップ617、621および625の3種を用い、供給空気圧（一次圧）を3.5～5.0 kgf/cm²に変化させてスプレー塗装し、各圧力ごとに霧化状態を観察した。これらの実験結果についてはパターン幅の測定結果とあわせて表2.2.15-(1)～(3)に示す。

B T・A/C・S Lについては、チップNo.617や621では供給空気圧5 kgf/cm²（二次圧225 kgf/cm²）でもパターンの広がりが悪く、しかも多くのティルが発生し、チップNo.625においても、供給空気圧が4 kgf/cm²や5 kgf/cm²でもパターンは広くなるが、かなり多くのティルの発生が見られた。従って、本試料では有効パターン幅を測定することは不可能であった。ただし、塗膜性能試験用の試験板塗装時は温度が29℃であり、供給空気圧4 kgf/cm²（二次圧：180 kgf/cm²）でチップNo.619を用い、若干ティルの発生が見られたが塗装可能であった。

B T・A/C・S TやN T・A/C・S Tは現用のタールエポキシ樹脂塗料（T E・A/C・S T）やエポキシ樹脂塗料（P E・A/C・S T）とほぼ同様の結果が得られ、塗装作業時の霧化状態に関しては良好で問題がないものと判断できる。ただし、N T・A/C・S Tはやや高い圧力の方が良い結果となる。

一方、上塗塗料（T/S）であるN T・T/S・S LはチップNo.617や621で二次圧180 kgf/cm²ではかなり多くのティル発生があり、二次圧225 kgf/cm²でも少しティルがあった。またチップNo.625でも二次圧225 kgf/cm²を必要とすることがわかった。

N T・T/S・S Tについては、シンナーの稀釀なしでスプレーは不可能であり、5%稀釀して、二次圧を225 kgf/cm²にしても良好な霧化状態やパターン幅（有効幅）を得ることは困難であった。

これらの結果から現用のエポキシ樹脂塗料（P E・T/S・S T）に比べ、コールタール対策塗料の上塗塗料（T/S）は、塗装作業性において、なお検討が必要であると思われる。

(ii) 膜厚分布の測定

磨鋼板に対し各スプレーチップごとに最適圧力条件で塗布した場合のパターン幅と膜厚の関係（膜厚分布）を図2.2.3-(1)～(4)に示す。

B T・A/C・S TおよびN T・A/C・S Tについては、いずれも比較試料である現用のT E・A/C・S TやP E・A/C・S Tとほぼ同様の膜厚分布状態であり、二次圧180 kgf/cm²では有効パターン幅も3.0 cm以上で良好であった。

上塗塗料（T/S）のN T・T/S・S LやN T・T/S・S Tにおいては、特にN T・T/S・S Lは霧化状態の観察結果にも述べたように、いずれのチップとも二次圧225 kgf/cm²でもティルの発生が見られ膜厚分布状態もあまり良いものではなかった。またN T・T/S・S TもチップNo.617で二次圧225 kgf/cm²ではティルが多く、塗膜がスケて見え、有効パターン幅は測定不可能な状態であり、チップNo.621でも二次圧225 kgf/cm²以上が必要である。

(iii) タレ限界膜厚の測定

各試料のタレ限界膜厚の測定結果を表2.2.16に示す。この表にも示すように、一般に、コールタール対策塗料は現用のタールエポキシ樹脂塗料やエポキシ樹脂塗料にくらべ、タレ限界膜厚はかなり高い。特に、B T・A/C・S T、N T・A/C・S TおよびN T・T/S・S Lはタレ限界膜厚が700 μm以上であった。

表 2.2.15-(1) 塗装作業性能実験結果(1)

試料 チソフ No.	調査項目	供給空気圧 [kgf/cm ²] (= 次圧)	3.5	4.0	5.0
		(157)	(180)	(225)	
BT-A·SL	霧化状態	X	X	X	
	617 パターン幅 (有効幅) [cm]	28 (-)	32 (-)	36 (-)	
	霧化状態	X	X	X	
	621 パターン幅 (有効幅) [cm]	28 (-)	32 (-)	36 (-)	
	霧化状態	X	△	△	
	625 パターン幅 (有効幅) [cm]	34 (-)	40 (-)	44 (-)	
BT-C·ST	霧化状態	○	◎	◎	
	617 パターン幅 (有効幅) [cm]	48 (30)	48 (34)	48 (38)	
	霧化状態	◎	◎	◎	
	621 パターン幅 (有効幅) [cm]	46 (38)	46 (40)	46 (44)	
	霧化状態	◎	◎	◎	
	625 パターン幅 (有効幅) [cm]	48 (38)	48 (40)	50 (44)	
NT-C·ST	霧化状態	○	◎	◎	
	617 パターン幅 (有効幅) [cm]	35 (26)	37 (30)	39 (34)	
	霧化状態	◎	◎	◎	
	621 パターン幅 (有効幅) [cm]	35 (32)	36 (32)	38 (34)	
	霧化状態	○	◎	◎	
	625 パターン幅 (有効幅) [cm]	42 (30)	46 (36)	48 (38)	

備考: (1) 霧化状態評価基準 ◎; 非常に良好 ○; 良好 ◆; シレアリあり
△; テイル多々 X; テイル多く、パターンが悪い。

(2) 有効幅とは素地が見えず完全に覆われているパターン幅。

表 2.2.15-(2) 塗装作業性能実験結果(2)

試料 チップ No.	測定項目	供給空気圧 [kgf/cm ²] (= 次圧)	3.5	4.0	5.0
		(157)	(180)	(225)	
TE-A% ST	霧化状態	◎	◎	◎	
	パターン幅 (有効幅)[cm]	38 (30)	40 (30)	40 (30)	
	霧化状態	◎	◎	◎	
	パターン幅 (有効幅)[cm]	38 (30)	40 (34)	42 (36)	
	霧化状態	◎	◎	◎	
	パターン幅 (有効幅)[cm]	48 (30)	49 (32)	52 (37)	
PE-A% ST	霧化状態	◎	◎	◎	
	パターン幅 (有効幅)[cm]	47 (30)	47 (30)	47 (34)	
	霧化状態	◎	◎	◎	
	パターン幅 (有効幅)[cm]	47 (30)	47 (30)	47 (34)	
	霧化状態	◎	◎	◎	
	パターン幅 (有効幅)[cm]	49 (38)	49 (40)	50 (42)	

備考:(1)霧化状態評価基準 ◎;非常に良好 ○;良好 △;少しついたり
△; ティル多め X; ティル多く、パターンも悪い。
(2)有効幅とは塗地が見えず完全に覆われているパターン幅。

表 2.2.15-(3) 塗装作業性能実験結果(3)

試料 チップ No.	調査項目	供給空気圧 [kgf/cm^2] (=2KPa)	3.5	4.0	5.0
		(157)	(180)	(225)	
NT-T/S·SL	霧化状態	X	△	④	
	617 パターン幅 (有効幅)[cm]	27 (23)	29 (25)	35 (29)	
	霧化状態	X	△	④	
	621 パターン幅 (有効幅)[cm]	29 (26)	32 (28)	38 (28)	
	霧化状態	X	④	④	
	625 パターン幅 (有効幅)[cm]	36 (26)	44 (29)	48 (38)	
NT-T/S·ST (5%稀釀)	霧化状態	X	X	X	
	617 パターン幅 (有効幅)[cm]	37 (—)	41 (—)	42 (—)	
	霧化状態	X	④	○	
	621 パターン幅 (有効幅)[cm]	37 (—)	38 (28)	40 (29)	
	霧化状態	—	—	—	
	625 パターン幅 (有効幅)[cm]	—	—	—	
PE-T/S·ST	霧化状態	○	○	—	
	617 パターン幅 (有効幅)[cm]	45 (25)	45 (26)	—	
	霧化状態	④	④	④	
	621 パターン幅 (有効幅)[cm]	46 (36)	46 (38)	46 (38)	
	霧化状態	④	④	④	
	625 パターン幅 (有効幅)[cm]	41 (38)	41 (38)	41 (38)	

備考: (1) 霧化状態評価基準 ④; 非常に良好 ○; 良好 ④; シレティルあり
 △; テイル多々 X; テイル多く、パターンも悪い。

(2) 有効幅とは素地が見えず完全に覆われているパターン幅。

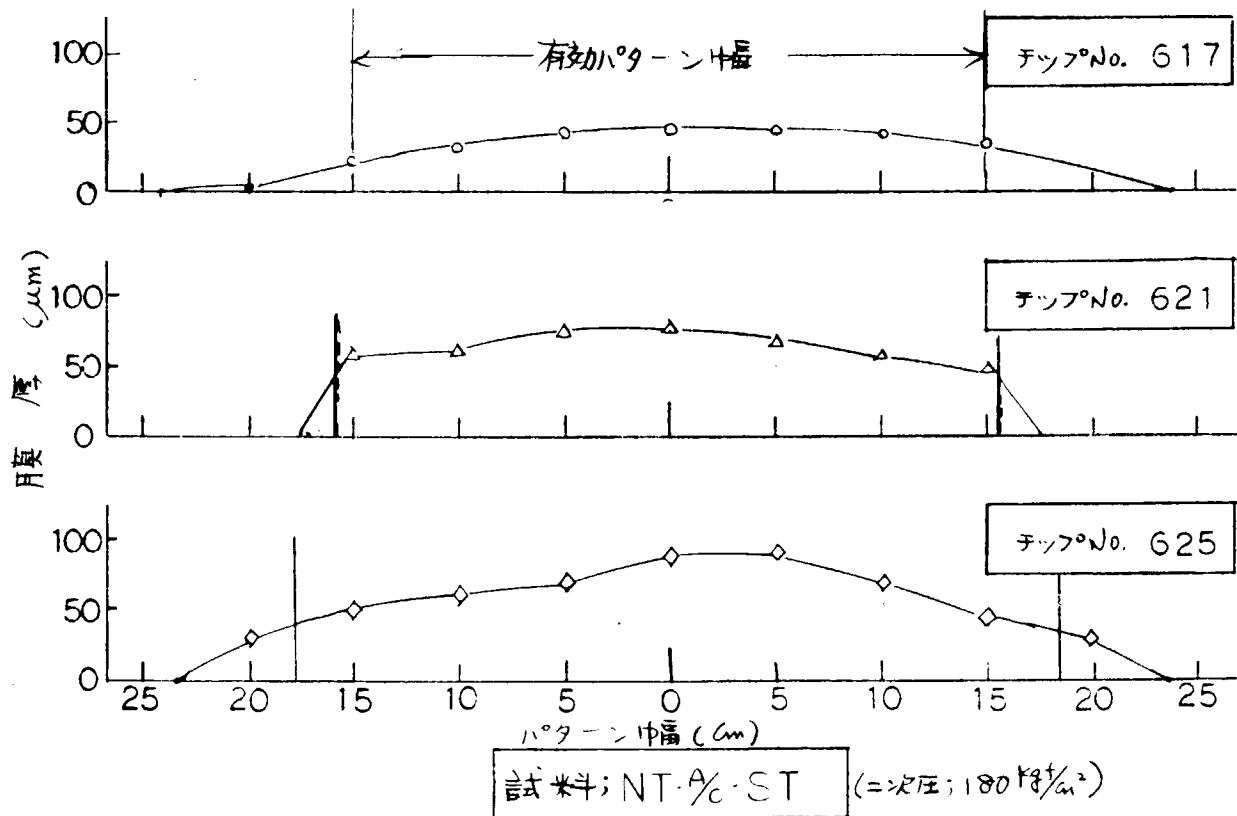
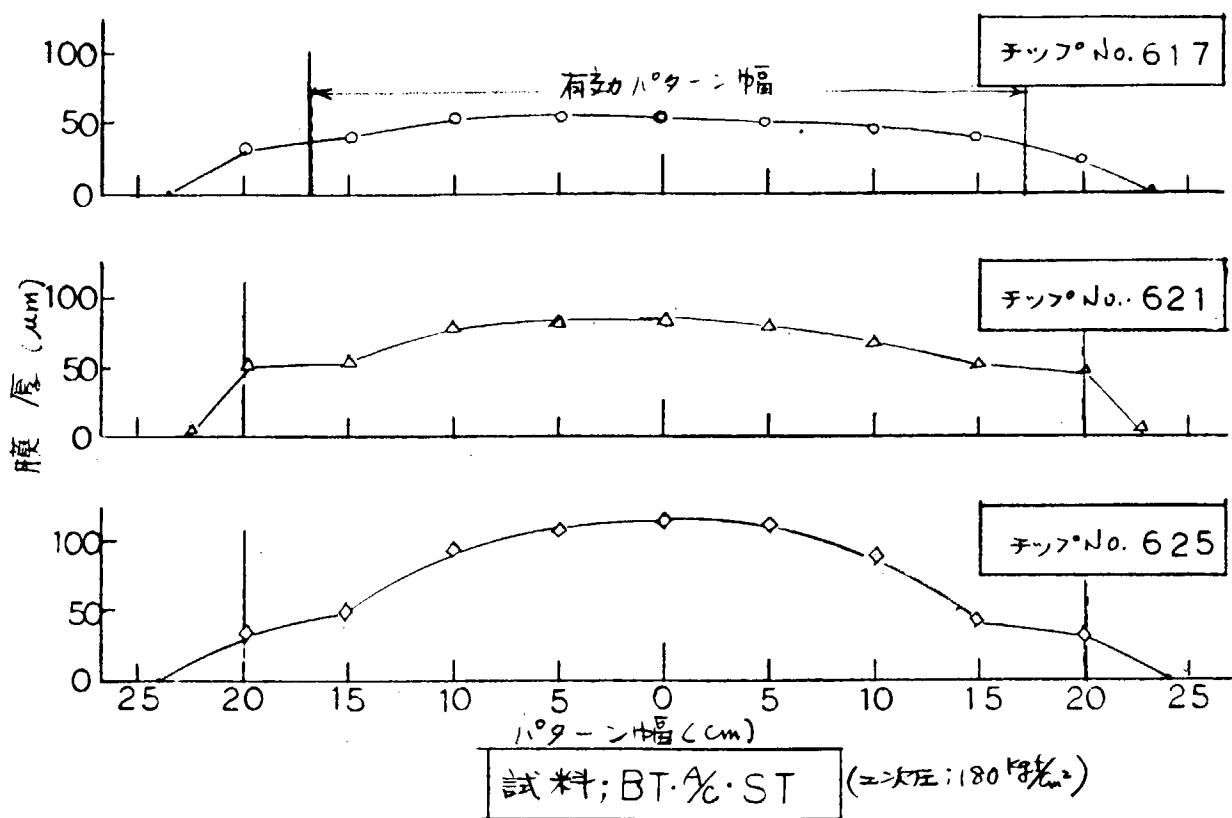


図 2.2.3-(1) スプレイチップと膜厚分布の関係(1)

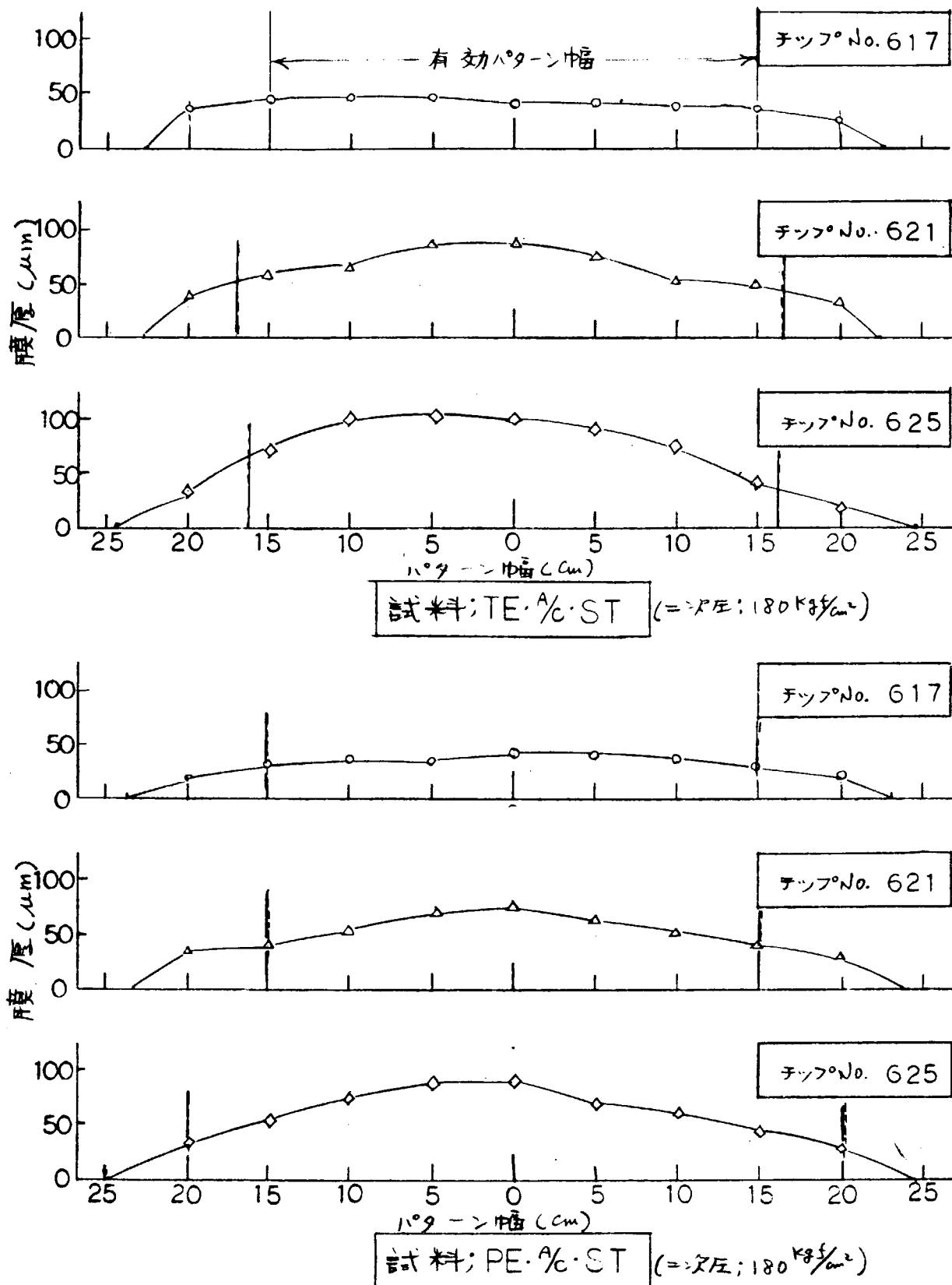


図 2.2.3-(2) スプレイチップと膜厚分布の関係(2)

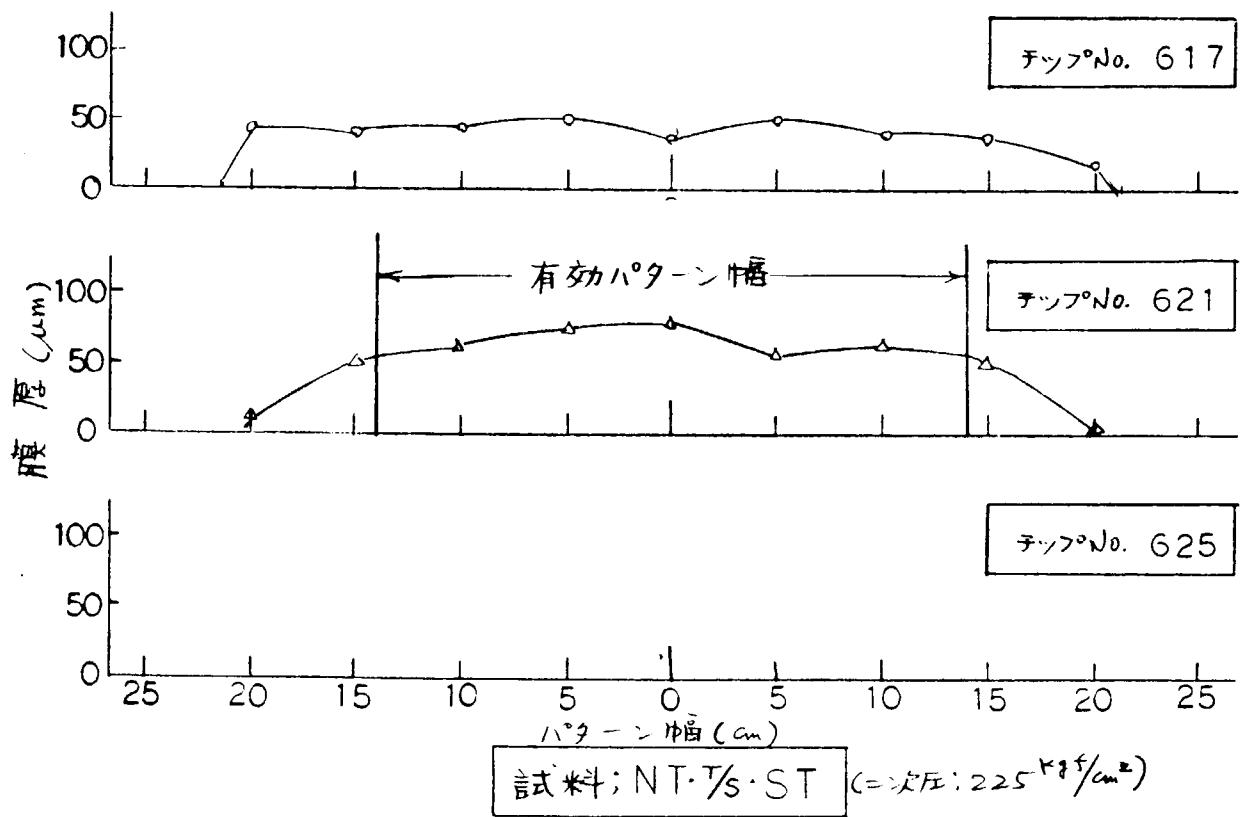
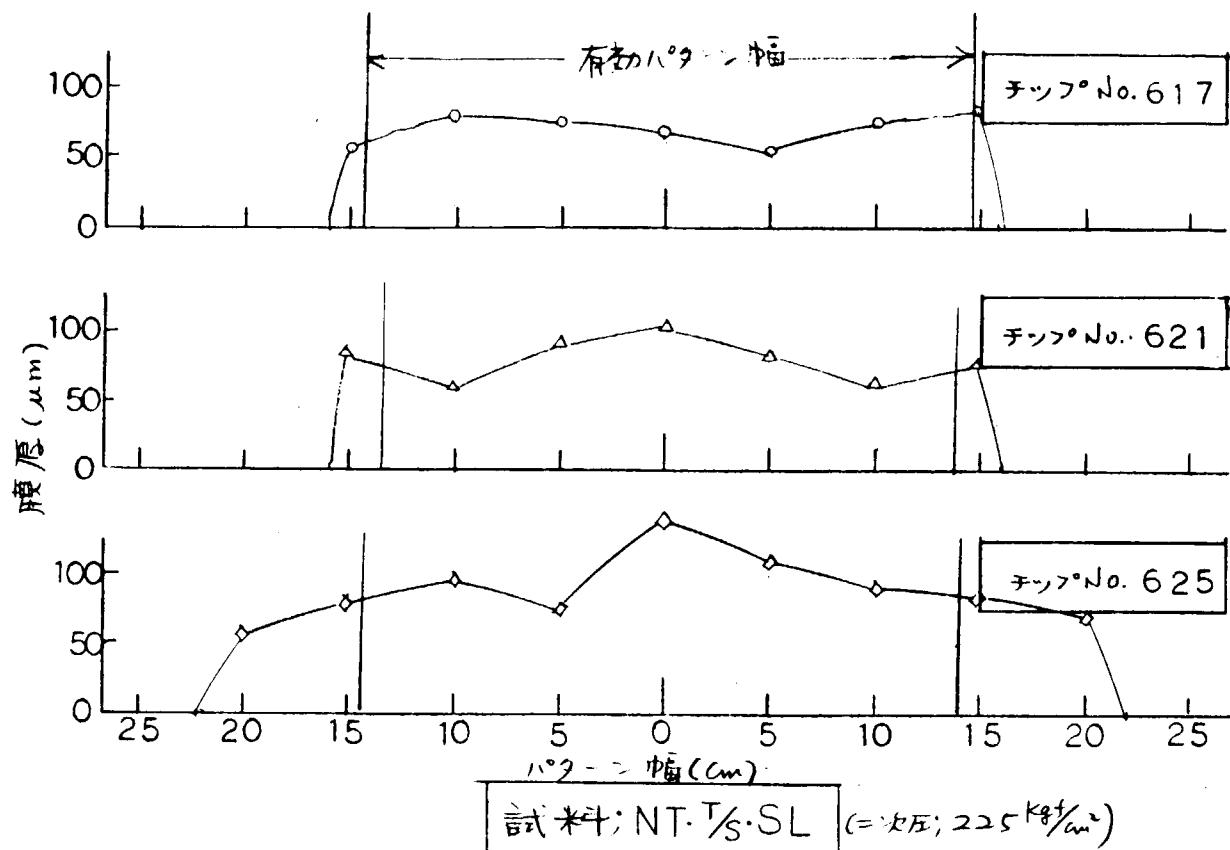


図 2.2.3-(3) スプレイチップと膜厚分布の関係(3)

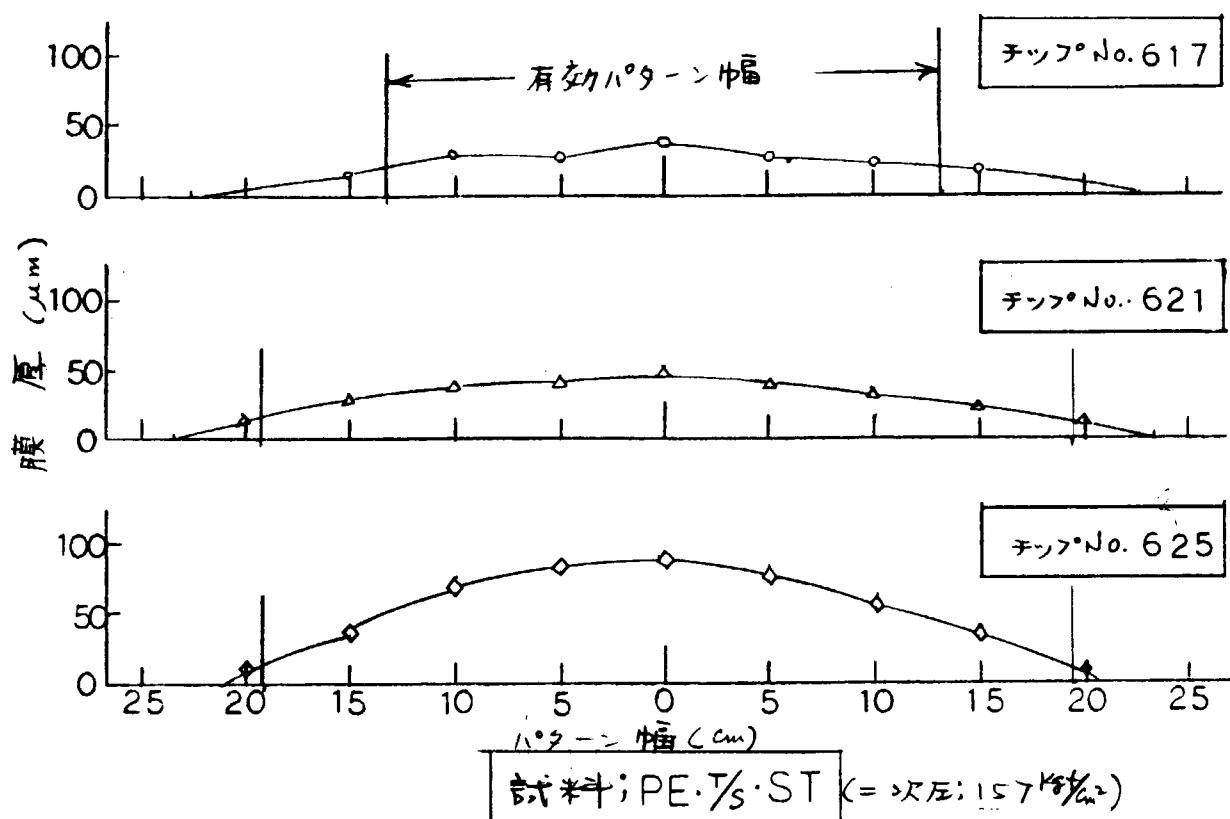


図 2.2.3-(4) スプレイチップと膜厚分布の関係(4)

試料	膜厚 (μm)							
	350	400	450	500	550	600	650	700
A/C	BT-A/C-SL	+	+	+	+	+	+	+
	BT-A/C-ST	+	+	+	+	+	+	+
	NT-A/C-ST	+	+	+	+	+	+	+
	TE-A/C-ST	+	+	+	+	+	+	+
	PE-A/C-ST	+	+	+	+	+	+	+
T/S	NT-T/S-SL	+	+	+	+	+	+	+
	NT-T/S-ST	+	+	+	+	+	+	+
	PE-T/S-ST	+	+	+	+	+	+	+

備考: □; タレを生じない時の膜厚, □→ は以上であることを示す。

表 2.2.16 タレ限界膜厚測定結果

2.26 む す び

船体外板部を対象に、コールタール対策として開発された新塗料について、塗料性状、塗装系塗膜としての性能および各塗料の塗装作業性能などの諸特性の調査検討を行なった。塗料性状および塗装作業性能に関する特性については、その概要をまとめて表 2.2.1-7 に示す。本表から各供試塗料の特性について、また、塗装系塗膜の特性については現在までの性能試験結果から、概略以下のことがいえる。

