

電子写真罫書用塗料

大日本塗料KK* 脇 本 三 郎
継 国 英 義

1. 鋼板の罫書の工程

1.1. 概 要

新しい造船工作法の発展の中で合理化がおこなわれているのが罫書工程である。鋼板をガス切断する場合、設計図に示された寸法を鋼板上に手書する方法が主体であり極めて非能率的であった。

最近で縮尺原図を Photo Cell 又は Photo multi Plyer やレンズの組合せで拡大しながら自動罫書するマグニグランプや更に罫書を省略して直接ガス切断を行うモノポール等が利用されているが加工速度が遅く、各種記号の記入が必要である、能率応用範囲がせまい等多くの欠点がある。このような背景の中で近年利用され始めた方法として1/10の縮尺原図を精度の高い投影機によって投影し、その投影図を忠実にトレースする罫書方法が採用され始めた。

このような投影法を利用する作業から当然要求される問題として鋼板に感光乳剤を塗布し、投影像をトレースするのではなく直接写真的に原図を鋼板にプリントしたい要望が強く作業性コスト等から感光材料として銀塩、ジアゾ化合物、ポリ桂皮酸ビニール等の感光乳剤の利用が検討されたが満足な結果が得られなかった。

他方種々の感光材料を検討した結果、近年その開発が急速に進歩した C. F. Carlson の電子写真法が造船工作の作業性を考慮して最も適していることが種々の実験研究を重ねた結果判明した。この電子写真罫書 Electro photo marking (以下 E. P. M) には酸化亜鉛を主体とした「感光乳剤」と静電潜像を忠実に現象する「現像剤」が必要であり造船工程の要求条件をすべて満足しなければならない。

1-2 罫書工程

① ショットブラスト

カットワイヤー(1~3mm)を鋼板にたたきつけて物理的にさびを除去し活性な鉄面を得ると同時に表面粗度を大きくして感光乳剤の接着性を強固にする。

② 鋼板の歪取り

鋼板の歪みを加圧式歪取りローラーにより修正し画像

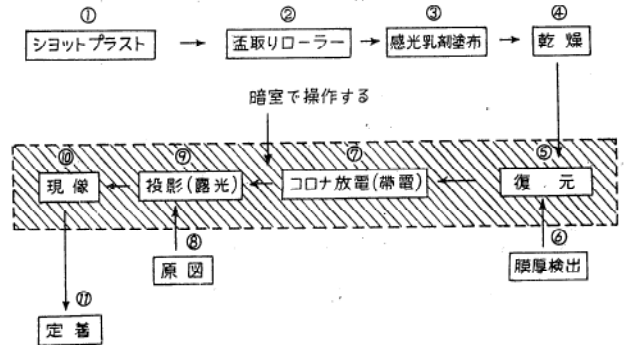


図1 EPMプロセス

のカブリ、鮮明度を向上させる。

③ 感光乾剤

酸化亜鉛を主体とした光導電粉末を溶剤を含む合成樹脂結合剤中に分散させたもので一般の塗料と同様に自動スプレー塗装により直接ショットプラスト鋼板上に容易に塗布することが出来る。

④ 乾 燥

自然乾燥でもよいが作業能率を向上させるためには熱風又は赤外乾燥炉によって強制乾燥する。

⑤ 復 元

前露光の影響を取り除くため必要により暗所へ10~20分放置する。

⑥ 板厚の検出

差動トランスにより板厚が検出され信号が帯電装置及び投影装置に送られると電極及び倍率が自動的に正しい位置に調整される

⑦ 帯 電

移動電極(チャージャー)を陰極とし鋼板を陽極として5~10KVのコロナ放電を行うと乳剤皮膜は数百ボルトの静電気が帯電する

⑧ 原 図

マットフィルム上に縮尺1/10(原図)に整図書きすればこれが投影されて原寸大の罫書になる。フィルムの安定性は充分あり四季を通じて温度、湿度が大きく変化しても精度は1/2000を越えない。

