

水性2液ウレタン塗料

Aqueous Two-pack Urethane Coating



技術開発本部
第5部
長島清二
Seiji
NAGASHIMA



技術研究所
第1部
埜村峰之
Mineyuki
NOMURA

新
技
術

要 旨

環境対策型塗料という位置づけで研究開発を重ねた結果、水分散型イソシアネート硬化剤と基体樹脂となるポリオールエマルジョンを開発し、今まで不可能と考えられていたイソシアネート架橋システムの水性塗料への適用を実現した。これによって高耐候性、高光沢、高鮮映性で従来の水性塗料では見られなかった防食仕様適性を有する建築・鉄構用水性2液ウレタン樹脂上塗り塗料を開発した。

開発した製品は、先に製品化及び上市した水性エポキシ変性アルキド樹脂系錆止め塗料¹⁾と組み合わせることにより全水性の軽防食塗装仕様を組み立てることができ、さらに現在実用化検討中の水性2液型エポキシ樹脂系錆止め塗料²⁾と組み合わせることにより全水性高耐久性重防食塗装システムが可能となる。

1. はじめに

21世紀を目前に控え、企業の技術革新はすさまじいスピードで進みつつある。しかしながら、その技術開発は環境問題に対するケアを伴わずしてこれからの企業の発展はあり得ない状況にもなっている。これまで企業は高品質、高機能、高生産性(低コスト)な製品をいかにユーザーに提供していくかで競い合ってきたが、ここ数年の間に地球環境の保護や作業員への安全衛生環境の確保という性能をも強く求められるようになってきている。

塗料分野においては地球環境の保護について国内外でVOCの削減といった対応・対策が検討される中、当社では『レスポンシブル・ケア(責任ある配慮)』活動の一環として環境対策型塗料の開発・研究を行っており、溶剤型塗料品質の完全水性化をコンセプトとして開発を進めてきた。今回、その一つの成果として、高耐候性、高光沢、高鮮映性でさらには従来の水性塗料では見られなかった防食仕様適性を有する建築・鉄構外装用水性上塗り塗料を開発するに至った。本稿ではその技術と開発品について紹介する。

2. 開発コンセプト

イソシアネート架橋システムによる溶剤型ウレタン塗料は、十分な耐候性と仕上がりの性、そして防食性を兼ね備えた塗料として建築用途から防食性能が要求される鉄構用途まで幅広く用いられている。しかし、そのままイソシアネート架橋システムを水性塗料に取り組むことは水とイソシアネートの反応から不可能と考えられていた。一方、当社独自技術で開発した水性1液ウレタン塗料「**アクアレタン**」³⁾は、カルボニル/ヒドrazilid架橋システムを利用したアクリルエマルジョンとウレタンディスプレイーションから成り、建築外装用上塗りとしてモルタル・セメント面や戸建ての塗り替え市場を想定した旧塗膜適性に優れ、現在市場で好評を得ているが、溶剤型塗料が主流に使用されている一般金属部にも水性ウレタン塗料として適用するには、カルボニル/ヒドrazilid架橋システムでは仕上がりの性(鮮映性)と防食性が十分ではない。

このような背景の中、近年、水分散可能なイソシアネート硬化剤を用いた水性2液イソシアネート架橋システム⁴⁾が提案され、この架橋システムを用いれば溶剤型塗料と同等の性能を有する水性塗料の開発が可能であると考え、本塗料の開発を行った。

表1に既存の溶剤型/水性の常温架橋塗料の比較と開発概要を示す。

3. 塗料の開発

3.1 水分散型イソシアネート硬化剤

水分散可能なイソシアネート硬化剤の開発は、本塗料系

表2 基体樹脂エマルジョンへの各種イソシアネート硬化剤の混入性

	処理方法	混入性		耐水白化性
		手攪拌	ディスペー	
本開発硬化剤	親水・疎水化			
A社製硬化剤	親水・疎水化			
B社製硬化剤	親水化			⊙
C社製硬化剤	親水化	×		