- (1) C T • A/C • N P は一般に貯蔵安定性や塗装作業性に難点があり、改良検討が望まれる。
- (2) B T • A/C • S L は不揮発分において初期の設定条件を満足するが、塗膜乾燥性や塗装作業性にやや難点を有する試料がある。
- (3) B T • A/C • S T および N T • A/C • S T は現用タールエポキシやエポキシ樹脂塗料とほぼ同等であり、実用性を有する。
- (4) N T • A/C • S L は不揮発分では満足できるが、貯蔵安定性、塗膜乾燥性および塗装作業性などに難点があり、改良検討を要する。
- (5) N T • T/S • S L に關しても N T • A/C • S L とほぼ同等であり、検討を要する。
- (6) N T • T/S • S L の中にはやや粘度が高く、作業性にもやや難点があり、塗装時にかなり高圧力を必要とする試料もある。
- (7) 塗装系塗膜の性能においては、耐食性や耐候性の面では現用塗料による塗装系塗膜と同等であると判断されたが、コールタール対策塗料の A/C と塩化ゴム系の B/C、あるいは A/C と A/F との層間付着性にやや難点を有する試料もある。

表2.2.17 コールタール対策塗料の特性

試 種類	項目	塗 料粘 度	干 燥 性 分 (wt %)	貯 藏 安 定 性	塗 膜 乾 燥 性	塗 装 作 業 性
CT・A/C・NP	△	71.2	X	○	△	
	○	82.7	△	○	△	
BT・A/C・SL	○	81.2	○	△	○	
	○	83.4	○	○	X	
BT・A/C・ST	○	71.7	○	○	○	
	○	73.5	○	○	○	
NT・A/C・SL	○	84.4	X	△	○	
	○	82.9	○	△	△	
NT・A/C・ST	○	67.2	○	○	○	
	○	75.1	○	○	○	
TE・A/C・ST	△	67.3	△	○	△	
	○	65.6	○	○	○	
PE・A/C・ST	○	65.4	○	○	○	
	○	66.0	○	○	○	
NT・T/S・SL	○	86.7	X	△	○	
	○	85.0	○	△	△	
NT・T/S・ST	△	70.1	○	○	△	
	○	74.0	○	○	○	
PE・T/S・ST	○	61.3	○	○	○	
	○	57.7	○	○	○	

備考:(1)塗料粘度(20°C) ○; 30 p.以下, △; 31~50 p., △; 51 p.以上

(2)干揮癥分 JIS法による実測値 (3)貯藏安定性 35°C × 6ヶ月間

(4)塗膜乾燥性(20°C) ○; 16時間以内, △; 16時間以上

(5)塗装作業性 作業性実験および試験板塗装時の依存性から評価。

2.3 タンク用コールタール規制対策塗料

2.3.1 概 要

塗料の無公害化、省資源化、塗装環境改善などは、造船工場における塗料塗装に関する大きな課題の一つである。

本研究は塗装時の大気汚染、作業環境汚染防止対策の一環として開発が進められているノンタールエポキシ系塗料の無溶剤型、低溶剤型、非光化学反応性溶剤型現用溶剤型タンク用塗料について、その実船適応性（塗料性状、塗膜性能）を確かめたものである。

実験はこれら塗料と現用溶剤型タールエポキシ系塗料、無機亜鉛末塗料を比較検討した。

2.3.2 供試塗料

供試塗料の分類を表2.3.1に示し、この分類に従った各塗料の組成を表2.3.1, 2に示すが、供給塗料の具備すべき条件として次のようない目標値をあらかじめ設定した。

可使時間：4時間以上（30℃）エアレスプレイに支障のないこと。

乾燥時間：15時間以内（20℃）で乾燥硬化すること。

加熱残分：低溶剤型塗料（以下SL）は90wt%以上、無溶剤型塗料（以下NS）は95wt%以上、非光化学反応性溶剤型塗料（以下NP）は現用溶剤型塗料（以下ST）と同程度（75wt%位）であること。

表2.3.1 供試塗料の分類

		塗 料 略 号	溶剤種略号
低溶剤型ノンタールエポキシ系塗料		CT, BT, NT	SL
無溶剤型	"	NT, NTQD	NS
非光化学反応性溶剤型	"	CT, BT, NT, NTQD	NP
現用溶剤型	"	CT, BT, NT, NTQD	ST
標準品	現用溶剤型タールエポキシ系塗料	TE	ST
	無機亜鉛末塗料（アルキルシリケート）	I Z	—

CT：コールタール、コールタールビッチを塗料液中に5wt%以下含有した塗料。

BT：アスファルト、膨潤炭、石油ビッチ、その他瀝青質を含有した塗料。

NT：CT, BT以外（コールタール分含有せず）の塗料。

NTQD：NTの速硬型（冬季用）塗料。

表2.3.2 供試塗料性状および組成一覧表（メーク資料(以下)）

供試塗料		CT型			BT型			NT型		
性状・組成		SL-1, SL-7, NP-1, ST-1, ST-2, NP-7, NP-1, ST-1, SL-1, SL-2, SL-3, SL-4, SL-5, SL-6, SL-7, SL-8, NP-1, NP-2, NP-3, NP-4, NP-5, NP-6, NP-7, NP-8								
溶着比 ⁽¹⁾ (溶剤/硬化剤)	10/0	84/16	85/16	89/20	88/12	89/10	85/4	80/10	85/5	85/5
全布量 g/m ²	375	425	469	476	410	425	390	479	474	485
塗装面積 ^(m²/kg)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
塗膜厚 ^(μm/10kg) 4m	239/200	331/250	369/200	359/200	334/250	379/200	350/200	356/250	326/250	356/250
材料 耐候性試験機(60℃/205℃) ⁽²⁾	16.5	20.0	15.4	23.5	18.5	21.25	23.0	19.0	25.0	22.50
可使用時間 ^{(30℃)h}	3	3	2.00	3.20	1.3	3.20	1.3	1	3	3
新陳時間 ^{(標準20℃)h}	2.8	1.5	1.2	1.4	1.6	1.1	1.6	1.0	1.8	1.8
初期最高膜厚 μm	500	3600	500	3700	500	>600	1000	1000	750	400
初期最高膜厚(理論値) ⁽⁴⁾ μm	89.2	85	77.3	71.4	85	67.9	70.1	90.7	89.5	77.7
初期充てん率(理論値) ⁽⁵⁾ %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
初期充てん率(20℃) %	1.65	1.33	1.53	1.53	1.28	1.33	1.37	1.64	1.64	1.60
溶剂濃度(%)	9.5	10.5	20.5	19.4	18.1	11	26.8	24.6	9.4	9.7
干式	8.2	9	3.0	1.50	1.39	7.5	9.8	8.1	2.0	8.1
溶 上	1.5	—	2.9	—	—	3.1	—	2.3	—	5.9
MEK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5
剤 MBK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
丙 IBK	—	—	3.0	3.1	2.9	—	3.8	—	2.0	—
I PA	1.5	—	5.8	1.3	1.3	—	7.8	1.7	—	1.4
成 エチルセロソルブ ⁽⁶⁾	—	—	—	5.8	—	—	6.1	—	2.0	—
(4) 精 精 精 精 精 精	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化 化 化 化 化 化	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
溶 溶 溶 溶 溶 溶	1.10	0.95	0.94	0.95	0.94	0.97	0.97	1.0	1.08	1.10
干 干 干 干 干 干	1.0	33	9.2	9.2	8.5	30.9	5.3	—	2.0	1.0
性 性 性 性 性 性	—	—	2.9	2.9	7.1	—	5.3	—	0.5	—
硬 硬 硬 硬 硬 硬	—	—	2.64	1.3	—	—	—	—	0.5	—
剤 PA	—	—	2.5	—	—	—	—	—	1.3	—
IBA	—	—	6.6	—	—	—	—	—	8	—
成 エチルセロソルブ ⁽⁷⁾	—	—	2.5	1.3	—	—	—	—	6.9	—
(%) 成 成 成 成 成 成	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M BK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M BK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
塗料中の溶剤量(%)	10.7	15	29.7	28.6	26.6	15	32.1	29.9	9.4	10.3
									10.5	22.3
									21.8	23.6

表2.3.3 供試塗料性状および組成一覧表(メカ資料による)

供試塗料		MTD型		MTQD型	
性状・組成		MT-1 NS-2 NS-3 ST-1	MT-2 MT-3 ST-4 ST-5 ST-6 ST-7 ST-8 ND-1 NS-1 ST-1		
混合比(1kg/硬化剤)	30/20	30/20	30/20	35/15	35/15
密度(g/cm ³)	1.45	1.45	1.47	1.49	1.50
粘度(回)	1	1	1	1	1
金膜厚(μm)	25.2	24.2	23.2	22.5	22.0
材料可燃性(30℃)A	/	/	/	/	/
乾燥時間(硬化20℃)h	2.4	4.8	2.7	1.6	1.8
引張強度高膜厚(MPa)	5.00	8.00	5.00	1.00	1.00
引張強度(湿潤態)(%)	100	100	104	66.7	80.0
IC (20℃)	1.465	1.43	1.55	1.43	1.49
溶剂濃度(%)	-	-	21.8	12.5	16.9
干性時間	-	-	-	14.9	11.1
溶剂工	-	-	-	4.2	-
MEK	-	-	-	2.2	-
MBK	-	-	-	-	-
IBK	-	-	2.2	-	-
成形工	-	-	4.2	-	-
(%)	-	-	-	-	-
溶剂工	-	-	-	-	-
溶剂ブリル	-	-	-	-	-
IBR=70-80%:	-	-	-	-	-
IC (20℃)	1.05	1.12	1.00	0.9	0.94
溶剂濃度(%)	-	-	4.0	7.8	6.6
干性:	-	-	2.0	2.0	2.0
溶剂工	-	-	-	-	-
化	-	-	-	-	-
化組IBA	-	-	1.8	-	1.30
成形工	-	-	1.0	-	1.4
(%)	-	-	-	-	-
メチルニトロキサン	-	-	-	-	-
MBK	-	-	1.0	2.0	-
MBK	-	-	0	0	25.8
塗料中の溶剤量(%)	0	0	25.8	20.4	23.9
			27.0	22.3	24.8 23.6 29.85
					0 29.85

2.3.3 試験方法

(1) 塗料性状試験要領

(a) 粘度

試料（塗料液+硬化液）を規定温度で1昼夜保管後、250 grを採取し、手動攪拌30回後に規定温度で放置したのち、さらに軽く攪拌し、B型粘度計60 rpmの粘度（ボアズ）を測定した。（ただし無溶剤型塗料については手動攪拌30回後に直ちに測定）

(b) タレ性

タレ限界、だれ指数を測定した。

(i) タレ限界膜厚

20°C恒温室内で板硝子試験板(100×150×0.8mm)サジングテスターを用いて、供試塗装系を塗装し、ただちに垂直に懸架し、タレ限界膜厚の測定を行なった。

(ii) だれ指数（チクソトロピー）

20°Cに保持した塗料（上記(i)(a)30分間放置後軽く攪拌）についてB型粘度計60 rpmおよび6 rpmの粘度測定結果から、次式を用いて“だれ指数”を算出した。

$$m = \frac{2(V_1 - V_2)}{1 \ln \frac{(S_2)^2}{(S_1)^2}} \times \frac{1}{V_1} \quad \text{ここで } m : \text{ だれ指数}$$

$V_1 : 6 \text{ rpm}$ での粘度(P)
 $V_2 : 60 \text{ rpm}$ "

$S_1 : 6 \text{ rpm}$ 測定時の剪断速度
 $S_2 : 60 \text{ rpm}$ "

(c) 可使時間

250 mL ピーカに30°Cで調整された塗料200 mLを混合後30°C恒温室内において、B型粘度計60 rpmでの粘度経時変化を求めて判定した。

(d) 乾燥時間

規定(10, 20, 30°C)の恒温室内で、規定の温度に調製された塗料を硝子板試験板(20×400×1.8mmまたは120×150×2mm)にWet 500 μm塗布またはDry 250 μmに調整されたWet膜厚を塗布し、針圧2.7 grの引摺式Drying Timerを用いて乾燥時間の測定を行なった。同上試験板を安全靴踏みつけ方法によって歩行可能時間を調べ、Drying Timerの測定結果を歩行可能時間と推定した。

(e) エアレス塗装性

船舶の塗装作業用汎用エアレス塗装機を使用し、塗装時のスプレイ性および塗膜状態を調べた。

(f) 加熱残分

試料採取量はJIS K 5400に従い、加熱残分は試料採取後室温24時間放置後105°C3時間にて測定を行なった。

(2) 塗膜性能試験要領

(a) 試験板

表 2.3.4 試験板詳細

	寸法 (mm)	1次処理	ショッププライマ (要する場合)	2次処理
平板 A	70×150×3.2	SPSS・Sh-3	Z E P I Z P	—
平板 B	70×70×1.0	ペーパ研磨	—	—
溶接板 C (溶接棒 B-17 LB-26V)	200×250×4.5	SPSS・Sd-3	Z E P I Z P	SPSS・ZDPt-1(一般部) SPSS・ZHPt-2(溶接部)

- * 1) ショッププライマ塗装後溶接肉盛し、屋外ばく露 2週間後に 2次処理
- 2) ZEP (ジンクエボキシプライマ)
- I ZP (無機ジンク プライマ)

(b) 塗装試験片

表 2.2.4 に示す試験板に規定膜厚 (Dry 250 μm目標) をエアレススプレー又は刷毛塗りし、室温で 7 ~ 10 日乾燥したものを試験に供した。

(c) 付着性試験

初期付着性および耐食試験終了後室内 1 日放置の塗膜について、次の方法による付着性を試験した。
(試験板 A, C)

(i) 塗膜の付着性 (以下 A 法と略)

(1) アドヒージョンテスター法

ドリー (20 mmφ) を瞬間接着剤で接着し、10 分経過後ドリー円周に沿って塗膜をカットし、アドヒージョンテスター (エルコメータ社) で引張り強度を測定した。

(2) オートグラフ法

軟鋼ピース (10×10×高さ 20 mm) 接着面 (1 cm²) と塗膜の両面をペーパーで軽く研磨後瞬間接着剤で接着し、10 分以上経過後ピースの周りの塗膜をカットし、オートグラフ S-500 (島津社) を使用し、引張り速度 5 mm/min で付着力を測定した。

(ii) 60°クロスカットナイフ試験 (以下 B 法と略) (塗膜層間付着性対象)

安全カミソリ片刃または NT カッターで図 2.2.2(1)

のようなクロスカットを入れ、巾 25 mm のスコッチ印平面マスキングテープ No. 250 を密着させた後、一気に引き剥がしたときの塗膜状態によって評価した。

(iii) ごばん目試験 (以下 C 法と略) (素地との付着性対象)

同上刃を用い、試験片の素地に達する 2 mm 目または 3

mm 目のごばん目 (10×10) をつくり、ごばん目上に前項に示したマスキングテープを密着させ、直ちにテープを塗膜面に直角に保って、瞬間に引き剥した塗膜状態を評価した。

(iv) 層間付着性試験

ショッププライマと供試塗料および同塗料塗り重ね付着性として、塗装間隔 1 日、屋外ばく露 7 日、

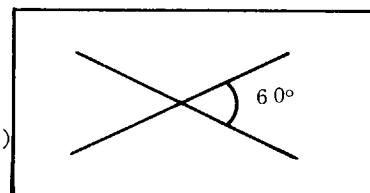


图 2.3.1 ナイフテスト法

促進耐候性試験(サンシャインウェザーメータ)75時間後に同塗料を塗り重ねて、前記A法、B法による付着性を試験した。

(d) 耐食試験

次に示す天然海水および促進塩水による塗膜の耐食性を試験した。(試験板A、C)

(i) 促進塩水浸漬試験

促進塩水(食塩50gr、酢酸10mℓ、30%過酸化水素水5gr、純水1000mℓの溶液を水酸化ナトリウムにてPH3±0.2に調整)による、60℃7日および40℃30日間浸漬後の塗膜状態を調べた。

(ii) 天然海水浸漬試験

天然海水(又は3%食塩水)による常温浸漬および40℃浸漬による塗膜の一船部、溶接部の耐久性を試験した。

(e) 耐原油試験

下記促進液組成に20℃7日間浸漬後室内で24時間乾燥し、塗膜の重量変化を測定した。

(試験板B)

(促進液組成)

石油ベンジン(試薬)	900mℓ
トルエン(試薬)	100mℓ
非イオン系界面活性剤(ノイゲンEA-120)	30gr

(f) 溶接面処理後の塗膜耐食性試験

図2.2.2で示す試験板(試験板Cサンドblast鋼板)にショッププライマを塗装し、乾燥後B-17溶接棒(イルミナイト系)およびLB-26V溶接棒(低水素系)にて溶接肉盛し、2週間屋外ばく露を行なった。

一般部の下地処理はSPSS-ZDpt-1のグレードで、溶接部の下地処理はSPSS-ZHpt-2の造研2次表面下地処理基準で素地調整後に、規定の塗装を行い、耐食性を試験した。

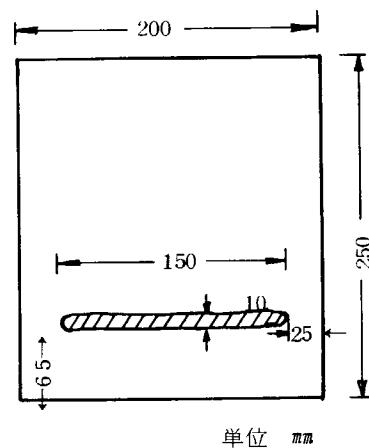
(3) 実船条件による確認試験要領

(a) タンク形状

実船条件モデルタンク(1m³)の一例を図2.2.2(3)に示す。内面には巾200のロンジが1段または2段設置されており、右図において下段ロンジは常時没水、上段ロンジは海水張排水時ののみ空位となる。タンクは蓋付き密閉となる。

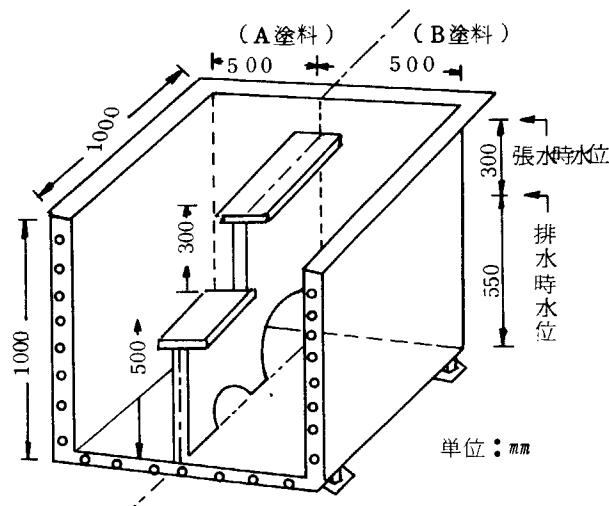
(b) 塗装前下地処理

内面は蓋とも全面blastにてSIS Sa 2.5に調整後、ショッププライマを塗装し、2周間屋外にばく露したのち、SPSS-ZDpt-1程度に2次表面処理を行なった。



単位 mm

図2.3.2 溶接ビード付試験板



単位: mm

図2.3.3 モデルタンクの一例

(c) 塗装

タンクを図 2.3.4 中心線に沿って二つに分け、同メーカ異種塗料を塗り分けエアレス塗装した。なお、比較品として現用溶剤型コールタールエポキシ塗料も、同様に塗装した。

(d) 試験条件

海水温度：40.℃

張排水：10日間張水（高さ850mmまで）
10日間排水（高さ550mmまで）} の繰り返しバラスト

調査対象箇所：天井部、空槽部、乾湿交番部、常時没水部およびランジの一船部、溶接部の塗膜状態

(4) 判定基準

(a) 粘度

エアレス塗装機（塗料圧30:1）の噴霧性適性粘度上限を、B型粘度計60.rpm 約30 ポアズとした。

(b) だれ

(i) タレ限界：判定は図 2.2.2(4)基準によって判断した。

(ii) だれ指数：1コート型厚塗りの粘度を保持した塗料の指数0.29以上（実績よりの推定値）を合格とした。

(c) 可使用時間

B型粘度計60.rpm 粘度値が、約40.ポアズ以下または6.rpm 粘度値が60.rpm 粘度値と比較して、4倍以上の範囲であれば可能とし、目標値を4時間（30.℃）に設定した。

(d) 乾燥時間

造船現場塗装プロックのハンドリングから推定して、約15時間以内（20.℃）を目標値として設定した。

(e) エアレス塗装性

試験板塗装時の噴霧性、タレ、ティルおよび塗膜のピンホール（気泡）等状態を外観評価した。

(f) 加熱残分

低溶剤型および無溶剤型は溶剂量20.VoL%以下または残分90.wt%以上を目標に、溶剤型は溶剤組成を考察した。

(g) 付着性

(i) 付着力試験

測定結果を表 2.3.5 で評価した。

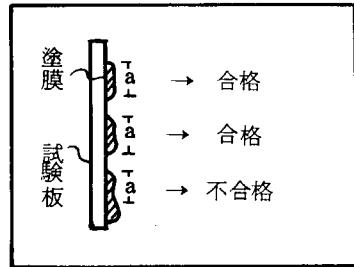


図 2.3.4 タレ判定基準

表 2.3.5 付着力試験評価基準(10点満点)

ドリ一面 破壊値 kg/cm^2	Ad 占有面積		
	70~100%	20~60%	10%以下
45以上	10	10	10
44~35	9	10	10
34~30	8	9	10
29~25	7	8	10
24~20	6	7	10
19~15	4	5	8
14~10	2	3	6
10以下	1	2	4

※ Ad 素地からの剥離

(ii) 60° クロスカット ナイフ試験
試験結果を表 2.2.2(6)で評価した。

表 2.3.6 60° クロスカット付着性評価基準(10点満点)

評価得点	10	8	6	4	2	1
評価基準	ほとんどはくりなし	カットの線が点状に一部分はくりする。	カットの線が一部はくりする。	カットの線がほとんどはくりする。	一部分の膜が残留する。	ほとんどはくりする。
写真						

備考 得点は必要に応じて1点間隔の整数値で表示する。たとえば10点と8点の中間は9点とする。

(ii) ごばん目試験

試験結果を図 2.2.5(5)で評価した。

評価得点	1.0	8	6	4	2	1
評価基準	(1) コーナ部のかけがね 1.0 倍以内のもの (2) 直線に沿ったはがれがあつてはならない。 (3) ごばん目の正方形の邊長が 5.0 倍以上はく離したものがあるたまらない。	(1) コーナ部のかけがね全体にみられるもの (2) ごばん目の正方形の邊長が 5.0 倍以上はく離してはならない。 (3) ごばん目の正方形の邊長が 5.0 倍以上はく離したものがあるたまらない。	(1) 直線にそつたはがれが認められるもの (2) ごばん目の正方形の邊長が 5.0 倍以上はく離したものがあるたまらない。	(1) 直線にそつたはがれが認められるもの (2) はく離されたごばん目が約 5 個程度	(1) はく離されたごばん目が約 20 個程度 (2) はく離されたごばん目が約 5 個程度	(1) ごばん目が全部はがれられたもの (2) はく離されたごばん目が約 20 個程度
モ	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
テ						
ル						

備考 條点は必要に応じて 1 点間隔の整数値で表示する。
たとえば 10 点と 8 点の中間は 9 点とする。

図 2.3.5 ごばん目試験 評価基準

(b) 耐食性

規定期間浸漬後の試験片について、ふくれ、さび、を次の基準で外観判定し評価した。

(i) ふくれ

サイズおよび頻度は、ASTM-D-714-56に従い、評価基準は表2.2.2(7)の方法に準じた。

表2.3.7 ふくれの評価基準(10点満点)

頻度 ＼ ふくれ サイズ	No.2 No.2以上	No.4	No.6	No.8
OK	10.	10.	10.	10.
F	5	6	7	8
M	4	5	6	7
MD	3	4	5	6
D	2	3	4	5
D 以上	1	2	3	4

F : Few

M : Medium

MD : Medium
Dense

D : Dense

(ii) さび

判定方法はSSPC法に従い、その評価基準は表2.2.2(8)の方法に準じた。

表2.3.8 さびの評価基準

さび (%)	評価点
0.1以内	10.
0.1以上 1以内	8
1 " 5 "	6
5 " 10 "	4
10 " 25 "	2
25 以上	1

(I) 耐压油性

重量変化(± mg/dm²) が 200 以内を ○

200~500 △

約 500 以上 ×

とした。

2.3.4 試験結果(その1)

(1) 塗料段階での結果

(a) 塗料性状

供試塗料の粘度、タレ(タレ限界、タレ指数)、可使時間、乾燥時間、エアレス塗装性及び加熱残分の試験結果を表2.3.9に示す。

表2.3.9 塗料性状試験結果

溶剤種	塗料種	項目 試料No	粘度	タレ(20°C)		可使時間 (30°C h)	乾燥時間 (20°C h)	エアレス塗装性		加熱残分(wt %) 室内×24h+105°C×3h
				タレ限界 (μ)	たれ指数 (チクトロピー)			タンク内	屋外	
低溶剤型	CT	SL-1	16.5	250	0.31	0.5	28	—	—	88.1
		SL-1	86.0	500	0.35	0.5	16	○	○	90.0
	NT	〃-2	28.0	750	0.35	0.5	10	○	○	88.0
		〃-3	38.0	750	0.34	1.0	18	○	○	89.7
非光反応性溶剤型	CT	NP-1	15.4	500	0.36	1.0	12	—	—	73.9
	BT	NP-1	23.0	1000	0.36	3.5	11	—	—	72.4
		NP-1	31.0	750	0.28	0.5	16	○	○	71.0
	NT	〃-2	27.0	750	0.35	1.0	12	○	○	88.0
		〃-3	21.0	500	0.34	0.5	10	○	○	80.4
	NTQD	NP-1	48.0	1000	0.34	3.0(10°C)	6(16/10°C)	—	—	71.9
無溶剤型	NT	NS-1	74.0	750	0.31	0.5	24	—	—	95.7
		〃-2	37.0	500	0.35	1.5	48	—	—	88.0
		〃-3	31.7	500	0.34	1.0	27	—	—	89.7
	NTQD	NS-1	10.9	500	0.35	1.0(10°C)	10(19/10°C)	—	—	82.4
現用溶剤型	CT	ST-1	23.5	750	0.36	3.5	14	○	○	71.5
		〃-2	18.5	500	0.31	3.0	14	—	—	77.1
	BT	ST-1	19.0	1000	0.37	6.0	16	—	—	71.2
		ST-1	34.0	750	0.28	0.5	16	○	○	71.0
	NT	〃-2	31.0	500	0.36	2.5	18	○	○	75.0
		〃-3	26.5	500	0.36	1.5	11	○	○	80.4
	NTQD	ST-1	16.9	750	0.35	5.0(10°C)	7(22/10°C)	—	—	71.9
標準品	TE	ST-1	22.2	750	0.37	5.0	15	○	○	78.1
	I Z	—	—	50	—	—	1~2	—	—	80.0

(b) 粘度経時変化

供試塗料の粘度経時変化(20°, 30°C)を図2.3.6, 7に示す。

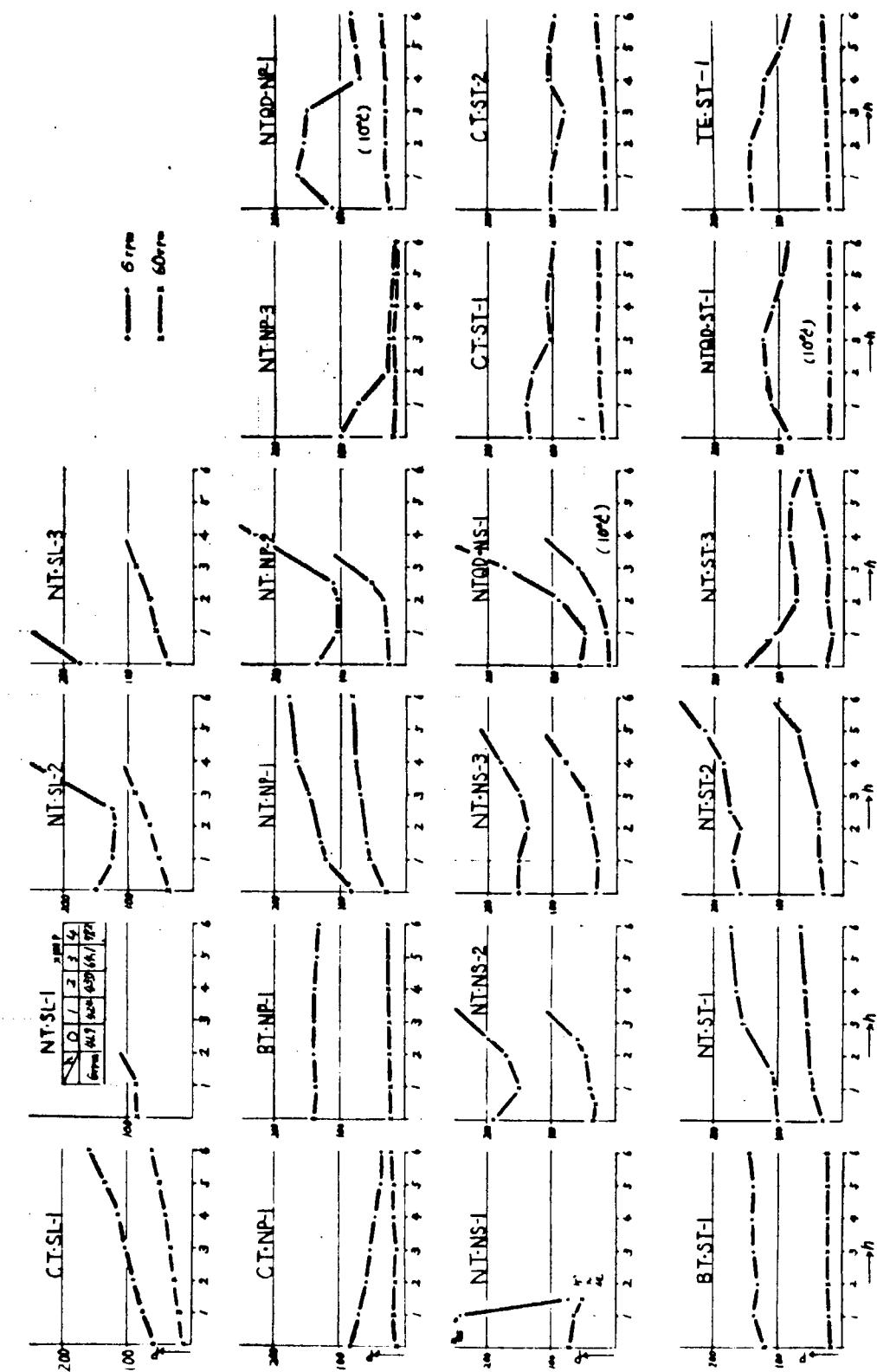


図 2.3.6 粘度経時変化 (20°C)

