

環境対応型弱溶剤可溶 エポキシ樹脂塗料

Mild Solvent Thinnable Epoxy Resin Paint Adjusted to Environmental Protection



第2事業部
技術開発部防食G
松田光司
Koji
Matsuda



関西ペイント販売(株)
建築技術センター
上島正男
Masao
Kamishima

1. はじめに

「地球環境にやさしい」、「人にやさしい」という特徴はあらゆる分野の製品開発において非常に重要な機能となってきた。塗料および塗装分野においては、VOC（揮発性有機化合物）、有害重金属、発癌性物質、産業廃棄物、臭気などが環境・人に負荷を与えるため、これらに対する取り組みが行われている。このような状況の中で、鋼構造物の防食塗装分野では、塗料品質を油性・フタル酸樹脂系塗料から、エポキシ樹脂塗料やポリウレタン樹脂塗料などの2液形の常温反応硬化型塗料を組み合わせた長期耐久性を有する塗装システムに変更することで、有害重金属のフリー化や、塗り替え周期を長くすることによるトータルのVOC排出量の低減に貢献してきた。さらに、近年はミネラルスピリット等の比較的臭気のマイルドな溶剤（弱溶剤）を使用したエポキシ樹脂塗料やポリウレタン樹脂塗料の採用により、塗装時の作業環境、周囲環境への配慮、大気汚染物質の低減につながっている。

また近年、欧米諸国が先行する形で新たな環境問題として内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）がクローズアップされている。国内では内分泌攪乱作用を有すると疑われている化学物質のうち、急性・慢性毒性、発癌性などの別の有害性を併せ持つ一部の化学物質については規制されているが、内分泌攪乱作用に特化した規制は行われておらず、その有害性についての調査研究が引き続き行われている状況である。法規制化に関する動きとして、環境省が「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」をリストアップしている¹⁾。このリストに弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料の基体樹脂の原料としても用いられているビスフェノールA、炭素数5~9のアルキル基を有するアルキルフェノール（ノニルフェノール、4-オクチルフェノールなど）も含まれている（図1）。

鋼構造物の塗装分野については、塗膜やその溶出成分が直接人体に入る可能性は極めて低い。しかし、内分泌攪

乱化学物質は環境中で難分解性であるため塗膜からの溶出が極微量であっても土壌、海洋などの環境へ流出した場合、生物に蓄積されていく。このため、長期的に見るとその有害性はゼロとは言えないであろう。今回、既存の弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料よりも安全性にもう一步踏み込み、ビスフェノールA、ノニルフェノールフリータイプの「人と環境にやさしい」弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料の開発に取り組んだので報告する。

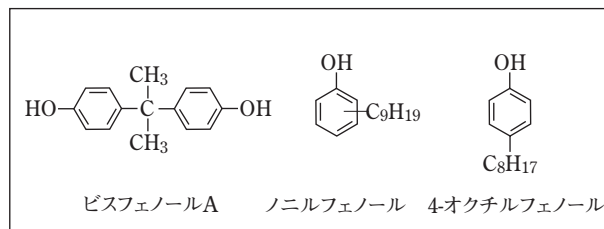


図1 「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」の構造

2. 開発の背景

一弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料の現状と問題点一

現在、塗料用の弱溶剤可溶エポキシ樹脂は、主に表1に示すような4つのタイプに分類できる。このうち、防食用の弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料にはノニルフェノールノボラックとビスフェノール型エポキシ樹脂との縮合物が多く使用されている。他のタイプの樹脂は以下に示すような一長一短があり、あまり用いられていない。

ノニルフェノールノボラックとビスフェノール型エポキシ樹脂の縮合物^{2),3)}（図2A）は、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素系有機溶剤（以下、本稿では弱溶剤と示す）に対する溶解性が優れ、硬化性、塗膜性能についても一般的なビスフェノール型エポキシ樹脂と比較して遜色ないレベルのものが開発されている。脂肪酸（ダイマー酸、脂肪族モノカルボン酸）によりビスフェノール型やノボラック型のエポキシ樹脂を変性したタイプ^{4),5)}（図2B）は、その変性率を高くするほど弱溶剤に対する溶解性が向上するが、逆にエポキシ樹

