



路材協会報

路面標示材協会

東京都千代田区神田佐久間町2-13 (深津ビル)
〒101-0025 Tel (03) 3861-3656
Fax (03) 3861-3605

目次

路面標示業界の今後の課題.....	理事 増田 眞一	1
路面標示用塗料をイメージでとらえる.....	梶原 秀太	3
事務局便り・余滴.....	事務局	20



路面標示業界の今後の課題

理事 増田 眞一

平成 18 年度も 1 ヶ月を残すばかりとなりましたが、当協会活動につきまして、会員並びに賛助会員の皆様方、更には関係各位より多大なご支援を賜り、厚く御礼申し上げます。

さて、当業界における原材料の主力である石油樹脂に最も影響を及ぼすナフサ価格は、平成 18 年の 1～3 月で約 46,100 円 /KL、7～9 月で 54,000 円 /KL の高値となりました。これに伴い、石油樹脂メーカーも 2 度に及ぶ製品の値上げに踏み切り、石油樹脂価格も、平成 18 年 4 月対比で約 25% アップ（平成 19 年 1 月現在）となっています。一方、数社しかない石油樹脂のある大手メーカーは、ここ数年来の路面標示業界の市場停滞による樹

脂販売量の減少や、原材料費の高騰により採算是正のめどが付き、当業界向けの石油樹脂の生産から撤退することになり、当業界に大きな影響を及ぼしています。また、ナフサの値上がりに伴い、路面標示材の原材料で溶融材系では可塑剤、ワックス、他の補助剤関係、ペイント系では合成樹脂、シンナー関係などが同時期に値上げされています。

今後円安を考慮するとややナフサが値上げ傾向と見込まれることから平成 19 年度も路面標示材の原材料価格は、高値のまま推移すると予測されます。残念ながら、当業界に係わる原材料の値上がり分を当該製品に転嫁できない状況が続いており、当業界各社の経営を圧迫しているのではないかと推察されます。

また一方、標示施工の方面では、公共工事予算減少などにより市場の縮小が止まらず、各地の施工会社は生き残りを懸けての競争が益々激しくなり、低落札が続いて経営が悪化し、倒産する会社も出てきている状況です。

さらに、平成 19 年度国の道路関係予算をみると、道路整備が前年比 96%、道路環境整備が前年比 99%で平成 18 年度より削減されています。中には、道路整備でも、三大都市環状道路の整備や高規格化道路整備などは、前年比 110%でこれに伴う安全施設関係には期待が持てるようではありますが、平成 19 年度の道路関係予算の全体としては、まだまだ厳しい状況が続く、当路面標示業界においてもまだ先行き不透明な状況が続くと考えられます。

ところで、周知のように道路交通事故の現状を見ると平成 18 年は、死者数が 6,871 人で 49 年振りに 6,000 人台まで減少していますが、負傷者数は、依然として約 116 万人もあり、100 万人を超える状況が続いています。

国土交通省の資料による交通事故の分析では、

- (1) 高い生活道路の死傷事故率（生活道路の死傷事故率は、幹線道路の約 2 倍）。
- (2) 幹線道路での事故は特定箇所に集中（幹線道路の 6%の区間に事故の 53%が集中）。
- (3) 多い歩行者、自転車の事故（歩行中・自転車乗用中の死者数は全体の 45%。高齢者の死者が多く、歩行中、自転車乗用中とも 6 割が高齢者。歩行中の事故の 6 割は自宅から 500m 以内）などの特徴が挙げられます。

以上、関連要素の幾つかについて述べてみましたが、当路面標示材業界における平成 19 年度の原材料価格面や、需要見込みは決して明るいとは言えませんが、当協会は、「路面標示の設置の充実化を目指し、変革に時代に即した路面標示材の品質・技術の向上と需要の開拓」を主テーマとして取り上げております。

その具体的な施策として、当然、環境対応型路面標示用塗料の研究開発は時代の流れとして進めなければなりません、

- ①生活道路を中心とした安全対策及び幹線道路の特定箇所の死傷事故率を削減するための対策に貢献できる材料の開発。
- ②歩車道分離のためのカラー化推進、路面標示の設置に関する新提案。
- ③路面標示の需要喚起のために耐久性評価方法を研究し再施工基準の提案。

等々、今後多くの課題に取り組まなければならないと思います。

(アトムクス株式会社 取締役道路事業部長)

路面標示材用塗料をイメージでとらえる

梶原 秀太

加熱溶融型の路面標示用塗料が国内に普及しはじめて40有余年、産業としては成熟された期間に入っていると云えよう。ここ数年の特筆すべき技術動向としては、黄色塗料用の顔料が従来の黄鉛からさらに環境対策された有機・無機コンポジットのものに替わろうとする過渡期にあること、また、横断歩道標示のすべり抑制を主目的にした製品が開発されたことなどがある。現状の調査によると、道路標示・区画線においては加熱溶融型がその約80%と大半を占め、溶剤型に比べて広く普及しているが、その大きな理由は塗料が熱可塑性プラスチックであるがゆえの速乾性にある。つまり、日本の道路事情においては、塗装から交通開放までの時間が短いことは非常に大きな要素で、溶剤型ほかの塗料にはない長所をもつ。

これまで我々塗料メーカーは、その路面標示としての性能は無論のこと、施工性や取り扱いにおける安全性あるいは経済性などを考慮して製品を設計、市場に提供してきた。本稿では、この長い歴史で支持されている溶融型塗料について、その成分構成をイメージ図にあらわすことで、塗料の溶融状態や標示塗膜の様子をわかりやすく説明しようと思う。今日の電子顕微鏡写真では、数十万倍以上の観察も可能なわけであるが、塗料の構成成分で、1ミクロンに満たないものと1mmに近いものの姿を、ひとつの場面に写し出すことは案外困難なので、むしろ各成分の大きさや数、あるいはその役割を図に描いて、概念的にとらえてみようとした。これによって得られるイメージ図で、塗料の設計に直接たずさわる我々以外の方々にも概要をご理解いただきたい。さらに実用的には、関係各位より塗料や塗膜についての評価をいただくとき、ここに紹介するイメージ図による概念が、多少なりとも具体的説明や論議に役立てばと考えた次第である。