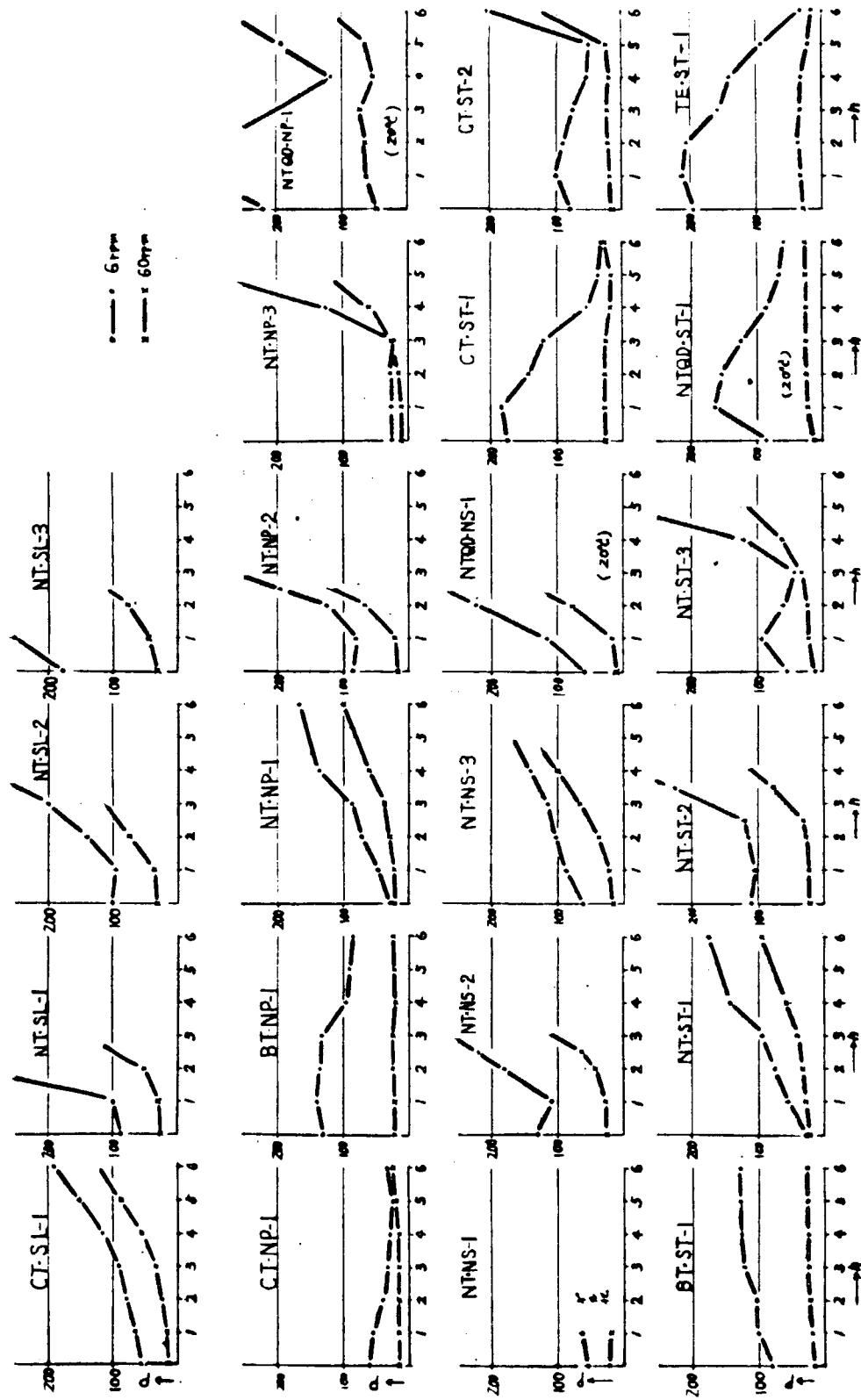


図 2.3.7 粘度経時変化 (30°C)

(2) 塗膜段階での結果

(a) 付着性

塗膜の初期及び浸漬試験後の付着性試験結果を表 2.3.1.0 に示す。

表 2.3.1.0 付着性試験結果

溶剤種	塗試方法	料種	項目 No.	初期付着性			天然海水浸漬							
							40°C × 3ヶ月			常温 × 6ヶ月				
				A法		B法	C法	A法		B法	C法	A法		
低溶剤型	C T	SL-1	33以上	10	10	10	42以上	10	10	10(10)	32以上	10	10	5(5)
	NT	SL-1	32 "	10	10	10	30 "	10	10	10(10)	38 "	10	10	10(3)
		" - 2	30 "	10	10	10	35 "	10	10	10(9)	41 "	10	10	7(3)
		" - 3	33 "	10	10	10	30 "	10	10	6(1)	30 "	10	10	10(4)
非反光応化性溶剤型	C T	NP-1	30 "	10	10	10	38 "	10	10	10(10)	33 "	10	10	10(10)
	BT	NP-1	30 "	10	10	9	30 "	10	10	10(10)	42 "	10	10	10(8)
		NP-1	25 "	10	10	10	40 "	10	10	10(4)	33 "	10	10	7(3)
		NT	33 "	10	10	10	40 "	10	10	10(10)	40 "	10	10	10(10)
	NTQD	" - 3	30 "	10	10	10	30 "	10	10	10(9)	25 "	10	10	8(3)
		NP-1	30 "	10	10	9	50 "	10	10	10(10)	36 "	10	10	10(10)
無溶剤型	NT	NS-1	30 "	10	10	10	35 "	10	10	10(1)	20 "	6	10	1(1)
		" - 2	32 "	10	10	10	40 "	10	10	10(4)	30以上	10	10	10(8)
		" - 3	42 "	10	10	10	30 "	10	10	10(1)	30 "	10	10	10(5)
	NTQD	NS-1	38 "	10	10	10	38 "	10	10	10(10)	42 "	10	10	10(10)
現用溶剤型	CT	ST-1	45 "	10	10	10	40 "	10	10	10(10)	38 "	10	10	10(10)
		" - 2	30 "	10	10	10	35 "	10	10	10(10)	30 "	10	10	10(10)
	BT	ST-1	30 "	10	9	10	30 "	10	10	10(10)	25 "	10	10	10(10)
		ST-1	25 "	10	10	10	30 "	10	10	10(3)	40 "	10	10	3(1)
		NT	25 "	10	10	10	45 "	10	10	10(8)	40 "	10	10	4(1)
	NTQD	" - 3	25 "	10	10	10	40 "	10	10	10(7)	30 "	10	10	7(5)
		ST-1	30 "	10	10	9	35 "	10	10	10(10)	30 "	10	10	10(10)
標準品	T E	ST-1	33 "	10	10	10	42 "	10	10	10(10)	50 "	10	10	10(10)
	I Z	—	25 "	10	10	10	30 "	10	10	10(10)	30 "	10	10	10(10)

A法 : 付着力試験 B法 : 60°クロスカットナイフ試験

C法 : 3mm巾ゴバン目試験()内2mm巾ゴバン目試験

(b) 付着性経時変化

常温及び40°C 天然海水浸漬による付着性経時変化を図 2.3.8, 9 に示す。

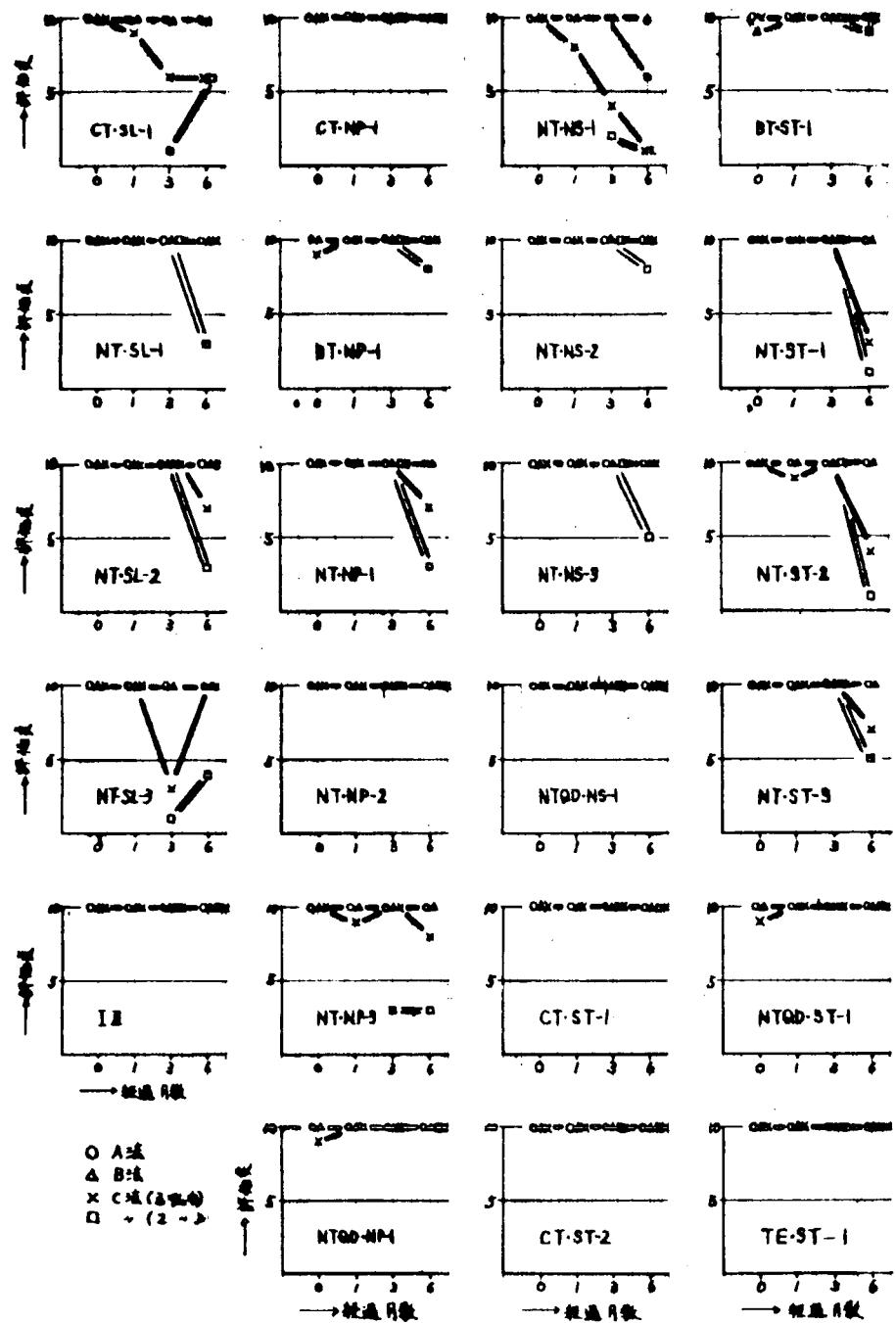


図 2.3.8 付着性経時変化（常温天然海水浸漬）

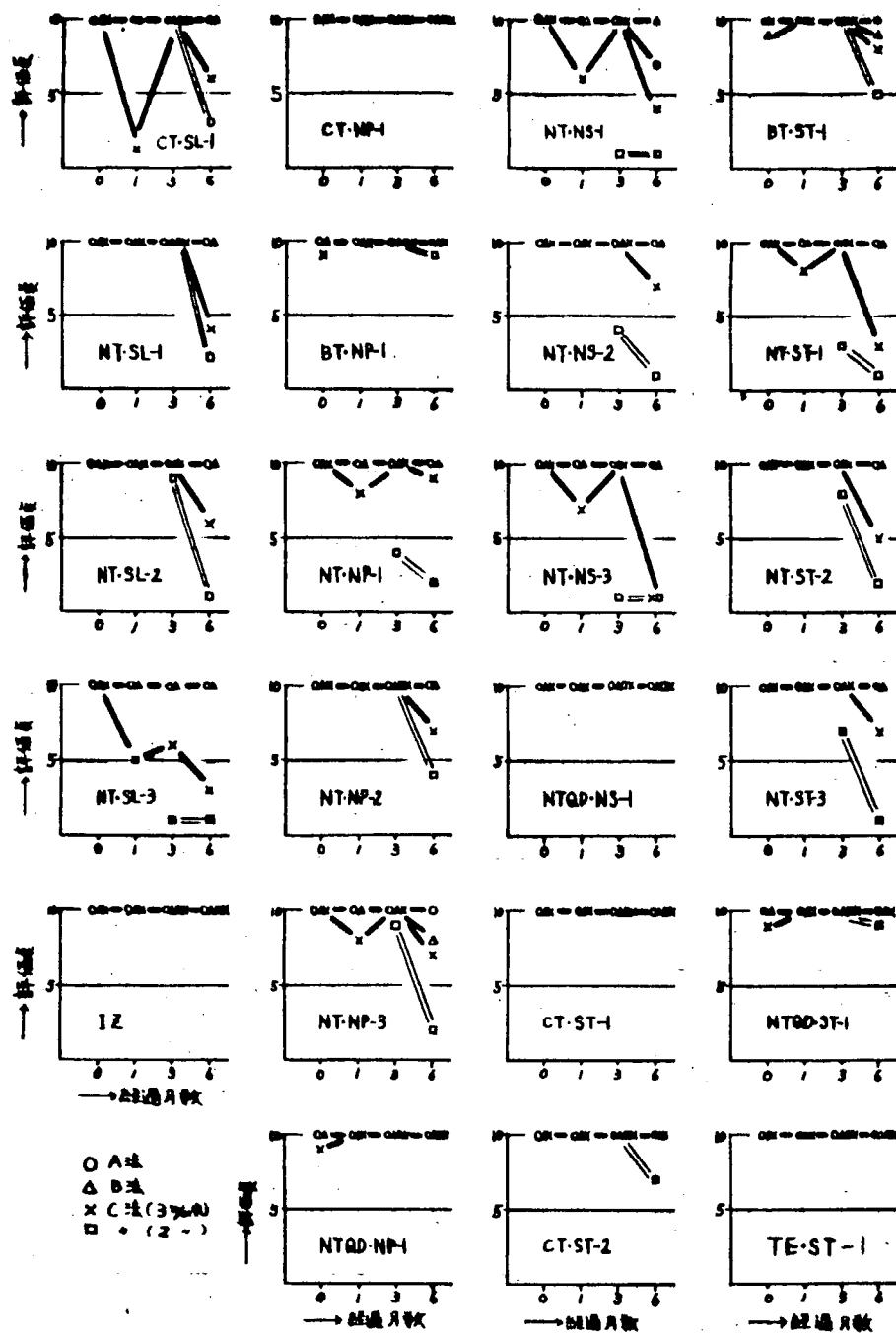


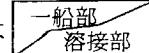
図 2.3.9 付着性経時変化 (40°C天然海水浸漬)

(c) 耐食性

促進塩水浸漬(60°C × 7日、40°C × 30日)、天然海水浸漬(常温×6ヶ月、40°C × 6ヶ月)及び耐原油浸漬(促進液20°C × 7日)後の試験結果を表2.3.1-1に示す。

表2.3.1-1 耐食・耐原油試験結果

溶 剤 種 類	試 料 種 類 No.	項目		促進塩水浸漬			天然海水浸漬			耐原油	
		60°C × 7日		40°C × 30日		常温×6ヶ月		40°C × 6ヶ月		20°C × 7日	評 価
		平板 評価点	膜厚 (μm)	平板 評価点	膜厚 (μm)	溶接板 評価点	膜厚 (μm)	溶接板 評価点	膜厚 (μm)	mg/dm ²	
低溶剂型	CT	SL-1	10	250	10	250	10/8	250-280	10/6	250-280	- 64.0 ○
	NT	SL-1	2	215-220	4	215-220	10/9	200-230	10	200-230	- 266.3 △
		" - 2	2	220-250	2	220-250	10/6	240-260	10/6	240-260	- 0.9 ○
		" - 3	10	230	5	230	10/9	200-210	10/6	200-210	- 2.8 ○
非反光活性溶剤型	CT	NP-1	10	180-195	10	180-195	10/7	240-250	10/8	240-250	- 14.9 ○
	BT	NP-1	1	170-170	5	170-190	10	170-220	10/8	190-220	- 145.2 ○
	NT	NP-1	3	190-200	4	170-200	10/6	170-240	10/5	190-240	- 148.2 ○
		- 2	2	250-260	3	250-260	10/7	220-250	10/5	220-250	- 3.7 ○
		- 3	9	190-220	10	190-220	10/6	200-250	10/5	200-250	- 74.7 ○
	NTQD	NP-1	1	190-220	1	190-220	10/6	200-230	10/5	200-230	- 68.9 ○
無溶剤型	NT	NS-1	9	240-270	10	240-270	10/5	230-270	10/8	230-270	- 82.5 ○
		- 2	1	290-300	4	290-300	10/5	210-250	10/1	210-230	- 283.7 X (ふくれNo.6~4.D)
		- 3	10	220-300	10	220-300	10/8	240-300	7/7	240-300	+ 5.0 ○
	NS-1	4	200-245	3	200-245	10/5	200-220	10/5	200-220	- 375.0 △	
現用溶剤型	CT	ST-1	10	210-230	10	210-230	10	200-250	10/9	200-250	- 27.9 ○
		- 2	10	200-230	10	200-230	10/8	200-240	10	200-240	- 27.8 ○
	BT	ST-1	6	200-220	6	200-220	10	190-220	10/7	190-220	- 126.8 ○
	NT	ST-1	5	200-215	3	200-215	10/6	200-220	10/5	200-220	- 66.3 ○
		- 2	10	200-210	10	200-210	10/9	190-230	10/1	190-230	- 671.8 X
		- 3	10	200-210	10	200-210	10/8	200-220	10/5	200-220	- 63.0 ○
	NTQD	ST-1	1	220-275	1	220-295	10/6	210-230	6/5	210-230	- 58.4 ○
標準品	TE	ST-1	10	190-200	10	190-200	10	200-220	10	200-220	- 31.4 ○
	Iz	-	-	-	-	-	10	120-140	10	120-140	+ 4.4 ○

註) 溶接板の評価点は  である

(d) 耐食性経時変化

常温及び40°C 天然海水浸漬による耐食性経時変化を図2.3.1-0, 1-1に示す。

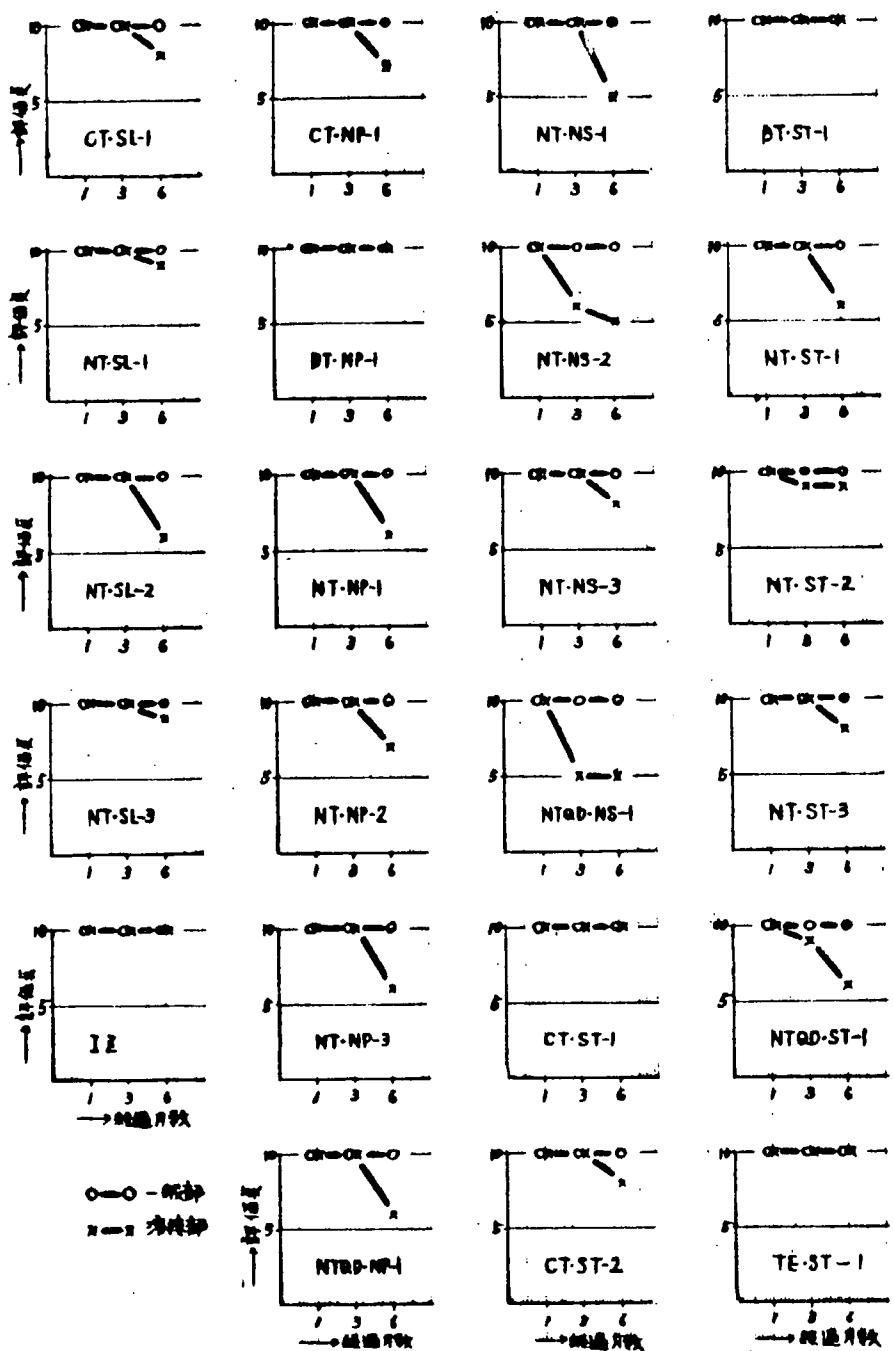


図 2.3.10 耐食性経時変化(常温天然海水浸漬)

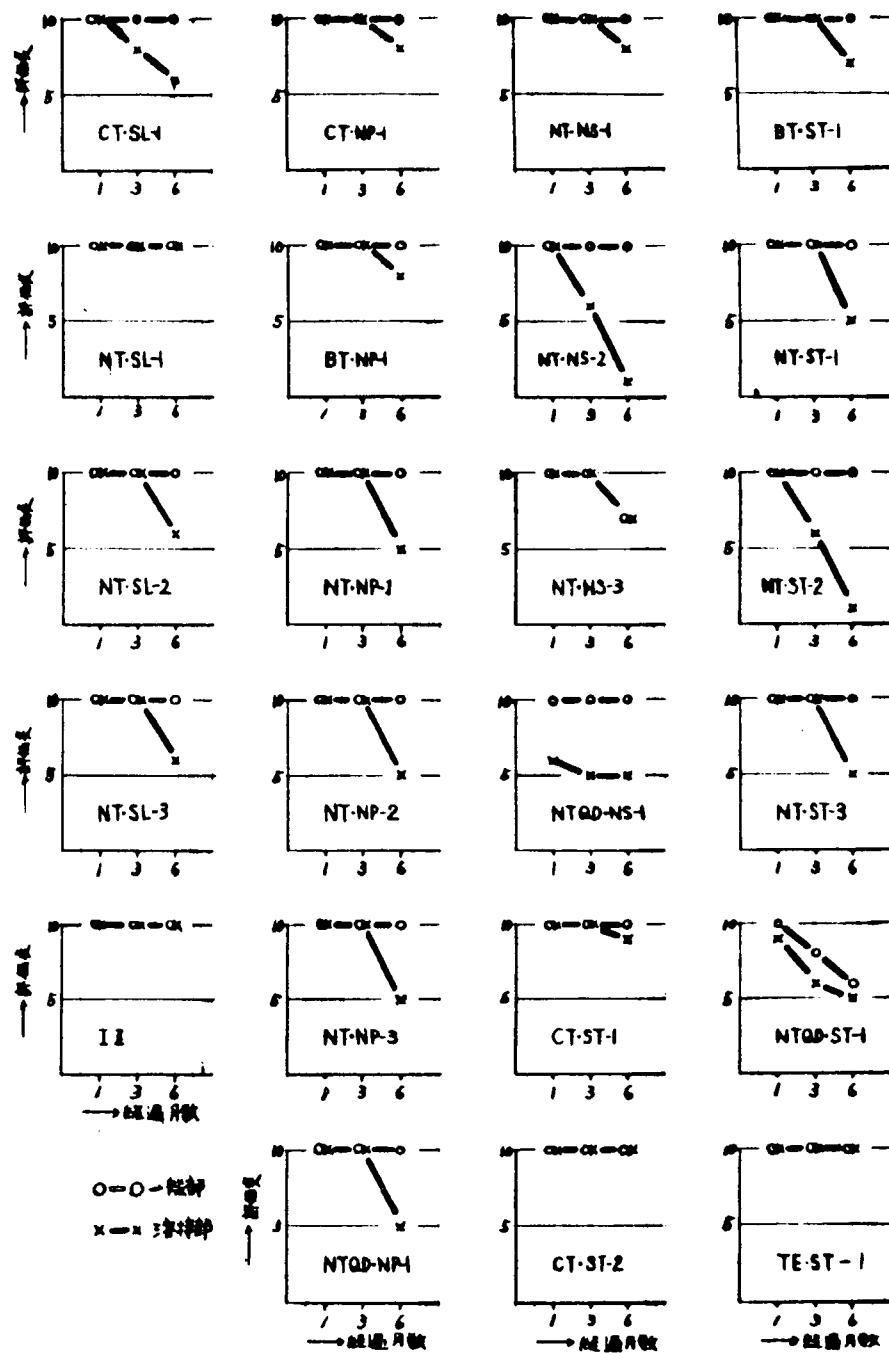


図 2.3.11 耐食性経時変化 (40°C天然海水浸漬)

(e) 実船モデルタンク (1 M³) による耐久性

本試験に用いた供試塗料 (N T 型の S L, N P, S T 各 3 種と C T • S T, T E • S T, I Z) の
塗装膜厚を表 2.3.1.2 に示し 3 ヶ月後の塗膜性能試験結果を表 2.3.1.3 に示す。

表 2.3.1.2 実船モデルタンクによる耐久性試験、塗装膜厚

試験 用 材 料 種 類	供試 材 料 種 類 No.	月膜厚(μm)										空槽部
		常時浸水部					乾湿交替部					
底面	側面	上面	裏面	ロニジ	側面	上面	裏面	ロニジ	側面	裏面	側面	天井
住友 化 学 工業	NJ-SL-1	240~400	220~290	200~300	230~250	260~400	240~320	200~220	210~240	200~240	300~365	270~305
住友 化 学 工業	NJ-SL-2	250~350	200~250	250~260	170~200	180~310	190~220	210~240	150	200~230	270~300	305
住友 化 学 工業	NJ-SL-3	250~320	200~290	170~190	400	220~280	160~280	180~210	200~300	250~290	255~300	295~280
住友 化 学 工業	NJ-NP-1	340~440	300~700	210~320	200~320	210~300	530~700	210~220	220~300	300~360	240~300	250~260
住友 化 学 工業	NJ-NP-2	400~650	220~280	270~290	150~240	150~270	210~270	200~280	150~180	200~240	285~300	260~320
住友 化 学 工業	NJ-NP-3	240~350	220~260	200~250	190~230	180~260	210~240	200~240	150~210	240~260	255~300	260~280
現用	CT-ST-1	250~320	150~160	180~220	150~180	200~350	150~160	180~220	150~200	230~280	220~240	260~280
現用	NJ-ST-1	270~400	220~380	150~180	240~240	180~280	270~460	180	220	150~240	200~220	240
現用	NJ-ST-2	250~360	320~470	340~440	220~300	220~450	220~450	260~300	280~340	460~750	300~340	320~350
標準品	NJ-ST-3	210~310	200~250	170~180	270~320	200~280	190~290	150~180	300~350	230~330	265~305	250~260
標準品	TE-ST-1	400~650	250~330	300~320	420~430	250~500	240~430	300~340	320~600	360~400	290~345	290
標準品	I-Z	180~200	160~200	170~180	180~220	160~200	150~200	160~170	220	160~220	130	160
製作工程	タシク：製品プロダクト → 塗装 → 溶接部先行塗り(刷毛) → エアレス塗装 (SPSS, SD3) (EZP, IEP)	タシク：溶接部内塗装 → サンドblast処理 → SP塗装 → 屋外バフロ14日 → 2次表面処理 → エアレス塗装 (SPSS, SD3) (EZP, IEP)	タシク：溶接部内塗装 → サンドblast処理 → SP塗装 → 屋外バフロ14日 → 2次表面処理 → エアレス塗装 (SPSS, SD3) (EZP, IEP)									