表1 代表的な弱溶剤可溶エポキシ樹脂の現状

樹脂組成	弱溶剤可溶エポキシ樹脂				比較
	ノニルフェノールノボラックとビスフェノール型エポキシ樹脂の縮合物	エポキシ樹脂(ビスフェノール型またはノボラック型)の脂肪酸変性物	ビスフェノール型エポキシ樹脂のアクリル樹脂変性物	アルキルジフェノールのグリシジルエーテル	
弱溶剤への溶解性	○	△～○*	△～○*	○	×
硬化性・塗膜性能	○	△～○*	△～○*	△	○
ノニルフェノール・ビスフェノールの有無	有	有または無**	有	無	有

注) * 脂肪酸、アクリル樹脂による変性率が高いほど弱溶剤への溶解性が向上するが、硬化性・塗膜性能については逆に低下する傾向がある
 ** ベースとなるエポキシ樹脂がビスフェノール型の場合は「有」、ノボラック型の場合は「無」

脂としての硬化性、塗膜性能が低下する傾向があり、十分な弱溶剤溶解性を得ようとする防食塗料としての塗膜性能が不足する。アクリル樹脂によりビスフェノール型エポキシ樹脂を変性したタイプ⁶⁾(図2C)も同様に、その変性率を高くするほど弱溶剤に対する溶解性が向上するが、逆にエポキシ樹脂としての硬化性、塗膜性能が低下する傾向があり、十分な弱溶剤溶解性を得ようとする防食塗料としての塗膜性能が不足する。一方、アルキルジフェノールのグリシジルエーテルタイプ^{7),8)}(図2D)は、弱溶剤に対する溶解性が優れている。市販されている樹脂は液状タイプであり、強溶剤系エポキシ樹脂塗料に一般的に使用されている固形タイプのビスフェノール型エポキシ樹脂より初期硬化性が劣る。

主な弱溶剤可溶エポキシ樹脂(アルキルジフェノールのグリシジルエーテルタイプ、ノボラックエポキシ樹脂の脂肪酸変性タイプを除く)については、表1に示すように「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」に該当するノニルフェノール、ビスフェノールAのいずれか、または両者を含む。

また、弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料には各種上塗り塗料が塗り重ねられる。現在最も多く使用されているノニルフェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂塗料については、合成樹脂調合ペイントのような酸化重合型の塗料を直接塗り重ねた場合、塗装間隔が短いと上塗り塗料の硬化乾燥性を低下させ、場合によっては塗膜の変色を引き起こすという欠点がある。これは、エポキシ樹脂塗料中に含まれるノニルフ

