

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-211395

(P2014-211395A)

(43) 公開日 平成26年11月13日(2014.11.13)

(51) Int.Cl.

GO1N 5/04 (2006.01)

F1

GO1N 5/04

テーマコード (参考)

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-88594 (P2013-88594)
 (22) 出願日 平成25年4月19日 (2013.4.19)

特許法第30条第2項適用申請有り

(出願人による申告)平成23年度独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム 産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504155293
 国立大学法人島根大学
 島根県松江市西川津町1060
 (74) 代理人 100116861
 弁理士 田邊 義博
 (72) 発明者 横田 正幸
 島根県松江市西川津町1060 国立大学法人島根大学内

(54) 【発明の名称】 塗料乾燥に伴う溶剤の密度推定法

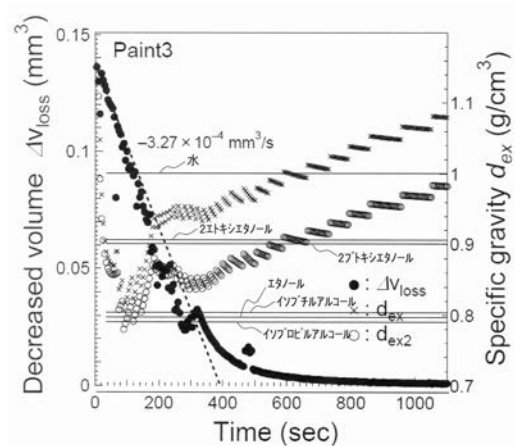
(57) 【要約】

【課題】表面が揮発等により動的に変化する塗料であっても非接触で密度の時間変化を測定でき、塗装工程の検討や、硬化状態の把握、更なる塗料開発に資する評価も可能とする技術を提供すること。

【解決手段】

対象揮発塗料を塗布した試料表面の経時的な位相変化をデジタルホログラフィを用いて測定する位相変化測定工程と、位相変化測定工程により測定された位相変化に基づき対象揮発塗料の体積減を算出する体積変化算出工程と、試料の経時的な重量減を測定する重量測定工程と、体積変化算出工程により算出された体積減と重量測定工程により測定された重量減とに基づいて、対象揮発塗料の経時的な密度変化を算出する算出工程と、算出工程により算出された経時的な密度変化を出力する出力工程と、を含んだことを特徴とする揮発塗料の密度変化測定方法。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対象揮発塗料を塗布した試料表面の経時的な位相変化をデジタルホログラフィを用いて測定する位相変化測定工程と、

位相変化測定工程により測定された位相変化に基づき対象揮発塗料の体積減を算出する体積変化算出工程と、

試料の経時的な重量減を測定する重量測定工程と、

体積変化算出工程により算出された体積減と重量測定工程により測定された重量減とに基づいて、対象揮発塗料の経時的な密度変化を算出する算出工程と、

算出工程により算出された経時的な密度変化を出力する出力工程と、

を含んだことを特徴とする揮発塗料の密度変化測定方法。

10

【請求項 2】

位相変化測定工程では位相変化を所定時間間隔毎に測定し、

更に、位相接続をおこなって体積減を補正する補正工程を含んだことを特徴とする請求項 1 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法。

【請求項 3】

塗料が透明塗料であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法。

【請求項 4】

出力工程を制御して、溶剤の密度も出力することを特徴とする請求項 1 , 2 または 3 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、揮発塗料の密度変化の測定方法に関し、特に、新たな特性や機能を付加した新規塗料等の乾燥評価ないし揮発評価に資することが可能な密度変化測定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、多くの工業製品に対して、見た目の向上や艶出し、強度や耐水性の向上、錆の防止などの目的で塗装が施されている。また近年では、多くの分野で高品質で低コスト、環境対策を目的とした新しい塗料の開発などが行われている。

30

【0003】

そのため、塗料の乾燥、揮発に関する情報を取得することは、塗装工程の検討や、硬化状態の把握、更なる塗料開発の観点から非常に重要である。特に近年の塗料は単一の溶剤成分ではなく、複数種の溶剤をブレンドして機能付加させるのが一般的であるので、乾燥、揮発の評価は重要である。