表2.3.1.3 実船モルタルによる耐久性試験結果

調査月 日付 No.	常時没水部	3ヶ月調査(評価実)										空槽部	
		底面	側面*	上面	裏面	ロニシジ 側面	ロニシジ 側面	口シジ 上面	口シジ 裏面	ロニシジ 側面	ロニシジ 側面		
NT-SL-1	10 (30以上)	10	10	10	10 (30以上)	10 (30以上)	10	10	10	6 3% N.F.	10	10	10
NT-SL-2	10 (30以上)	10	10	10	10 (30以上)	10 (30以上)	10	10	10	10	10	10	10
NT-SL-3	10 (30以上)	8 F.M.F.	10	10	10 (30以上)	8 F.M.F.	10 (30以上)	10	10	10	10	10	10
NT-NP-1	10 (30以上)	9 F.M.F.	10	10	6 3% N.F.	10 (30以上)	10 (30以上)	10	10	6 3% N.F.	10	10	10
NT-NP-2	10 (30以上)	10	10	10	6 3% F.M.F.	10 (30以上)	10 (30以上)	10	10	10	10	10	10
NT-NP-3	10 (30以上)	6 F	10	6 3% N.F.	10 (40以上)	9 F.M.F.	10 (40以上)	6 3% F.M.F.	10 N.F.	10	10	10	10
現用溶剂	CT-ST-1	10 (40以上)	8 F.M.F.	10	10 (40以上)	10 (30以上)	10 (30以上)	10 (30以上)	10	10	10	10	10
現用溶剂	NI-ST-1	10 (30以上)	10 F.M.F.	10	10 (30以上)	10 (40以上)	10 (40以上)	10 N.F.	10	10	7 3% N.F.	10	10
現用溶剂	NT-ST-2	10 (30以上)	10	10	10 (30以上)	10 (30以上)	10 (30以上)	10 N.F.	10	10	10	10	10
現用溶剂	NT-ST-3	10 (43以上)	10	10	10 (35以上)	8 F.M.F.	10 (35以上)	10 N.F.	10	10	10	10	10
標準	TE-ST-1	10 (33以上)	10	10	10 (35以上)	10 F.M.F.	10 N.F.	10 N.F.	10	10	10	10	10
標準	Z	10 (29以上)	10	10	10 (28以上)	10 F.M.F.	10 N.F.	10 N.F.	10	10	10	10	10

*付着力試験実施: ()内に標準示、満足はKm²

評価実: 10満足

(3) 考察

(a) 塗料段階について

(i) 粘度

- (1) 30°C : CT, BT, NT, 共に溶剤種に拘らず塗装に不適当な粘度を示す塗料はなく、
1液型エアレス塗装機の適用範囲内にある。
(NTQDは冬季用のため除外)
- (2) 20°C : SL, NP, NSで各1種塗装に不適当な粘度を示す塗料が認められるが、常温
屋外での使用条件を考慮すれば特に問題になるとは考えられない。他の塗料は全
く問題なく1液型エアレス塗装機の適用範囲内にある。
- (3) 10°C (NTQDのみ) : 冬季用として調整された塗料であり3塗料とも全く問題はなく、
1液型エアレス塗装機の適用範囲内にある。

(ii) タレ(20°C)

SLの1種を除き各塗料共、良好なタレ限界を示し、たれ指数ともよく合致しており1コート型
塗料の適正指數範囲内である。

(iii) 可使時間(30°C, NTQDを除く)

- (1) SL : 可使時間は4塗料共、TE・ST-1より短いが図2.3.7に示した粘度経時変
化からみて特に問題になるとは考えられない。
- (2) NP : 5塗料共、SLと同様なことがいえる。
- (3) NS : 可使時間は3塗料共、TE・ST-1より短かく図2.3.7に示した粘度経時変
化からみて、2塗料は特に問題になるとは考えられないが、1塗料はゲル化が早
期に発生しており実用上、支障をきたす懸念がある。
- (4) ST : 6塗料中3塗料(CT, BT)はTE・ST-1と同等の可使時間を示し、3塗
料(NT)はTE・ST-1より短いが図2.3.7に示した粘度経時変化からみて
特に問題になるとは考えられない。
- (5) NTQD(10°C) : 3塗料共、冬季に実用するのであれば問題はない。

図2.3.6, 7に示した粘度経時変化から明らかに同じ溶剤種にあってコールタール分含有の
CT, BTに比べNTの増粘が速くコールタール分の可使時間に及ぼす影響が顕著にあらわれてい
る。尚供試塗料中のST型は炭化水素類に関する規制が実施されればその対象となる。

(iv) 乾燥時間(20°C)

- (1) SL : 4塗料中3塗料はTE・ST-1と同等、1塗料は稍乾燥時間が長い。
- (2) NP : 6塗料共、TE・ST-1と同等の乾燥時間である。
- (3) NS : 4塗料中3塗料は乾燥時間が長く、1塗料は全く問題ない。
- (4) ST : 7塗料共、TE・ST-1と同等の乾燥時間である。
- (5) NTQD(10°C) : 3塗料共、冬季であっても乾燥性は殆んど問題ない。

(v) エアレス塗装性

1M³ モデルタンクを塗装対象としてNTのSL, NP, ST各3種とCT・ST1種のエアレス塗装を下記の条件で実施したが、夏季屋外塗装であったため被塗装部鋼板が50°～60°Cに加温
された状態となりいずれの塗料も垂直部wet 500 μmではタレを生じた。しかし平面部の塗膜
は良好であり噴霧性についても問題はない。

[エアレス塗装条件]

気温 : 33~35°C 湿度 : 63~73%
塗装機 : グラコ 205T チップ : 16 P O 7 (旭大限)
エア圧 : 5.5 kg/cm² ホース : 1/4", 15メートル

エアレス塗装に供試されなかった塗料については、その粘度、可使時間等から推定して特に問題はないと考えられる。

(vi) 加熱残分

- (1) S L : 目標値は 90 wt % であるが 4 塗料共、その条件に合致している。
(2) N P : 目標値は T E · S T - 1 と同程度であり、6 塗料共、ほぼその条件に合致している。
(3) N S : 目標値は 95 wt % であるが 4 塗料中 1 塗料のみ目標値に達し、3 塗料は揮発分が稍多い。
(4) S T : 目標値は T E · S T - 1 と同程度であり 7 塗料共、ほぼその条件に合致している。

(b) 塗膜段階について (E Z P あり)

(i) 付着性

- (1) S L : 初期付着性は 4 塗料共、良好である。

図 2.3.8, 9 に示した常温、40°C 天然海水浸漬によるゴバン目試験の経時変化では 4 塗料共、低下の傾向を示したが、付着力試験 60° クロスカットナイフ試験は良好であるため特に問題になるとは考えられない。

- (2) N P : 6 塗料共、S L と同様なことがいえる。
(3) N S : 初期付着性は 4 塗料共、良好である。

図 2.3.8, 9 に示した常温、40°C 天然海水浸漬による付着性経時変化では、1 塗料は全く問題なく、2 塗料はゴバン目試験で低下の傾向を示したが付着力試験等は良好であるため特に問題になるとは考えられないが、1 塗料は付着力試験、ゴバン目試験共に低下しており付着不良を起している。

- (4) S T : 初期付着性は 7 塗料共、良好である。

図 2.3.8, 9 に示した常温、40°C 天然海水浸漬による付着性経時変化では、4 塗料は問題なく、3 塗料はゴバン目試験で低下の傾向を示したが付着力試験等は良好であるため特に問題になるとは考えられない。

付着性経時変化においてゴバン目試験で低下の傾向を示した塗料はいづれも NT 型である。この原因は C T, B T 型に比べその塗膜が時間経過と共に、硬くて脆い性質（塗膜凝集力の増加）となるためと推察でき、コールタール分の塗膜柔軟性に及ぼす影響が顕著である。

ゴバン目間隔は 3 ヶ月経過後の調査から 2%, 3% 巾を同時調査したが、200 μm を越すような厚膜型塗膜に対する付着力試験、60° クロスカットナイフ試験の評価からみて 3% 巾が適当ではないかと考えられる。

(ii) 耐食性

- (1) S L : 溶接板を用いた天然海水浸漬（常温、40°C）では 4 塗料共、一般部は良好であるが、溶接部では欠陥（ふくれ）を生じた。
平板を用いた促進塩水浸漬（40°, 60°C）では、1 塗料は良好であるが、1 塗料は 40°C、2 塗料は両液でふくれを生じた。

- (b) NP : 6塗料共、天然海水浸漬(常温、40°C)の一般部は良好であるが溶接部ではふくれを生じた。
促進塩水浸漬(40°, 60°C)では、2塗料は良好であるが4塗料は両液でふくれを生じた。
- (c) NS : 天然海水浸漬(常温、40°C)で4塗料中3塗料の一般部は良好であるが1塗料は40°C液でふくれを生じた。溶接部は4塗料共ふくれを生じた。
促進塩水浸漬(40°, 60°C)では2塗料は良好であるが、2塗料は両液でふくれを生じた。
- (d) ST : 天然海水浸漬(常温、40°C)で7塗料中6塗料の一般部は良好であるが1塗料は40°C液でふくれを生じた。溶接部では3塗料はほぼ良好であるが、4塗料はふくれを生じた。
促進塩水浸漬(40°, 60°C)では4塗料は良好であるが3塗料は両液でふくれを生じた。

以上の結果からノンタールエポキシ系塗料は天然海水浸漬で一般部の耐食性が良好であるのに比べ、溶接部の耐食性が劣る傾向が認められる。溶接部はいずれの塗料も1回増塗りを実施したにも拘らずふくればビード周辺に発生(頻度: CT, BT < NT < NTQD)した事からみて下地処理グレード又はアルカリ分による影響を受け易い傾向なので下地処理のグレードアップ、ショッププライマのタッチアップ等の対策が必要と考えられる。

促進塩水浸漬による耐食性では溶剤種に拘らずコールタール添加のCT型が良好であり、同様にNT型でも良好なものもあるが塗料間の品質差が大きくあらわれ、BT, NTQD型ではいずれも耐食性が劣る傾向である。このことからコールタール添加による耐食性への寄与が大きいことが判ると共に、コールタール無添加であっても塗料配合面を研究することで良好な耐食性を有する塗料の開発は可能であると考える。

(iii) 耐原油性(EZPなし)

供試塗料中NS, STで各1種、原油蒸気による劣化が懸念される。重量変化500mg/dm²以内の他塗料は問題ないと考える。

(iv) 実船モデルタンク(1M³)による耐久性

- (i) 一般部 : ノンタールエポキシ系塗料において試験条件に拘らず欠陥(ふくれ、さび)が集中した個所は垂直部(タンク側面、ロンジ側面)である。
この原因は図2.3.6, 7に示した粘度経時変化から明らかに温度上昇によるチクソ性低下が標準品(TE, ST-1)に比べ大きいため被塗装鋼板が50°～60°Cになる夏季塗装ではタレが顕著であり膜厚不足による欠陥を発生したものと考えられる。
その上、コーナ部(溶接ビード近傍)ではエアレススプレイの反射角特性による塗装困難個所の発生で膜厚不足が起っている。
しかし膜厚確保の容易な平面部(底、ロンジ上、天井)では、ほとんど欠陥を発生していない。
- (ii) 溶接部 : 溶接部の塗装工程は表2.3.12に示した様に一船部と同工程の「製品プラス + S/P塗装」を行ない、先行塗装後にエアレス塗装を実施したため一般部に比べ膜厚は充分であり、いずれの塗料も欠陥を発生していない。
- (iii) タンク内試験片 : タンク内に懸架した試験片は塗装がタンクに比べ容易なので膜厚は充分であり欠陥発生はいずれの塗料もなく調査目的とした試験片溶接部(1回塗り)

とタンク溶接部（2回塗り）の性能差は得られなかった。

以下各塗料について述べると次の様である。

(a) S L

- ① 垂直部 : 3塗料中1塗料は良好であるが、1塗料は乾湿交播部のロンジ側面、1塗料が試験条件に拘らずタンク側面で欠陥を発生している。
- ② 平面部 : 膜厚確保が容易なこの個所では3塗料共、良好な耐食性を示している。
- ③ 付着力 : 試験後の常時没水部（タンク、ロンジ側面）において調査した付着力は3塗料共、 30 kg/cm^2 以上を示し良好である。

(b) N P

- ① 垂直部 : 3塗料中1塗料は常時没水部（タンク、ロンジ側面）と乾湿交播部（ロンジ側面）、1塗料は常時没水部（タンク、ロンジ側面）乾湿交播部（タンク側面）と空槽部（タンク側面）で欠陥を発生している。1塗料は塗装前のエージングが不充分なためか未硬化の樹脂成分が表面に滲出したいわゆる内部硬化が進んでいない塗膜で欠陥を発生しているが、塗装中にエージングの進んだと思われる健全膜部での欠陥はないことからエージングを充分にすれば特に問題ないと考える。
- ② 平面部 : 膜厚確保の容易な常時没水、乾湿交播部のロンジ上面で3塗料中1塗料のみ欠陥発生が稍多いことから塗料間の品質差が認められる。
- ③ 付着力 : S Lと同様に良好である。

(c) S T

- ① 垂直部 : 4塗料中1塗料は良好であるが、1塗料は常時没水部（タンク側面）、1塗料は乾湿交播部（ロンジ側面）、1塗料は常時没水部（ロンジ側面）で欠陥を発生している。
- ② 平面部 : 膜厚確保が容易なこの個所では4塗料共、良好な耐食性を示している。
- ③ 付着力 : S L, N Pと同様に良好である。

(d) 標 準 品

- ① T E • S T - 1 : ノンタールエポキシ系塗料に比べタレ防止、チクソ性等の作業性を充分保持し膜厚が容易に確保できたため、塗膜の欠陥は発生しておらず、且つ付着力も良好である。
- ② I Z : 塗装後の乾燥が迅速なので適正な塗布量であればタレを生じることはなく、膜厚確保が容易であったため塗膜欠陥は発生しておらず、その付着力も良好である。

モデルタンクによる耐久性試験結果から明らかな様に供試ノンタールエポキシ系塗料は膜厚を充分確保すればその塗膜耐久性に問題ないと判断できる。

従って膜厚確保が困難なコーナ部（溶接ビード近傍）では溶接部先行塗装の範囲を広げることが必要であり、タレによる膜厚不足を起した塗料は標準品（T E • S T - 1）に比べ夏季の作業性が劣っている。この問題はこれら塗料のチクソ性を改善することで解決されるものと考える。

(c) む す び

塗料段階及び塗膜段階での各供試塗料の総合評価を表 2.3.1.4 に示す。

表 2.3.1.4 各供試塗料の総合評価

溶剂種	塗料種	試料No.	項目	粘度 (20°30°C)	タレ 限界	可使時間	乾燥時間	エアレス 塗装性	加熱 残分	付着性	耐食性	耐原油性
低溶剂型	CT	SL-1	OK	要UP	OK	要短縮	—	OK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
		SL-1	ほぼOK	OK	要延長	OK	OK	OK	ほぼOK	ほぼOK	ほぼOK	
	NT	SL-2	OK	OK	要延長	OK	OK	OK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
		SL-3	OK	OK	要延長	OK	OK	OK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
	総評		OK	OK	要延長	ほぼOK	OK	OK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
非光化反応性溶剤型	CT	NP-1	OK	OK	要延長	OK	—	OK	OK	ほぼOK	OK	
	BT	NP-1	OK	OK	OK	OK	—	—	OK	OK	OK	
		NP-1	OK	OK	要延長	OK	OK	OK	ほぼOK	ほぼOK	要溶接部対策	OK
	NT	NP-2	OK	OK	要延長	OK	OK	OK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
		NP-3	OK	OK	要延長	OK	OK	OK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
	NT QD	NP-1 (10°20°)	OK	OK (10°)	OK (10°)	—	—	ほぼOK	OK	要溶接部対策	OK	
	総評		OK	OK	要延長	OK	OK	ほぼOK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
無溶剤型	NT	NS-1	ほぼOK	OK	要延長	要短縮	—	OK	要UP	要溶接部対策	OK	
		NS-2	OK	OK	ほぼOK	要短縮	—	ほぼOK	OK	要溶接部対策	要性能UP	
		NS-3	OK	OK	要延長	要短縮	—	ほぼOK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
	NT QD	NS-1 (10°20°)	OK	OK	要延長	ほぼOK (10°)	—	要UP	OK	要溶接部対策	ほぼOK	
	総評		OK	OK	要延長	要短縮	—	ほぼOK	ほぼOK	要溶接部対策	ほぼOK	
現用溶剤型	CT	ST-1	OK	OK	OK	OK	OK	ほぼOK	OK	ほぼOK	OK	
		ST-2	OK	OK	OK	OK	—	OK	OK	ほぼOK	OK	
	BT	ST-1	OK	OK	OK	OK	—	ほぼOK	OK	ほぼOK	OK	
	NT	ST-1	OK	OK	要延長	OK	OK	ほぼOK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
		ST-2	OK	OK	ほぼOK	ほぼOK	OK	OK	ほぼOK	要溶接部対策	要性能UP	
		ST-3	OK	OK	ほぼOK	OK	OK	OK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
	NT QD	ST-1 (10°20°)	OK	OK	OK (10°)	ほぼOK (10°)	—	ほぼOK	OK	要性能UP	OK	
	総評		OK	OK	ほぼOK	OK	OK	ほぼOK	ほぼOK	要溶接部対策	OK	
標準品	TE	ST-1	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	
	I Z	—	OK	OK	—	OK	—	OK	OK	OK	OK	

OK : 良好

以上の結果からノシタールエポキシ系塗料は塗料性状面で低溶剤、非光化学反応性溶剤型に可使時間、無溶剤型で可使時間、乾燥時間に実用上稍支障となる面があり、塗膜性能面では溶剤種に拘らずほとんどの塗料が溶接部対策を必要とする等、その性能は現用溶剤型コールタールエポキシ系塗料に比べ劣っているが、これら塗料の適用方法、範囲を考慮すれば実用上の問題はないと考えられる。

タンク用コールタール規制対策塗料の性能一覧表

溶剂種 塗料種 試験料 試験項目 No.	塗料段階	塗膜段階								
		加熱 蒸分(%)	可 使 時 間	塗 装 作 業 性	乾 燥 性 (24h)	60℃ PH3 塩水 (7日)	40℃ PH3 塩水 (30日)	常温 天然 海水 (6ヶ月)	耐 候 油 性	付着性 (常温 海水)
低溶剤型	CT	SL-1	88.1	X	-	△~X	○	○	○	○
	NT	SL-1	90.0	X	○	○	X	X	○	△
		SL-2	88.0	X	○	○	X	X	△~○	○
		SL-3	89.7	X	○	△~○	○	X	○	○
非光化成性溶剤型	CT	NP-1	73.9	X	-	○	○	○	△~○	○
	NT	NP-1	72.4	○	-	○	X	X	○	○
		NP-1	71.0	X	○	○	X	X	△~○	○
		NP-2	88.0	X	○	○	X	X	△~○	○
		NP-3	80.4	X	○	○	○	○	△~○	○
	NTQD	NP-1	71.9 (100)	○ (100)	-	○ (100)	X	X	△~○	○
無溶剤型	NT	NS-1	95.7	X	-	△	○	○	△	○
		NS-2	88.0	X~△	-	X	X	X	△	X
		NS-3	89.7	X	-	△~X	○	○	△~○	○
	NTQD	NS-1	82.4 (100)	X (100)	-	△~○ (100)	X	X	△	△
現用溶剤型	CT	ST-1	71.5	○	○	○	○	○	○	○
		ST-2	77.1	○	-	○	○	○	△~○	○
	NT	ST-1	71.2	○	-	○	△	△	○	○
		ST-1	71.0	X	○	○	X	X	△~○	○
		ST-2	75.0	△~○	○	△~○	○	○	○	X
		ST-3	80.4	△	○	○	○	○	△~○	○
		NTQD	ST-1	71.9 (100)	-	△ (100)	X	X	△~○	○
標準品	TE	ST	78.1	○	○	○	○	○	○	○
	I2	-	80.0	-	○	○	-	-	○	○

2.3.5 試験結果(その2)

(1) 塗料段階での結果

供試塗料の粘度、厚塗り性(だれ指数)、可使時間、乾燥時間、塗装性(タンク内、屋外)および加熱残分(室温24時間放置後105°C3時間)を表2.3.1.5に示した。

各温度における粘度変化を図2.3.1.2に、各温度における粘度経時変化(可使時間)を図2.3.1.3に、各温度における乾燥時間(硬化)を図2.3.1.4に示した。

(2) 塗膜段階での結果

塗膜の初期および浸漬試験後の付着性を表2.3.1.6に、促進浸漬試験(60°C7日、40°C30日)、天然海水浸漬(常温4か月)および耐原油浸漬(促進液20°C7日)後の結果を表2.3.1.7に示した。

促進浸漬試験で欠陥を生じた塗料の経時変化を図2.3.1.5に示した。

(3) 実船モデルタンクによる結果

モデルタンクによる天然海水40°C3か月および6か月の塗膜耐久性(常時没水底面、側面、ロンジ裏面、ロンジ側面、乾温交番部側面、空槽部側面、天井部)結果を表2.3.1.8に示した。

(4) 考察

(a) 塗料段階について

(i) 粘度

(1) SL型

NT型、CT型およびBT型いずれも常温(20°C)における粘度は、エアレス作業性の適正粘度範囲にある。低温時の粘度は1社3種のみ適正範囲を超えて高くなり、シンナーを必要とするが、塗料中溶剂量からみれば、これ以上のシンナーの混入はSL型の性格上支障を来たすため好ましくない。

(2) NP型

供試品4銘柄いずれも作業上の適正範囲にある。低温時には1種のみシンナーを必要とするが、非光化学反応性溶剤であるため、塗料組成上に支障がなければシンナーの添加は可能である。なお、塗料メーカー1社は、試作品の調製が間に合わず棄権した。

(3) ST型

常温での粘性は5種中1種を除き問題ないが、低温時にはいずれも作業適正粘度を超え、塗装時にはシンナー添加を要するため、許容限度を明確にする必要がある。この塗料は炭化水素規制があれば対象となる。

(ii) 厚塗り性

1コート厚塗り(Dry 250 μm以上)の目安となる、だれ指数はSL型、NP型およびST型いずれも数値0.29以上の合格範囲にあって実用可能である。これら数値は通常のシンナー添加量の範囲内であれば変動はなく、実用上の支障はない。

(iii) 可使時間

(1) SL型(NT, CT, BT)

供試品7種中、3種を除き夏季での可使時間が不足する。一部の塗料では初期粘度が高いことから可使時間が短くなっているものもあり、粘度調整後の可使時間は長くなっている。

SL型の性格上、溶剤稀釈による可決時間の調整は好ましくないため、可使時間の延長が課題である。

(2) NP型、ST型

全般的に良好である。一部の塗料に初期粘度が高いため可使時間不足がみられるが、溶剤型塗料の範囲内でのシンナー添加の粘度調整によって可使時間の調整也可能になる。

(iv) 乾燥時間

常温での乾燥時間は S L型、N P型、S T型、C T型 B T型いずれも造船工程上の支障はない。

しかしながら、低温時の乾燥はいずれも不足するため、全般的な塗料性状を満足するためには従来のタンク用塗料と同様に、低温用も開発の上一般用と低温用塗料の使い分けが必要である。

(v) 塗装作業性

エアレス塗装性は、試験板、試験用タンク（ 1 m^3 のモデルタンク）について、グラコブルドック型塗装機を使用して作業性および塗膜状態を評価した。

常温（5～6月）での塗装性は、初期粘度が高い数種のものでシンナーを使用したが、全塗料とも良好である。

昨年実施T E・N P型で発生した塗膜気泡痕は、今回実施N P型では全くなく、良好な塗膜が得られた。

(vi) 加熱残分

(1) S L型 (NT・C・B T)

理論残分と測定結果はほぼ近似したが、目標90 wt %以上に対し、満足したのは7種中1種のみで、85 wt %以上が殆んどである。

H C規制と、現場塗装時の労働安全衛生面からの期待からすれば、あと一步のS L化が必要である。

(2) N P型

現用溶剤型塗料と同程度の理論残分（70～78 wt %）に対し、測定結果は傾向的にいずれもやや高い数値を示した。

塗料組成としては、現用溶剤型がベースになっている。

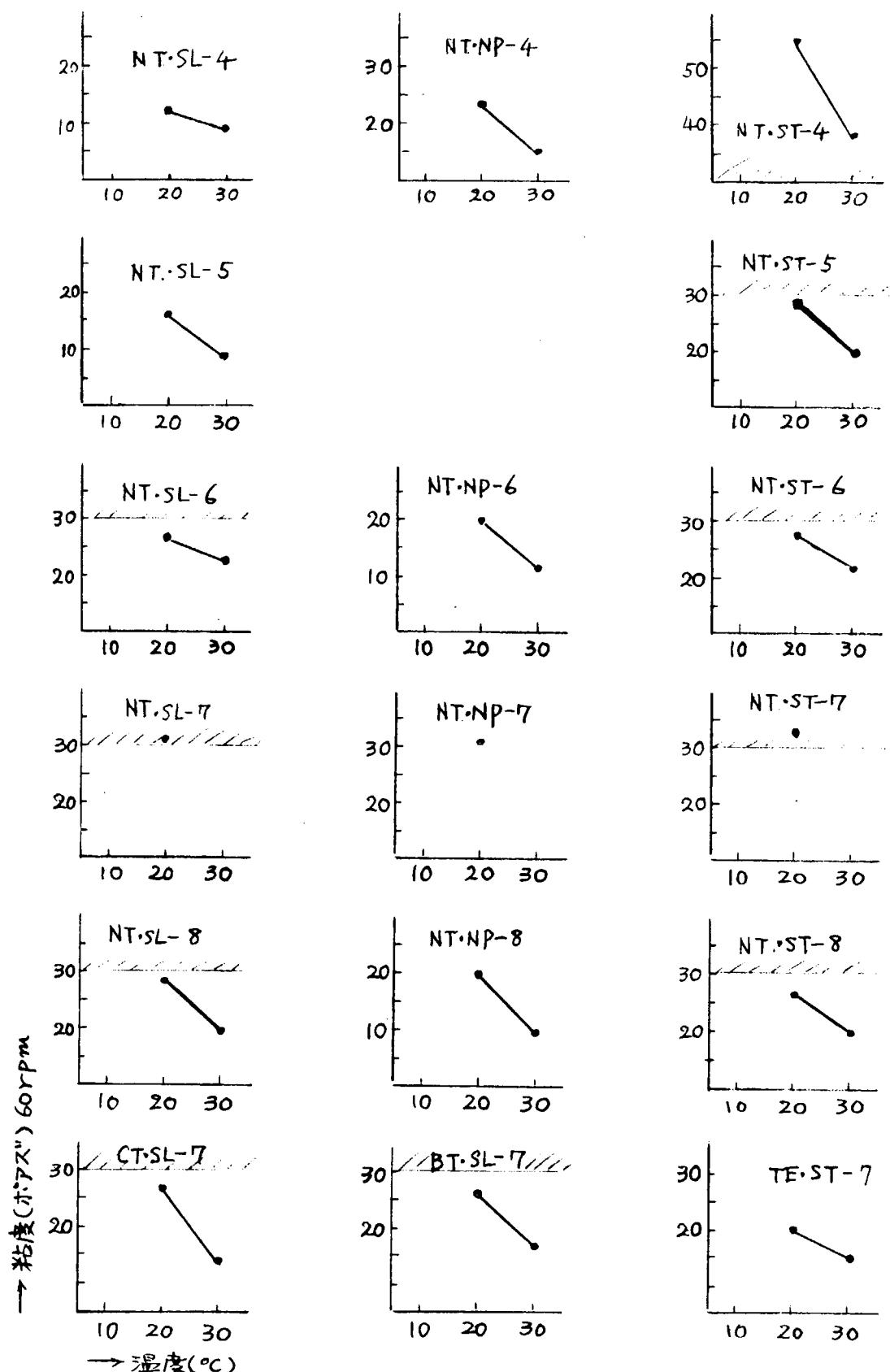
(3) S T型

理論残分（73～78 %）に対し、測定結果は上記N P型と同様に傾向的には高い数値を示した。塗料組成はN P型に類似している。

表2.3.15 塗料性状試験結果

試験項目 試料No	粘度(P) 20°C/60°F (4710 rpm)	屈折指數 (4710 rpm)		可使時間(h)		乾燥時間(h)		塗装性		加熱強分 (JIS法) %
		30°C	20°C	30°C	20°C	10°C	9:7丙 基・9丁			
低溶剂型塗料	NT·SL-4	16	0.30	4.0	7.0	12.0	25.5	OK	OK	86.8(91)
	NT·SL-5	21	0.31	3.0	6.0	10.5	>28.5	OK	OK	88.2(85)
	NT·SL-6	27	0.32	2.0	4.0	6.5	>29.0	OK	OK	87.8(89)
	NT·SL-7	31	0.31	3.0	7.0	4.0	12.5	>24.0	OK	82.6(85)
	NT·SL-8	29	0.34	2.0	4.0	4.0	8.0	19.5	OK*	91.9(88)
	NT·NP-4	23	0.32	7.0	>7.0	5.5	10.5	21.5	OK	73.2(70)
	NT·NP-6	20	0.30	5.0	7.0	4.5	8.0	22.5	OK	81.4(78)
	NT·NP-7	41	0.31	5.0	7.0	4.5	8.5	22.5	OK*	80.6(78)
非光硬化及柔軟性 溶剤型塗料	NT·NP-8	25	0.34	5.0	7.0	4.5	9.0	>24.0	OK	85.3(76)
	NT·ST-4	55	0.30	3.0	8.0	6.5	10.0	22.0	OK*	80.1(76)
	NT·ST-5	28	0.32	4.0	>8.0	3.5	7.5	>24.0	OK	73.0(73)
	NT·ST-6	28	0.31	4.0	7.0	5.0	10.5	>24.0	OK	84.4(78)
	NT·ST-7	33	0.32	4.0	6.5	3.0	6.0	19.0	OK	80.8(75)
	NT·ST-8	27	0.33	3.0	6.0	4.5	13.0	>24.0	OK	82.0(76)
	CT·SL-7	29	0.32	<2.0	3.0	4.0	7.5	>24.0	OK	86.2(85)
	BT·SL-7	25	0.32	<2.0	4.0	4.0	8.0	>24.0	OK	86.4(85)
TE·ST-1塗料	22	0.33	>7.0	>7.0	6.5	15.0	>24.0	OK	OK	80.6