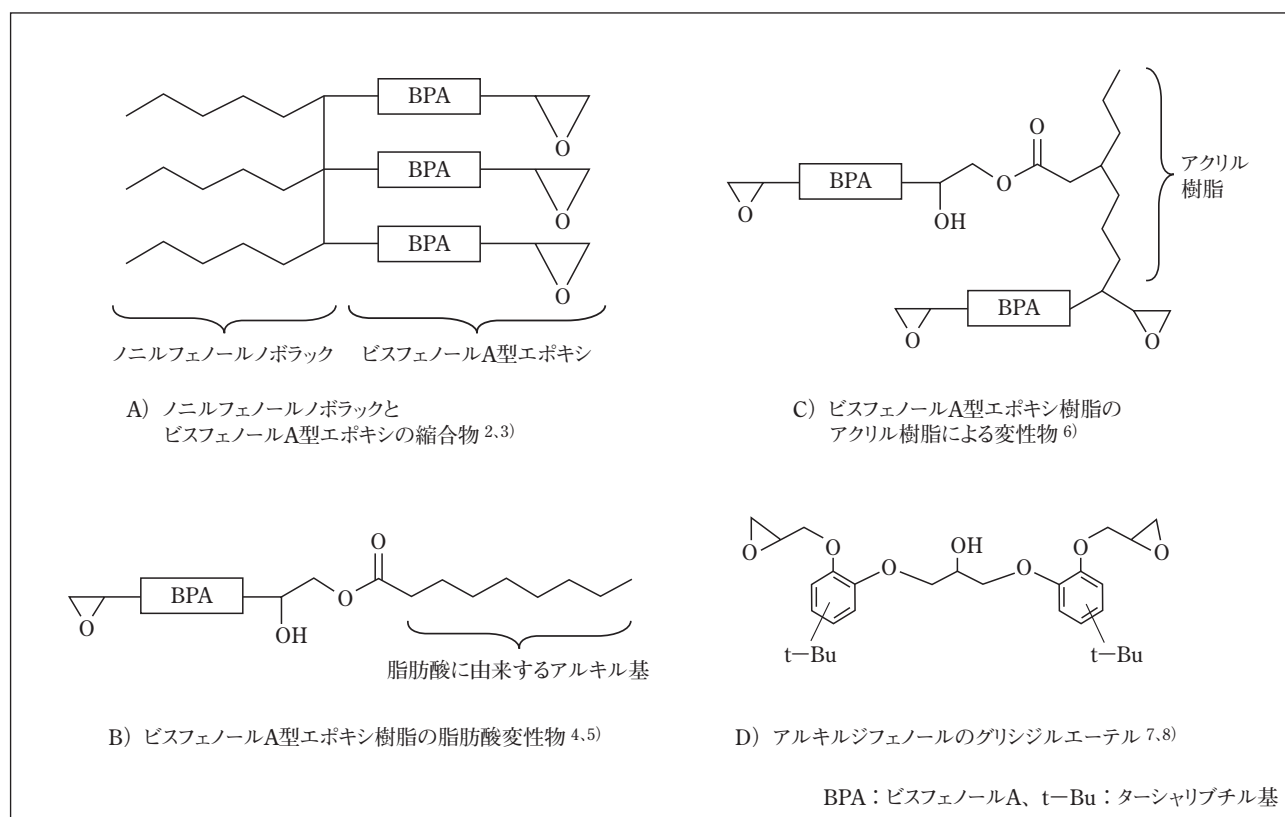


図2 代表的な弱溶剤可溶エポキシ樹脂の構造

フェノールと上塗塗料に含まれる金属ドライヤーとが相互作用する結果、上塗塗料の硬化を促進する機能が低下するためと考えられる。

このような問題を解決するために、塗料中に「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」を含まず、酸化重合型の塗料を直接塗り重ねることが可能な弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料の開発に着手した。

3. 新規な弱溶剤可溶エポキシ樹脂の開発

前項で述べたようにアルキルジフェノールのグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂は、ノニルフェノール、ビスフェノール等の「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」を含まない。また、弱溶剤に対する溶解性も優れている。そこで、新規樹脂の開発としてこのタイプの樹脂の硬化性、塗膜性能を実用レベルまで引き上げる検討を行った。

アルキルジフェノールのグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂をベース樹脂として、変性方法の検討を行った。変性方法としてはアクリル樹脂による変性、脂肪族及び芳香族のカルボン酸変性などを行った。その結果、弱溶剤溶解性と硬化性、塗膜性能を両立できる新規樹脂を得ることができた(表2)。本開発樹脂については特許を出願中である。

4. 新規な弱溶剤可溶エポキシ樹脂を使用した製品開発

開発した弱溶剤可溶エポキシ樹脂に特殊な硬化剤を組み合わせて、エポキシ樹脂系下塗塗料を開発して「**エスコNBセーフティ**」として上市した。さらに、エポキシジシクリッチペイントについても開発した。以下、各塗料について詳細に報告する。