混入テスト：手攪拌60秒間、ディスペー60秒間
 耐水白化テスト(クリアー塗膜で評価)
 : 1日乾燥後、60分間没水浸漬

で最も重要なポイントとなる。表2に基体樹脂エマルジョンへの各種硬化剤の混入性と耐水白化性を示す。元来、イソシアネート硬化剤は水に溶解しないが、その一部に親水基を導入し、自己乳化性をもたすことにより水分散可能となる。しかし、水分散可能とすることによって水中でイソシアネートが水と反応し、その活性を失う、あるいは塗膜形成後の耐水性が低下することが考えられる。これを解決するためにイソシアネート硬化剤の一部を適度に親水・疎水化処理を行い、手攪拌でも容易に混入可能で、水によるイソシアネートの失活が少なく、硬化塗膜の耐水白化性も良好とした。

図1に水性2液イソシアネート架橋で硬化させた塗膜のTEM写真を示す。イソシアネート硬化剤を入れないラッカー塗膜では、ほとんどのエマルジョン粒子は融着しているのに対し、親水化処理していないイソシアネート硬化剤を用いた場合は、エマルジョン粒子の融着はラッカー塗膜と同等であ

表1 既存の溶剤型/水性常温架橋塗料の比較と開発概要

	性能			架橋システム	形態
	仕上がりの性(鮮映性)	防食仕様適性	耐候性		
溶剤型ウレタン(レタン6000)	○	○	○	溶剤型ポリオール樹脂とイソシアネート硬化剤によるイソシアネート架橋	2液
水性1液ウレタン(アクアレタン)	⊙	△	○	アクリルEmとウレタンディスプレイーションのカルボニル/ヒドrazilid架橋	1液
↓					
開発目標品	○	○	○	ケミストリーとして、水性ポリオールEmと水分散型イソシアネート硬化剤によるイソシアネート架橋を利用する	2液

るが、硬化剤の油滴と見られるものが観察される。一方、親水化処理した水分散型イソシアネート硬化剤を用いた場合は、エマルジョン粒子の融着界面で粒子同士が架橋されているのが判る。

以上のことから、水性2液イソシアネート架橋では造膜の過程でエマルジョン粒子同士の融着と硬化剤の作用によりエマルジョン粒子間及び粒子内の架橋により硬化が起こっていると推察される。

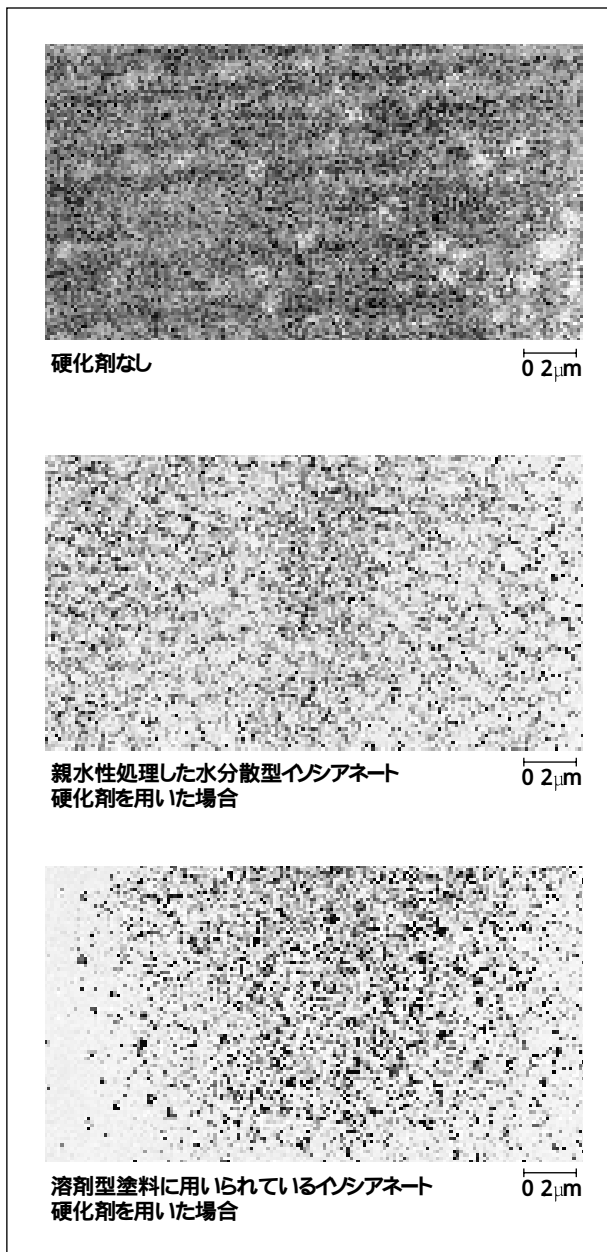


図1 水性2液イソシアネート架橋による硬化塗膜のTEM写真

3.2 基体樹脂（ポリオールエマルジョン）

基体樹脂であるポリオールエマルジョンの設計は、塗膜の耐久性、耐候性さらには仕上がりの外観まで大きく影響を及ぼす。組成としては水分散型イソシアネート硬化剤と反応する