⑨ 露 光

板厚により露光用投影機の倍率補正が完了した後キセノンランプ又は水銀燈の光源を使用する。

*大阪市此花区西野下之町38

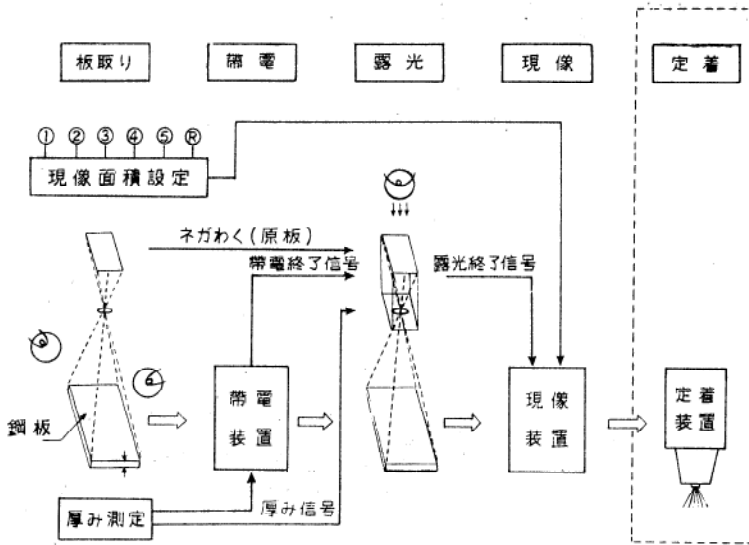


図2 E·P·M 概念図

投影レンズは照度むらの少ないファックスオルソニックコール等を使用し乳剤皮膜に投影する。光の投過した部分はジスチャージしフィルム画像部分は光が投過しないため静電気が残存し静電潜像が出来る。

⑩ 現 像

露光により出来た静電潜像を可視像による操作で現像液を⊕または⊖に帯電させることにより正像または反像が得られる。現像方法は種々あるが現在実用化されているのはカスケード法、液体噴霧現像法である。

⑪ 定 着

カスケード法の場合は現像剤に含まれている樹脂を熱で軟化するか、あるいは溶剤を塗布してはじめて皮膜が固定される。一方液体噴霧現像法の場合はトナー中で樹脂が溶解しているので現像と同時に定着が行われるので一工程少なくなる。

1-3 電子写真野書方式による効果

1. 野書作業が短縮される

鉛筆書きの1/10縮尺原図から直接原寸大に野書できるので作業能率が従来より約1/10に短縮される。

2. 記入の誤りがなくなる

3. 精度が向上する

4. 野書作業時間が一定になる

複雑な野書も簡単な野書も作業時間が一定であるので作業管理、在庫管理が合理化される。

5. 板取りの合理化により屑片が半減する。

6. 注記が自動的に記入される

7. 作業場面積が節約される。

8. Shop primer が兼用できる

E·P·M、乳剤は鋼板に対する附着性、防錆性がすぐ

れているのでウォッシュプライマー、ジंकリッチプライマーの塗装が不要である。

2. 電子写真の原理

2-1 まえがき

光体と微電導粉体を静電的に処理して行う写真法を Electrophotography と呼び最近急激に注目され実用化されはじめた。

この原理は光導電物質の電気抵抗が放射エネルギーの照射によって減少する。いわゆる光電効果と光電膜面の現像剤の静電的吸着作用を利用したもので従来の銀塩写真その他の記録方式とは全くちがったものである。

電子写真はこれを二つの系統に分けることが出来る。一つはセレン光電効果を利用した

もので Xerography と云い酸化亜鉛などの微粉状酸化物を使用したものを El-ectrofax とよんでいる。

酸化亜鉛の光電導性を利用した Electrofax は RCA Co の Dawid Sarnoff Research Center において C. J. Young, HG Graig 等によって研究されたもので1954年に最初の発表がされている*

その後各国で多くの研究が行われ最近では写真技術そのものとしてだけでなく記録、通信、複写等の分野に広く応用されつつあるがまだ初歩的段階で光電導体-静電気吸着の組合せで電気化学、電子化学、固体の物性等で未解決の問題が多く残っている。

2-2 プロセス

Electrofax は荷電、露光、現像、定着のプロセスになっている。これを図示すると図3のようになる。*②*③

1) 荷 電

紙、金属、合成樹脂等の支持体に感光乳剤を塗布した感光材料の光導電面に暗所でコロナ放電により静帯電される操作でアース板上に感光板をおいて Charger により数千ボルトの高電圧をかけてアース板との間にコロナ放電させて静電荷を与える。

2) 露 光

帯電した感光膜上に光照射を行うと照射された部分は

*① RCA Review 15 469 Dec (1954)

*② K. Hauff : Ange Wandt Chemic 72, 19-20, 730 (1960)

*③ J. H. Dessauer : Internatinal Kalolquimi iber Wissenschaftlich Photogaaghie Preprint Ziirlich (Sept 1961)