本文では、塗料や塗膜の様子をマクロあるいはミクロ的に図示して説明するため、次の順序で作業を進めることにする。

- 第1項 : 溶融型塗料に使用する原材料とその構成割合の例を示す。
- 第2項 : 第1項で紹介した各原材料の役割などを説明すると同時に、それぞれのサイズの代表値を決定する。
- 第3項 : 第1、第2項をもとに、各原材料についてサイズの代表値をまとめ、また単位塗料あたりの粒子個数を試算して比較する。
- 第4項 : 第1～第3項をもとに、溶融塗料中の各原材料の様子をイメージ図に描いてみる。
- 第5項 : 第4項であらわした溶融塗料が、冷却固化した塗膜の様子を説明する。
- 第6項 : 第1～第5項で述べた内容を用いながら、塗料や塗膜に発生し得る不具合の例について、その原因や機構を説明する。

1. 加熱溶融型塗料の原材料構成

路面標示用塗料は他の用途に使われる塗料と同様に、有機材料と無機材料をうまく組み合わせた複合材料の一種とみなすことができる。溶融型塗料もその範疇であるが、構成するほとんどの原材料が常温で固形物のため（本項写真）、一般的な製品形態は粉体状である。液状の添加剤も若干含まれるが、製品は通常よく混合されているので、見た目には分らない。各原材料の役割や塗料内部の姿を説明するために、これらを便宜上、下に示す〔Ⅰ〕および〔Ⅱ〕の2つに大別した。概して〔Ⅰ〕は無機化合物、〔Ⅱ〕は有機化合物である。

〔Ⅰ〕塗料の加熱溶融状態における固体成分

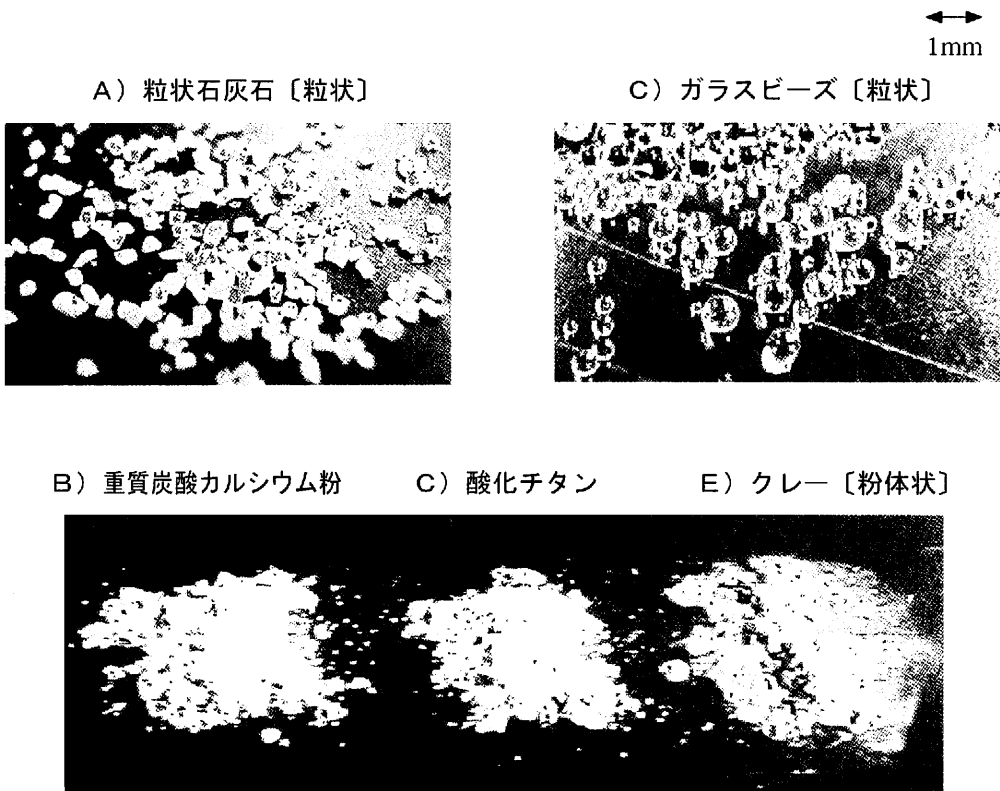
〔Ⅱ〕塗料の加熱溶融状態における液状成分

それぞれの構成例を表1、表2に紹介し、各原材料の形状写真を添えた。実際上は、ほかにも酸化防止剤、紫外線吸収・光安定剤、弾性付与剤などが各社において配合されることになる。粉体状製品を加熱して溶融状態になった塗料は、端的に云うと〔Ⅰ〕の固形分が〔Ⅱ〕の液状層に浮遊・分散しているのである。

〔1〕塗料の加熱溶融状態における固体成分

【表1. 塗料の加熱溶融状態における個体成分の一例】

役割構成	原材料の例 〔 〕は比重	化学式	塗料中の 含有量%
骨材	A) 粒状石灰石 [2.7] 粒状珪石 粒状セラミック	CaCO ₃ SiO ₂ (SiO ₂ , Na ₂ O, CaO)	28
体質材	B) 重質炭酸カルシウム粉 [2.7] 珪石粉	CaCO ₃ SiO ₂	28
反射材	C) ガラスビーズ [2.5]	(SiO ₂ , Na ₂ O, CaO)	16
白色顔料	D) 酸化チタン [3.9]	TiO ₂	5
黄色顔料	黄鉛	PbCrO ₄	
流動調整剤	E) カオリンクレー [2.7] ベントナイトクレー タルク	(SiO ₂ , Al ₂ O ₃) (Al _{2-y} Mgx) Si ₄ O ₁₀ Mg ₃ SiO ₁₀ (OH) ₂	0.1
他添加剤			-----



〔Ⅱ〕塗料の加熱溶融状態における液状成分

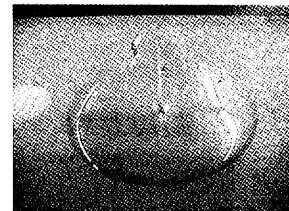
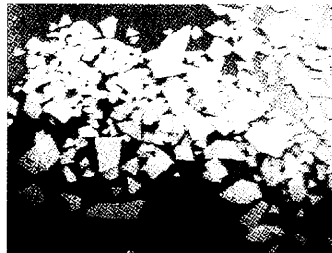
【表2. 塗料の加熱溶融状態における液状成分の一例】