【0004】

塗料の乾燥、揮発を調べる方法はいくつか知られている。しかしながら、例えば、触針式の方法では塗装面に傷をつけてしまい、塗料の重量変化を調べる重量法では低感度であって乾燥、揮発のばらつきを測定できないといった問題点があった。また、揮発速度が速い溶剤成分がある場合などは、表面が一様に沈降せず、動的な変化をみせるものも多い。

40

【0005】

近年では、紫外線パルスレーザー光を塗装面に照射したときに生じる赤外放射光の減衰から乾燥等を測定する方法や、テラヘルツ光を用いて塗装面の膜厚を測定する方法等も研究されているものの、現段階では光源や受光素子が特殊で非実用的である。また、粗面からのレーザー反射光中に生じるスペckルパターンの変化を利用し乾燥過程、揮発過程を観察する方法も知られているが、この方法では、乾燥（揮発）分布や深度のある3次元物体、表面が動的に変化する場合に対しての適用が困難であるという問題点があった。

50

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】S.G. Croll : Journal of Coatings Technology., 58, 41-58 (1986)

【非特許文献2】R. E. IMHOF, C. J. WHITTERS and D. J. S. BIRCH : Materials Science and Engineering, B5 113-117 (1990)

【非特許文献3】T. Yasui, T. Yasuda, K. Sawada, and T. Araki : Appl. Opt., 44, 6849-6856 (2005)

【非特許文献4】T. Yasuda, T. Iwata, T. Araki, and T. Yasui : Appl. Opt., 46, 7518-7526 (2007)

【非特許文献5】竇迫巖, 福永香 : 第25回塗料・塗装研究発表会 講演予稿集, pp.32-33 (2010)

【非特許文献6】J. I. Amalvy, C. Lasquibar, R. Arizaga, H. Rabal, and M. Trivi : Progress in Organic Coatings, 42, 89-99 (2001)

【非特許文献7】R. Arizaga, E. Grumel, N. Cap, and M. Trivi : JCT Reserch, 3, 295-299 (2006)

【非特許文献8】I. Yamaguchi, M. Yokota, T. Ida, M. Sunaga, and K. Kobayashi : Opt.Rev., 14, 362-364 (2007)

【非特許文献9】G. G. Romero, E. E. Alanis and H. J. Rabal : Opt. Eng. 39[6] 1652-1658 (2000)

【非特許文献10】R. Arizaga, N. Cap, H. Rabal and M. Trivi : Opt. Eng. 41[2] 287-294 (2002)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記に鑑みてなされたものであって、表面が揮発等により動的に変化する塗料であっても非接触で密度の時間変化を測定でき、塗装工程の検討や、硬化状態の把握、更なる塗料開発に資する評価も可能とする技術を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1に記載の揮発塗料の密度変化測定方法は、対象揮発塗料を塗布した試料表面の経時的な位相変化をデジタルホログラフィを用いて測定する位相変化測定工程と、位相変化測定工程により測定された位相変化に基づき対象揮発塗料の体積減を算出する体積変化算出工程と、試料の経時的な重量減を測定する重量測定工程と、体積変化算出工程により算出された体積減と重量測定工程により測定された重量減とに基づいて、対象揮発塗料の経時的な密度変化を算出する算出工程と、算出工程により算出された経時的な密度変化を出力する出力工程と、を含んだことを特徴とする。

【0009】

すなわち、請求項1によれば、これまで塗料評価に用いられていないデジタルホログラフィを利用した位相変化測定に基づいて密度測定をおこなうことができ、複数溶剤下での揮発評価や塗料の乾燥評価をおこなうことができる。

【0010】

出力工程による出力態様は、例えば、横軸に乾燥時間、縦軸に揮発塗料の密度をプロットする例を挙げることができ、これにより、どの時間でどの成分が主として揮発しているかを容易に把握することが可能となる。この他、必要に応じて重量減等の時間推移もプロットするようにしてもよい。

【0011】

なお、測定の時間間隔を短くすることにより位相飛びが生じず、より正確な密度測定が実現される。時間間隔がある程度大きな場合は後述の位相接続により補正が可能である。

【0012】

10

20

30

40

50

請求項 2 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法は、請求項 1 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法において、位相変化測定工程では位相変化を所定時間間隔毎に測定し、更に、位相接続をおこなって体積減を補正する補正工程を含んだことを特徴とする。