ヒドロキシル基の導入、硬化剤との相溶性と塗膜性能を考慮したエマルジョン骨格とした。具体的には、図2、3に示すように塗膜の耐候性と仕上がりの外観は基体樹脂の分子量によって、耐久性（耐水性）については樹脂組成を疎水性にすることより、高耐候性で高光沢、高鮮映性というバランスの取れた塗料設計が可能となった。

図4に本開発品の水性2液ウレタン樹脂塗料の模式図とイソシアネート架橋メカニズムを示す。

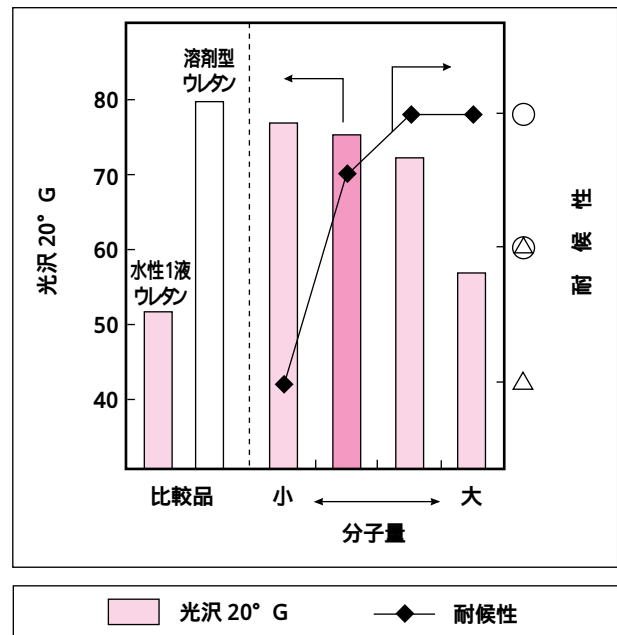


図2 分子量による塗膜光沢と耐候性