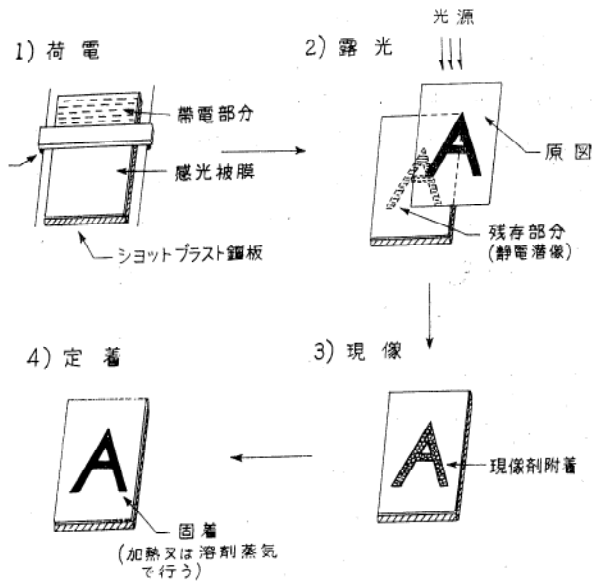


図3 電子写真のプロセス

熱射エネルギーの強さに比例して電気抵抗が減少しその部分の電荷が散逸し未照射部の電荷は残留して電荷の濃淡像ができる。これを静電潜像 (Electrostatic Charge latent image) と云う。

3) 現 像

静電潜像の上に現像剤 (Toner) を与えて可視像にする操作で、潜像は負荷電をもっているから正荷電をもったトナーを与えると静電引力によって画像上のみ附着して可視像になるがその附着量は潜像の残留荷電量に比例する。現像された写真像が原図と同じ場合を正像 (Positive image) と呼ぶ。

また逆に負荷電をもったトナーを与えると潜像以外の部分に附着して反像 (Negative image) が得られる。

4) 定 着

現像された微粉体を感光膜上に固着させて離脱しないようにする操作で加熱融着法や溶剤塗布法、透明樹脂液の吹きつける方法がある。

また最近では静電塗装を利用して現像と定着を同時に行う方法が実用化されている。

3. 感 光 乳 剤

電子写真用感光乳剤の組成は「酸化亜鉛」「結合剤」および必要により「増感剤」を揮発性溶剤に分散させたものである。次に各成分について説明する。

3-1 酸化亜鉛

酸化亜鉛の光導性については、多くの人々によって研究され酸化亜鉛の半導体としての性質、酸素の吸着現象、色素、その他による増感作用が明確にされつつある。

酸化亜鉛による光の吸収は単結晶及び薄膜について測定され3.85Åに吸収端を有する。④*⑤*

なお酸化亜鉛は亜鉛を直接酸化して作ったものも硫酸塩その他の塩を分離して作ったものも処理温度が高くなると長波長測にのびる。⑥*⑦*

真性 Intrinsic 酸化亜鉛の禁止帯は 3.2 eV であるから波長 3800Å 以下の輻射エネルギーの照射によって励起されるが直ちに再結合して光導電性は観測されない。しかし実在する酸化亜鉛はN型半導体であるから不純物準位により長波長の光にも感じ光導電性を示す⑧その帯模型 (Band Model) を示す。

3-2 結合剤 (樹脂)

電子写真の光導電体は酸化亜鉛を使用するため結合剤が必要である。電子写真の結合剤に関する報告は非常に少ない。

Amick は結合剤の役割は単なる接着性、光透過性、耐湿性であると述べている。

原崎等は百余種にわたる樹脂について実験を行い結合剤の電気抵抗、誘電率、帯電性とその対応する電子写真の帯電特性との間には関係が得られなかったが結合剤の種類により画像の全く出なかったもの、コントラスト、ラチュード、感度、カブリ、その他多くの特性に極めて大きな影響を与えると述べている。

たとえば、一般の電子写真で広く使用されているシリコン樹脂の分子構造をかえるとその帯電特性が大きく変化すると云われている。

即ち分子量が大きくなると初期電位は低下シテラノール基がある値で最高となる。又官能性、分子量の増加によって暗減衰は遅くなる。分子量が1,000以上になると感度は低下シフェノール基は多い方が、シラノール基は3.5位で、又官能性は2.5位で感度は最も速くなると述べている。

しかしながら、これ等の実験は電子写真紙を対称にしたものでE.P.Mシステムにかかすことの出来ない前電光、長時間の暗減衰 (3~6分間) 塗料物性等についてはふれられていない。