【0013】

すなわち、請求項 2 に係る発明は、位相接続することにより、より正確な密度測定が可能となる。また、有色塗料の顔料によっては、揮発初期にレーザが散乱されてしまい比較的正確な値が出力されてしまう場合があるが、これを補正することも可能となる。

【0014】

なお、位相接続の方法は特に限定されず汎用ソフトウェアなどを用いることができる。

【0015】

請求項 3 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法は、請求項 1 または 2 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法において、塗料が透明塗料であることを特徴とする。

【0016】

すなわち、請求項 3 に係る発明は、従来法では、塗料底面と塗料表面内側との複数回の反射に由来する誤差により評価が極めて困難であった透明塗料の密度変化を評価、測定できる。

【0017】

請求項 4 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法は、請求項 1, 2 または 3 に記載の揮発塗料の密度変化測定方法において、出力工程を制御して、溶剤の密度も出力することを特徴とする。

【0018】

すなわち、請求項 4 に係る発明は、塗布からどの程度時間経過しているときにどの溶剤が主たる揮発を担っているかの評価、測定が容易となる。

【0019】

なお、例えば、組成が必ずしも明らかでない他社塗料の評価をおこなう場合など、代表的な溶剤の密度を描画して逆推定する際の参考としてもよい。

【発明の効果】

【0020】

本発明の揮発塗料の密度変化測定方法によれば、表面が揮発等により動的に変化する塗料であっても非接触で密度の時間変化を測定でき、塗装工程の検討や、硬化状態の把握、更なる塗料開発に資する評価も可能とする技術を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】塗料の密度変化を評価する測定系の一例を示した概要図である。

【図 2】透明塗料の位相差画像 t の時間変化の例を示した図である。

【図 3】透明塗料の重量減と体積減の時間変化をプロットした出力図である。

【図 4】透明塗料の密度の時間変化を出力した図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳細に説明する。本実施の形態では、位相シフトデジタルホログラフィ装置と電子天秤を用いる態様を説明し、塗料表面の位相および重量減の時間推移を同時測定して、塗料の密度変化を測定する例を述べる。またここでは、従来技術では密度変化の測定が困難であった透明塗料を試料として用いる例を挙げる。

【0023】

図 1 は、塗料の密度変化を評価する測定系の概念図である。なお、図では顕微鏡で試料を撮像するシステムもあわせて描画している。試料については、表面を粗らした銅平面基板に水性揮発塗料を塗布したものとする。この試料は測定系の電子天秤 (EB) 上に載置する。

【0024】

10

20

30

40

50

位相シフトデジタルホログラフィ装置を概説する。光源である半導体レーザー(LD)からの出射光をレンズ(Lens)で平行光とした後に、ビームスプリッタ(BS)で試料照明光と、 piezo 鏡(PZT-mirror)で反射させる参照光とに分割する。試料照明光により塗装面を照射し、塗装面からの反射光である物体光と、参照光とを干渉させて生じる干渉縞(ホログラム)をCCDにて記録する。

【0025】

このとき、参照光の位相を、piezo 鏡に加えた電圧より $p/2$ ラジアンずつシフトした位相シフトホログラムとして記録する。4ステップ法の位相シフト法を用い、塗料塗布後の時刻 t において記録した4枚のホログラムによりCCD面上での物体光の複素振幅 $U_o(x, y; t)$ が得られる。具体的には式(1)として表される。

10

【0026】

【数1】

$$U_o(x, y; t) = \frac{1}{4U_r^*(x, y; t)} \left[\{ I_o(x, y) - I_\pi(x, y) \} + j \left\{ I_{\frac{\pi}{2}}(x, y) - I_{\frac{3\pi}{2}}(x, y) \right\} \right] \quad (1)$$

なお、 x, y は試料平面の座標、 U_r は参照光の振幅、 $I_o, I_\pi, I_{\pi/2}, I_{3\pi/2}$ は piezo 鏡で4段階に位相シフトした各参照光に対してCCDで記録された4枚のホログラム(干渉縞の画像)である。 j は共役複素数を表す。

【0027】

20

また、CCD面から距離 Z にある平面上における物体光の再生像 $U(X, Y; t)$ の複素振幅は次式(2)で表されるフレネル回折積分を計算することにより得られる