役割構成	原材料の一例 〔 〕は比重	化学構造式	塗料中の 含有量%
バインダー	F) C5系石油樹脂 [1]	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{CH}_2 - \text{C}-]_n \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	17
	C9系石油樹脂	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2 - \text{CH}-]_n \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{CH}_3 \end{array}$	
	ロジン変性樹脂	-----	
ワックス	G) ポリエチレン系 [1]	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$	1
	ポリプロピレン系	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2 - \text{CH}-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
可塑剤	H) エステル系 [1]	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{R}' \\ \text{(または重合体)} \end{array}$	3
	パラフィン系	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	
	ナフテン系	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_n \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	
他添加剤			-----

F) 石油樹脂バインダー
〔タブレット状〕

G) ポリエチレン系ワックス
〔フレーク状〕

H) アルキド樹脂系可塑剤
〔液状〕



↔
10mm

2. 溶融塗料中の各原材料の役割説明とサイズの代表値

(1 ミクロン= 0.001 mm)

施工現場においては、原材料を混合処理した粉体状製品を、180～200℃程度に加熱溶融して塗装作業に供する。この過程で表2の固形樹脂成分は、その分子1個ずつが自由に動くことができるようになり、いわば“液状に流れる浴槽”に変化する。分子1個のサイズは小さいもので1mmの百万分の1以下、いわゆるナノの世界である。一方、表1に示した固体成分は、加熱されても何ら自身の形態を変えることなく、先の“液状に流れる浴槽”に分散することになる。これらの粒子サイズは、大きいもので1mm程度、小さい成分にあってはその万分の1まで様々である。

[I] 塗料の加熱溶融状態における固体成分

ほとんど全てが無機化合物である。先に述べたように、加熱溶融状態では[I]の粒子は形態を変えることなく、固体のまま塗料中に分散している。強いて溶融による化学的な変化といえば、その粒子表面が[II]の液状成分に対して密着した、いわゆる“濡れ”の状態になることである。平易な言葉でいうと“なじむ”わけで、これによって塗料の流動性が安定する。

粉体状製品では、[I]の粒子は空気に接しているために幾分か気体分子を吸着して、その表面は「(固体粒子/気体分子)の界面」の状態にある。製品の加熱溶融過程で、[I]の固体粒子と[II]の液状成分が直接的に接触して“濡れ”に至るためには、攪拌や助剤の作用により液状成分が「(固体粒子/気体分子)の界面」を押しつけて固体成分と接触し、「(固体粒子/液状成分)の界面」を形成する必要がある。一般の液状塗料製品はこの“濡れ”が完了した状態で商品化されているが、溶融型塗料の場合は、製品の形態が粉体状であるため、施工現場における加熱溶融・攪拌作業の一環として、この“濡れ”が進行すると考えられる。

以下、塗料や塗膜の性能を確保するための各原材料の役割を、表1の中から例を挙げて説明し、さらに、それぞれ粒子1個のサイズの代表値を決定してみた。

(注：これらの粒子は何れも粒度分布をもつが、中央値付近のものをもって、仮にサイズの代表値としたものである。)

骨材

塗膜の強度や耐摩耗性を確保するために配合される。ここで紹介する石灰石は、天然鉱物の骨材としては硬度の小さな部類に属するが、その白色度や経済性の長所からもっぱら使用されている。一方、さらなる塗膜の耐久性あるいはすべり抑制を目的とした塗料には、珪石やセラミックなどの比較的硬い骨材も利用される。

A) 粒状石灰石

鉱脈より採掘される石灰石の粗砕品で、一般に使用する粒度範囲としては下表に示すものがある。仮に粒子サイズの代表値を300ミクロンとした。

【石灰石の種類と粒度の例】

名称	主に含まれる粒度
2厘	250～500 ミクロン
1厘	150～400 ミクロン
1厘より小さな粒度	50～350 ミクロン

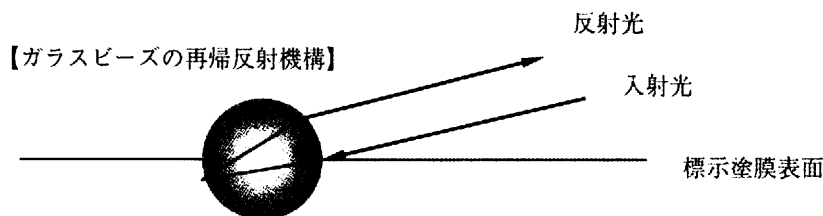
体質材

B. 重質炭酸カルシウム粉

体質材としても石灰石の粉碎品を利用することが多い。塗膜の強度や白さを確保し、また塗料粘度を調整するために配合されている。空気透過法による測定で比表面積が10000～2000 cm²/g程度のもが使用され、これを粒子サイズに換算すると約2～15ミクロンに相当する。仮に粒子サイズの代表値を10ミクロンとした。

反射材

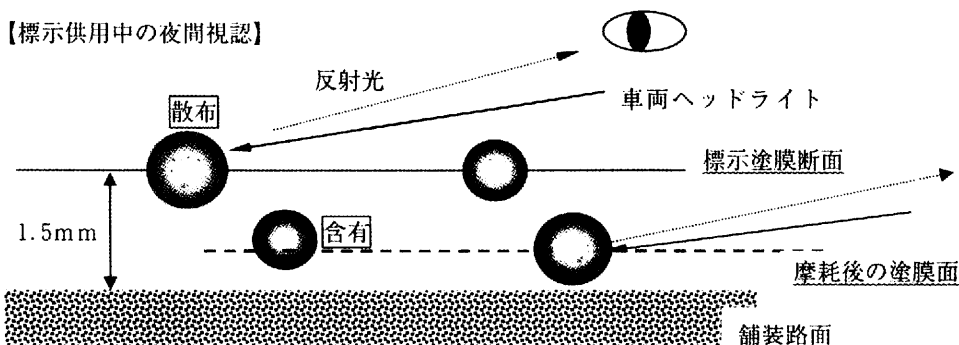
車両などから放たれる光を反射して、夜間における標示の視認性を確保する。光源の方向に反射光がもどる現象、すなわち再帰反射に類する技術には、プリズムのような幾何学的構造を用いたものもあるが、JISに規定される路面標示用塗料では、レンズ効果による光反射をもたらすガラスビーズの含有を定めている。