4.1 弱溶剤可溶エポキシ樹脂下塗塗料の開発

4.1.1 合成樹脂調合ペイントの塗り重ね適性

開発品及び既存の弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料について、酸化重合型塗料である合成樹脂調合ペイントを塗り

重ねた後の乾燥性を評価した。表3に示すように既存の弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料(当社品及び他社品)は塗装間隔が短い場合、上塗塗料の乾燥性が低下する。一方、開発品については開発目標通り上塗塗料の乾燥性が低下しないことを確認した。

表3 JIS K 5516 合成樹脂調合ペイントの塗り重ね適性(塗り重ね後の乾燥性)

塗装間隔(H)	塗り重ね後の乾燥時間(H)	弱溶剤形エポキシ樹脂塗料(下塗)			上塗単独の場合
		開発品	当社 既存品	B社品	
2	4	△	×	×	△
	24	○	○	○	○
4	4	△	×	×	△
	24	○	○	○△	○
24	4	△	×	×	△
	24	○	○	○	○

1) 試験方法

下塗塗料塗装(60 μ m、スプレー) → 23 $^{\circ}$ C 2Hr、4Hr、24Hr乾燥 → 上塗塗装(30 μ m、刷毛)* → 23 $^{\circ}$ C 4、24Hr乾燥 → 評価

*上塗: JIS K 5516合成樹脂調合ペイント(当社品)

2) 評価基準

乾燥性

○: タックなし ○△: タック感少しあり △: タックあり

×: 指に塗料が付く

■ のケースでは上塗単独の場合より乾燥性が低下している

4.1.2 脆弱塗面適性と臭気対策

旧塗膜上への塗り重ね適性の評価として脆弱塗面適性を確認した。試験方法としては、離型紙上にJIS K 5625さび止め塗料及びJIS K 5516フタル酸樹脂系塗料の塗膜を作成し、そこへカットを入れることにより、素材との付着性が劣化して塗料・溶剤が浸透しやすい旧塗膜の状態を模した。この塗膜上に開発品及び強溶剤系エポキシ樹脂塗料を塗り重ねた時の塗膜のリフティング状態を写真1に示した。開発品を塗り重ねた場合、リフティングは発生しないのに対し、強溶剤系塗料を塗り重ねた場合は塗り重ね部分の全面にわたりリフティングが発生した。開発品の脆弱塗面適性が優れているのは、その溶剤組成が脂肪族系の弱溶剤であ

表2 新規樹脂の性能

	ベース樹脂A(A社製)	新規樹脂(開発品)	樹脂B(A社製)	樹脂C(C社製)
樹脂組成	アルキルジフェノールのグリシジルエーテル	ベース樹脂Aのアクリル樹脂等による変性物	ノニルフェノールノボラックとビスフェノール型エポキシ樹脂の縮合物	ビスフェノールA型エポキシ樹脂
弱溶剤溶解性	○	○	○	×
初期硬化性	△	○	○	○
ノニルフェノール・ビスフェノールの有無	無	無	有	有

ること、塗膜乾燥時の収縮応力が小さいことによるものと考えられる。また、開発品は弱溶剤を使用しているため、従来の強溶剤系エポキシ樹脂塗料に比べ刺激臭も著しく少ない。