【数2】

$$U(X, Y; t) = \exp\left\{\frac{i\pi}{\lambda Z}(X^2 + Y^2)\right\} \iint U_o(x, y; t) \exp\left\{\frac{i\pi}{\lambda Z}(x^2 + y^2)\right\} \exp\left\{-\frac{i2\pi}{\lambda Z}(xX + yY)\right\} dx dy \quad (2)$$

ここで $k = 2\pi/\lambda$ は波数、 λ は光源の波長、 (X, Y) は結像面における座標を表す。

【0028】

計算結果として得られる再生像の複素振幅 $U(X, Y; t)$ は、ホログラムがCCDで離散的に記録されるため、離散的な値として得られる。ここで、ホログラム記録に用いたCCDが画素数 $N \times N$ で縦、横がそれぞれ x, y の大きさの画素から構成されているとする。フレネル回折積分の計算を1-FFT法でおこなった場合、得られる再生像の1画素の大きさは次式(3)のように波長 λ と再生距離 Z に依存する。

30

【数3】

$$\Delta X = \frac{\lambda Z}{N\Delta x}, \Delta Y = \frac{\lambda Z}{N\Delta y} \quad (3)$$

【0029】

40

塗料乾燥過程では、塗装表面が溶剤揮発により変化し、また、塗膜中の粒子による多重反射や散乱によって物体光の位相は激しく変化する。この変化を捉えることが塗料乾燥を評価する指標となるため、本法では一定時間間隔 T 毎に位相シフトホログラムを記録し、塗装面がある程度乾燥するまでの時間これを繰り返して密度変化を算出する。

【0030】

再生像の時間 t と $t + T$ とにおける位相差 $\Delta\phi$ は、式(4)で表される。

【数4】

$$\Delta\phi(X, Y; t_j) = \arg\{U(X, Y; t)U^*(X, Y; t+T)\} \quad (4)$$

【0031】

透明塗料については、照明光は塗膜を透過しその下にある基板表面で反射されてCCDに戻ってくる。この場合、屈折率分布の揺らぎや基板表面と塗膜 - 空気の境界等による多重反射等が事実上無視でき、隣接再生像の位相差 $\Delta\phi_t(X, Y)$ は次式(5)のように表される。

10

【数5】

$$\Delta\phi_t(X, Y) = \frac{4\pi}{\lambda} \{\Delta n_t(X, Y)h_t(X, Y) + \Delta\varepsilon_t(X, Y)(n_t(X, Y) - 1)\} \quad (5)$$

ここで、 n_t と h_t はそれぞれ時刻 t における塗膜屈折率と塗膜厚さ、 n_{t+T} と h_{t+T} はそれぞれ時間 T の間の屈折率変化と塗膜厚さの変化である。

【0032】

式(5)において、実際の透明塗料中の溶剤や顔料は、著しく屈折率の異なるものはないため屈折率変化 Δn_t は無視でき、塗膜厚さの変化量 Δh_t を位相変化 $\Delta\phi_t$ によって算出できる。これにより、塗膜体積の減少量 $\Delta v_{loss}(t)$ は次の関係式により求められる。

20

【数6】

$$\Delta v_{loss}(t) = \sum_{X, Y \in D} \Delta\varepsilon_t(X, Y) \Delta X \cdot \Delta Y \quad (6)$$

【0033】

従って同時に測定している塗膜重量の減少量 $\Delta M_p(t)$ を用いて、次式(7)により塗料の経時的な密度変化 d_{est} を算出することができる。

30

【数7】

$$d_{est}(t) = \Delta M_p(t) / \Delta v_{loss}(t) \quad (7)$$

【0034】

<実施例>

次に、実際に透明塗料の密度測定実験をおこなった。ホログラフィ用のレーザ光源は発振波長657.95nmの半導体レーザ(LD)を使用し、レンズ(Lens)で平行光にした後にビーム径30mmとしてビームスプリッタ(BS)を介して大きさ40×40mm²の銅基板上に塗布した塗料に照射した。