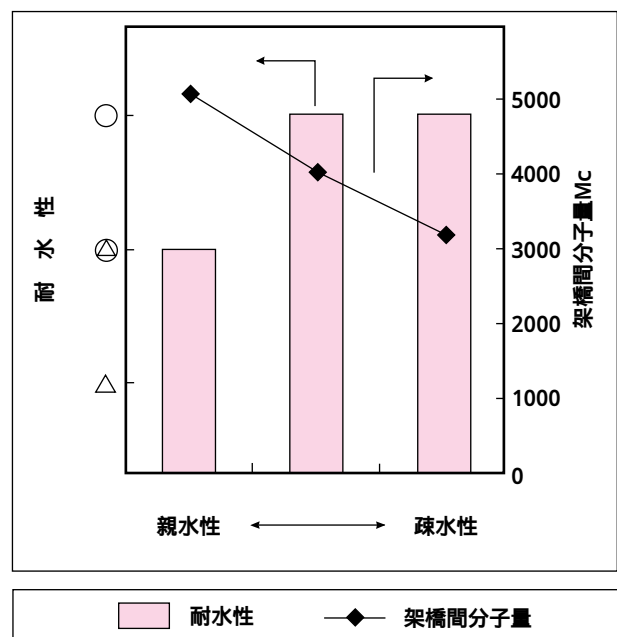


図3 樹脂組成による耐水性と架橋間分子量Mc

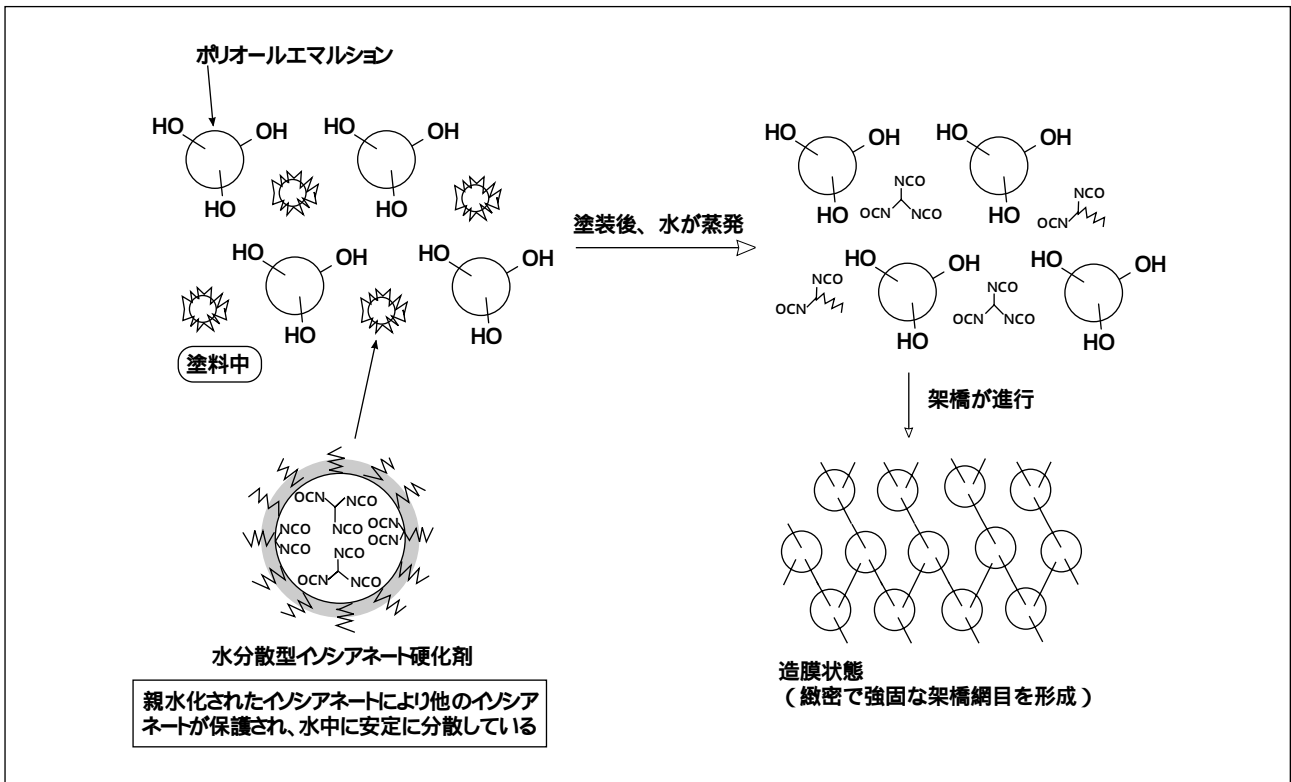


図4 水性2液ウレタン樹脂塗料の模式図とイソシアネート架橋メカニズム

4. 本開発品の性能

4.1 仕上がり外観と可使用時間

表3に本開発品の仕上がり外観と可使用時間の確認結果を示す。

仕上がり外観としての塗膜光沢(60°/20°G)は溶剤型ウレタン塗料と同等である。ベース塗料/硬化剤混合後の経時による塗膜光沢と物性の挙動について確認を行い、可使用時間の推定を行った。