C. ガラスビーズ

屈折率が約1.5の光学特性をもつ透明球状のガラスで、その屈折率と球形ゆえに光の入射角度に関係なく再帰反射がなされる。この原理によって、ガラスビーズを配した標示塗膜が車両灯光を運転者の方向に反射し、標示の存在を知らしめるわけである。JIS K 5665ではガラスビーズの含有量を規定しており、一般的なものでは塗料中に15～16%含まれている(表1)。また、塗料中の配合だけでなく、塗膜表面にもガラスビーズを散布・固着させて標示を形成することで、供用初期から塗膜が摩耗減少しても夜間視認性が持続する。ガラスビーズの大きさはJIS R 3301に規定されており、粒度はおおむね100～800ミクロンに分布している。仮に粒子サイズの代表値を400ミクロンとした。

【標示供用中の夜間視認】



着色顔料

白色用塗料にはもっぱら酸化チタン、黄色用には黄鉛を使用することが多い。特に黄色については、近年のさらなる環境負荷低減への動向から、鉛やクロムなどの有害な重金属を含有しない顔料が既に開発され、近年これによる無鉛塗料が徐々にではあるが普及しつつある。ここでは、比較的使用量の多い白色塗料の例について述べる。

D. 酸化チタン

一般の白色塗料にはもっぱら反射率の高いルチル型が利用されるが、溶融型塗料においては、供用中の塗膜色調や塗料の耐熱性などの観点で、アナターズ型を用いることが多いようである。一次粒子は、表1に挙げる他の固体成分のそれに比べて数段に小さく、おおよそ0.1~0.5ミクロンである。仮に粒子サイズの代表値を0.3ミクロンとした。

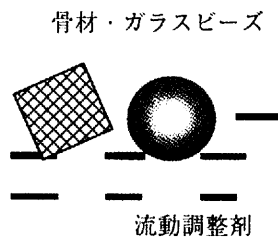
流動調整剤

無機系調整剤は、その粒子が平板形状であることや、粒子間の膨潤性あるいは液状成分とのネットワーク形成で、塗料中での浮遊安定性を備えて他粒子の沈降を抑制する。一方、有機系調整剤は、酸化ポリエチレンやステアリン酸塩などの分子内極性を利用して、周辺成分とのネットワークを形成させて同様の効果をねらったものである。

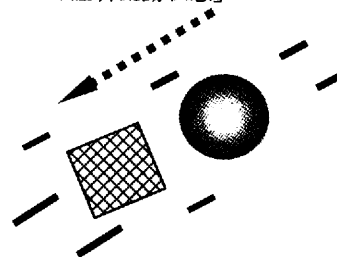
無機系調整剤による沈降防止概念の例としては、下図のように考えることができる。塗料静止状態では、流動調整剤が自身の形状やネットワーク形成で浮遊特性をもち、これによって他粒子の沈降を妨げる(図左)。一方、流動状態ではこれが一時的に壊れて、塗料が流動しやすくなる(図右)。いったん塗料の動きが止まると、再び元の状態をとりもどす。

【沈降防止の概念例】

「塗料静止状態」



「塗料流動状態」



E. クレー

ここでは、粒子サイズを考えやすい無機系の沈降防止剤について述べる。クレーはシリカやタルクなどと同様に天然鉱物の粉碎加工品で、主としてケイ素、アルミニウム、マグネシウムほかの酸化物からなる粘土鉱物の総称である。粉碎製品の例としては、薄片状結晶粒子で0.5~5ミクロン程度の粒度に分布したものがある。仮に粒子サイズの代表値を3ミクロンとした。

〔Ⅱ〕塗料の加熱溶融状態における液状成分

ほとんど全てが有機化合物であり、液状成分全体として熱可塑の性質を有する。すなわち、加熱してその温度を上げると軟らかくなり、冷却によって硬さをとりもどす。熱可塑性の樹脂は、ガラス転移温度あるいは融点でその形態を液状にする。

この現象を日常生活の例にむすびつけると、次のようであろう。表2の例としては石油樹脂が多くを占めるので、この形態をインスタントラーメンに喩えると、加熱溶融前のそれは“ゆでる前のかたいラーメン”のような状態である。麺は硬いために麺集団は自由な形をとりにくい。ところが熱を加えると、“ゆでた後の軟らかいラーメン”になり、麺の集団は自由な形をとることができるようになる。加熱温度をさらに上昇させると“麺の絡まりがさらに弱くなったラーメン”になり、麺1本1本は自由に動き回ることができる。まさにこれが溶融型塗料の流動化あるいは粘性低下に相当する。ここで、麺1本は石油樹脂1分子に相当し、塗料内を動きまわる最小単位とみなせる。

【表3. 高分子化合物の分子量と分子長さ】

分類	分子量	1分子中の炭素数	分子の長さ
低分子のもの	～1,000	～100	0.0001～0.01 ミクロン
半高分子のもの	1,000～10,000	100～1,000	0.01～0.1 ミクロン
高分子のもの	10,000～1,000,000	1,000～100,000	0.1～10 ミクロン

表3には石油樹脂などを含む高分子化合物1分子の長さ目安を示す。以下では、少々乱暴な試算にはなるが、表2に示した各成分について、それぞれ分子量などの情報と表3を照らし合わせて、1分子の大きさを仮定した。

(注：樹脂成分は単一化合物でなく、その分子量も幅広く分布しているわけであるが、仮に分子サイズを概値として定めてみた。)

バインダー

F. 石油樹脂系

大別すると、C5系やC9系の重合体、あるいは両者の共重合体が一般的で、接着剤やゴム製品の原料としても多く使用されている熱可塑性樹脂である。C5系は、石油ナフサの熱分解で生成するイソプレンやピペリレン、あるいは他工程で得られるペンタジエンなどを原料として重合させた脂肪族系石油樹脂である。一方、C9系は、インデンやスチレンなどの不飽和炭化水素を原料にした芳香族系石油樹脂である。

なかでも溶融型塗料の原材料としては、平均分子量が1000～1500程度のものがある。これらは先にも述べたように単一化合物ではなく、直鎖や側鎖あるいは環状鎖がいりみだれて、立体構造や分子サイズについても様々であるが、表3を参考にして、仮に分子サイズの代表値を0.01ミクロンとした。