*: 基準値以下を示す。
()はメーク値



シナーゼ必要とする領域

図 2.3.1.2 溫度と粘度の関係

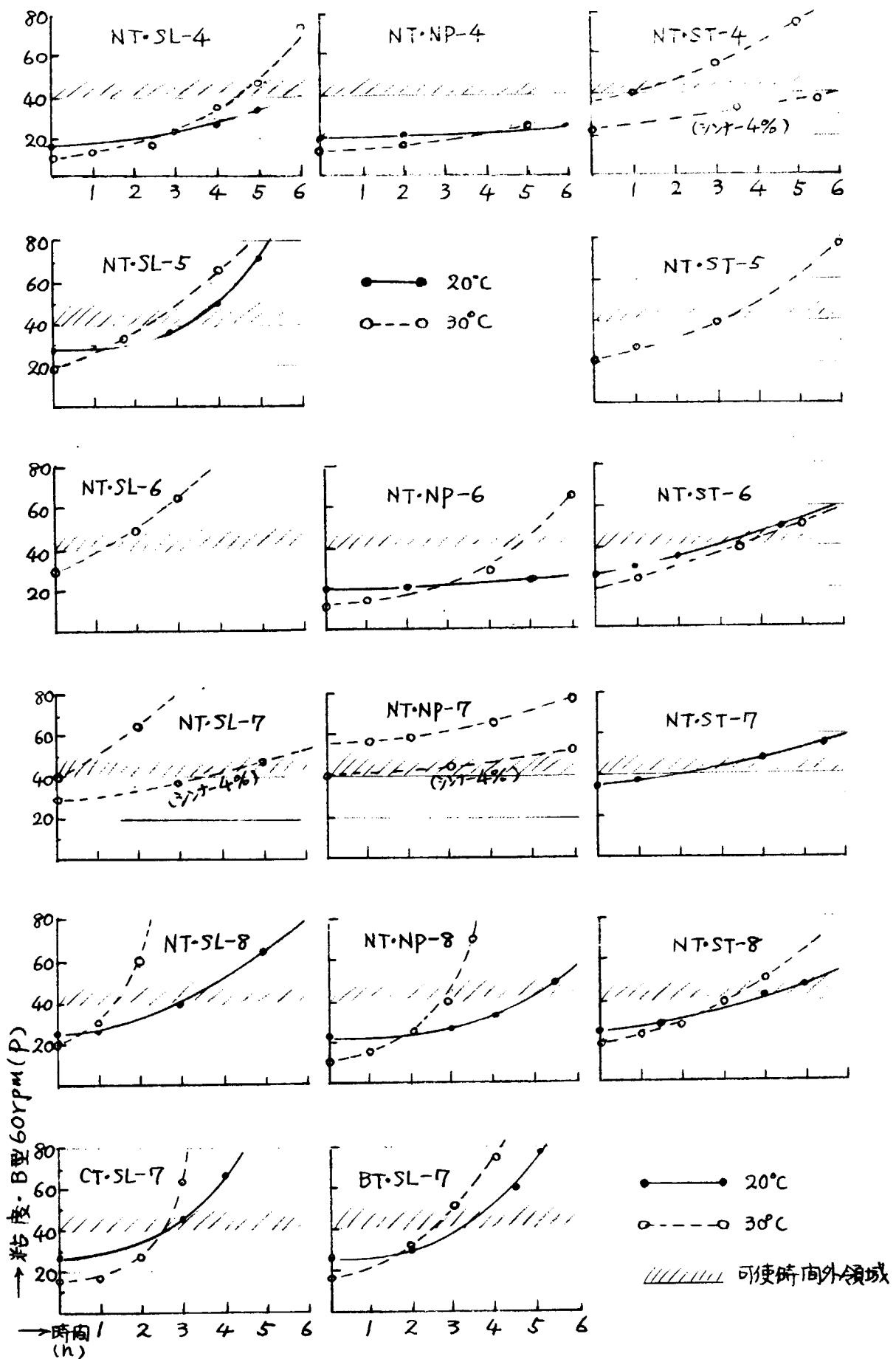


図 2.3.13 粘度の経時変化(可使用時間)

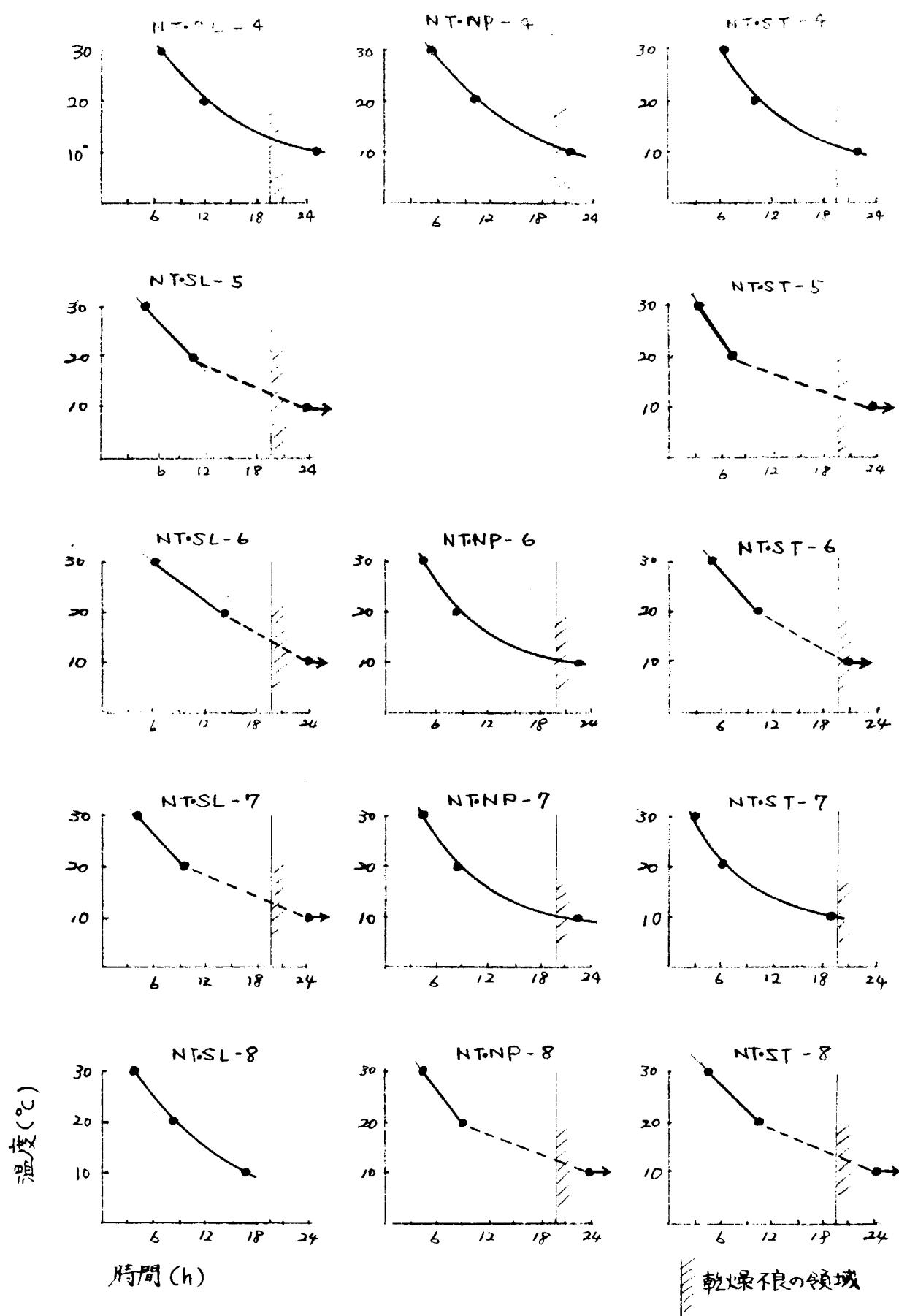


図 2.3.14 塗料の各温度における乾燥性

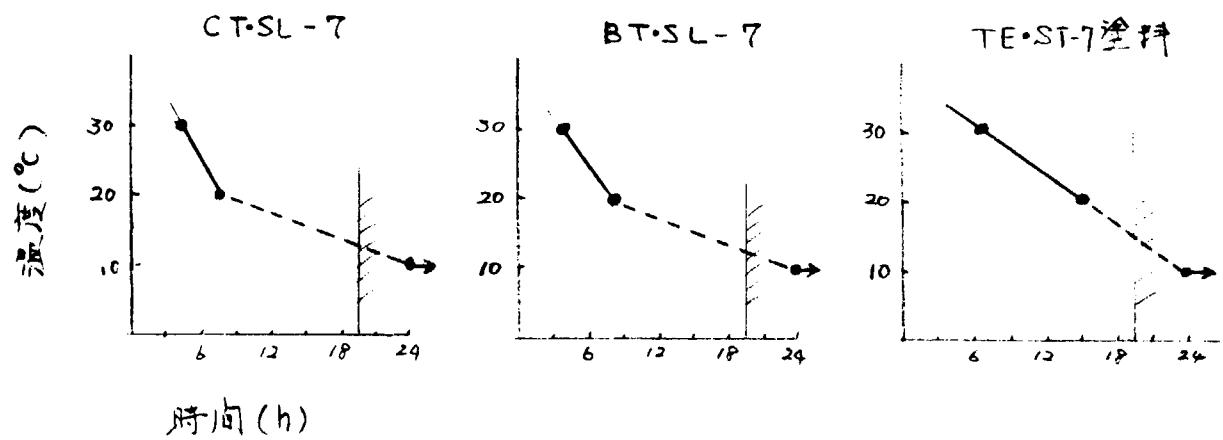


図 2.3.14 塗料の各温度における乾燥性

(b) 塗装段階について

(i) 付着性

(1) S L型 (NT・CT・BT)

NT型の初期付着性はいずれも良好であるが、塩水浸漬後の付着性で同塗料の屋外ばく露時層間付着性が供試品5種中3種で低下した。この種塗料の層間付着性は一破的には良好であるが、本結果からすれば塗り重ね時には下塗膜の表面あらしなど、何らかの対策が必要である。

CT型、BT型は初期および塩水浸漬後いずれも屋外ばく露時の同塗料層間付着性が不良であり、従来品TE・SL型同様の傾向を示し、瀝青質の影響が顕著である。

(2) NP型

初期および塩水浸漬後の付着性はいずれも良好である。NT・SL型よりも塗料中溶剤量が多いため、相溶効果による良好な付着性を示したものと考えられる。

(3) ST型

上記NP型と同等の結果を示し、溶剤量の影響が大きい。

(4) 表2.3.1.6中に付着性試験法によって評価が異ったものを表中横線塗りつぶしで示した。

アドヒージョン付着性(A法)よりも、クロスカット付着性(B法、C法)の評価がきびしい傾向にあり、中には合否判定に影響する評価を示したものもある。

本結果のみで試験法の合否は早計であるが、塗膜性能の評価を大きく左右する項目であるため、今後も同時評価をつづけながら評価基準値の見直しが必要と考える。

(ii) 耐食性

(1) SL型

天然海水(4か月)の耐食性はNT、CT、BTいずれも良好であるが、促進塩水での耐久性でNT系5種中1種のみ耐食性が不足した。

(2) NP型

天然海水の耐食性は良好であるが、SL型同様に促進塩水での耐久性不足が一種の塗料に生じた。

(3) ST型

上記(1)、(2)同様な現象が発生した。耐食性不足を生じたのは同社品であり、欠陥発生の時期も殆んど同じである。

(4) 促進塩水の浸漬温度40℃と60℃の促進倍率を欠陥発生時間から推定すれば60℃は40℃の4倍強度であり、一般にいわれている10℃で約2倍強度の関係が成立している。

(iii) 耐原油性

(1) 促進原油浸漬による重量変化は、SL、NP、STの供試品16種中、1種を除きいずれも合格の範囲にある。

(2) 重量変化が顕著な1種(NT・SL)の数値は、原油中の揮発性ガス雰囲気中でクラックを発生する可能性があり、耐原油性の向上が必要である。

(c) 実船モデルタンク耐久性について

海水バラストを対象にした促進テスト(天然海水40℃)による耐久性試験で、常温海水約2年間を想定したものである。

この試験での供試品はNT・SL5種、NT・NP4種、NT・ST5種に比較として現用溶剤型TE・E1種を供試した。

(i) 全般的には、常時没水部、乾湿交番部、空槽部いずれも良好な耐久性を示した。

(ii) 一部欠陥を生じたのは、塗装が比較的に困難なロンジ裏面、ロンジ側面の溶接部さび発生である。

膜厚不足になる可能性があるため、溶接線の増塗りが必要である。

(ii) N T・S L型 1種のロンジ側面塗膜に大クラックを生じたものがあったが、この部分の膜厚は 1
mm前後と達しており、N T型の超厚膜塗装は危険である。

(iv) 比較品として供試したT E・S Tの欠陥発生は開発供試品 14種よりもやや多く、この現象から
推定すればN T型の耐食性は遜色ないといえる。

(5) むすび

以上結果について、表 2.3.1 9 に塗料段階の概評、表 2.3.2 0 に塗膜段階の概評、表 2.3.2 1 にモデルタンクテスト概評を示す。

- (a) 全般的にはほぼ良好であるが、塗料品質差がみられる。
- (b) N T・S L型 : 可使時間がやや不足する。同塗料の塗り重ね塗装間隔には下塗膜の面あらしが必要である。低温用塗料の開発を必要とする。
- (c) N T・N P型 : 低温用塗料の開発に必要である。
- (d) N T・S T型 : 同上
- (e) C T・S L型 : N T・S L型と同じ
- (f) B T・S L型 : 同上

表2.3.16 付着性試験結果

種 類 別	被検部 子	初期付着性						同系材性						塗装後付着性						同系材性		
		対鋼板			対S/P			対鋼板			対S/P			塗装後付着性			同系材性			塗り重ね性		
		A法	B法	C法	A法	B法	C法	A法	B法	C法	A法	B法	C法	A法	B法	C法	A法	B法	C法	A法	B法	C法
(付着性試験結果)付着性試験結果																						
1. 付着性試験結果																						
2. A法：アートラフベニアドヒューリン試験法																						
3. B法：60度クロスカット法（塗膜層間対象）																						
4. C法：2mm目クロスカットにて目法：（対鋼板）																						
5. ワイヤー：φ-7.75H ₁ は屋外ではなく1ヶ月に相当																						
6. 試験法の相異で評価が異なったもの																						
7. 付着性不具																						

(注) 1. 評価方法は10点満点法による。

X : A_d 与有面積 $\gamma_0 \sim 100\%$

△ : " " $\gamma_0 \sim 60\%$

○ : " " $\gamma_0 \times 10$

2. A法：アートラフベニアドヒューリン試験法

3. B法：60度クロスカット法（塗膜層間対象）

4. C法：2mm目クロスカットにて目法：（対鋼板）

5. ワイヤー：φ-7.75H₁は屋外ではなく1ヶ月に相当

6. 試験法の相異で評価が異なったもの

7. 付着性不具

表 2.3.17 耐食性及び耐原油性試験結果

種類	試験項目 試料NO.	促進塩水浸漬		天然海水浸漬		耐原油性	
		60°C×7日		40°C×30日		室温×40月	
		平板	平板	溶接部	平板	平板	評価 mg/dm ²
低溶剤型塗料	NT·SL-4	10	10	10	10	10	-17 ○
	NT·SL-5	10	10	10	10	10	-620 X
	NT·SL-6	10	10	10	10	10	-11 ○
	NT·SL-7	3 (No.3 MB)	3 (No.3 MB)	10	10	10	-203 ○
	NT·SL-8	10	10	10	10	10	-14 ○
非光硬化型塗料	NT·NP-4	10	10	10	10	10	-66 ○
	NT·NP-6	10	10	10	10	10	-110 ○
	NT·NP-7	3 (No.4 MB)	3 (No.4 MB)	10	10	10	-53 ○
	NT·NP-8	10	10	10	10	10	-8 ○
溶剤型塗料	NT·ST-4	10	10	10	10	10	-26 ○
	NT·ST-5	10	10	10	10	10	-175 ○
	NT·ST-6	10	10	10	10	10	-29 ○
	NT·ST-7	3 (No.4 MB)	3 (No.4 MB)	10	10	10	-79 ○
	NT·ST-8	10	10	10	10	10	-17 ○
	CT·SL-7	10	10	10	10	10	-34 ○
	BT·SL-7	10	10	10	10	10	-37 ○
	TE·ST-7 塗料	10	10	10	10	10	-199 ○

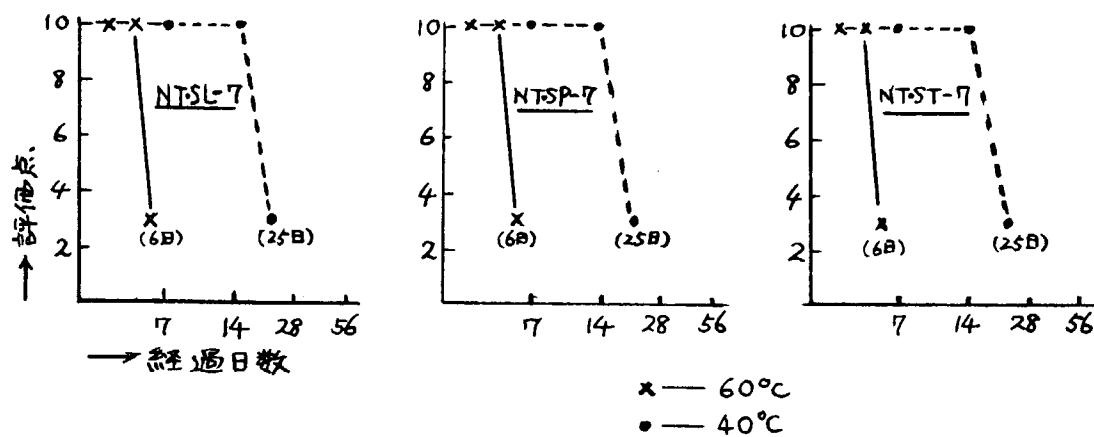


図 2.3.16 欠陥発生塗膜の耐食性経時変化(促進塩水)

表2.3.1.8 船舶モデルタンクによる耐久性試験結果

試験番号	試験回数	6月調査結果									
		常時荷重	軽荷重	減荷	水位	浮遊	浮遊	浮遊	浮遊	浮遊	浮遊
NTSL-4	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTSL-5	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTCL-6	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTST-7	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTNP-8	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTHP-6	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTNP-7	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTNP-8	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTCT-4	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTST-5	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTST-6	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTST-7	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTST-8	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
NTST-9	100	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

(注) OK : 満足 (評価10点)

C : 2.0

B : 小さな

W : 溶接部

表中の数値: 鋼種別 (10点満点)

※ 横書きの箇所は前後の箇所

表 2.3.19 塗料段階での概評

試料		項目	粘度	厚塗り性	可使時間	乾燥時間	垂れ性	加熱強化
溶剤型塗料	NT-SL-4	OK	OK	OK	常温OK	OK	OK	-
	" 5	OK	OK	要延長少し	常温OK	OK	OK	-
	" 6	OK	OK	要延長	常温OK	OK	OK	-
	" 7	要低粘度	OK	OK*	常温OK	OK*	要UP少	-
	" 8	常温OK	OK	要延長	常温OK	OK	OK	-
概評		可使時間不足、低温用塗料の開発が必要						
非溶剤型塗料	NT-NP-4	OK	OK	OK	常温OK	OK	-	-
	" 5	-	-	-	-	-	-	-
	" 6	OK	OK	OK	常温OK	OK	-	-
	" 7	要低粘度	OK	OK*	常温OK	OK*	-	-
	" 8	OK	OK	OK	常温OK	OK	-	-
概評		低温用塗料の開発が必要						
溶剤型塗料	NT-ST-4	要低粘度	OK	OK*	常温OK	OK*	-	-
	" 5	常温OK	OK	OK	常温OK	OK	-	-
	" 6	常温OK	OK	OK	常温OK	OK	-	-
	" 7	要低粘度	OK	OK*	常温OK	OK	-	-
	" 8	常温OK	OK	OK	常温OK	OK	-	-
概評		低温用塗料の開発が必要						
低温用塗料	CT-SL-7	常温OK	OK	要延長	常温OK	OK	OK	-
	概評		可使時間不足、低温用塗料の開発が必要					
低温用青剤	BT-SL-7	常温OK	OK	要延長	常温OK	OK	OK	-
	概評		可使時間不足、低温用の開発が必要					
TE-ST-7(比較品)		OK	OK	OK	常温OK	OK	-	-

※ シンナー混入を前提とする。

表 2.3.20 塗膜段階での概評

試料 項目	付着性			耐食性			耐原油
	耐鋼板	耐%	同系塗重ね	促進塗水	天然海水	耐原油	
低溶剤型塗料 NT-SL-4	10	10	8	10	10	○	
" 5	10	10	10	10	10	×	
" 6	10	9	10	10	10	○	
" 7	9	10	3	3	10	○	
" 8	9	9	8	10	10	○	
概評		1. 良好。一部塗料で耐原油性UPが必要。 2. 塗り重ね付着性に要注意。					
非溶剤化型塗料 NT-NP-4	10	9	10	10	10	○	
" 6	10	10	10	10	10	○	
" 7	10	10	10	3	10	○	
" 8	10	9	10	10	10	○	
概評		1. 良好					
溶剤型塗料 NT-ST-4	10	10	10	10	10	○	
" 5	10	10	10	10	10		
" 6	10	9	10	10	10	○	
" 7	9	10	10	3	10	○	
" 8	10	9	10	10	10	○	
概評		1. 良好					
低タール溶剤型塗料 CT-SL-7	10	10	2	10	10	○	
概評		1. 良好 2. 塗り重ね付着性に要注意。					
低タール溶剤型青剤 BT-SL-7	10	10	1	10	10	○	
概評		1. 良好 2. 塗り重ね付着性に要注意。					
比較品 TE	TE-ST-7	10	10	1	10	10	○
概評		1. 良好 2. 塗り重ね付着性に要注意。					

(注) 1) TE : タールエポキシ塗料

2) 同系塗り重ねは、屋外ばく露7日を評価

表2.3.21 モデルタンクによるテスト結果概評(10点満点評価)

箇所 試料	部品接合部						乾燥室構造			
	底面	側面	ロング上面	ロング裏面	ロング側面	交差部	側面	天井		
低溶剤型塗料 NT・SL-4	10	10	10	10	9	10	10	10	10	
" 5	10	10	10	9	10	10	10	10	10	
" 6	9	10	10	10	10	10	10	10	10	
" 7	9	10	10	10	9	10	10	10	10	
" 8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
料 概 評		溶接部の膜厚保持(増塗り)								
非溶剤型塗料 NT・NP-4	10	6	10	10	10	10	10	10	10	
" 6	10	10	10	9	10	10	10	10	10	
" 7	10	10	10	9	10	10	10	10	10	
" 8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
塗性料 概 評		①規定膜厚保持 ②溶接部の膜厚保持(増塗り)								
溶剤型塗料 NT・ST-4	10	10	10	9	10	10	10	10	10	
" 5	10	10	10	9	10	10	10	10	10	
" 6	10	10	10	9	10	10	10	10	10	
" 7	10	10	10	9	10	10	10	10	10	
" 8	10	10	10	10	4	10	10	10	10	
概 評		①溶接部の膜厚保持(増塗り) ②超厚膜防止								
比較品 TE TE・ST-7	6	6	10	10	8	10	10	10	10	
TE	概 評		規定膜厚保持							

3. クロム化合物の規制に関する対策

クロム化合物の規制に関する対策の一環として、現在市販されている各種ショッププライマの組成を調査すると共に、ショッププライマ塗膜からのCr, Pb化合物の水溶出量の測定、ショッププライマ塗装鋼板加工時に発生する粉塵の測定および新しいショッププライマ開発としてCr, Pb化合物の代替物質などの調査結果を報告する。

3.1 ショッププライマの現状調査

現在市販されている各種ショッププライマについてその組成を調査するとともに、今後の新しいショッププライマ開発の指針を得ることを目的とし各種の試験を実施したものである。

3.1.1 現用ショッププライマの組成調査

造船、橋梁等の業界で汎用されているショッププライマ(以下S/P)についてその組成を調査した。

S/Pは表3.1.1(1)に示す様に分類し、この分類に従ったS/P種ごとの組成を表3.1.1(2)～(5)に示すが、表中の塗料№は後記する現用S/Pの各種試験に用いた塗料№に該当する。

表3.1.1(1) S/Pの分類

種類	略号
ウォッシュ、プライマ	WP
ノンジング、プライマ	N Z P
有機(エポキシ)ジンクリッヂ、プライマ	E Z P
無機ジンクリッヂ、プライマ	I Z P

表3.1.1(2) 現用WPの組成調査

		WP1	WP2	WP3	WP4	WP5	WP6	WP7	WP8	WP9	WP10	WP11	WP12	WP13
粗 油 量	17.2	92	14.6	7.5	3.7	90	83	75	87	98	116	110	110	59
粗 油 量 の 割 合 wt%	100/12	150/20	80/12	95/12	80/5	83/15	98/15	93/5	107/5	124/15	121/15	121/15	121/15	59
加 熱 量 の 割 合 wt%	26.7	25.2	21.9	21.8	33.2	25.0	25.0	25.0	25.0	26.4	22.0	22.0	22.0	23.1
配合比 (wt) ^a /6量	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
主 料	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
類 別	塑性粘土	4.0	4.8	—	2.8	3.0	5.1	—	—	6.5	—	—	—	—
塑性粘土	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0	1.4	—	—	—
砂 利 石	—	—	3.0	1.9	—	3.2	—	—	—	—	3.1	3.1	—	—
砂 利 石 の 割 合 wt%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
主 剂	水溶性 高分子 化合物	0.4	0.2	—	0.4	2.2	4.0	5.5	5.0	4.0	—	2.4	3.7	4.0
水溶性 高分子 化合物	—	1.5	4.0	2.7	—	3.6	3.0	1.4	2.0	2.0	—	—	—	1.6
成 分 組 成	水溶性 高分子 化合物	—	—	—	—	—	—	—	5.0	5.0	—	2.5	2.5	9.6
%	水溶性 高分子 化合物	7.0	36.6	23.5	13.3	26.5	25.0	8.0	26.0	26.0	—	—	—	—
添加 物	水溶性 高分子 化合物	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48.0	33.1	34.0	40.0
添加 物 の 割 合 wt%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.2	6.2	6.2	5.2
硬 化 剤	水溶性 高分子 化合物	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬 化 剤 の 割 合 wt%	—	1.8	12.5	—	4.0	—	—	—	—	—	2.2	—	—	—
添加 物	水溶性 高分子 化合物	10.3	11.6	10.0	7.2	13.7	9.0	6.8	6.0	6.0	—	—	—	—
添加 物 の 割 合 wt%	—	2.4	—	2.4	—	2.5	3.7	5.0	4.0	2.5	—	5.6	5.6	12.8
添加 物	水溶性 高分子 化合物	16.0	14.5	19.4	16.0	—	—	—	12.0	18.0	18.0	14.5	17.2	19.0
添加 物 の 割 合 wt%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0	3.0	6.8
總 合 金 屬 量	—	2.0	—	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
總 合 金 屬 量 の 割 合 wt%	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
總 合 金 屬 量 の 割 合 wt%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表3.1.1(3) 現用NZPの組成調査