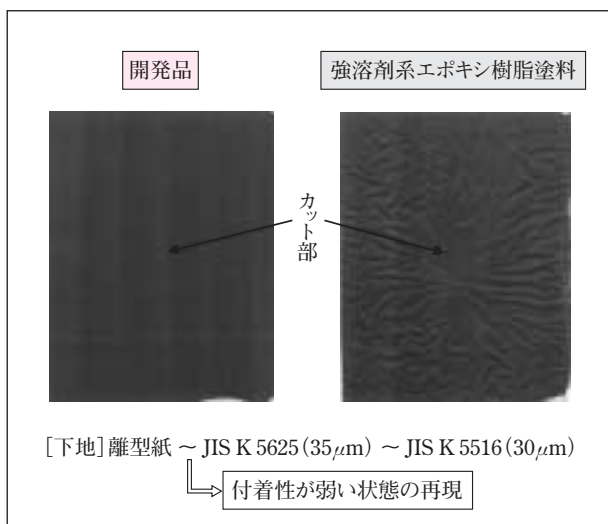


写真1 脆弱塗面適性(塗膜のリフティング状態)

4.1.3 防食性

写真2に塩水噴霧試験500時間の結果を示す。本開発品は従来の2液形エポキシ樹脂塗料と同様に強靱な3次元網目構造塗膜を形成するため、エポキシ樹脂さび止め塗料の標準品として普及している強溶剤系2液形変性エポキシ樹脂塗料「エスコNB」と同等の防食性能を示した。

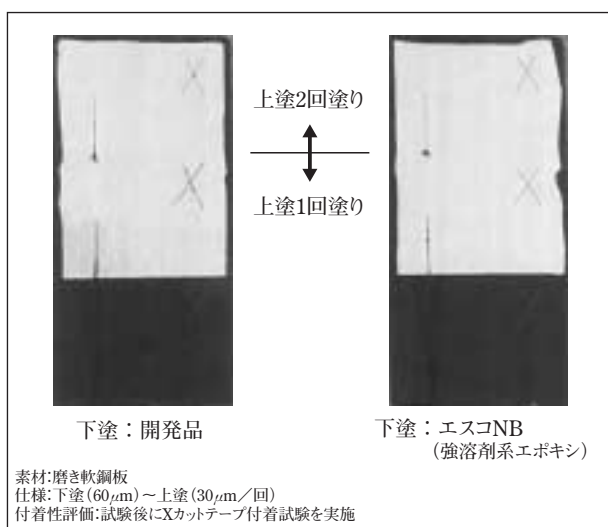


写真2 塩水噴霧試験500時間後の結果

4.1.4 塗膜物性

表4に開発品の主な塗膜物性値を示す。開発品は強溶剤系2液形エポキシ樹脂塗料と同様に強靱な塗膜を形成し、腐食促進成分(酸素、水)の透過阻止性についても同等レベルであった。ただし、塗膜の収縮応力については強溶剤系2液形エポキシ樹脂塗料の約1/4であり、塗り替え塗装における塗膜欠陥(リフティング、ワレ)の低減および亜鉛めっき面への塗装適性に寄与するものと考えられる。

表4 塗膜物性

項目	開発品	強溶剤系2液形エポキシ樹脂塗料
破断強度* (N/mm ²)	27	25
破断伸び率* (%)	1.9	2.2
収縮応力** (MPa)	0.8	3.1
透湿係数*** (g·cm/m ² ·24h·mmHg)×10 ⁻³	2.2	1.7
酸素透過性*** (cm ³ ·cm/cm ² ·s·cmHg)×10 ⁻¹¹	7.1	8.5

注) * 23℃における塗膜引張り試験、引張り速度4mm/min
** 乾燥時間 40℃×1ヶ月
*** 測定温度 23℃

4.1.5 耐水白化性

エポキシ樹脂塗料は、塗膜の乾燥初期に降雨、結露などで水分の影響を受けると塗膜表面が白化する傾向がある。表5に白化現象の評価として、耐水白化性を評価した結果を示す。開発品は既存の強溶剤系エポキシ樹脂塗料に比較して耐水白化性が優れていることが確認できた。従って、冬期の結露、急な天候変化による降雨などの気象条件に対する適性範囲がより広いと考えられる。