ワックス

ワックスは古くから「蜜ろう」として知られるが、その物性についての物理的・化学的な定義は明確でない。強いて云えば、“常温において固体物質で、加熱すれば比較的 low 粘度の液体になるもの”と云えよう。自動車のボディやスキー板に用いられるように、“こすればつやがでてよく滑って、さらに撥水性がある”といった効果がある。これらの性能に加え、電氣的絶縁性、機械的強度、耐薬品性などの特性を生かして、プラスチックの成形安定化や塗膜の改質ほか多目的に種々のワックスが使用されている。

溶融型塗料の場合、塗膜の汚れ防止、撥水性などの効果に加え、塗料の粘度調整や滑性付与も重要な目的になっている。

G. ポリエチレン系

溶融型塗料の原材料としては、ポリエチレン系の合成ワックスが代表的である。平均分子量が 500～1500 程度のものを例にとり、先と同様の考え方で、仮に分子サイズの代表値を 0.01 ミクロン とした。

可塑剤

プラスチックやゴム製品などの樹脂に、文字どおり塑性を付与するための添加剤で、フタル酸エステルが多く使用されている。溶融型塗料には、ほかに植物油などを変性したアルキド樹脂、あるいはパラフィン、ナフテン系などの石油系油類も使用される。

H. 植物油変性アルキド樹脂

種々の変性アルキド系樹脂が路面標示用塗料に使用されている。溶融型塗料の可塑剤としては、平均分子量が 300～1000 程度のものが用いられる。先と同様の考え方で、仮に分子サイズの代表値を 0.007 ミクロン とした。

3. 塗料の加熱溶融状態における各原材料サイズの代表値のまとめ

ならびに単位塗料あたりの個数の試算

表4では前項で求めたサイズの代表値をまとめた。さらに「固体成分(表1)」については、求めた粒子サイズの代表値とそれぞれの含有量%から、単位塗料1mgあたりの粒子の理論個数を計算して併記した。各原材料のサイズと個数にはとても大きな差があることを数値からイメージしていただきたい。

表4における各原材料サイズの代表値は、その解釈としては、塗料溶融状態をその流動性の観点からみたときの最小単位と考えられる。つまり、「液状成分(表2)」がそれぞれの分子サイズの密集団として液状層をつくり、そこに、「固体成分(表1)」が各々の粒子サイズ、個数割合で散在して塗料全体を構成している。これによって、塗料自体の流動性や色調、あるいは形成する塗膜の性能を決定することになる。

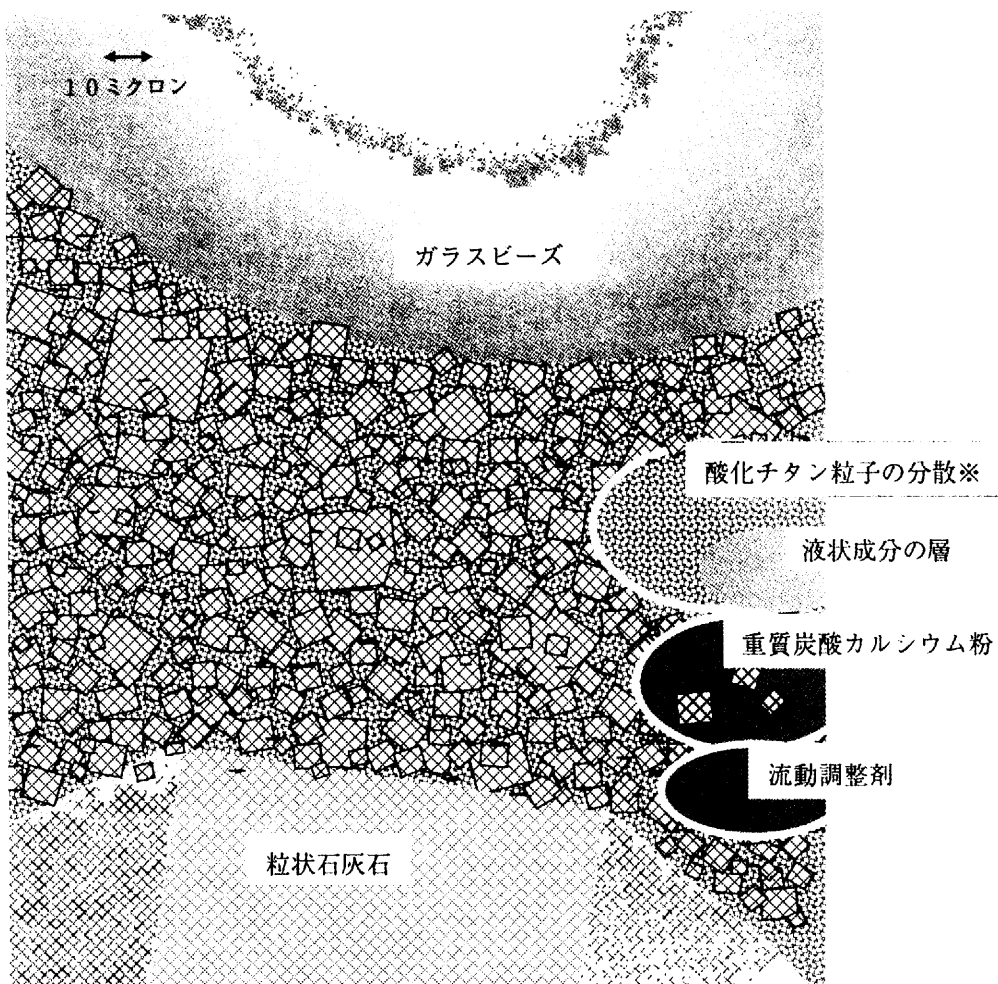
【表4. 塗料の加熱溶融状態における各原材料サイズの代表値と個数】

成分種類		サイズの代表値 (ミクロン)	各成分の個数 (個)
		粒子サイズ「固体成分」 分子サイズ「液状成分」	塗料1mgに含まれる概値 粒子個数「固体成分」 分子個数「液状成分」
固体成分 (表1)	粒状石灰石	300	8
	重質炭酸カルシウム粉	10	200,000
	ガラスビーズ	400	5
	酸化チタン	0.3	1,000,000,000
	クレー	3	10,000
液状成分 (表2)	石油樹脂バインダー	0.01	----(無数)
	ワックス	0.01	----(無数)
	可塑剤	0.007	----(無数)