一般に感光皮膜に前露光を与えると一時的に帯電後の電位が低下し、しかも暗減衰特性にも悪影響を与えるがその効果は複雑で結合剤、増感剤等の影響が大きくまた前露光効果の持続時間にも差がみられている。

そこでわれわれは前露光を含めた写真特性と船造工程

* ④ E. Mollow : Reichsber Physik 1.1 (1943)

* ⑤ E. Scharowsky : Z Physik 135 318 (1953)

* ⑥ E. Scharowsky : Z Physik 135 318 (1953)

* ⑦ E. Mollow : Z Angew Physik 6 257 (1954)

* ⑧ R Matejec : Z Elektrechm 65 783 (1961)

上かかすことの出来ない塗料特性を満足する、防錆塗料兼用のE.P.M乳剤に適する合成樹脂の検討を行った、数百種の樹脂について実験を行ったが、

その中からいくつかのものを表1に示す。

-OH)の有無によりその性質が大きく変化する、即ち官能基のないものは初期電位が低く特に暗減衰特性、前露

光特性が悪い、これ等の官能基の効果については明確ではないが亜化亜鉛の分散性及び電子親和性にもとづく化学増感効果 (§3-3-1に後述する)等によるものと考えられる、また塗料特性は官能基の導入で密着性は改良出来るが上塗性は充分でなくプロテクトイブプライマーとしては限定された条件でのみ使用可能である。

表 1

No.	樹 脂	前 露 光	電 位 (暗減衰, -V)			塗 料 特 性	
			初 期	3 分 後	6 分 後	密 着 性	上 塗 性
1	シリコン	a	420	340	234	×	×
		b	309	215	154		
2	アクリル	a	360	207	150	△	△
		b	276	140	135		
3	塩化ビニール 酢酸ビニール共重合 (官能基なし)	a	252	35	0	×	×
		b	90	3	0		
4	(-COOH)	a	340	190	163	○	△
		b	268	162	130		
5	(-OH)	a	378	174	115	△	△
		b	243	147	82		
6	一液性エポキシ (硬化剤なし)	a	147	0	0	△~○	△
		b	75	0	0		
7	二液性エポキシ (A)	a	220	11	0	○	○
		b	190	0	0		
8	二液性エポキシ (B)	a	9	0	0	○	○
		b	2	0	0		
9	二液性エポキシ (C)	a	560	480	430	○	○
		b	471	328	291		
10	一液性エポキシ エステル	a	315	124	65	○	△
		b	94	37	2		

(註1) a 前露光なし b 前露光あり
 上 塗 性 : コールタールエポキシ樹脂塗料使用
 膜 厚 : 25~35 μ

表1に示すごとくシリコン樹脂は前露光の影響をやや受けるが、その他の感光特性は良好である。しかしながら密着性、上塗性等の塗料性能が不良であるためプロテクトイブプライマーとして使用出来ない。

ビニール系(アクリル系)樹脂は官能基(-COOHエポキシ樹脂一成分系と二成分系があるが、前者は感

光物性が不良である。後者は硬化剤によって感光性が大きく変化し初期電位がほとんどのらないものから No.9のように初期電位、暗減衰、前露光等の非常にすぐれたものまでであるので注意する必要がある。またエポキシ樹脂は公知のごとく塗料特性(特に密着性防錆性)が非常にすぐれているのでE.P.M用結合剤として最も優れて

いると考えられる。*⑨

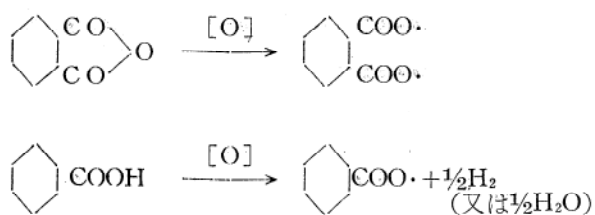
3-3 増感剤

増感作用には化学増感と光学増感があり前者は酸化亜鉛による光吸収に伴って起る現象で後者は増感色素の光吸収によって起る現象である

3-3-1 化学増感

酸素以外の電子親和性分子を酸化亜鉛に少量添加する事により初期電位、暗減衰、感度等に影響を与えることが Terenin 井上等の研究により明らかになった。

化学増感の機構についてはまだ充分解明されていないがたとえば酸または酸無水分では



この反応により生じたラジカルが関係していると考えられる。また電子親和性分子と後述する増感色素を共吸着させると協同作用により色素単独の場合より効果が増大することが認められている。