ベース塗料/硬化剤混合後、8時間(20℃)までは、光沢・

物性共に良好で使用可能であった。それ以降については光沢・性能の低下が見られることから可使用時間は6～8時間(20℃)と判断する。

4.2 防食性

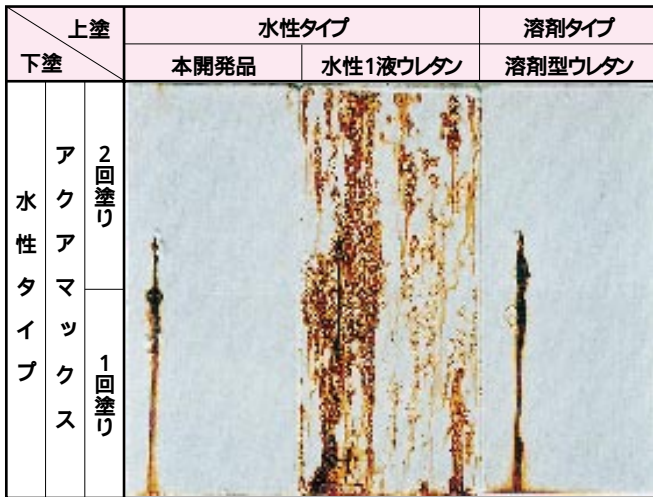
図5に促進防食性試験の結果を示す。

水性錆止め「アクアマックス」と組み合わせた軽防食システムによる試験板を用いて、塩水噴霧試験(1000時間)を行った。本開発品は溶剤型ウレタン塗料レベルの防食性を有する。

表3 ベース塗料 / イソシアネート硬化剤混合後の経時による仕上がり外観と可使用時間と塗膜物性の関係

ベース / 硬化剤混合後の経過時間	塗料粘度 (ベース塗料 / イソシアネート硬化剤)			塗膜光沢 上段: 60° G 下段: 20° G			塗膜物性					
	1hr	8hr	24hr	1hr	8hr	24hr	伸び率 %			抗張力 Kg / m ²		
							1hr	8hr	24hr	1hr	8hr	24hr
本 開 発 品	変化なし		(発泡)	88	88	78	104	112	118	119	128	102
				70	70	44						
水性1液ウレタン	変化なし			83			209			109		
				55								
溶剤型ウレタン	低粘度 増粘		プリン状	84	83	- 注)	14	30	- 注)	147	140	- 注)
				73	72	- 注)						

注)塗料が増粘、ゲル化し塗装不可能なため評価できず。



注)
 素 材：軟鋼板
 塗装仕様：水性錆止め(アクアマックス)40 μ m / 上塗り30 μ m \times 2回
 試験方法：塩水噴霧試験 1000時間

図5 促進防食性試験結果

4.3 遮断性

図6に遮断性として、塗膜の透水性と透湿性を調べた結果を示す。

本開発品の透湿性は従来の水性1液ウレタン塗料に比べ低く、透水性は溶剤型ウレタン塗料レベルにあり、このことから本開発品は防食性に優れていると考えられる。

4.4 規格適性 (JIS K 5657 JIS K 5660 JIS A 6909)

表4にJIS K 5657、表5にJIS K 5660、表6にJIS A 6909の規格に基づく試験結果を示す。本開発品はいずれの規格も満足し建築外装用および鉄構用上塗り適性を有する。

表4 JIS K 5657(鋼構造物用ウレタン樹脂塗料)への適合性

項目	試験結果	要求条件
容器の中での状態		主剤・硬化剤ともにかき混ぜたとき、塊等がないこと
ポットライフ		5hr後でも使用可能
隠 べ い 率		白：0.9以上、赤及び黄：0.5以上、その他：0.8以上
鏡面光沢度(60度)		80以上
層 間 付 着 性		異常がないこと
耐アルカリ性		7日間浸漬で、光沢保持率90%以上
耐酸性		7日間浸漬で、光沢保持率90%以上
促進耐候性		塗膜に膨れ、はがれ、割れが無く、500hrの試験で光沢保持率70%以上、色の変化が大きくないこと