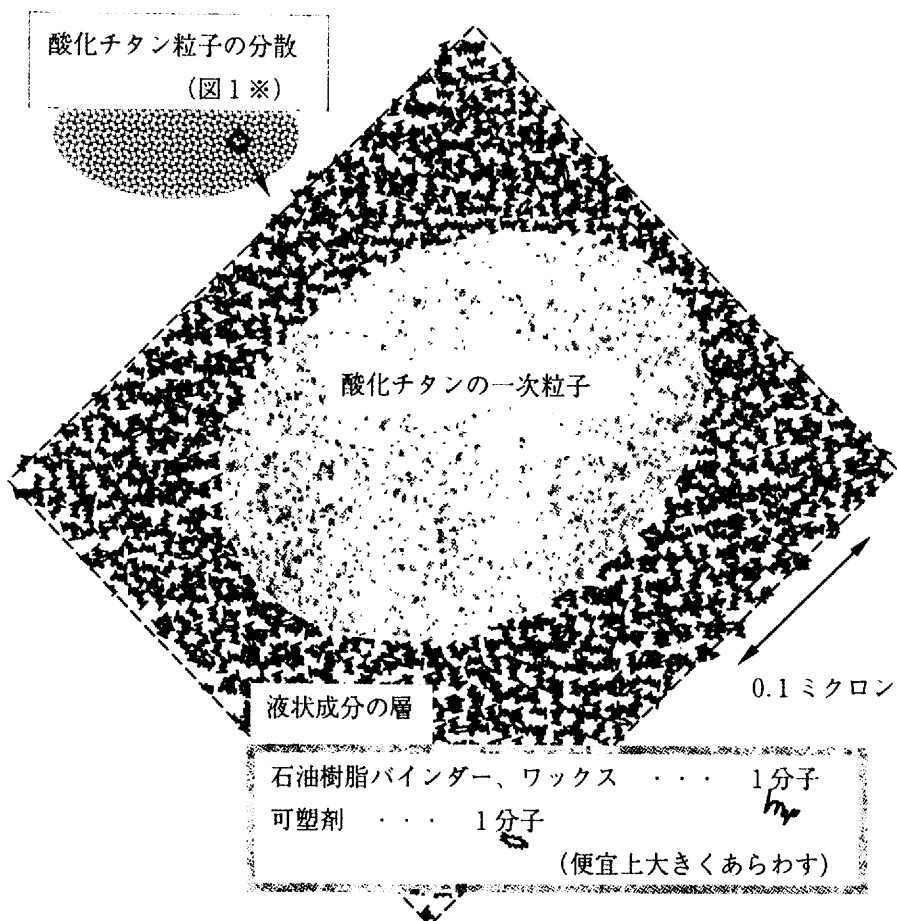
4. 塗料の加熱溶融状態における各原材料のイメージ

図1では、前項までの結果を参考にして、塗料の加熱溶融状態における原材料の姿を定性的に描いた。粒状のガラスビーズや石灰石は、液状成分の層に浸っているが、同時に多数の重質炭酸カルシウム粉にも取り囲まれている。一方、この重質炭酸カルシウム粉は、数えきれないほどの酸化チタン粒子を散りばめた液状成分の層に分散・充填されている。図2には、さらにミクロな世界として、本稿の例では最小の固体成分である酸化チタン粒子とこれをとりまく液状成分の層を描いてみた。酸化チタンの一次粒子は、無数の石油樹脂などの分子からなる液状層のなかで分散・浮遊している様子がうかがえる。

【図1. 塗料の加熱溶融状態における各原材料のイメージ図】



【図2. 塗料の加熱溶融状態におけるマイクロなイメージ図】



5. 塗料の固化状態における各原材料のイメージ

路面標示の施工は、塗料を180～200℃程度に加熱溶融して液状化させ、これを施工装置で厚さ約1.5mmに成形塗装する。ただちに塗膜は自然冷却されるが、この過程で表2や図2にあらわした液状成分の層が固体に変化する。(粉体状製品の形態から云うと、“元の状態に戻る”ことになる。)そして塗料全体は、おおよそ図1にあらわした構図のままに固化する。あらゆる溶剤型の塗料が何割という単位で体積を減少させながら(=溶剤分を揮

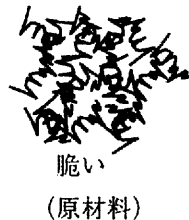


発させながら)乾燥・固化するのに比べて基本的に異なる点である。

左は、実際に固化した塗膜を破断した写真である。基本的に図1に対応するもので、粒状のガラスビーズや石灰石の存在が観察できる。

実はこのとき、すなわち溶融塗料の液状成分が冷却固化して塗膜を形成する過程で、図2にあらわした可塑剤がバインダー成分の隙間に入り込んで塗膜の硬さを調整している。表2で示した汎用石油樹脂バインダーは、もともと硬くて脆い固体原料であり、加熱溶融状態から冷却固化したときも緊密に絡まって、やはり脆くなってしまふ(下図左)。したがって、塗料にはこれに可塑剤を添加することで、固化する石油樹脂分子の絡まりをうまく緩和して、意図する柔軟性をもたせた塗膜を形成するのである(下図右)。

【塗膜中のバインダーと
可塑剤の構成概念】



可塑剤



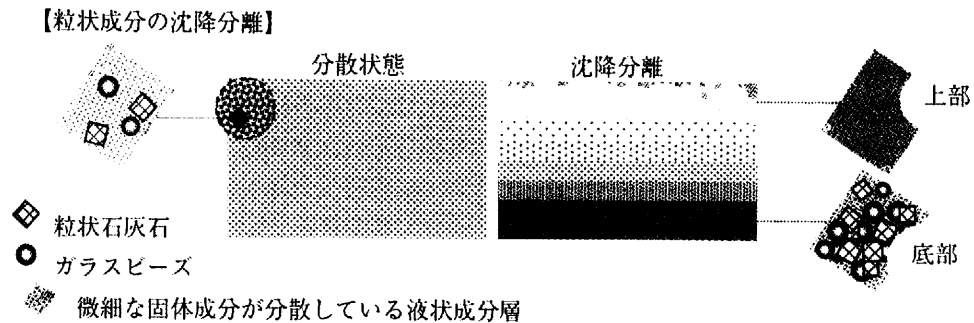
6. 塗料や塗膜に発生する不具合

溶融塗料および標示塗膜は、それぞれ取り扱いや供用の条件によって、ある種の不具合が生じる。いくつかの事例について、イメージ図を利用してその機構を説明する。

塗料の溶融状態における不具合

①ガラスビーズや骨材の沈降あるいは分離

表4や図1に示したように、ガラスビーズなどの粒状成分は他の固体成分に比べて粒子サイズが大きく、比重においても表1と表2の比較からわかるように、液状成分よりも数段に大きい。塗料全体の平均密度を考えるとせいぜい“2”程度なので、取り扱い条件によっては、粒状成分が沈降する可能性は否めない。