そしてこのような化学増感作用の期待出来る電子親和性分子としてキノン、パラクロルアニール、無水フタル酸、無水マレイン酸及びヨウ素等がある。

しかしながらわれわれの実験によるとこれ等の電子親和性分子は前露光の影響を受けやすく、回復するのに長時間(約24時間)を必要とするので実用上は問題があると考えられる。

むしろ §3, 3-2 で述べたごとく電子親和分子を含むポリマーをE.P.M乳剤に利用するのが有効である。

3-3-2 光学増感

酸化亜鉛は約 3800Å に吸収極大値があるので可視光線に対して増感が必要である。普通に使用される光源は極大値が 4000 Å 以上のものが大部分であるから増感色素の添加により酸化亜鉛の感光波長域の増大と見かけの感度を大きくする。

4. 電子写真罫書用感光膜の感質

一般の感光材料、たとえばフィルム、印画紙、感光紙等は厳重な工程管理の下で乳剤製造から塗布まで行われて製品として完成されるものである。

ところが電子写真罫書の場合は造船工作現場で塗布されるため一般の船用塗料とほぼ同じ条件で使用出来なく

てはならない。

更に塗布工程及び運搬時、積重ね時に直射日光を受けることも現実の問題として加味される。

更に Electrofax 法では一般事務用複写材料としての写真特性についての研究開発は進んでいるが鋼板上に画像をプリントするという最も単純な条件しか考慮されていなかった。

かかる状態から造船所と云う特殊な条件下で造船工作上不可欠の「鋼板との密着性」「上塗塗料との親和性」「溶接法」等のきびしい条件が感光乳剤の品質として附加されるため次のような条件を満足せねばならない。

1) 感光特性が優れていること

- ① コロナ放電を行った直後の電位(以下初期電位)が大きいこと
- ② 帯電電位の暗所における減衰(以下暗減衰)が小さいこと
- ③ コロナ放電を行う前に光照射(以下前露光)を受けても初期電位や暗減衰の低下が少ないかまたは暗所に於ける還元性が大きいこと
- ④ 僅かの光照射で帯電電位の減衰(以下感度)が大きいこと

2) 塗料特性が優れていること

- ① 鋼板との密着性が良好であること
- ② 耐候性、防食性が優れていること
- ③ 上塗塗料の選択性が無いこと
- ④ 速乾性であること

3) 罫書後溶接、溶断に悪影響を与えないこと

- ① 溶接作業がよいこと
- ② 感光乳剤に起因するブローホールの無いこと
- ③ 引張強度の低下がないこと
- ④ 曲げ試験で異状がないこと
- ⑤ 衝撃試験で異状がないこと

電子写真紙で従来から使用されているビニール系合成樹脂、シリコン樹脂等を結合剤とする電子写真用乳剤は前露光の影響を受けやすく、また現実の造船所の工程上さけることのできない6分間の暗減衰に耐えないものが多い。

しかも上塗塗料との親和性も悪いので非常に限定された塗料しか使用できないため造船工程上極めて複雑である。

われわれの開発したエポキシ系乳剤(§3. 3-2)で述べた如く]はこれ等の欠陥を解決したもので写真特性は勿論そのままプロテクトプライマーとして使用できる特質をもっている。以下エポキシ樹脂を使用したE.P.M乳剤皮膜の写真特性、塗料特性、溶接性について説明する。

4-1 感光特性

*⑨ 特許出願中

電子写真用塗料をショットブラスト鋼板(10mm厚)に乾燥膜厚が 40μ になるようにスプレー塗装し、 230°C の熱風乾燥炉内で2分間乾燥させる。この鋼板に5000Luxで20分間前露光を与えた後、暗所に20分間放置してからコロナ放電にさらして塗面に帯電させて暗減衰率を測定する。6分後原図を投影して静電潜像を作りトナーを塗布して現像する。

試験方法

① 初期電位

コロナ放電を行った直後の飽和電位を測定する。

② 暗減衰率

帯電電位の暗所における減衰を測定する。

V_0 ……初期電位

V_6 ……暗減衰6分後の電位

③ 前露光性

5000Luxで20分間照射し、その後暗所で20分放置させた塗膜をコロナ放電にさらし、飽和電位及び暗減衰率を測定し前露光を与えないものと比較する。

④ 感度

帯電電位の照射による減衰を測定する。

⑤ 画像の鮮度

トナーで現像した場合の画像の鮮明さを観察する。

考察

従来より使用されているビニール系合成樹脂、シリコン樹脂等をビヒクルとする電子写真用塗料は、前露光の影響を受けるものが多く、また現在の造船所の工程上さけることの困難な6分間の暗減衰に耐えないものが多い。