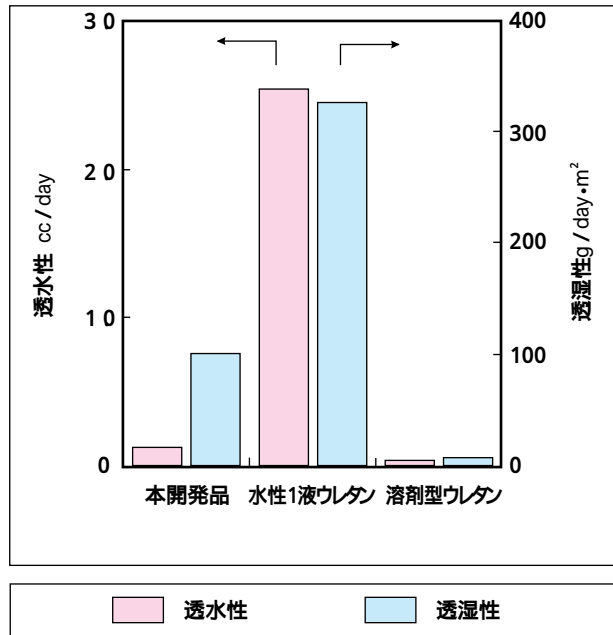


図6 塗膜の透水性と透湿性

4.5 各種塗料との塗装仕様適性

表7に各種塗料との塗装仕様適性を調べた結果を示す。

本開発品は既存の建築・鉄構用(防食用)塗料との塗り重ね適性に優れ、巾広い塗装仕様が組めることが判った。

4.6 耐候性

図7に促進耐候性試験(サンシャインウェザオメーター)の結果を示す。

本開発品は溶剤型ウレタン塗料以上の耐候性を有する。

表5 JIS K 5660(建築用ツヤ有りエマルジョン塗料)への適合性

項目	試験結果	要求条件
低温安定性		かき混ぜたとき、塊等がないこと
塗膜の外観		正常であること
隠ぺい率		0.95以上
鏡面光沢度		70以上
耐水性		没水96hrで、光沢保持率80%以上
耐アルカリ性		7日間浸漬で、光沢保持率65%以上
耐湿潤冷熱繰返し性		10サイクル異常がないこと
促進耐候性		480hrの試験で光沢保持率60%以上 白亜化が8点以上、色の変化が大きくないこと

表6 JIS A 6909(建築仕上げ材)の複層仕上塗材E、REへの適合性

項目	試験結果	要求条件
低温安定性		塊等がないこと
初期乾燥によるひび割れ抵抗性		ひび割れがないこと
付着強さ (N/mm ²)	標準状態	0.7以上 / 1.0以上(複層塗材E / 複層塗材RE)
	浸水後	0.5以上 / 0.7以上(複層塗材E / 複層塗材RE)
温冷サイクル		10サイクル異常のないこと
透水性 (ml)		0.5以下
耐候性		ひび割れ、はがれがないこと

注) 供試体 複層仕上塗材E : アレスゴムタイルラフ、マルチタイルラフ
複層仕上塗材RE : マルチタイルラFRE

表7 各種塗料との塗装仕様適性

基材	塗装仕様			耐水性		温冷サイクル		SWOM (1000hr)
	下塗り	中塗り	上塗り	外観	付着	外観	付着	外観
ス レ ー ト	水性エマルジョン系シーラー		本 開 発 品					
	水性塩素化樹脂系シーラー							
	溶剤型塩ビ系シーラー							
	2液型エポキシ系シーラー							
	塩化ゴム系シーラー	水性反応硬化型エマルジョン系フイラー						
	塩化ゴム系シーラー	アクリルゴム樹脂系複層仕上塗材						
	2液型エポキシ系シーラー	反応硬化型エマルジョン系複層仕上塗材						
鉄 部	水性エポキシ変性アルキド樹脂系錆止め塗料							
	エポキシ樹脂系錆止め塗料							
	1液型特殊エポキシ樹脂系錆止め塗料							
	長油性フタル酸樹脂系シアナミ鉛錆止め塗料							