種類	塗料	NZP 1	NZP 2	NZP 3	NZP 4	NZP 5	NZP 6	NZP 7
理論塗布量	9/m ²	70	143	134	80	92	114	105
標準塗り重み	kg/m ²	75/20	145/20	150/20	80/20	77/20	76/20	81/20
加熱剤	%	58.0	22.5	28.5	51.5	50.4	65.5	51.2
配合比 (WT %)		80/20	1/2	78/20	1/2	148/22	15/5	80/20
溶剤	LC	—	—	—	—	—	—	—
現用重量	kg/m ²	—	—	—	—	—	—	—
塗料	kg/m ²	—	—	—	—	—	—	—
%	20.4	5.0	5.9 (6.5)	—	—	—	—	—
主成分	脂肪族化合物	—	—	—	—	—	—	—
%	6.0	—	—	—	26.5	1.5	5.8	—
副成分	アルキド樹脂	—	—	—	—	2.8	—	—
%	4.0	0.1	0.2	3.8	—	9.5	—	—
副成分	環状モノマー	—	—	—	—	10.0	2.2	—
%	25.0	1.5	7.9	23.1	—	3.7	—	29.0
その他	—	—	—	—	—	—	—	—
%	—	—	—	—	—	—	—	—
成形剤	イソシアネート	—	—	—	—	—	—	—
%	117/147/171/217	—	—	2.7	—	7.3	—	10.0
溶剤	ジテルテルテル	—	—	—	—	—	—	—
%	11.0	32.0	27.4	8.9	31.3	22.0	12.8	—
触媒	アミン	6.8	—	—	8.9	—	2.0	2.6
%	7.0	34.0	30.5	6.4	—	—	—	6.0
助剤	セロソルブ	—	2.7	7.6	—	8.8	1.0	2.7
%	—	—	—	—	—	—	—	—
遮蔽エポキシ	—	—	—	—	—	—	—	—
その他	—	—	—	—	—	—	—	—
%	—	—	—	—	—	—	—	—
添加剤	エクチレン樹脂	—	9.0	12.9	—	—	—	—
%	10.2	—	—	9.2	9.4	11.0	12.1	—
遮蔽剤: リブスチル樹脂	—	—	—	4.6	—	—	—	—
物	その他	4.0	7.0	0.6	—	—	2.0	0.6
%	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤	エチレングリコール	—	—	—	—	—	—	—
%	1.0	—	—	3.1	—	—	—	—
硬化剤	ジテルテルテル	2.7	—	—	—	—	—	7.6
%	—	—	—	—	—	—	—	—
粘度	トランス	5.0	—	—	—	—	1.0	0.6
%	—	2.8	—	—	7.4	—	1.7	—
爪	MEK	3.0	—	—	—	—	—	8.6
%	—	—	—	—	—	—	—	—
金屬	その他	—	—	—	—	6.2	—	—
%	—	—	—	—	—	1.6	—	—
化	ビニルアミド	5.5	—	—	—	—	—	—
%	—	—	—	—	—	—	—	—
金	塗料中	1.0	—	—	—	—	—	—
%	—	—	—	—	—	—	—	—
量	塗料、溶剤、	5.32	—	1.20	1.56	0.30	0.33	—
%	96.70%	—	—	—	—	—	—	—
金	塗料、溶剤、	1.71	—	2.06	2.24	0.37	0.37	—
%	3.29%	—	—	—	—	—	—	—

表3.1.1(4) 現用EZPの組成調査

		EZP 1	EZP 2	EZP 3	EZP 4	EZP 5	EZP 6	EZP 7	EZP 8	EZP 9	
主成分	重量%	9.1	11.3	9.1	9.1	12.1	9.7	12.8	11.2	10.4	
主成分密度		50.20	43.03	43.03	52.15	45.20	47.20	39.20	45.20		
配合比 (wt%)		71.0	76.6	77.7	6.8	82.2	77.0	86.0	85.0	80.0	
配合比 (wt%)		64.26	73.0	73.0	82.5/2.5	76.1/8.1	76.1/8.1	76.1/8.1	76.1/8.1	76.1/8.1	
配合比 (wt%)		64.0	60.0	63.3	54.5	75.0	62.0	75.0	76.0	63.3	
類別	鉱物化合物	—	3.5	—	—	—	—	—	—	—	
類別	リン酸鹽	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
類別	硫酸鹽	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
類別	アルミニウム	5.5	—	3.6	—	—	—	—	—	—	
類別	シリカガラス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
溶剤	水	3.0	0.9	—	—	—	—	—	—	—	
溶剤	その他の溶剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
溶剤	トルエン	4.7	9.5	11.0	15.0	2.7	2.5	—	4.1	8.6	
溶剤	キシロール	2.4	—	—	—	3.6	—	—	1.5	2.2	
溶剤	MEK	3.3	—	—	—	—	—	—	—	2.0	
溶剤	MIBK	—	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	
溶剤	エチルベンジルジメチルアミン	—	2.7	3.1	—	0.4	1.5	2.3	2.2	1.0	
溶剤	コハク酸ソルボウレート	—	—	—	—	0.1	—	—	0.6	0.6	
溶剤	その他	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
溶剤	エチルベンジルジメチルアミン	4.6	6.6	6.8	5.3	4.8	9.0	4.0	4.4	7.0	
溶剤	その他の溶剤	0.5	—	0.6	0.8	—	—	5.0	0.9	0.9	
溶剤	エチルベンジルジメチルアミン	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
硬化剤	MEK	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	
硬化剤	MIBK	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
硬化剤	トルエン	7.9/-1.1	1.6	0.8	0.4	—	—	—	—	—	
硬化剤	トルエン	4.0	4.2	1.7	—	—	—	—	—	—	
硬化剤	キシロール	1.6	—	—	8.7	3.0	—	—	3.1	2.3	
成形	%	7.6	—	—	—	—	—	—	—	—	
成形	成形時間	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
成形	その他の成形	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
成形	成形率	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
成形	成形率	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

表 3.1.1(5) 現用 I ZP の組成調査

主成分		I ZP 1	I ZP 2	I ZP 3	I ZP 4	I ZP 5	I ZP 6	I ZP 7	I ZP 8	I ZP 9	I ZP 10	I ZP 11
重油	21.7%	100	80	119	70	133	128	104	116	111		
重油 添加量	46.4%	71.0	55.0	74.20	70.20	55.15	52.20	52.20	65.20	65.20		
DC 油 添加量	16.0%	80.0	66.0	58.7	61.2	25.0	61.0	76.0	68.0	83.0	58.0	
重油 添加量 (%)	31.6%	70.9	52.0	50.50	50.50	30.70	51.45	30.70	-31.15	45.55	25.75	25.75
着色顔料	1.0					4.9						
不溶顔料	2.5					5.0						
その他												
トルタル												
トルタル 添加量	42.7%	8.5	14.9	16.3	8.0	16.5	18.4	18.0			16.5	
トルタル 添加量 (%)	2.5											
シリコーン												
シリコーン												
AC												
その他												
添加量	1.5%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
添加量 添加量	1.5%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
その他												
着色顔料	6.0%	60.0	60.0	50.0	50.0	66.5	33.0	70.0	61.0	45.0	73.0	60.0
不溶顔料												
着色顔料 添加量	20.4%	—	—	—	—	3.5	18.0	—	5.0	2.0	—	—
不溶顔料 添加量	12.0	16.0	10.5	10.6	16.0	16.0	10.0	15.0	22.5	12.5	12.0	
その他	1.3	1.6	0.2	0.2	—	—	1.0	2.0	—	—	1.5	
着色顔料	6.0%	60.0	60.0	50.0	50.0	66.5	33.0	70.0	61.0	45.0	73.0	60.0
不溶顔料												
着色顔料 添加量	1.8%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.4	
不溶顔料 添加量	5.5%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
前溶剤	シリコーン											
シリコーン												
組剤	シリコーン											
シリコーン												
その他												
% 不溶顔料	0.6											
着色顔料 中性 添加量	0.1%	—	—	—	—	—	—	—	0.48	3.42	0.68	
着色顔料 添加量	0.1%	—	—	—	—	—	—	—	0.71	4.92	0.82	
その他									0.61	3.54	0.53	

3.1.2 S/P塗膜からのCr, Pb水溶出について

S/P塗膜から水中へのCr(トータル、 Cr^{6+})、Pb溶出量を把握するため表3.1.2(1)に示す国の環境及び排水基準値を参考に水溶出試験を実施した。

表3.1.2(1) Cr, Pbの基準値(PPM)

対象基準	Cr^{6+}	トータルCr	Pb	備考
環境基準	0.05以下	—	0.1以下	1. 公害対策基本法環境庁告示 第59号 2. 厚生省令第11号(S41)
排水基準	0.5 "	2以下	1 "	水質汚濁防止法 総理府令(S46)

(1) 試験方法

S/P塗膜から水中へのCr, Pb溶出量は表3.1.2(2)に示す要因と水準で試験した。

表3.1.2(2) Cr, Pb水溶出試験条件

要因	水準
S/P	Cr用: WP5種、NZP3種、EZP3種 IZP2種 Pb用: WP3種、NZP2種、EZP3種、IZP2種
試験板	0.5 dm ² スリガラス、磨鋼板
浸漬液	脱イオン水 1ℓ
浸漬日数	7日、30日
浸漬夜温度	常温、50℃
浸漬の状態	静止
塗装塗膜状態	膜厚: WP 12 μm その他 20 μm 室内7日放置

(2) 試験結果

各S/P塗膜からのトータルCr(以下T・Cr), Cr^{6+} 及びPb溶出量の測定結果を表3.1.2(3), (4)に示す。

表3.1.2(3) S/P塗膜からのCr溶出試験結果(PPM)

		WP1	WP4	WP5	WP11	WP12	NZP2	NZP5	NZP7	EZP5	EZP8	EZP9	IEP6	IEP11
分析方法	分析日数	Cr ^b												
		1	ND	ND	0.03	0.03	0.1	ND						
常温	7日	2	-	-	0.25	0.25	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND
	30日	2	-	-	0.25	0.25	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND
高温	7日	2	-	-	1.0	1.0	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND
	30日	2	-	-	1.0	1.0	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND
高温 高湿	7日	2	-	-	1.0	1.0	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND
	30日	2	-	-	1.0	1.0	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND
分析方法		A	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B

ND：検出せず

分析法A：吸光光度法(検出限界 0.03 PPM)

“B”：簡易分析法(“ 0.1 PPM)

表 3.1.2(4) S/P塗膜からの Pb溶出試験結果 (PPM)

試料 分析 方法	温 度	WP5		WP11		WP12		NP5		NP7		EP5		EP8		EP9		EP6		EP11	
		Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
常	7日	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
温	30日	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
50°C	7日	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	30日	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND：検出せず

分析方法：簡易分析法（検出限界 0.5 PPM）

(3) 考 察

(a) Cr の溶出

供試 S/P 塗膜において塗膜中の Cr 量、浸漬日数及び浸漬温度に比例する様を溶出量は得られていない。

塗膜中からの Cr 溶出は塗膜形成状態とか 浸漬液／塗膜表面積 比等にも関連するのであろうが、今回の試験条件では供試 S/P 13 種 (Cr 含有は 8 種) 中、溶出が認められたのは、シンククロメート系の WP 2 種であり、S/P 塗膜のおかれる条件と関連が深いと思われる排水基準に比べ僅かであることから、屋外に、バクロされることの多い S/P 塗膜から Cr が雨水等により多量に溶出することはないと考えられる。

(b) Pb の溶出

いずれの S/P 塗膜についても Pb の溶出は認められず問題はないと判断する。

3.1.3 現用 S/P 塗装鋼板からの溶接及び2次表面処理時に発生する粉塵について

(1) 溶接時の粉塵測定

溶接時に発生する粉塵は溶接棒、母材及び S/P 塗膜に起因する金属ヒュームが主体でありその実体を把握するため図 3.1.3(1)に示す様な密閉実験箱を作成し労働安全衛生法、第 65 条に示されている作業環境測定基準に準拠した粉塵測定を実施した。

(a) 試験用機材

(i) 試験片と溶接機

試験に用いた試験片及び溶接機は写真 3.1.3(1) に示す様な T 型隅内溶接用試験片 (S/P 有 S/P 無) とグラビティ溶接機であるが、粉塵測定を実施した箇所は 1 次側の溶接時のみである。

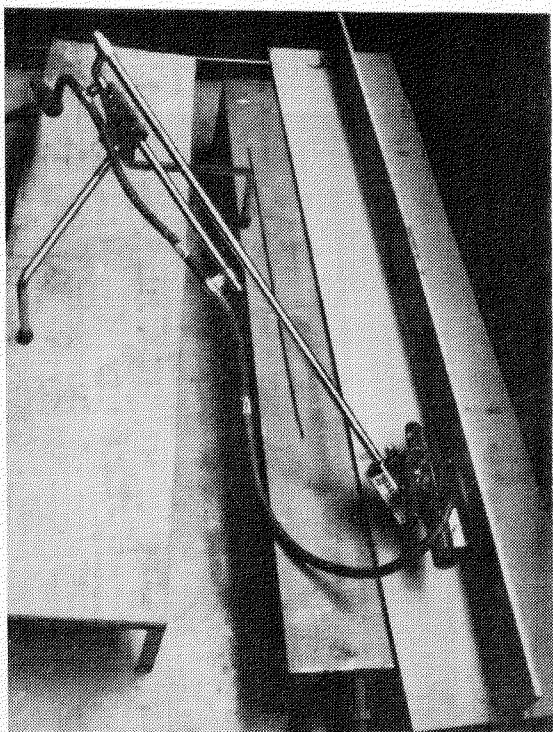


写真 3.1.3(1) 試験片と溶接機

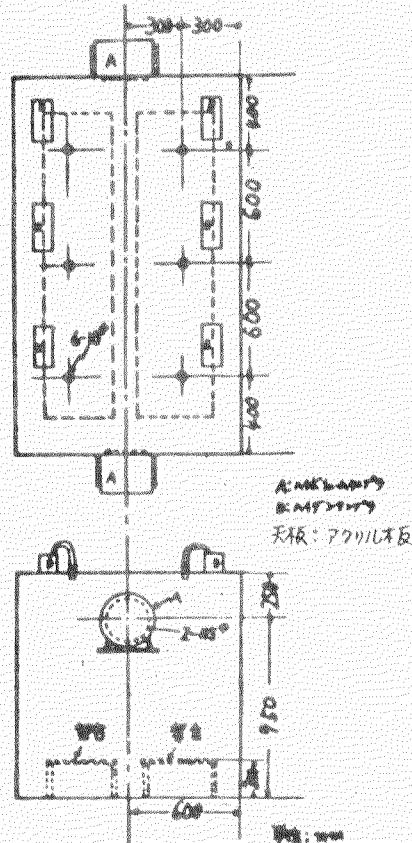


図 3.1.3(1) 密閉実験箱

(ii) 粉塵捕集装置

発生した粉塵の捕集方法は測定対象物質の状態（粒子状、ガス状、蒸気状）により、ろ過捕集、液体捕集等、種々の方法があるが、労働省安全衛生部労働衛生課編による作業環境測定ガイドブックに従って写真 3.1.3 (2), (3)に示す様なハイボリュームサンプラ（ろ過捕集）及びハイデンサンプラ（液体捕集）を用いた。

これらサンプラに関する詳細は中央労働災害協会発行の「作業環境測定士のデザイン・サンプリング」を参照されたい。

(b) 試験方法

粉塵の測定点及び測定位置についての詳細は作業環境測定基準に規定があるものの、試験に用いた密閉実験箱（ $2.9 m^3$ ）の様な狭隘な場所では測定点数に規定はない。しかしそれより正確なデータを得るために写真 3.1.3(4)に示す様に実験箱両側へハイボリュームサンプラ各 1 台（高さ、床より $95 cm$ ）天井部にハイデンサンプラ 6 台（高さ、床より $110 cm$ ）を等間隔に設置し粉塵を捕集（試験片ごと箱内を洗浄し試験）した。

(c) 粉塵測定に関する各種条件の詳細を表 3.1.3(1)に示す。

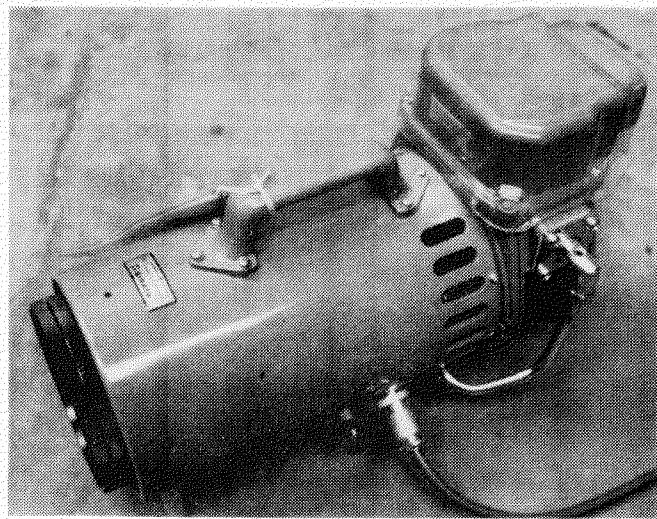


写真 3.1.3(2) ハイボリュームサンプラ

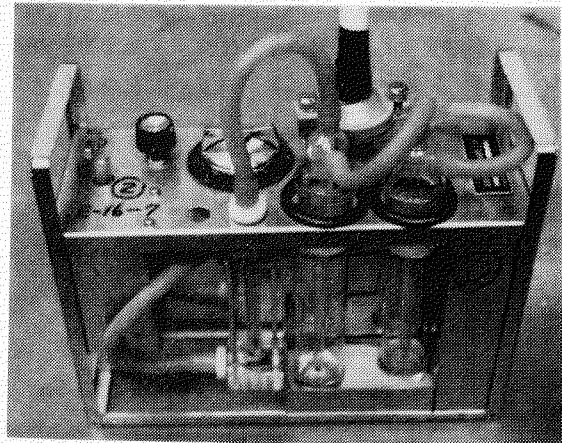


写真 3.1.3(3) ハイデンサンプラ

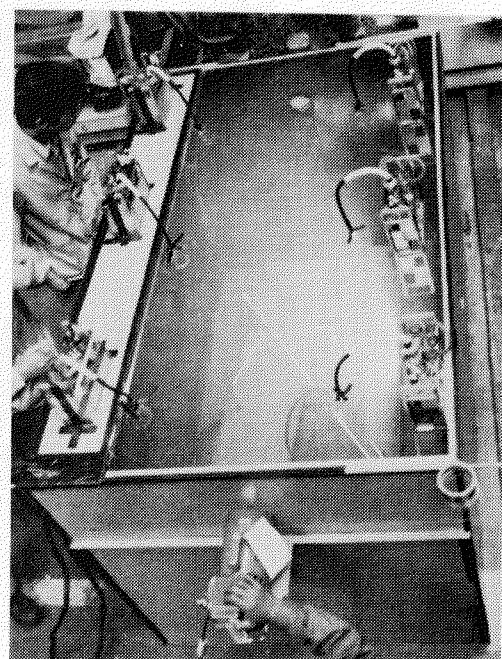


写真 3.1.3(4) 粉塵捕集中の状態

表 3.1.3(1) 粉塵測定 各種条件の詳細

要 因	水 準
試 験 板	(寸法) % (材質) (下地処理) 立板 100×1500×12.5 SS 41 SPSS・SD 3 下板 300×1500×12.5
供試 S/P種 (膜厚 μm)	WP 4 (16), WP 13 (17), EZP 4 (25), IZP 5 (25) 無塗装
溶 接 種 類	T型隅内溶接(1次側のみ)
溶 接 方 法	半自動溶接(グラビティ)
溶 接 棒	神鋼 AC 27 (4.5 ϕ 700 %)
溶接電流/電圧	190~200A/30~35V
溶 接 長 さ	890~900% (運棒比 1.3)
粉 塵 捕 集 方 法	トータル・ダスト、 Fe_2O_3 ハイボリュームサンプラーによる ZnO Pb , トータル Cr^{6+} ろ過捕集 Cr^{6+} ハイデンサンプラーによる液体捕集
測定時の温度、湿度	気温 : 26°C 濕度 : 73%

(d) 粉塵測定結果

各試験片溶接時の粉塵量を表 3.1.3(2)に示す。

表 3.1.3(2) 粉塵測定結果(気中濃度 mg/m^3)

試 料 №	トータル ダスト	Fe_2O_3	ZnO	Pb	トータル Cr^{6+}	Cr^{6+}
無塗装	425.9	191.2	0.42	0.11	0.02	ND
WP 4	272.5	130.2	0.60	0.18	ND	ND
WP 13	295.9	144.2	3.20	0.07	ND	ND
EZP 4	467.2	165.1	55.68	0.09	ND	ND
IZP 5	369.2	144.2	96.32	0.09	ND	ND

ND : 検出せず

分析方法: トータルダスト(以下T・D)は重量法

 Fe_2O_3 , ZnO , Pb , トータル Cr (以下T・Cr)は原子吸光分析 Cr^{6+} は吸光度法

(2) 2次表面処理時の粉塵測定

S/P 塗装鋼板の 2次表面処理時に発生する粉塵を溶接時の粉塵測定と同一の密閉実験箱、捕集装置等を用い測定した。

(a) 試験用機材

(i) 試験片と表面処理工具

試験片は溶接時の粉塵測定に用いた T型隅内溶接試験片の裏面を 2次表面処理の対象とし、無塗装試験片（発錆状態：SIS-C程度）、S/P塗装試験片とともに、写真3.1.3(5)に示すディスクサンダを用いて2次表面処理（試験片ごと研磨紙交替）を実施した。

(b) 試験方法

実験箱内で S/P 塗装試験片の焼損部（約 0.05 m²）健全塗膜部（約 0.4 m²）及び無塗装試験片（0.45 m²）

を写真2.1.3(6)に示す状態で 2次表面処理（SPSS・WF Pt 2程度）し 3分静止後、粉塵を捕集（試験片ごと箱内洗浄し試験）した。

2次表面処理後の S/P 塗装試験片の状態を写真3.1.3(7)に示すが、この処理状態は、ディスクサンダにて、健全塗膜部で軽く 1回焼損塗膜部で強く 2回、研磨することで得られたものである。

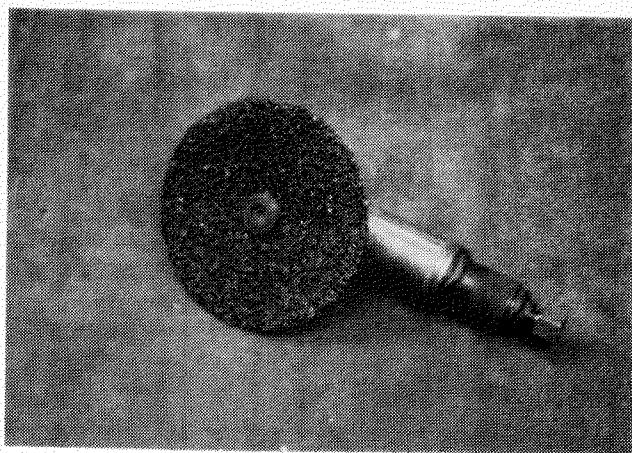


写真 3.1.3(5) ディスクサンダ

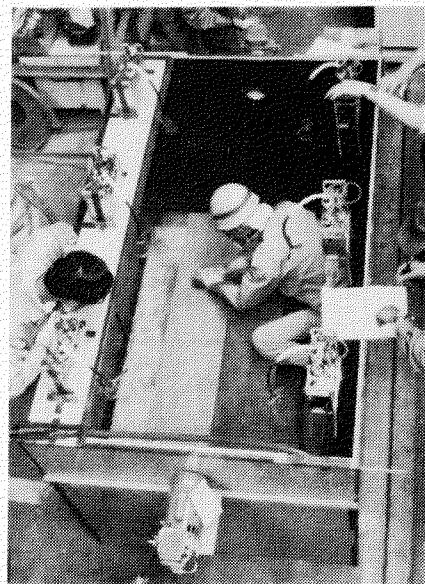


写真 3.1.3(6) 2次表面処理中

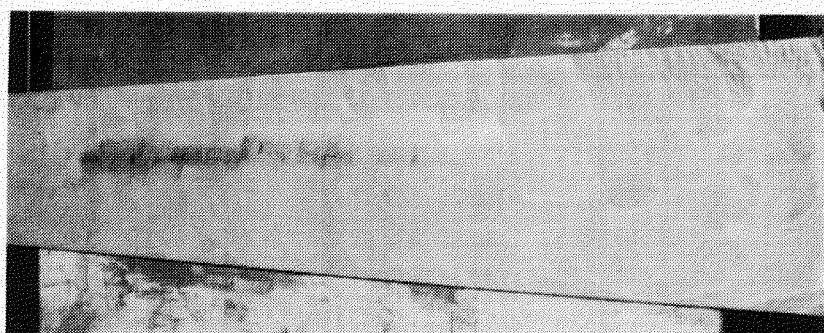


写真 3.1.3(7) 2次表面処理後の状態

(c) 粉塵測定における各種条件

粉塵測定各種条件の詳細を表 3.1.3(3)に示す。

表 3.1.3(3) 粉塵測定各種条件の詳細

要 因	水 準
試 驗 片	S / P 塗膜(有) : 溶接時の粉塵測定に用いた試験片の裏面 無塗装板 : 全面薄鋼板 (S I S C程度)
供 試 塗 料	溶接時の粉塵測定と同一
2次表面処理面積	焼損部 : 約 0.05 m ² 無塗装鋼板 : 0.45 m ² 健全部 : 約 0.4 m ²
2次表面処理グレード	S P S S W F P t 2 程度
ディスクサンダ型式	日立 R S h 1 0 0 0
研 磨 紙	日本研紙 Type 6 CC 16
粉 嘉 捕 集 方 法	T・D, Fe, Zn, Pb, T・Cr : ハイボリュームサンプラーによる ろ過研紙 Cr ⁶⁺ : ハイデンサンプラーによる液体捕集
測定時の温度, 湿度	気温 : 25°C 湿度 : 73%

(d) 粉塵測定結果

各試験片2次表面処理時の粉塵量を表 3.1.3(4)に示す。

表 3.1.3(4) 粉塵測定結果 (気中濃度 mg/m³)

試 料 №	T・D	Fe	Zn	Pb	T・Cr	Cr ⁶⁺
無塗装 (鋼板)	8.9.7	4.6.4	0.04	0.02	0.01	ND
WP 4	1.1.1	3.5	0.40	0.17	0.06	ND
WP 13	4.6	1.3	0.03	ND	ND	ND
E Z P 4	1.8.4	2.0	9.14	ND	ND	ND
I Z P 5	1.3.6.6	3.1	6.11	0.09	ND	ND

ND : 検出せず

分析方法 : T・Dは重量法, Feは定量分析法

ZnはAgNO₃置換法, Pb, T・Crは原子吸光分析法

Cr⁶⁺は吸光光度法

(3) 考 察

(a) 溶接時の粉塵について

T・D : S/P塗膜の有無に拘らずT・D中の約50%が母材溶接棒に起因するFe₂O₃である。

T・D中のFe₂O₃, ZnO, Pb以外の成分は主に溶接棒に起因するSi, Mn, Ca等と考えられる。

粉塵量はS/P(無), EZP, IZPがWPに比べ多い傾向が得られている。

ZnO : 塗膜中にZnを多量に含有するEXP, IZPは必然的にZnOを発生し易く、逆にWPからの発生は僅かである。

同じジンクリッヂ塗膜にあって、有機塗膜が無機塗膜に比べ粉塵(ヒューム)化しにくい傾向が認められる。

Pb : 発生量はいずれの試験片も僅かである。

有鉛塗膜(WP4)からの発生は無鉛塗膜の倍量程度得られているが、その量はFe₂O₃, O₃, ZnOに比べ発生源(塗膜中の含有量)が微量のため、低く抑えられている。Pb(無)塗膜からの発生は、溶接棒、顔料等の不純物として存在していたものが起因したものと考えられる。

Cr : T・CrはS/P(無)のみ僅かの発生が認められたがCr⁶⁺の発生はいずれの試験片も検出されていない。

(b) 2次表面処理時の粉塵について

T・D : S/P(無)鋳板ではT・D中の約50%が母材に起因するFeである。

S/P種による比較では有機塗膜が無機塗膜に比べ、粉塵化しにくい傾向が認められている。これは有機塗膜に用いられている着色材が無機着色材に比べ韌性を有するため2次表面処理時に空気中に浮遊するような微細な粉塵とならず、早期に沈降したためと考えられる。分析成分以外の粉塵種は塗膜中の着色材、体质顔料、着色顔料等と思われる。

Fe : S/P種に拘らず、発生量に大差なく、その量も塗膜研磨による粉塵発生が大部分を占めるため少い。

Zn : 塗膜中にZnを多量に含有するEZP, IZPは必然的に発生量が多い、逆に含有量の少ないWPは発生量も少なく、含有量に応じた発生傾向である。

同じジンクリッヂ塗膜では無機塗膜が有機塗膜に比べ粉塵を発生し易い傾向が認められている。

Pb : 無鉛塗膜からの発生はIZP(EZP, WP13は検出されず)のみ僅かの発生が認められているが、これは顔料中の不純物として存在していたものが起因したものと考えられる。

有鉛塗膜(WP4)からの発生はIZPの倍量程度であるが、発生源自体が微量のためFe, Znに比べ低く抑えられている。

Cr : Cr⁶⁺の発生はいずれの試験片とも検出されてなく、T・CrはS/P(無)鋳板WP4(Cr有)で僅かの発生が認められているものの、特に問題となるような発生量ではない。

(4) まとめ

溶接及び2次表面処理時の粉塵測定結果から明らかのように顔料リッチな塗膜ほど粉塵化し易く、塗膜中のZn, Pb等が多いほど、これら金属の発生量が多くなると共に、2次表面処理では無機塗膜が