40

【0035】

用いた透明塗料はクレオス社製水性ホビーカラー：H30である。製品安全データシート(MSDS)による成分表を表1に示す。

【表 1】

| 主な成分 | 含有量 (wt.%) | 屈折率 | 比重 (g/cm ³) | 蒸発速度 Butyl acetate: 100 |
|-------------------|---------------|------|----------------------------|-------------------------------|
| Ethanol | 10~20 | 1.36 | 0.797 | 230 |
| Isopropyl alcohol | 20~30 | 1.37 | 0.786 | 150 |
| Isobutyl alcohol | 5~10 | 1.40 | 0.803 | 70 |
| Water | 10~30 | 1.33 | 1.00 | 38 |
| 2-Ethoxyethanol | 4.9 | 1.41 | 0.931 | 32 |
| 2-Butoxyethanol | 1~5 | 1.42 | 0.902 | 6 |
| Acrylic resin | - | 1.51 | - | - |

10

20

【0036】

また、ホログラム記録には512×512画素、一画素の大きさ12.87×12.92μm²、8bit階調のモノクロCCD(SONY社製:XC-66)を使用し、ホログラム画像データはパソコン(PC)に取り付けたフレームメモリ(Cybertek社製:CT-3000A)によりデータを記録し、PC内で再生計算等の処理を行った。

【0037】

また、塗料の重量変化は分解能0.1mgの電子はかりで同時測定し、PCにデータを送った。塗料乾燥評価をおこなうためホログラム記録、顕微鏡画像、重量データ取得は全て5秒間隔(T=5sec)で行い、500回(2500秒)繰り返した。なお、実験は室温中でおこなった。

30

【0038】

図2に、位相差画像 t の時間変化を示す。また、図3に、重量減と体積減の時間変化の出力図を示す。

【0039】

図4は、密度の時間変化を出力した図である。ここでd_{e,x}は元の実験結果より直接算出した密度変化のプロットであり、d_{e,x2}は320秒後以後の変形量を示す曲線から推定して算出した密度変化のプロットである。元の実験結果より直接得られたd_{e,x}は、特に塗布初期の揮発が多く、位相飛びが生じて体積が過小評価される結果、密度が大きくなり、最終的に溶剤成分の各密度を超え1以上となってしまう。しかしながら、変形量から推定して近似直線上から得た体積値を使って計算したd_{e,x2}は、補正がされている結果、より正確な密度数値となっている。なお、これは測定間隔T=5secとしているためであり、特に初期の測定時間間隔を例えば0.5sec等と短くすれば解消でき変形量の推定値を用いなくとも正確な数値が測定されることとなる。なお、図4ではあわせて位相差の時間変化および各溶剤成分の密度も描画している。

40

【0040】

図4は、塗料の密度に関する基本データであり、これに基づき各種の評価をおこなうことができる。例えば、成分表と密度の時間変化から、t=300sec以降ではd_{e,x2}の値が0.85近くに達しているので、塗料中のエタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールはこの段階でほぼ揮発していると判断できる。

【0041】

50

また、次のような新規溶剤ないし新規塗料の評価が可能となる。まず、複数種の溶剤を混合した基本組成の密度の時間変化を予め測定しておく。次に、この基本組成に新たな溶剤を添加混合してその密度変化を測定する。密度変化の相違をモニタリングすることにより、新たに添加した溶剤がどの時点で揮発していくかを把握可能になる。従って、例えば新たな添加溶剤が、取り扱いに注意すべき溶剤（例えば有害揮発分からなる場合）であるときに、どの時点で揮発していくかを把握可能となる。

【0042】

また、位相変化に基づいて密度の経時変化を測定するので、凹凸がある塗装対象物への塗料の乾燥評価もおこなうことができる。具体的には、例えばシボ加工されたりサンドブラスト加工された対象物へ塗装する場合には凹部分に塗料がたまるため、乾燥経過が複雑となる。このような場合でも本発明を用いて、乾燥評価、揮発評価、硬化評価などを具体的におこなうことができる。

10

【0043】

なお、上記各式では近似を用いたが、有色顔料を用いる場合でも、屈折率の差が大きな溶剤同士を用いる場合でも、算出式を適正化、測定時間間隔の短縮化等をおこなうことにより密度の時間変化を推定することができる。有色顔料を用いた場合は、塗布当初は多重反射等により得られる変形量の誤差が大きいため、溶剤がある程度減少して表面からの反射光が主になった場合に得られる変形の時間推移から全体の変形を推定する手法を用いることで密度の推定ができる。