表5 初期耐水白化性

試験条件	開発品	強溶剤系エポキシ樹脂塗料	
塗装~上水浸漬の間隔	3Hr	○: わずかに白化	×: 著しい白化
	12Hr	○: 変化なし	⊙: やや白化

試験方法

塗装(60μm、スプレー) → 23℃ 3Hr、12Hr乾燥
→ 上水浸漬23℃ 10Hr → 評価

表6 塗装仕様適性

塗 装 仕 様			初 期		温冷繰り返し試験後	
			塗膜外観	付着性	塗膜外観	付着性
下塗	中 塗	上 塗				
開発品	フタル酸樹脂系中塗塗料	フタル酸樹脂系上塗塗料	○	○	○	○
	—	フタル酸樹脂系上塗塗料	○	○	○	○
	塩化ゴム系中塗塗料	塩化ゴム系上塗塗料	○	○	○	○
	—	塩化ゴム系上塗塗料	○	○	○	○
	弱溶剤形ポリウレタン樹脂系中塗塗料	弱溶剤形ポリウレタン樹脂系上塗塗料	○	○	○	○
	—	弱溶剤形ポリウレタン樹脂系上塗塗料	○	○	○	○
	弱溶剤形フッ素樹脂系中塗塗料	弱溶剤形フッ素樹脂系上塗塗料	○	○	○	○
	—	弱溶剤形フッ素樹脂系上塗塗料	○	○	○	○

1) 試験方法

下記の要領で試験板を作製し、初期付着性(Xカット法)を評価した。また、続けて温冷繰り返し試験を行った後、付着性を評価した。

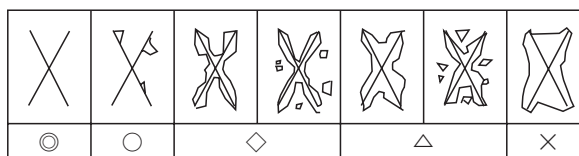
開発品塗装(60 μ m、スプレー) → 23 $^{\circ}$ C×1日乾燥 → 中塗塗装(30 μ m、刷毛)
→ 23 $^{\circ}$ C×1日乾燥 → 上塗塗装(30 μ m、刷毛) → 23 $^{\circ}$ C×5日乾燥

温冷繰り返し試験(JIS A 6909)

上水浸漬 20 $^{\circ}$ C×18Hr → -20 $^{\circ}$ C×3Hr → 50 $^{\circ}$ C×3Hr
上記内容を1サイクルとして10サイクル実施

2) 評価基準

塗膜外観 ○:異常なし ◇~X:チヂミ等欠陥発生
付着性 優 ← ◎ ○ ◇ △ × → 劣



4.1.6 上塗塗料との塗装仕様適性

表6に各種塗料との塗装仕様適性を評価した結果を示す。開発品は汎用的なフタル酸樹脂系塗料仕上げから、高耐候性の弱溶剤可溶フッ素樹脂系塗料仕上げまで用途に応じた幅広い塗装仕様を組み合わせることができる。

4.1.7 規格適性

表7に示すように開発品はJIS K 5551-2002 エポキシ樹脂塗料2種下塗塗料の規格の品質要求に適合し、鋼構造物の長期防錆に用いるエポキシ樹脂塗料として基本的な諸性能を有している。