有機塗膜に比べ粉塵化し易い傾向が得られている。

粉塵濃度に関しては、 2.9 m^3 密閉箱による苛酷な条件（一般的な作業場に比べ容積 $1/50 \sim 1/100$, 大気による稀釈が僅少）下での測定にも拘らず Pb, Cr の発生は問題にならないほど少なく、且つ Fe, Zn についても実際の作業環境でははるかに低い数値となることは容易に推察できる。

従って特に問題を提起するような S/P はないと判断する。

参考文献

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1) 溶接の環境（安全）衛生について | ボイラ研究第 138 号 |
| 2) 溶接ヒューム濃度の測定方法 | 日本溶接協会 WES-164-1972 |
| 3) 作業環境測定士のデザイン・サンプリング | 中央労働災害協会 |
| 4) 作業環境測定ガイドブック (1) | 作業環境測定士試験協会 |
| 5) " (2) | " |
| 6) 作業環境測定士のための労働衛生一般・関係法令 | " |

3.2 新しいショッププライマの開発

3.2.1 Cr, Pb 化合物 代替物質の調査

新しいS/P開発に關して重要項目となるCr, Pb 化合物の代替物質の調査を実施した。

その調査結果を表3.2.1(1), (2)に示す。

参考文献

- | | |
|----------------------|-----------------|
| 1) 最近の防錆顔料に関する講座テキスト | 色材協会関西支部(昭53.7) |
| 2) 塗料の無公害化と防食顔料 | 塗装と塗料 1974・3 |
| 3) 防錆顔料メーカ、カタログ | |

表 3.2.1(1) Cr, Pb 化合物代替物質

系 組成	性 質				商 品 名	会 社 名	防 金 機 構
	水 分 %	水溶分 %	pH	比重 kg/m^3			
Zn ₂ O ₂ · P ₂ O ₅	2.2	1.2	1.5	2.6	2.3	コロドーナ SP-028	堺三洋化学
Zn ₂ O ₂ · P ₂ O ₅	1.0	0	3.5	3.5	2.4	" " TP-039	"
リ酒酸チタン (TiO ₂ :50%, P ₂ O ₅ :20%)	-	-	-	-	リ酒酸チタン-1001	帝国化工	
1) 総合リ酒酸アルミニウム							
	<1.5	<3.0	2.5	-	2.3	K物販 K-50	帝国化工
"	<1.5	<3.0	2.5	-	2.5	" K-80	"
"	<1.5	<1.0	6.5	3.7	3.0	" K-82	"
"	<1.5	<1.0	6.5	3.2	3.1	" K-84	"
2) リ酒酸亜鉛							
(ZnO:50~56%, P ₂ O ₅ :28~33%)	5.2	0	6.1	2.7	3.2	LZボウセイ ZP-N	菊池色素
(ZnO:60~64%, P ₂ O ₅ :33~38%)	0.1	0.1	6.8	3.7	-	" ZP-H	"
Zn ₃ (PO ₄) ₂ · nH ₂ O	3.3	0.1	7.0	3.2	3.0	リ酒酸亜鉛 ZP	堺化學
Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 2H ₂ O	<1.0	<0.1	7.0	6.6	3.0	" ZPF	"
リ酒酸カルシウム (Ca:23.2%, P ₂ O ₅ :44.6%)	2.9	9.5	5.0	3.8	2.3	LFボウセイ ZC	菊池色素
リ酒酸バニラム (Ba:58.1%, P ₂ O ₅ :31.6%)	-	-	-	-	-	LFボウセイ ZB	菊池色素

表3.2.1(2) Cr, Pb化合物の代替物質

系 統	性 能 組成	特 性			商 品 名	会 社 名	防 錫 機 構
		水 分 %	浓 度 % mg/ml	pH			
モ リ ブ デ ン 酸 系	ZnO·ZnMoO ₄ (ZnO:44.48%, MoO ₃ :52.51%)	0.1	10.6	5.9	22	4.2	LFボクセ1 M-30 菊池色素
	ZnO·ZnMoO ₄	1.0	3.0	6.9	20	4.5	LFボクセ1 MS-50 菊池色素
	ZnO·ZnMoO ₄	0.6	0.6	7.2	14	5.1	モリホクト 101 日本ジヤスケン ラリラスケン
	CaO·ZnMoO ₄	0.1	0.1	8.9	21	3.0	" 212 "
塩 基 性 モ リ ブ デ ン 酸 系	塩基性モリブデン酸亜鉛鉱 モリブデン酸亜鉛鉱	0.2	3.0	7.0	20	4.8	モリホクト 日本無機
	モリブデン酸亜鉛鉱 (ZnO:64.75%, MoO ₃ :26.24%)	1.0	1.0	6.7	41	4.2	モリホクト M204-AR 太陽金工
	モリブデン酸亜鉛鉱 (ZnO:81.87%, MoO ₃ :12.18%)	1.0	1.0	6.7	56	4.8	モリホクト M210-BR 太陽金工
塩 化 金 系							塩基性化
	CaO·Fe ₂ O ₃	0.6	5.0	12.0	16	4.5	ラストラ 7450 戸田工業
	M ₁ O	<0.07	0.11	8.7	10.5	4.7-49	M10-KS 菊池色素
	(Fe ₂ O ₃ :90.5%, SiO ₂ :6.2%, MnO·Fe ₂ O ₃ , MFeO ₄)	-	-	-	-	-	遮光効果
	(M=Ca, Zn)	-	-	-	-	-	
	BaO·B ₂ O ₃ ·H ₂ O	<6	<0.4	-	-	-	Busan 11-M1 塙化化學
其 他	有機 トロ化物 ケイ酸亜鉛	-	1.3	7.0	35-40	-	Sicorin RZ BASF JAPAN 不働態化, 塩基性化
	ケイ酸亜鉛	-	-	-	-	-	不働態化

3.2.2 新しいショップ・プライマの調査

(1) 概 要

ショッププライマとしてクロムおよび鉛化合物を含まず、(他の公害対象物質も含まず)、炭化水素規制に該当しない新しいS/Pの開発を行なう。

(2) 供試 塗料

供試塗料として、次に示すショップ・プライマの開発を塗料会社に依頼した。

- (1) クロムおよび鉛化合物を含有しないこと。
- (2) 炭化水素規制に該当しない溶剤を使用すること。
- (3) クロム化合物含有ショップ・プライマと同等の防食性を持つこと。

その結果、開発されたショップ・プライマを表3.2.2(1)に、配合組成を表3.2.2(2)、表3.2.2(3)、表3.2.2(4)、表3.2.2(5)に示す。

供試ショップ・プライマはウォッシュプライマ、ノンジンクプライマ、無機質ジンクプライマ、および有機質ジンクプライマの4種である。これらの各ショップ・プライマを使用溶剤別に分けると現用溶剤系、水系、非光化学反応溶剤系、無溶剤系、低溶剤系の5種類である。無溶剤系は現段階では作業不可能ということで本実験に供し得なかった。

光化学反応性試験は供試ショップ・プライマの溶剤組成で行なった。その光化学反応性試験の溶剤組成を表3.2.2(6)、表3.2.2(7)に示す。

なお水系のショップ・プライマの溶剤組成は光化学反応性試験を行なわなかつた為に省略した。

表3.2.2(1) 新しいS/Pの種類および供試塗料

種類 ショップ・プライマ	現用溶剤系 S T	水系 E M	非光化学反応溶剤系 N P	無溶剤系 N S	低溶剤系 S L
ウォッシュ プライマ W P	WP-ST1 WP-ST2	—	WP-NP1 WP-NP2	—	WP-SL1
ノンジンク プライマ N Z P	NZ-ST1	NZ-EM1	NZ-NP1 NZ-NP2	—	—
無機質 ジンクプライマ I Z P	I Z-ST1	I Z-EM1	I Z-NP1	—	—
有機質 ジンクプライマ E Z P	—	E Z-EM1 E Z-EM2	E Z-NP1 E Z-NP2	—	—

表3.2.2(2) 新WPの組成調査

仕様		主料	WP-ST1	WPST2	WPNP1	WP-NF	WPSL1
理論塗布量	(g/m ²)	102	111	87	117	83	
標準平均膜厚	Wet / um Dry / um	113 / 15	122 / 15	99 / 15	125 / 15	86 / 15	
加熱残分	(Wt %)	19.7	21.0	20.0	21.0	31.0	
配合比 (Wt%)	主剤 硬化剤	80 / 20	80 / 20	80 / 20	80 / 20	80 / 20	
主料	防錆顔料	3.4	4.1	3.4	4.1	6.1	
	着色顔料	0.8	3.6	0.8	3.6	5.4	
	体质顔料	—	—	—	—	—	
	その他	0.7	2.5	0.7	2.5	3.8	
組成	トルエン	202	12.6	12.1	13.5	14.0	
	キシレン	—	6.0	—	—	—	
	イソプロピル	40.5	35.6	36.4	40.8	32.1	
	イソブタノール	—	6.5	—	6.4	5.0	
	エチルシクロヘキサン	—	—	12.2	—	—	
Wt%	その他	—	—	—	—	—	
	アクリル樹脂		5.8		5.8	8.7	
	フェノール樹脂		—		—	—	
Wt%	その他		3.3		3.3	4.9	
	イソプロパノール	18.4	15.1	18.4	15.1	15.1	
	水	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
Wt%	その他	—	—	—	—	—	
	リン酸	0.7	2.0	0.7	2.0	2.0	
計	計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
100							

表 3.2.2(3) 新 N Z P の組成調査

仕様		塗料	NZ-ST1	NZ-EM1	NZ-NP1	NZ-NF1
理論塗布量	(g/m ²)	86	65	83	102	
標準平均膜厚	Wt / μm (1) × 10 ⁻³	68 / 20	51 / 20	66 / 20	78 / 20	
加熱残分	(Wt %)	51.6	53.0	51.4	52.0	
配合比 (Wt)	主剤 硬化剤 78.9 / 13.0 / 8.1	A/E 78.9 / 13.0 / 8.1	主剤 硬化剤 78.9 / 13.0 / 8.1	A/E 78.9 / 13.0 / 8.1	A/E 78.9 / 13.0 / 8.1	80 / 20
主 剤	防錆顔料	2.9	7.0	2.9	13.6	
	着色顔料	26.5	10.0	26.5	5.8	
	体质顔料	—	12.5	—	2.2	
	その他	6.5	—	6.5	15.4	
溶 剤	トルエン	27.9	—	3.9	11.1	
	メチルエチカルケトン	5.7	—	5.9	8.2	
	イソブタノール	—	—	4.4	—	
	酢酸丁酸	—	—	5.4	—	
成 剤	酢酸エチル	—	—	—	7.9	
	エチルセロソルブ	7.9	アクリル コーラー 1.0	5.9	1.8	
	その他	—	水 16.5 メタセ 0.5 エマルジョン	アセト酸 7.3 メタセ 8.7 エマルジョン	—	
	添加物	エポキシ樹脂	44.7	—	12.1	
硬 化 剤	その他	—	—	—	2.0	
	溶 剤	トルエン	1.7	—	1.7	8.6
	メチルエチカルケトン	—	—	—	—	1.4
	イソブタノール	—	—	—	—	8.1
	ブタノール	—	—	—	—	0.6
成 組 成	その他	酢酸エチル 4.2 酢酸アセチル 1.6	—	酢酸エチル 4.2 酢酸アセチル 1.6	—	
	添 加 物	ポリアミド	7.0	—	—	1.2
	その他	—	—	—	—	
計 100	計	100.0	100.0	100.0	100.0	

表3.2.2(4) 新IZPの組成調査

仕様		塗料	IZ-ST1	IZ-EM1	IZ-NP1
理論塗り量	(g/m ²)	111	109	111	
標準平均膜厚	Wet film dry film (μm)	95/20	55/20	99/20	
加熱成分	(wt %)	58.0	81.5	58.0	
配合比 (wt%)	主剤 粉末 溶剤	主剤 40 重鉛 40 溶剤 20	25 75	主剤 40 重鉛 40 溶剤 20	
主剤 組成 Wt %	工業用アルコール (成分エタノール)	16.5	—	16.5	
	ブタノール	10.0	—	10.0	
	水	—	16.5	—	
	その他	—	—	—	
添加物 Wt %	エチルシリケート	12.0	6.5	12.0	
	その他	1.5	—	1.5	
粉末組成 Wt %	顔料 亜鉛末	40.0	75.0	40.0	
	その他	—	—	—	
添加物 顔料	防錆顔料	2.0	—	2.0	
	着色顔料	6.4	—	6.4	
	その他	—	—	—	
溶剤組成 Wt %	工業用アルコール	8.5	—	8.5	
	ブタノール	2.0	—	2.4	
	キシレン	0.4	—	—	
	水	—	—	—	
	その他	—	—	—	
添加物	その他	1.2	—	1.2	
計 100	計	100.0	100.0	100.0	

表3.2.2(5) 新EZPの組成調査

仕様		塗料			
		EZ-EM1	EZ-EM2	EZ-NP1	EZ-NP2
理論塗布量 (g/m ²)		205	112	81	106
標準平均膜厚 $\frac{W_e}{d_g} \text{ (μm)}$		73/20	43/20	37/20	46/20
加熱成分 (wt %)		74.0	79.0	82.2	80.0
配合比 (wt%)		主剤 23.7 垂鉛末 75.0 硬化剤 1.2	主剤 14.3 垂鉛末 69.9 硬化剤 1.5	主剤 16.7 垂鉛末 75.0 硬化剤 1.3	主剤 20.0 垂鉛末 63.3 硬化剤 8.7
主 剤	顔料	垂鉛末	75.0	69.9	75.0
	防錆顔料	—	—	—	2.6
	着色顔料	—	—	—	2.8
	その他	—	—	0.4	—
成 剤	トルエン	—	—	—	3.8
	酢酸エチル	—	—	酢酸エチル 1.4	6.7
	メチルエチルケトン	—	—	1.4	2.5
	イソブタノール	—	—	1.4	1.1
Wt %	エチルセロソルブ	—	0.4	1.9	0.6
	エチルシクロヘキサン	—	—	2.7	—
	水	17.2	10.5	—	—
	その他	—	0.4	2-ヒドロ-2-エチルヘキサン 2.3	—
添 加 物	エポキシ樹脂		エポキシ樹脂 14.3		7.0
	その他		—		1.0
硬 化 剤	トルエン	—	—	—	2.5
	イソブタノール	—	—	3.3	3.2
	水	0.1	—	—	—
	その他	—	—	エチルシクロヘキサン 3.3	—
添 加 物	ポリアミド		エチルシクロヘキサン 4.5		3.0
	その他		—		—
計 100	計	100.0	100.0	100.0	100.0

表3.2.2(6) 新S/Pの光化学反応性試験用溶剤組成(塗料配合組成)

溶剤名 別記	試料記号	WP-ST1	WP-ST2	WP-NP1	WP-NP2	WFSL1	NZST1	NZ-NP1	NZ-NP2	IZ-ST1	IZ-NP1	IZ-NP2
トルエン	-	20.2	12.6	12.1	13.5	14.0	29.6	5.6	19.7			
キシレン	-		6.0					0.4				
エタノール	EtOH							25.0	25.0			
イソプロピルアルコール	IPA	58.9	50.7	54.8	55.9	47.2						
1-ブタノン	BA	6.5		6.4	5.0		4.4	8.1		4.7	4.3	
ブチルアルコール	BuOH						0.6	12.0	12.4			
メチルテルペン	MEK					5.7	5.9	9.6			1.4	2.5
酢酸エチル	EtAc					4.2	4.2	7.9				6.7
酢酸アセトフェノン	EtAcN					1.6	7.0				1.4	C.6
1,4-ビニルエチル	EtC ₂ I					7.9	5.9	1.8			1.6	
1,4-ビニルエチル	ECH		12.2				8.7				2.7	
2-ヒドロペン	-						7.3				2.3	
合計		79.1	75.8	79.1	75.8	66.2	49.0	43.0	47.7	37.4	37.4	14.3
残り割合%		20.9	24.2	20.9	24.2	33.8	51.0	51.0	52.3	62.6	62.6	85.7
												19.6

表3.2.2(7) 新S/Pの光化学反応性試験用溶剤組成

溶剤名 記録番号	WP-ST1	WP-ST2	WP-NP1	WP-NP2	WP&L1	NZ-ST1	NZ-NP1	NZ-NP2	IZ-ST1	IZ-NP1	IZ-NF1	IZ-NP2
トルエン	25.5	16.6	15.3	17.6	21.1	60.4	11.4	41.3				30.9
キシレン									1.1			
エターリル									66.8	66.8		
イソブチルエーテル	74.5	66.9	69.3	73.8	71.3							
イソブチル		8.6		6.4	7.5		8.9	17.0		32.7	21.1	
アセト酸エチル									1.3	32.1	33.2	0.1
アセト酸イソブチル						11.7	12.1	20.1		9.6	12.3	
酢酸エチル						6.6	8.6	16.5			32.8	
酢酸アセチル						3.3	14.5			9.6		
エチルヒドロキサン						16.0	11.9	3.8		12.6	2.9	
エチルアセテート							17.8				19.2	
2-ヒドロペリシ							14.8				15.0	
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(3) 試験方法

(a) 塗料中のCr・Pbの分析

(i) 加熱残分測定

塗料を重さのわかっているアルミ箔上に手早くとて重さをはかり、アルミ箔上に十分に広げる。乾燥機中で105～110℃、3時間加熱する。その試料をデシケーターの中で冷やしたのち、ふたたび重さをはかり加熱減量を求める。加熱減量から計算により加熱成分を求める。

$$\text{加熱残分 (\%)} = \frac{\text{アルミ箔上の残分}}{\text{試料の重さ}} \times 100$$

(ii) 塗料中のCr分析

Cr量の分析は、工場排水試験方法(JIS-KO102)の51.1.1の吸光光度法(少量の場合)と塗料一般試験方法(JIS-K5400)の8.26の溶剤不溶分中の無水クロム酸の定量による。

(1) 吸光光度法(少量の場合)

試料中の溶剤を蒸発させた後、硫酸を加え加熱しクロム酸塩顔料を溶かす。その中に硝酸銀溶液と過硫酸アンモニウムを加え、酸化生成したクロムイオンを過マンガン酸カリウムでクロム酸イオンに酸化したのちジフェニルカルバジドを作らせ、生成する赤紫の水溶液の吸光度を測定して定量する。

(2) 溶剤不溶物中のCrの定量

溶剤不溶物に硫酸を加え、加熱してクロム酸塩顔料を溶かす。硝酸銀溶液と過硫酸アンモニウムを加え、酸化生成したクロムイオンを硫酸第一鉄アンモニウム溶液で還元したのち、過マンガニ酸カリウム溶液で適定して、無水クロム酸を求める。これで溶剤不溶物中のCr量を求め、それから塗料中のCr量を求める。

(iii) 塗料中のPb分析

Pb量の分析については塗料一般試験方法(JIS-K-5400)の8.24の溶剤不溶物中の鉛の定量による。

(1) 溶剤不溶物中のPbの定量

溶剤不溶物に硝酸と過酸化水素水とを加えて加熱して鉛化合物を溶かす。アンモニア水で中性に近づけ、さらに塩酸で弱酸性にし、硫化水素を沈殿させて濾過したのち硝酸に溶かし、濾過する。濾液をアンモニア水で中性に近づけ、酢酸酸性で重クロム酸カリウム溶液を加えてできたクロム酸鉛の沈殿の重さをはかり換算して溶剤不溶物中の鉛の百分率を算出し、それから塗料中の鉛量を求める。

(b) 塗料溶剤の光化学反応性

(i) 光化学反応性試験条件

試験条件を表3.2.2(8)に示す。

表 3.2.2(8) 試験条件

項目	条件
供試溶剤量	2 mol ppm
NO量	1 vol ppm
純空気量	250 ℥
温度	35 ± 3 °C
湿度	55 ± 5 %
紫外線照射時間	max 4.5 h
紫外線ランプ	ブラックライト 40W 30本

(ii) 試験装置

(1) 試験装置

試験装置概略を図 3.2.2(1)cに示す。

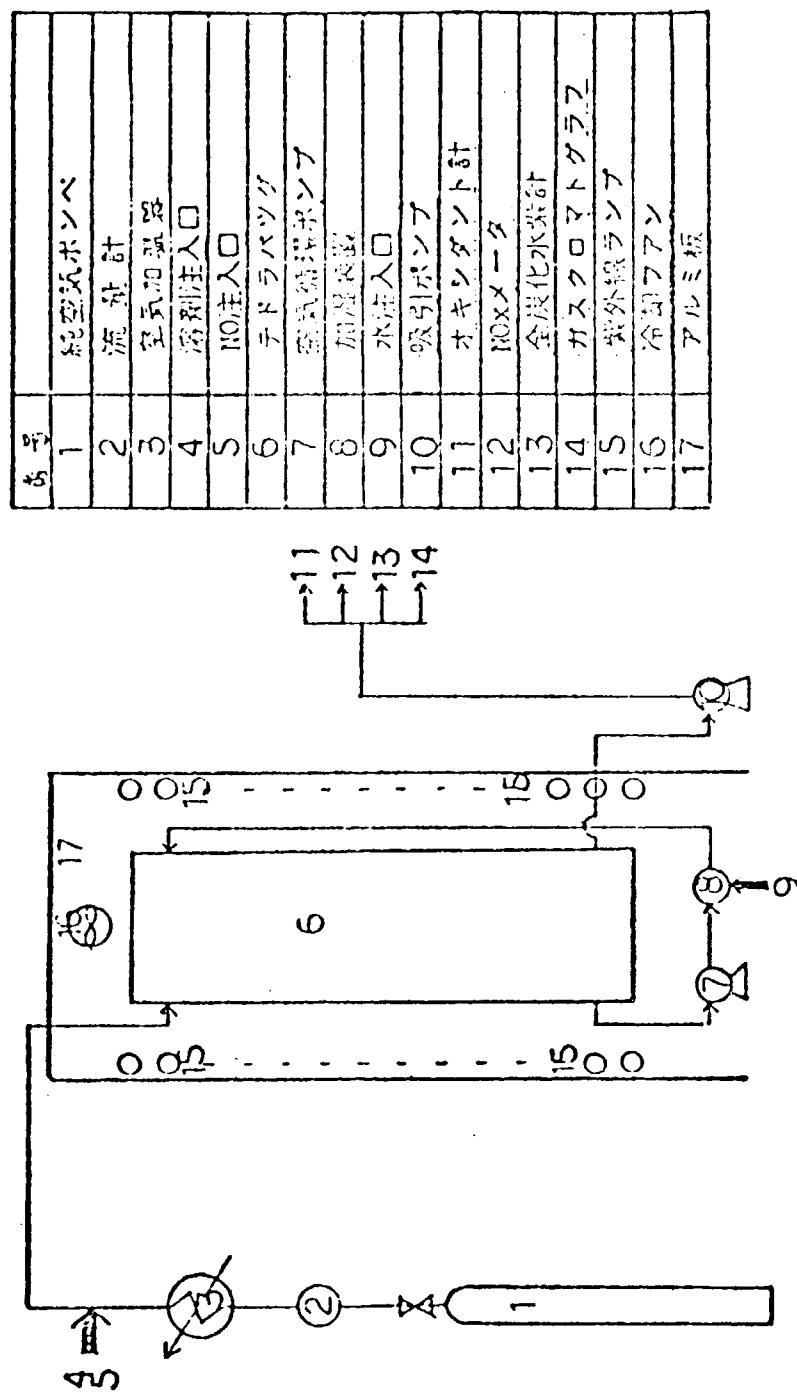


図 3.2.2(1) 装置概略（大阪市立環境科学研究所の御指導により製作）

(2) 照射装置

紫外線照射装置は高さ 1.8 m、長さ 1.5 m、幅 1.2 m の直方体でアルミ板で全面遮蔽されており両側に 15 本ずつ計 30 本のブラックライト（ナショナル FL 40 SB-B）が取り付けられている。その中に内容積 250 ℥ のテトラバッックと空気循環ポンプ、加湿装置、冷却ファンを備える。

(3) ガス分析装置

試験に使用するガス分析装置および分析方法を下記に示す。

① オキシダント計

オキシダント濃度をオキシダント計で分析し、オキシダントの経時変化を求める。

オキシダント計仕様を表 3.2.2(9)に示す。

表 3.2.2(9) オキシダント計

項目	
分析法	2%ヨウ化カリ吸光光度法
型式	京都電子工業製 OX 15 型
使用レンジ	max 2 ppm
試料接続量	500 ml/回

② NOx メータ

NO および NO₂ を NOx メータで分析し、NO および NO₂ の経時変化を求める。

NOx メータ仕様を表 3.2.2(10)に示す。

表 3.2.2(10) NOx メータ

項目	
分析法	ケミルミネッセンス方式
型式	ベックマン製 NO, NOx 分析計 951 型
使用レンジ	max 10 ppm

③ 全炭化水素計

全炭化水素を全炭化水素計により分析し、全炭化水素濃度の経時変化を調べる。

全炭化水素計仕様を表 3.2.2(11)に示す。

表 3.2.2(11) 全炭化水素計

項目	
分析法	FID 方式非メタン炭化水素濃度測定方式
型式	島津製作所製 HCM-3AS 型
使用レンジ	max 10 ppm

④ ガスクロマトグラフ

溶剤各成分の変化の度合をガスクロマトグラフにより求め、溶剤の反応度を調べる。

ガスクロマトグラフ仕様を表3.2.2(12)に示す。

表3.2.2(12) ガスクロマトグラフ

項目	
型 式	島津製作所製 GC 6 AM
使 用 カ ラ ム	PEG 20 M
カ ラ ム 槽 温 度	100～120℃
キ ャ リ ヤ ガ ス	He
検 出 器	FID
H ₂ 流 量	30 ml/min
空 気 流 量	0.8 l/min
試 料 採 取 量	1～5 ml

(ii) 試験方法

照射実験を開始する前に各分析装置を十分ウォームアップし、バッグ内を純空気で清浄にする。

純空気250 lを35℃に調整した空気を加湿器中に通したバッグ内の相対湿度は55%となるようとする。その間循環ポンプを動かし、バッグの温度および湿度を一定にする。その後、供試溶剤2 mol ppm, NO1 vol ppm 注入し均一になるまで循環させる。そして、ただちに紫外線を照射し、30分毎にオキシダント、NO, NO_x, 全炭化水素、各溶剤濃度の経時変化を求める。

紫外線の照射時間は最大4.0時間とする。なお照射時間内の温度を35℃に保つように適宜冷却却ファンを動かす。

(iv) 光化学反応性の評価

光化学反応性評価基準を表3.2.2(13)に示す。評価基準はプロピレン等の光化学反応性試験結果とこれまでの実験結果¹⁾を比べ反応性のランク付けを行なった。なおオキシダントの生成速度については(オキシダントmax値/オキシダントmax値発生までの時間)で示す。

表3.2.2(13) 評価基準

項目 評価	NO _x -NO t-max(min)	オキシダントmax(ppm)	オキシダント生成速度($\frac{PPb}{mm}$)
3(高反応性)	0～60	0.49以上	3.26以上
2(中反応性)	61～90	0.25～0.48	1.26～3.25
1(低反応性)	91以上	0～0.24	0～1.25

(4) 試験結果および考察

(a) 塗料中の Cr, Pb 分析値

(i) 加熱残分

加熱残分測定結果を表 3.2.2(14)に示す。

加熱残分測定値は W P が 19.8 ~ 29.9 %

N Z P が 52.3 ~ 53.1 %

I Z P が 55.5 ~ 81.7 %

E Z P が 77.1 ~ 83.2 %

である。

(ii) 塗料中の Cr, Pb 量

Cr, Pb の分析値を表 3.2.2(15)に示す。

表 3.2.2(15)より WP 系は Cr, Pb 共 8.0 ppm 以下である。

N Z 系は N Z - S T 1, N Z - N P 1 の 2 種類に含まれている Cr 量は 246 ppm, 309 ppm と他の試料と比較して多い。この原因は着色顔料に黄鉛などの Cr 系顔料が使用されている為と考えられる。

I Z 系は Cr が 12.3 ppm 以下であり、Pb は 9.5 ppm 以下である。

E Z 系は E Z - N P 2 に Cr が 8.0 ppm 含まれているが他の試料には含まれていない。Pb はごく少量含まれている。

(b) 塗料溶剤の光化学反応性

供試試料の光化学反応性の結果を図 3.2.2(2)~図 3.2.2(13)に示す。各図は縦軸に全炭化水素濃度お

$$\text{よび NO 濃度の濃度変化率 (\%)} = \frac{(\text{初期濃度} - \text{測定期時濃度})}{\text{初期濃度}} \times 100,$$

NOx - NO 濃度 [ppm ($= 1/10^6$)]、オキシダント濃度 [ppm ($= 1/10^8$)] を、横軸に時間(h)を示す。なお各図の図表説明を表 3.2.2(16)に示す。また表 3.2.2(13)に基づく光化学反応性の評価を表 3.2.2(7)に示す。