しかし最近ではシリコン樹脂とビニール系合成樹脂、ポリエステル合成樹脂等を共重合または混合して使用することになり、感光特性は満足するものもあるが、プロテクトタイププライマーとしての性能を具備していないため、溶接、溶断後適当な方法で塗膜をはがしてウォッシュプライマーまたはジンクリッチペイントを再塗装するかまたは上塗料が非常に限定されるため、造船工程上きわめて不便である。

二液性エポキシC(No.9)は、これらの欠陥を解決したもので、電子写真感光特性はもちろんのこと、そのままプロテクトタイププライマーとして使用出来る特質をもっている。

4-2-2 一般のジョッププライマーとの比較試験

電子写真用塗料の防食性及び上塗性について、従来使用されている一般のジョッププライマー(ウォッシュプライマー、エポキシジンクリッチプライマー)と比較して、実用上の問題点がないことを確認するために研究を行なった。

① 試験方法

供試塗料の選択

現在造船所で使用されている塗料の系統及び今後使用されると予想される塗料を28種選定し上塗塗料として用いた。

ジョッププライマーの比較品としてはウォッシュプライマー、ジンクリッチエポキシプライマーを用いた。

試験項目

a) 密着性試験

イ. ジョッププライマー単独の場合の密着性の経時変化ジョッププライマーA・B・Cについてスプレー塗装を行ない室温で10日乾燥したのちゴバン目試験を行なった。

経時変化をみるためウエザオメーター30時間及び90時間かけて同様のテストを行なった。

ロ. ジョッププライマーに対する各種防食プライマーの密着性

ジョッププライマーA・B・Cをスプレー塗装し、室温で10日間乾燥したのち、上塗を塗装したものと及び暴露を想定しウエザオメーターに30時間、90時間かけたものの上に、各種上塗塗料を塗装したのちについてゴバン目試験を行なった。

b) 防食性

イ. ジョッププライマー単独の防食性

ロ. ジョッププライマーと上塗塗料を組合せた場合の防食性

ジョッププライマーA・B・Cをaと同様に塗装し、完全に乾燥した後28種の防食塗料を刷毛塗した。

室内で完全に乾燥し、塩水噴霧試験機を用いて腐食試験を行なった。塩水噴霧試験は各々2枚宛試験を行ないデータ信頼性を増した。

試験板の作成

試験板は $70\% \times 150\% \times 1\%$ の磨軟鋼板を用い、#150のサンドペーパーでみがき、溶剤で洗浄した後ジョッププライマーを塗装した。

試験機器

a) 密着性試験

スリット型ゴバン目試験器を用いて、安全カミソリで100目盛($1\% \times 1\%$)を作りセロテープで接着後はがす。

b) 促進暴露試験

島津製ウエザロメーター

c) 塩水噴霧試験

東洋理化製、塩水噴霧試験機を使用

(以下35Pより続く)

表5 突合せ溶接試験材の溶接条件

母材板厚	溶接棒	棒径×棒長 (mm)	電圧(V)	電流(A)	溶接速度 (mm/ min)
20mm 19mm	イルミナ イト系	4φ×400	20~25	170~180	260~350

結果の総括

(a) 溶性作業性 スラグ外観 ビート外観

電子写真用塗料（二液性エポキシC）を塗布した軟鋼板の溶接において、溶接作業が著しく悪影響を受けることはない。スラグ外観、ビート外観においても塗料に起因する特別な現象は認められない。

(b) 気孔

ビート溶剤試験において、気孔の発生がなく良好である。突合せ溶接試験材の一部に、気孔の発生が認められたが、最も多いもので JIS 2 級である。隅肉溶接

試験材ではその形状のために比較的多数の気孔が破壊面に観察された。

しかし、以上のテストの結果からいずれの気孔の発生状態、発生数に塗装板と無塗装板、膜厚の差による相関性がほとんど認められなかったため、気孔の発生は塗料による影響とは認められない。

断面のマクロ試験でもわずかながら気孔の一部に認められるが塗料の影響による気孔であることは前記と同様認められない。

(c) 引張試験

引張強さは試験材 4M/B, SS41 共に塗料による悪影響は認められず、引張強度の低下はなかった。

(d) 曲げ試験

表裏曲げ共に異状ない。

(e) 衝撃試験

塗料による衝撃値の低下は認められない。