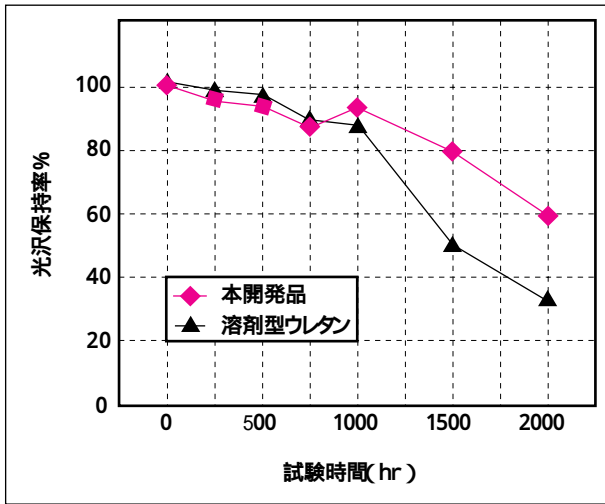


図7 促進耐候性試験結果

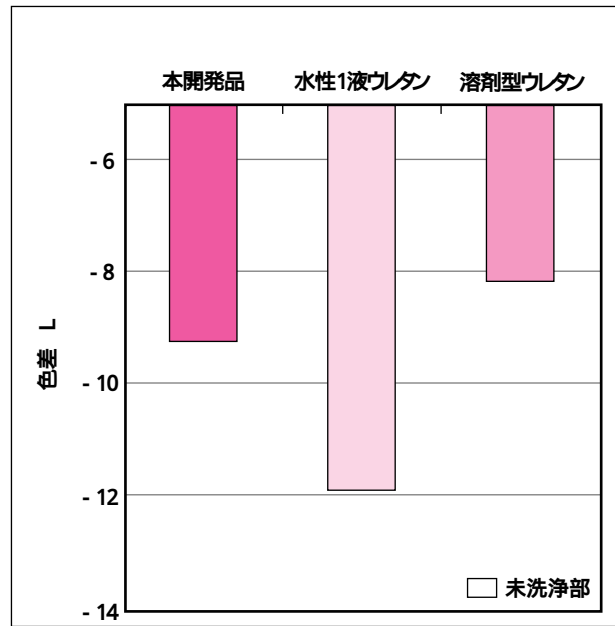


図8 屋外汚染性試験結果(平塚北面30度:2カ月)

4.7 屋外汚染性

図8に屋外暴露(平塚北面30度:2カ月)による汚染性の結果を示す。

本開発品の汚染レベルは溶剤型ウレタン塗料とほぼ同等である。

5. 標準塗装仕様

表8に建築・鉄構用標準塗装仕様を示す。

表8 標準塗装仕様

建築用(平滑仕上げ)

		全水性システム		現行溶剤型システム	
基材	工程	塗料名	塗布量(kg/m ²)	塗料名	塗布量(kg/m ²)
スレート	下塗り	EPシーラー白	0.9~0.12	VPシーラー白	0.09~0.12
	上塗り	本開発品	0.13×2回塗り	アレスレタン	0.13×2回塗り
VOC削減効果		88%		VOC285(ml/m ²)	

建築用(複層仕上げ)

		全水性システム		現行溶剤型システム	
基材	工程	塗料名	塗布量(kg/m ²)	塗料名	塗布量(kg/m ²)
スレート	下塗り	EPシーラー透明	0.07~0.1	EPOシーラー	0.14~0.18
	中塗り	ホルダーG	0.7~1.5	マルチタイルラフRE	0.8~1.2
	上塗り	本開発品	0.13×2回塗り	アレスレタン	0.13×2回塗り
VOC削減効果		65%		VOC340(ml/m ²)	

鉄構用(防食用)

		全水性システム		現行溶剤型システム	
基材	工程	塗料名	塗布量(kg/m ²)	塗料名	塗布量(kg/m ²)
鉄部	下塗り	アクアマックス赤錆び	0.17	エスコ赤錆び	0.17
	中塗り	本開発品	0.13	レタン6000	0.13
	上塗り	本開発品	0.13	レタン6000	0.13
VOC削減効果		80%		VOC230(ml/m ²)	

建築用上塗り塗料の水性化はここ数年急ピッチで進んでいる。一方、鉄構分野においては、要求される性能を持つ水性上塗り塗料がまだない。本開発品を鉄構用途に適用することにより完全水性化防食システムを組むことが可能となり、VOC削減率も80%となる。

6. おわりに

今回、水分散可能なイソシアネート硬化剤を開発し、水性2液イソシアネート架橋システムを利用することにより、従来の溶剤型ウレタン樹脂塗料と同等の仕上がり性と防食性を有する建築・鉄構用水性2液ウレタン樹脂上塗り塗料を開発することができた。

この架橋システムの確立によって、基体樹脂骨格に様々な化学組成を組み込むことにより、無限の可能性を秘めた自由な塗料設計が可能となる。今後、この技術が、建築・鉄構用塗料のみならず様々な塗料分野で活用され、我々が住むこの地球の環境保護に少しでも役立てることを切望して止まない。

7. 参考文献

- 1) 山本一人、畠田真一:塗料の研究 No.127 p.7&(1996)
- 2) 澤田英典、長島清二、富田賢一:第20回鉄構塗装技術討論会発表予稿集、p.15(1997)
- 3) 吉田 彰、杉島正見、嘉瀬井一彦:塗料の研究 No.125 p.4&(1995)
- 4) 桐原 修:接着と塗装研究会講座要旨集、p.7(1995)