① WP - S T 1

オキシダント濃度の最大値は低く、生成速度も緩やかであるので反応性は低い。

② WP - S T 2

オキシダント濃度が若干増加しているが NO 酸化は緩やかであり、NOx - NO 濃度の最大値も 180 分と遅いので反応性は低い。

③ WP - N P 1

NOx - NO 濃度の最大値は 180 ~ 210 分の間でみられ、オキシダント濃度の増加も緩やかであるので反応性は低い。

④ WP - N P 2

NO の酸化は遅く、NOx - NO 濃度の最大値も 180 分以内では現われないので反応性は低い。

⑤ WP - S L 1

NO の酸化は遅く、オキシダント濃度の最大値も低いので反応性は低い。

⑥ N Z - S T 1

NOx - NO 濃度の最大値は 150 ~ 180 分でみられ、オキシダント濃度の生成速度は緩やかであるので反応性は低い。

⑦ N Z - N P 1

オキシダント濃度の生成速度は緩やかであり、NO_x-NO 濃度の最大値も 180 ~ 210 分の間で達しているので反応性は低い。

⑧ N Z - N P 2

NO の酸化速度は遅く、NO_x-NO の最大値も 240 分以内では現われないので反応性は低い。

⑨ I Z - S T 1

オキシダント濃度の最大値は低く、生成速度も緩やかであるので反応性は低い。

⑩ I Z - N P 1

オキシダントの生成速度は緩やかであり、NO_x-NO 濃度の最大値は 240 分以内では現われないので反応性は低い。

⑪ E Z - N P 1

NO_x-NO 濃度の最大値は 150 分で達し、オキシダント濃度の増加も緩やかであるので反応性は低い。

⑫ E Z - N P 2

NO_x-NO 濃度の最大値は 180 分で達し、オキシダント濃度の増加も緩やかであるので反応性は低い。

表 3.2.204 新S/Pの加熱残分測定値

S/Pの種類	塗料記号	塗 料			主 剤			硬 化 剤		
		理論値	塗料会社測定値	造船所測定値	理論値	塗料会社測定値	造船所測定値	理論値	塗料会社測定値	造船所測定値
W P	WP-ST1	20.0	19.7	19.8	24.3	24.4	23.0	2.9	4.0	3.5
	WP-ST2	21.0	—	20.9	24.0	—	23.6	10.0	—	9.8
	WP-NP1	20.0	20.0	19.0	24.3	24.5	22.9	2.9	4.0	3.4
	WP-NP2	21.0	—	20.1	24.0	—	22.7	10.0	—	9.3
	WP-SL1	31.0	—	29.9	36.0	—	35.0	10.0	—	9.5
N Z P	NZ-ST1	51.0	51.6	53.1	A 52.0	52.5	51.9	42.0	42.0	41.3
					B 40.0	44.3	43.0			
	NZ-EM1	53.0	—	52.3	主 45.0		42.8	40.0	—	38.0
					副 45.0		61.3			
I Z P	NZ-NP1	51.0	51.4	53.0	A 52.0	51.4	51.2	42.0	42.0	41.0
					B 40.0	44.3	43.2			
	NZ-NP2	52.0	—	53.1	63.0	—	64.2	6.0	—	5.8
E Z P	I Z-ST1	58.0	—	55.5	20.0	—	20.7	52.0	—	48.4
	I Z-EM1	61.5	—	81.7	26.0	—	25.5	—	—	—
	I Z-NP1	58.0	—	55.5	20.0	—	19.8	52.0	—	48.0
	EZ-EM1	82.7	74.0	83.2	27.5	30.1	28.5	91.7	82.6	85.0
	EZ-EM2	79.0	—	78.0	50.0	—	46.3	40.0	—	41.0
	EZ-NP1	82.4	82.2	80.8	34.0	31.6	31.2	21.0	20.8	20.5
	EZ-NP2	80.0	—	77.1	46.0	—	47.7	35.0	—	33.9

表 3.2.2 (15) 塗料中の Cr, Pb 値

単位 (ppm)

S/P の種類	試料記号	Cr	Pb
W P	WP - ST - 1	4.6	1.2
	WP - ST - 2	不	4.1
	WP - NP - 1	7.0	2.2
	WP - NP - 2	6.7	3.3
	WP - SL - 1	8.0	4.0
NZP	NZ - ST - 1	246.0	7.0
	NZ - EM - 1	14.8	17.7
	NZ - NP - 1	309.0	不
	NZ - NP - 2	34.3	不
IZP	I Z - ST - 1	12.3	2.5
	I Z - EM - 1	不	0.7
	I Z - NP - 1	11.9	9.5
EZP	E Z - EM - 1	不	0.2
	E Z - EM - 2	不	不
	E Z - NP - 1	不	0.1
	E Z - NP - 2	8.0	1.2

表 3.2.2 (16) 図表説明

	T H C、全炭化水素濃度変化率
	炭化水素濃度変化率
	NO 濃度変化率
	NO _x - NO 濃度
	オキシダント濃度

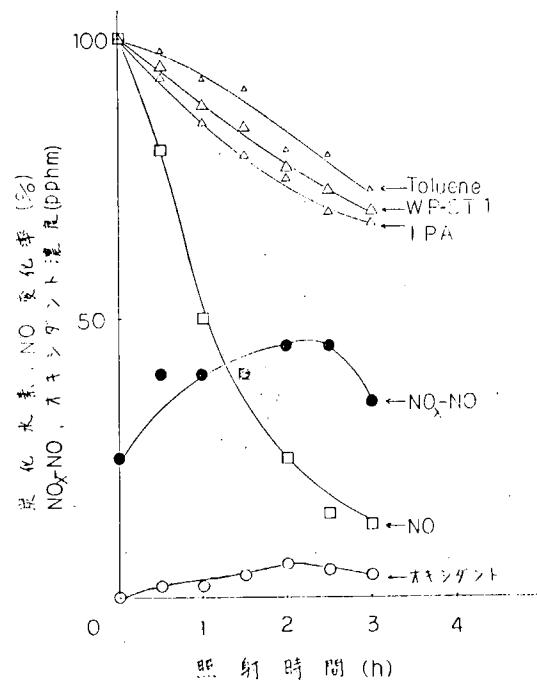


図 3.2.2(2) WP-ST 1 (Toluene, IPA)

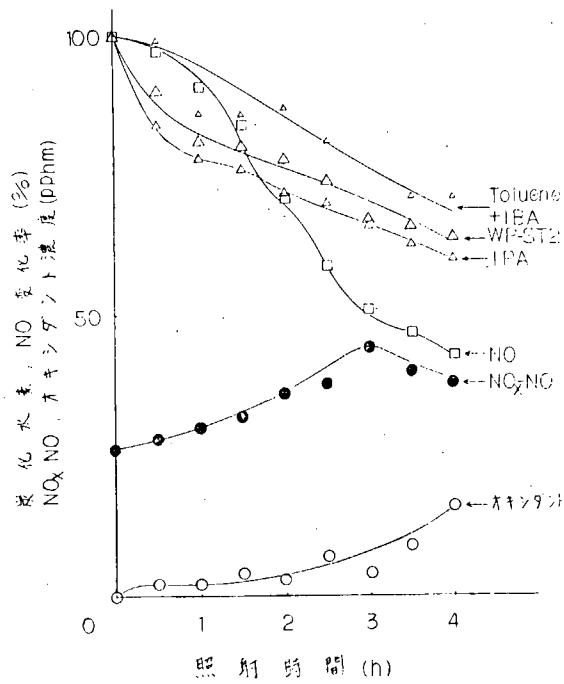


図 3.2.2(3) WP-ST 2 (Toluene, Xylene, IPA, IBA)

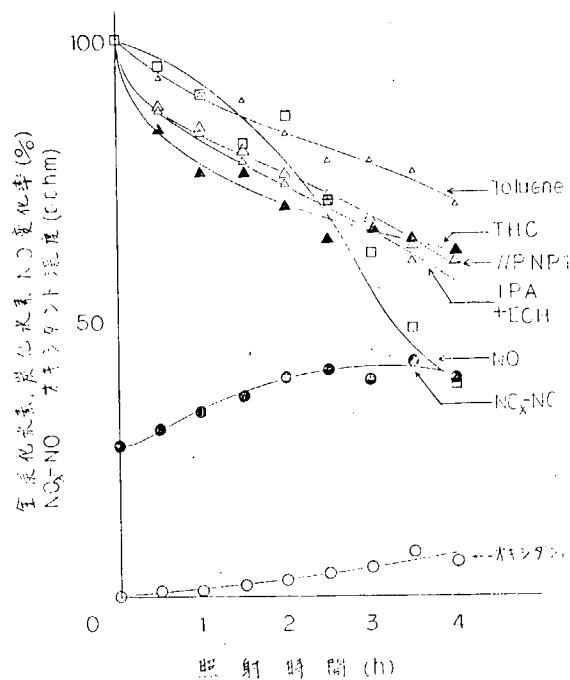


図 3.2.2(4) WP-NP 1 (Toluene, IPA, ECH)

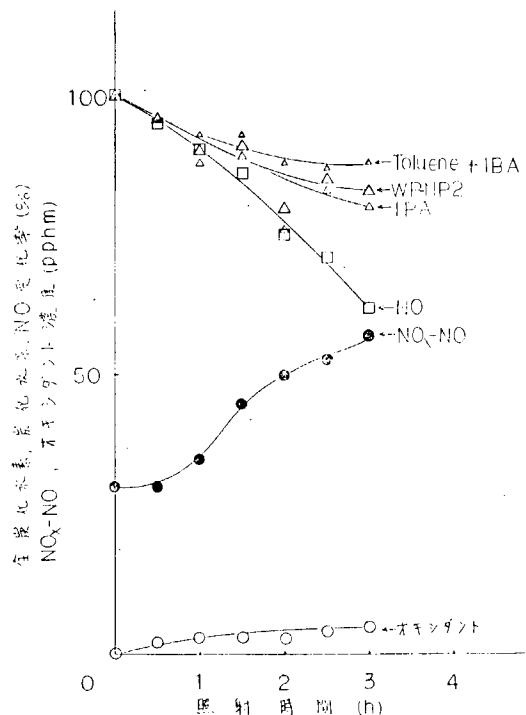


図 3.2.2(5) WP-NP 2 (Toluene, IPA, IBA)

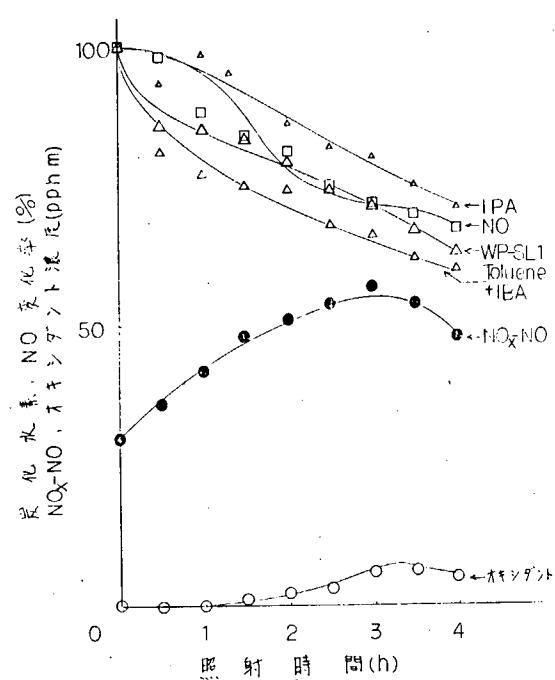


図 3.2.2(6) WP-SL 1 (Toluene, IPA, IBA)

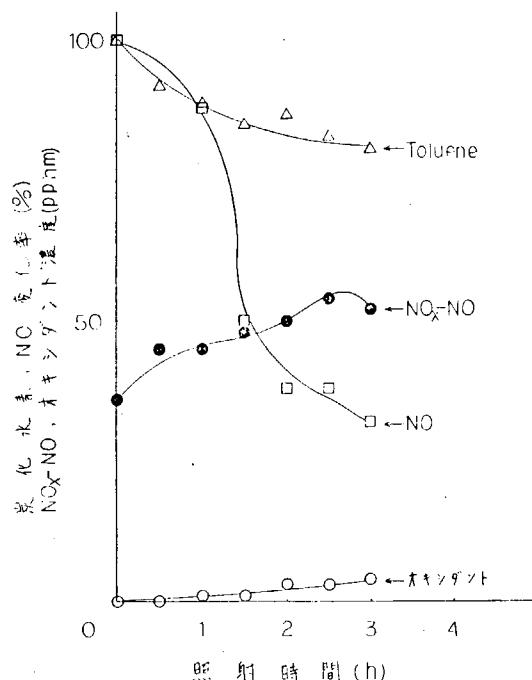


図 3.2.2(7) NZ-ST 1 (Toluene, MEK, EtAc, BuAc, EtCel)

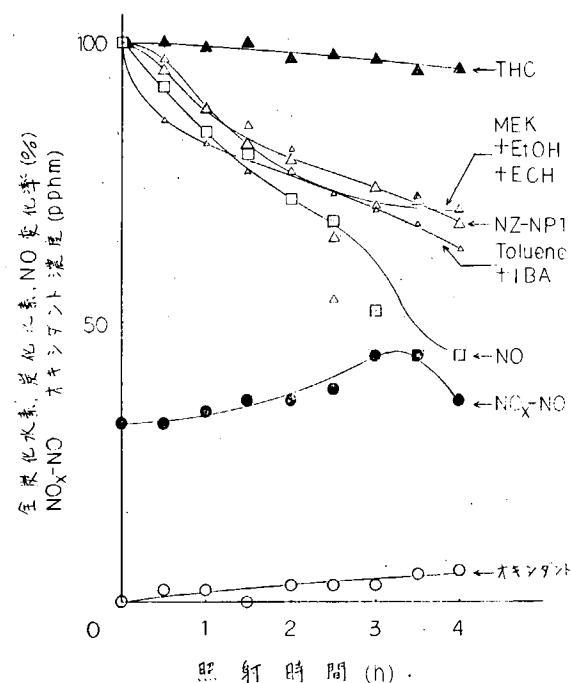


図 3.2.2(8) NZ-NP 1 (Toluene, IBA, MEK, EtAc, BuAc, EtCel, ECH, 2-Nitrop propane)

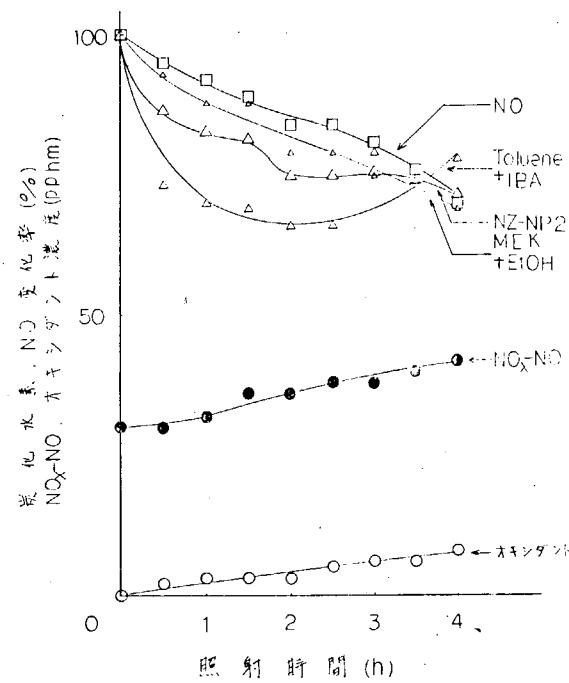


図 3.2.2(9) NZ-NP 2 (Toluene, IBA, BuOH, MEK, EtAc, EtCel)

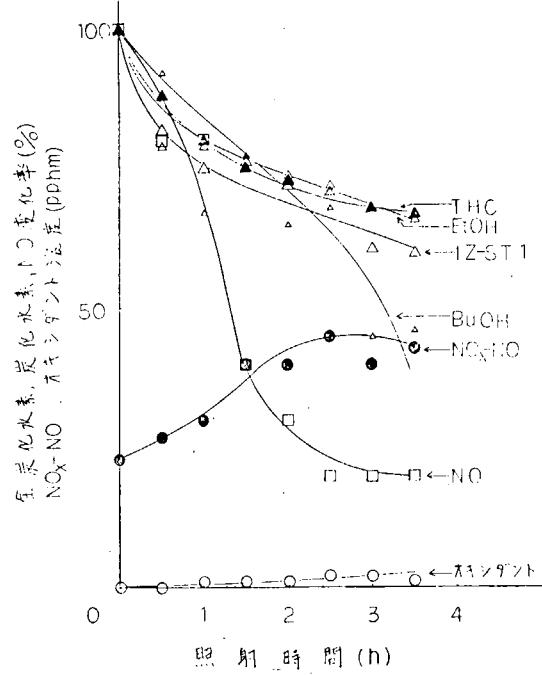


図 3.2.2(10) I-Z-S-T-1(Xylene, EtOH, BuOH)

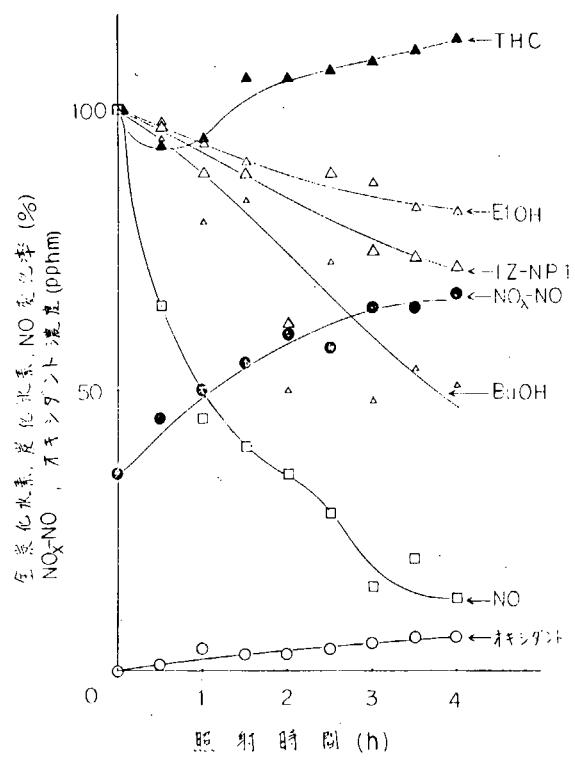


図 3.2.2(11) I-Z-N-P-1(EtOH, BuOH)

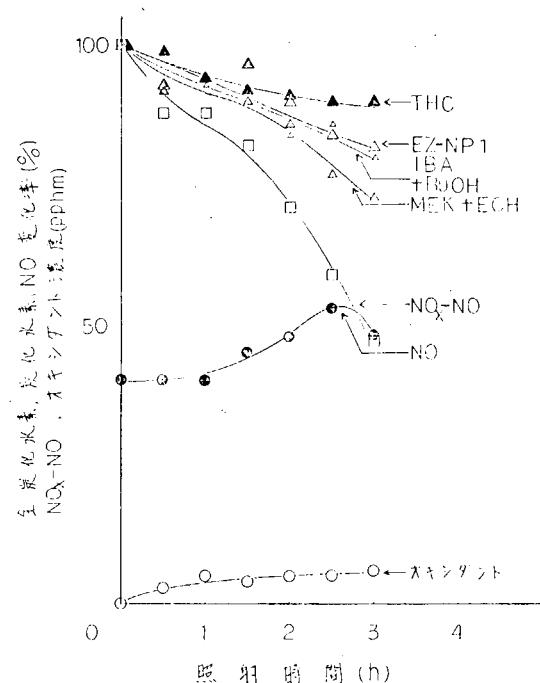


図 3.2.2(12) E-Z-M-P-1
(IBA, MEK, BuAC, EtCeI)
(ECH, 2-Nitropropane)

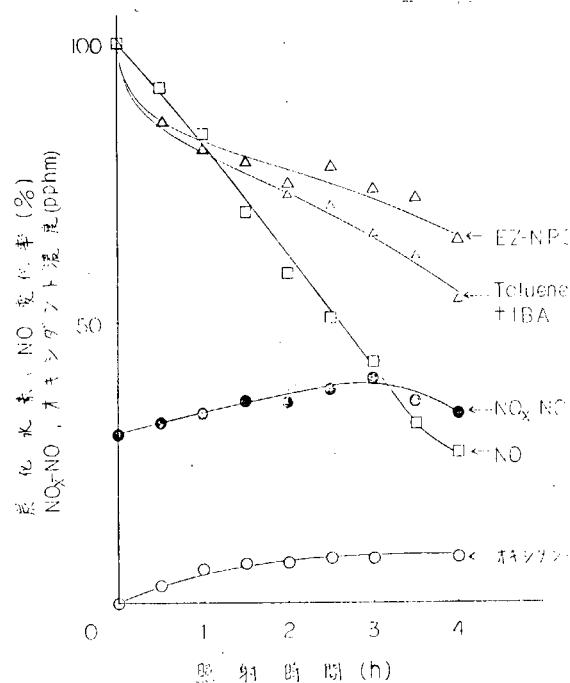


図 3.2.2(13) E-Z-N-P-2
(IBA, MEK, EtAC, BuAC)

表 3.2.2 [17] 光化学反応性の評価

S/P の種類	試料記号	NO _x -NO t-max	オキシダント max	オキシダント 生成速度	平均
W P	WP-ST1	1	1	1	1.0
	WP-ST2	1	1	1	1.0
	WP-NP1	1	1	1	1.0
	WP-NP2	1	1	1	1.0
	WP-SL1	1	1	1	1.0
N Z P	NZ-ST1	1	1	1	1.0
	NZ-NP1	1	1	1	1.0
	NZ-NP2	1	1	1	1.0
I Z P	I Z-ST1	1	1	1	1.0
	I Z-NP1	1	1	1	1.0
E Z P	E Z-NP1	1	1	1	1.0
	E Z-NP2	1	1	1	1.0

(5) むすび

(a) 塗料中のCr, Pbについて

今回分析を行なったWP系5種、NZ系4種、IZ系4種、IZ系3種、EZ系4種はいずれも防錆顔料としてのCr系顔料の使用がなく、塗料中のCr, Pb量は少なかった。しかし着色顔料としては使用されているので、今後は色を工夫する事によってさらにCr, Pbの含有量を低く抑える事が出来ると思われる。

今後の課題としては、Cr顔料抜きで従来品と同等の防食性能を確保する事が必要である。

(b) S/Pの光化学反応性について

供試塗料は16種類であるが水系の塗料が4種類あるので光化学反応性試験は溶剤系12種類で行なった。

新しいショップ・プライマの溶剤の光化学反応性はキシロール、MIBKなど光化学反応性の高い溶剤の含有量が少ないので反応性はいずれも低い。

従って今後、塗料溶剤はキシロール、MIBKなど反応性の高い溶剤の使用を出来る限り少くする事である。

4. あとがき

コールタール対策については、コールタール含有塗料中のタールについての検討およびコールタール対策塗料の塗料性能、塗膜性能および塗装作業性の検討を行なった。またクロム対策については、現状調査および新しい防錆顔料調査を行ない、安全性の高いクロム対策ショップ・プライマの開発を行なった。以上の検討項目を以下に要約して述べる。

(1) コールタール対策について

(a) コールタール含有塗料のタールについて

- (i) コールタール含有塗料塗膜からのベンツピレンの水溶出は全供試塗料ともなかつた。
- (ii) コールタール含有塗料中からのコールタール量をベンゼン溶出重量法で求めることは難かしく、分析値は実際の値より大きな値を示す。
- (iii) タール中のベンソピレンの定量分析は液体クロマトグラフ—蛍光分光分析を組み合せると迅速に分析出来る。

(b) コールタール対策塗料の諸性能について

コールタール対策および炭化水素対策を兼ね備えた塗料の塗料物性、塗膜物性および塗装作業性について検討した。

(i) 外板用塗料

- イ) 塗料性能として粘度、加熱残分は大略要求を満足しているが乾燥時間および貯蔵安定性に若干の改良が必要である。
- ロ) 塗膜性能のうち耐食性はどの塗料とも良い。しかし、耐候性の改良とA/F塗料との相容性の考慮が必要である。

(ii) タンク用塗料

- イ) 塗料性能として常温条件下では、粘度、タレ限界、乾燥性、エアレス塗装性は大略良好である。しかし可使時間の改良と気温の低下時に對処出来る塗料の開発と使い分けが必要である。
- ロ) 塗膜性能として付着性はほぼ良好である。耐食性、および耐油性も良い。さらに性能の向上を望む点は、溶接部のふくれ防止および塗装間隔をあけた場合の塗り重ね付着性の改良である。

コールタール対策塗料の実用性は本検討で十分確認され、若干の塗料の改良で実施への適用が可能である。

(2) クロム対策について

クロム対策対象をショップ・プライマに限定して検討を行なった。

- (i) 現状のショップ・プライマのCr水溶出性は、ほとんどなく公害汚染につながる心配はない。また、溶接、溶断時、および2次表面処理時の粉塵中のCrは問題となる程の発生量ではない。
- (ii) Crに代わる防錆顔料は現在、開発が進められておりリン酸系、モリブデン酸系および酸化鉄系のものが商品化されつつある。
- (iii) クロム対策および炭化水素対策を考慮した新しいショップ・プライマとしてWP, NZP, IZP、およびEZPが開発された。これらのショップ・プライマの組成調査および光化学反応性を調べたが良好な結果を示した。

今後、プライマの塗膜性能、溶接溶断時の施工性、上塗相容性等、造船工程に合ったショップ・プライマであるかの確認が残された課題である。

なお本試験で検討した外板用コールタール対策塗料性能試験結果一覧表を図4.1に、タンク用コールタール対策塗料性能試験結果一覧表を図4.2に示す。

表 4.1 船体外板用コールタール対策塗料性能試験結果

種類 試 料	不揮発分 (wt. %)	可使時間	貯蔵安定性	耐燃性	塗層性	
					耐 水 性	耐 油 性
CT・A/C・NP	71.2	○	×	○	△	
	82.7	○	△	○	△	
BT・A/C・SL	81.2	△	○	△	○	
	83.4	○	○	○	×	
ET・A/C・ST	71.7	△	○	○	○	
	73.5	○	○	○	○	
NT・A/C・SL	84.4	△	×	△	○	
	82.9	○	○	△	△	
NT・A/C・ST	67.2	○	○	○	○	
	75.1	○	○	○	○	
TE・A/C・ST	67.3	○	△	○	△	
	65.6	○	○	○	○	
PE・A/C・ST	65.4	○	○	○	○	
	66.0	○	○	○	○	
NT・T/S・SL	86.7	△	×	△	○	
	85.0	○	○	△	△	
NT・T/S・ST	70.1	○	○	○	△	
	74.0	○	○	○	○	
PE・T/S・ST	61.3	○	○	○	○	
	57.7	○	○	○	○	

備考: (1) 不揮発分; JIS 法による加熱残分測定値.

(2) 可使時間 (20°C), ○; 3時間以上 △; 3時間以下

(3) 貯蔵安定性; $35^{\circ}\text{C} \times 6$ ヶ月.

(4) 耐燃性 (20°C), ○; 16時間以内 △; 16時間以上.

図 4.2 タンク用コールタール対策塗料性能試験結果

溶剤の種類	塗料の種類番号	試験項目	塗料性能			塗膜性能					
			加熱残分 (wt%)	可使時間 (h)	塗装作業性 (-)	耐食性			耐原油性		
						乾燥性 (20°C)	pH3 塩水	pH3 塩水	常温 天然 海水	60°C 塩水	40°C 塩水
低溶剤型	CT	SL-1	88.1	X	-	x~△	○	○	○	○	○
		SL-7	86.2	X	○	○	○	○	○	○	○
	BT	SL-7	86.4	X	○	○	○	○	○	○	○
		SL-1	90.0	X	○	○	X	X	○	△	○
	NT	SL-2	88.0	X	○	○	X	X	△~○	○	○
		SL-3	89.7	X	○	△~○	○	X	○	○	○
		SL-4	86.8	○	○	○	○	○	○	○	○
		SL-5	88.2	○	○	○	○	○	○	X	○
		SL-6	87.8	△	○	○	○	○	○	○	○
		SL-7	82.6	○	○	○	X	X	○	○	○
		SL-8	91.9	△	○	○	○	○	○	○	○
		NP-1	73.9	X	-	○	○	○	△~○	○	○
非光化学反応性溶剤型	BT	NP-1	72.4	○	-	○	X	X	○	○	○
		NP-1	71.0	X	○	○	X	X	△~○	○	○
	NT	NP-2	88.0	X	○	○	X	X	△~○	○	○
		NP-3	80.4	X	○	○	○	○	○	○	○
		NP-4	73.2	○	○	○	○	○	○	○	○
		NP-6	81.4	○	○	○	○	○	○	○	○
		NP-7	80.6	○	○	○	X	X	○	○	○
		NP-8	85.3	○	○	○	○	○	○	○	○
		NTQD	NP-1	71.9	○(wt)	-	△(wt)	X	X	△~○	○
無溶剤型	NT	NS-1	95.7	X	-	△	○	○	△	○	△
		NS-2	88.0	X	-	X	X	X	△	X	○
		NS-3	89.7	X	-	X~△	○	○	△~○	○	○
	NTQD	NS-1	82.4	X(wt)	-	△~○	X	X	△	△	○
		ST-1	71.5	○	○	○	○	○	○	○	○
現用溶剤型	CT	ST-2	77.1	○	-	○	○	○	△~○	○	○
		PT-1	71.2	○	-	○	△	△	○	○	○
	NT	ST-1	71.0	X	○	○	X	X	△~○	○	○
		ST-2	75.0	X	○	△~○	○	○	○	X	○
		ST-3	80.4	X	○	○	○	○	△~○	○	○
		ST-4	80.1	○	○	○	○	○	○	○	○
		ST-5	73.0	○	○	○	○	○	○	○	○
	TE	ST-6	84.4	○	○	○	○	○	○	○	○
		ST-7	80.8	○	○	○	X	X	○	○	○
		ST-8	82.0	○	○	○	○	○	○	○	○
	NTQD	ST-1	71.9	○(wt)	-	△(wt)	X	X	△~○	○	○
		TE-1	78.1	○	○	○	○	○	○	○	○
標準品	IZ	-	80.0	-	-	-	-	-	-	○	○