上図にあらわす沈降分離した塗料の上部層には、粒状石灰石やガラスビーズが極端に少ない様子がわかる。したがって、この部分の塗料で形成した塗膜は機械的強度が小さく、また夜光反射性能も劣るであろうことが容易に推測できる。また、同部の塗料は比較的低粘度となり、結果的に施工中に散布されるガラスビーズが塗膜に沈みやすくなる（本項後述の④a）を参照）。

一方、底部においては液状成分が少ないため、施工性に重要な流動性が失われる。その塗膜性能も、バインダー分が少ないことにより柔軟性を損なうなどの不具合が生じる。我々メーカーは、それぞれの技術で粒状成分の沈降分離を防ぐべく塗料設計をしているが、実際上は塗料の粘性に大きく依存してしまう。すなわち、溶融温度の上げ過ぎや長時間の攪拌は、第2項で麺に喩えて述べたように液状成分の粘性を必要以上に低下させ、結果的に粒状成分が沈降しやすい状態をつくってしまう。しかるに、塗料使用時の溶融温度や攪拌時間などは各メーカーの推奨条件を考慮下さいますよう、この場をおかりしてお願い致したい。

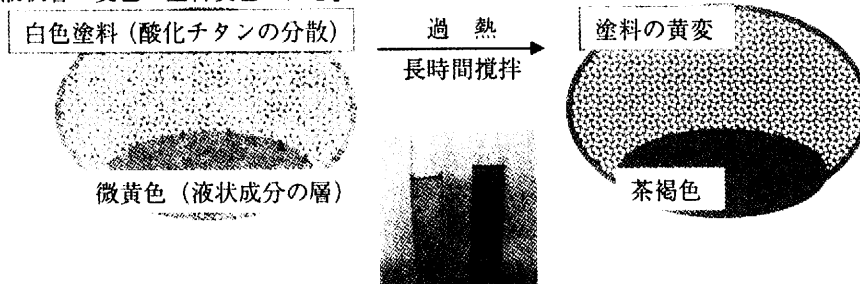
②塗料の黄変

塗料の変色問題は比較的白色塗料の場合が多いので、これについて述べたい。多くの場合、黄変の主要因は、第1項【II】の有機化合物からなる液状層が熱履歴で劣化変色することである。表2の例では、溶融初期の微黄色層が、過熱や長時間の攪拌で茶褐色に変化してしまう（下図中の写真）。一方、同項【I】の固体成分はもっぱら無機化合物であり、比較的熱安定性に優れる。

我々塗料メーカーや樹脂メーカーは、熱履歴による塗料の変色を少しでも抑制すべく検

討し、各種添加剤などをも含めて製品設計を行なっているが、塗料使用時には前記①と同様のご配慮を頂きたい。

【液状層の変色と塗料変色の概念】



塗膜の供用状態における不具合

③塗膜の割れ・へこみ

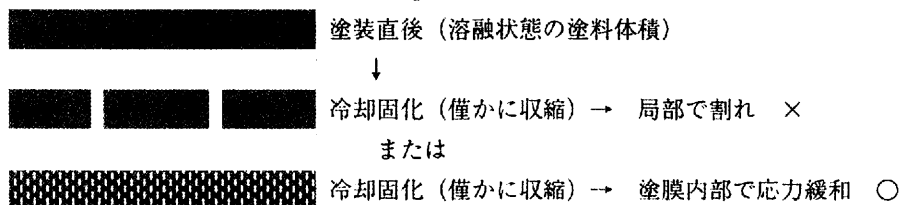
塗膜の割れ・へこみは、第1項 [I] の固体成分の配合バランスにもよるが、比較的 [II] に示す樹脂構成や添加剤の要因が大きい。すなわち、石油樹脂を主にした樹脂層の柔軟性を可塑剤やワックスなど制御しており、一例を端的に云うと、可塑剤が少ない塗膜は硬いため割れやすくへこみにくい。可塑剤が多いと逆の現象が生じやすい。我々メーカーは、この相反する性能を、なるべく供用で不具合のないよう塗料を設計している。これに類する現象の詳細は当協会発行の資料「路面標示用塗料」を参照されたい。以下では、いくつかの割れに関する事例を、イメージ図などを利用して説明したい。

a) 「寒冷クラック」

厳密に云うとあらゆる熱可塑性樹脂は、熔融状態の体積に比べて固化した体積のほうが僅かに小さい。つまり、熔融塗料は冷却過程でその体積減分を塗膜全体に分散させながらその姿を固体に変化させる。割れ現象のひとつである「寒冷クラック」は、この塗膜の僅かな体積収縮に加え、気温変化による塗膜自身や舗装路面の伸縮など複合的な要因によると考えられる。

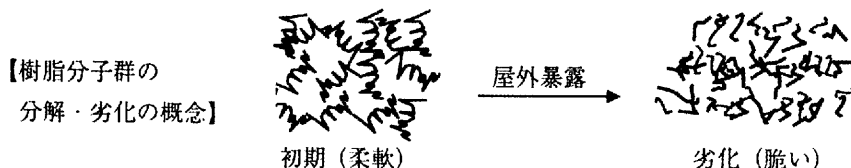
我々メーカーは、塗装後の自然冷却あるいは日中の寒暖などで発生する塗膜の内部応力を分散・緩和させ、割れにまで至らないよう製品の性能を調整している。塗膜収縮で発生する割れの概念を表すと、下図のようであろう。