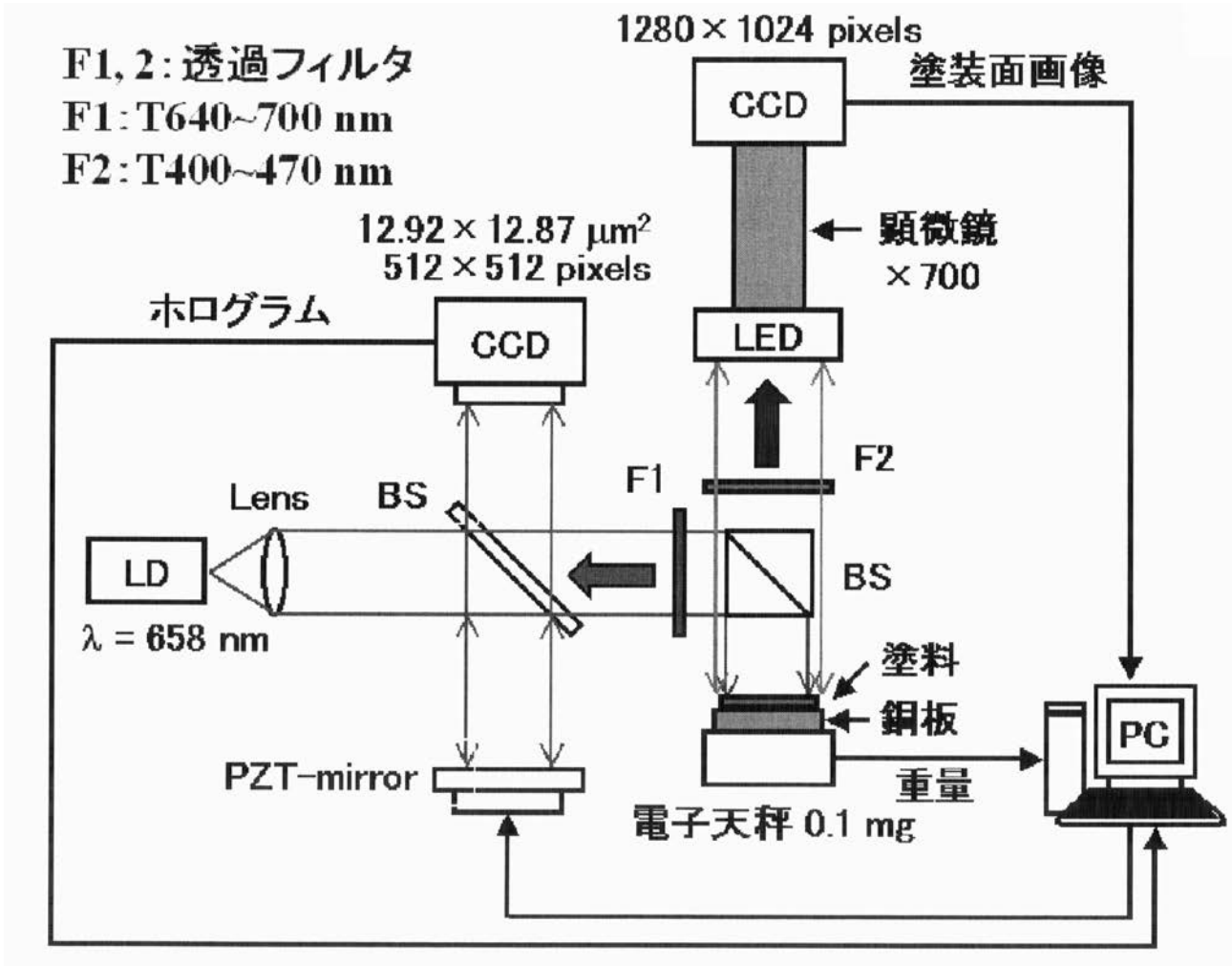
【産業上の利用可能性】

20

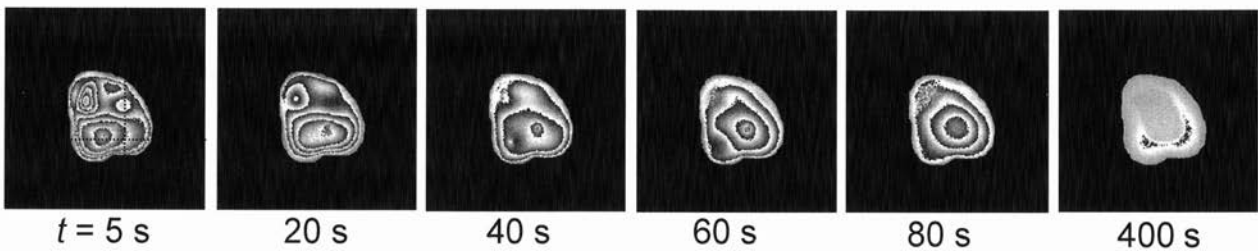
【0044】

本発明によれば、塗料だけでなく、インクや薄膜の乾燥や硬化過程を定量的に評価することもでき、それらの高性能化や高機能化にとっての重要な基礎データを取得できる。

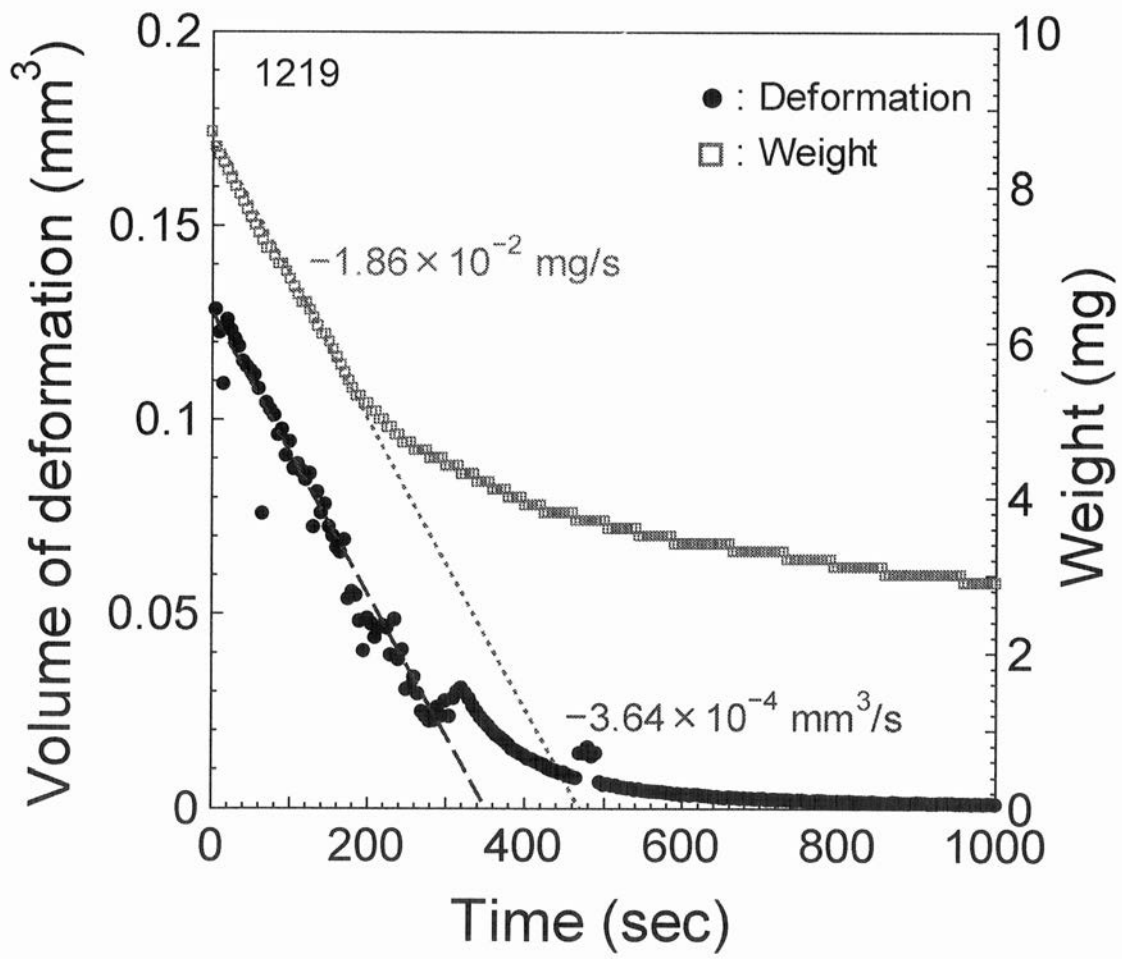
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