【塗膜の冷却収縮の概念 (塗膜の断面図)】



b) 「老化クラック」

あらゆる樹脂成分は、表2で示したものを含めて、長期間にわたる屋外暴露で、熱、光あるいは二酸化炭素などの影響で分解・劣化して脆くなる傾向にある。このとき、標示塗膜は「老化クラック」という割れに至りやすい。日用品のポリ袋が破れやすくなったり、ペットボトルが割れやすくなるのと同様の現象である。第2項で喩えに挙げたインスタントラーメンで云うと、樹脂1分子に相当する麺1本1本が、途中でちぎれて短くなるようなものである。

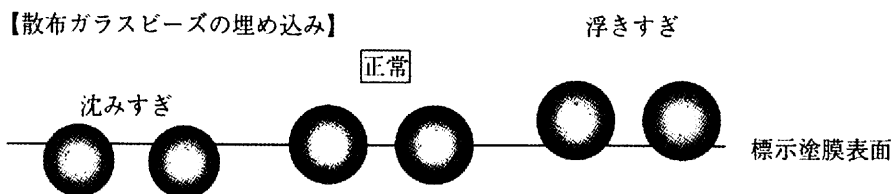


④夜間視認性の低下

ガラスビーズを配した路面標示の夜間視認性に不具合があるとき、概してこの直接的な原因は、標示塗膜の表面にガラスビーズが正常に固着していない、あるいは機能していない場合が多い。下にいくつかの典型的な状況を挙げて図示する。

a) 「ガラスビーズの埋め込み率」

塗装時の散布ガラスビーズが塗膜に沈みすぎたり浮きすぎたりすると、第2項の図に示すような光の人射や反射が正常になされない。ガラスビーズの埋め込み率がおおよそ60%のとき、最も反射効率が良いとされる。



b) 「ガラスビーズの脱離」

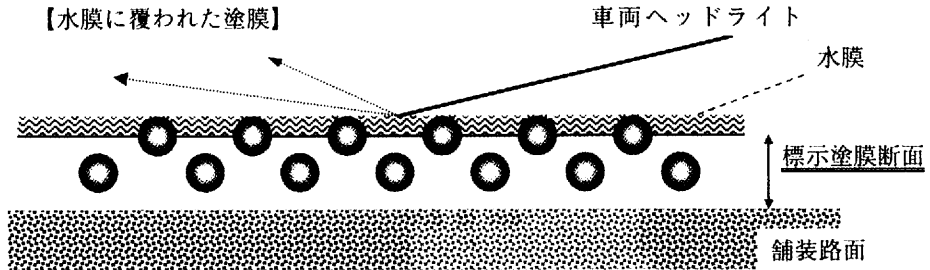
標示の長期間供用で塗膜表面の劣化が著しく、あるいはこれに加えて車両通過が少ないために塗膜の摩耗浄化がなされない場合（新しい塗面が出てこない）、散布や混入ガラスビーズが脱離しやすい。また、車両通過により標示表面へのストレスがあまりに過酷なときにも、同様の現象が考えられる。

【塗膜からのガラスビーズの脱離】



c) 「塗膜の浸水」

標示が雨天などで浸水しているとき、車両からの入射光が水面で乱反射したり、また、塗膜からの反射光も水膜による屈折の影響で、第2項の図に示す再帰反射が正常に行われな
い。これらの状況を改善するものとしては、塗膜に突起を設けて標示の水没を防いだもの
や、水膜による屈折不良を改善すべく、高屈折ガラスビーズを塗膜に配して光反射をねらっ
たものなどがある。



あとがき

本稿では、標示の成分構成やそれによる諸機能を、特に熔融型塗料についてイメージ図
を用いることで概念的に説明した。運転者や歩行者の交通安全を長期にわたり守る重要な
役割を担う路面標示について、施工中の塗料や供用期間の標示がいかなる性能であるべき
かなど、関係各位からご意見を頂戴するにあたって、本稿がその参考になれば幸いである。

【参考文献】

- 深田寛著 高分子刊行会「ホットメルト接着の実際」(1985年)
- 日本繊維教育研究会「繊維・繊維製品」
- 日本ガラスビーズ協会「創立30周年記念 技術冊子」(2003年)

大崎工業株式会社
技術委員 梶原 秀太

事務局便り

1. 会員の異動

(1) 正会員

○レーンマーク工業(株)の技術委員は、綱本 宣成氏から玉木 哲也氏(検査課)に変わりました。(昨年12月)

○藤木産業(株)の所在地名に、次の()内が追加されました。

新地名：大阪府堺市(西区)築港新町2-6-50

(2) 賛助会員

○三井化学(株)は、道路塗料用C5樹脂の事業撤退により、賛助会員を退会いたしました。(昨年11月)

2. 委員会活動

○業務委員会

・無鉛黄色塗料の各社の製品・価格が、「建設資材情報」の昨年11月号に掲載されました。

・無鉛黄色塗料について路面標示材協会の技術委員会がまとめた「試験施工報告」が、「建設資材情報」の2月号に、カラー4ページにわたり掲載されました。

○技術委員会

・無鉛黄色塗料に関する技術委員会試験報告の結果が、1月17日の化学工業口報に掲載されました。

3. 路面標示協会のホームページが完成しました。

ホームページアドレスは・・・<http://www.rozaikyo.com/index.html>です。

余滴

日銀は、2月末、政策金利である短期金利の誘導目標を、0.25%引き上げて年0.5%とする、と金融政策会合で決定しました。

日本の経済は昨年10～12月期のGDP(国内総生産)は、実質4.8%、成長名目では5%成長という高い伸びを示した。景気回復の基調、円安、企業の増益基調などに支えられ、個人消費も回復の兆しがでるなど、世界景気の回復がささやかれている今日です。

しかし、当業界の状況は、依然、官公庁の予算削減による受注工事の減少、人札価格の低下等々、またそれに加え、標示用塗料に関係する化学製品や原料類の値上がりなど、苦しい状況が続いています。

このような状況にあっても、当協会活動である、交通環境への安全・安心のための「いつも、良く見える路面標示(路面標示のワイド化、高視認性化など)」の設置促進とともに、今後とも絶ゆまない品質向上を図ることにより、交通安全に貢献して参りたいと思います。

路面標示材協会 TEL：03-3861-3656 FAX：03-3861-3605