4.2 弱溶剤可溶エポキシジンクリッチペイントの開発

4.2.1 防食性

前節で報告した弱溶剤可溶エポキシ樹脂下塗塗料と同様の手法を用いてエポキシジンクリッチペイントを設計した。塩水噴霧試験1000時間の結果を写真3に示す。開発品は

既存の強溶剤系エポキシジンクリッチペイントと同様に一般部、カット部とも異常は認められないことを確認した。

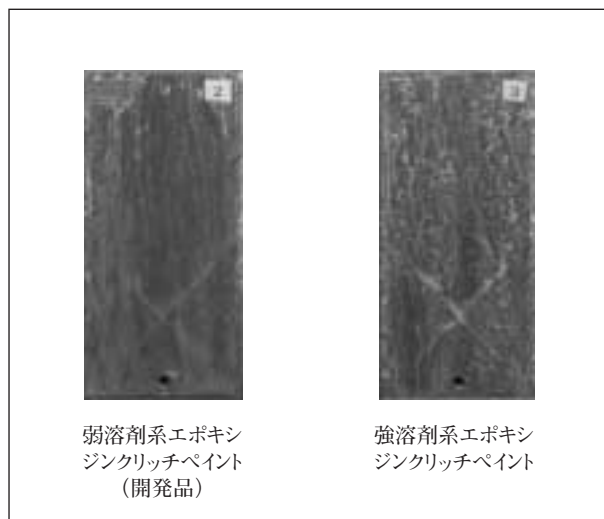


写真3 エポキシジンクリッチペイントの耐塩水噴霧試験1000時間の結果

表7 JIS K 5551 2種への適合性

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堅い塊がなくて一様になるものとする。
分散度	○	40 μ m以下
乾燥時間	○	半硬化乾燥、16時間以下
塗装作業性	○	塗装作業に支障があってはならない。
塗膜の外観	○	塗膜の外観が正常であるものとする。
ポットライフ	○	5時間で使用できるものとする。
たるみ性	○	すきま200 μ mでたるみがあってはならない。
上塗り適合性	○	上塗りに支障があってはならない。
耐衝撃性	○	500mm、300gの条件で衝撃によって割れ・はがれができないものとする。
付着性	○	2mm間隔の碁盤目テープ法により分類1以下
耐アルカリ性	○	5%水酸化ナトリウム溶液に168時間浸漬したとき異常がないものとする。
耐揮発油性	○	試験用揮発油3号に48時間浸漬したとき異常がないものとする。
耐塩水噴霧性	○	216時間の塩水噴霧に耐えるものとする。
混合塗料中の加熱残分	○	60%以上
エポキシ樹脂の定性	○	エポキシ樹脂を含むこと。
耐候性	試験中	2年間の試験で塗膜にさび・膨れ・割れ・はがれのないものとする。

○：適合

表8 JIS K 5553 2種への適合性

項目	試験結果	要求条件
容器の中での状態	○	粉は微小で一様な粉末とする。 かき混ぜたとき堅い塊がなくて一様になるものとする。
乾燥時間	○	硬化乾燥、6時間以下
塗膜の外観	○	塗膜の外観が正常であるものとする。
ポットライフ	○	5時間で使用できるものとする。
耐衝撃性	○	500mm、500gの条件で衝撃によって割れ・はがれが生じてはならない。
厚塗り性	○	厚塗り性に支障があってはならない。
耐塩水噴霧性	○	240時間の塩水噴霧に耐えるものとする。
耐水性	○	脱イオン水に240時間浸漬したとき異常がないものとする。
混合塗料中の加熱残分	○	75%以上
加熱残分中の金属亜鉛	○	70%以上
エポキシ樹脂の定性	○	エポキシ樹脂を含むこと。
屋外暴露耐候性	試験中	2年間の試験で塗膜にさび・膨れ・割れ・はがれ及び膨れがあってはならない。

○：適合

4.2.2 規格適合性

表8に示したように開発品はJIS K 5553-2002 厚膜形ジンクリッチペイント2種の品質規格に適合し、鋼構造物の長期防錆に用いるエポキシジンクリッチペイントとして基本的な諸性能を有している。

4.3 標準塗装仕様

今回開発した弱溶剤可溶のエポキシ樹脂下塗料とエ

ポキシジンクリッチペイントを組み合わせることにより、表9に示すようにジンクリッチペイントから上塗まですべて弱溶剤系とすることができる。上塗には汚れ防止機能を備えた弱溶剤可溶ポリウレタン樹脂塗料「セラテクトUマイルド」、あるいは汚れ防止機能を備えた弱溶剤可溶フッ素樹脂塗料「セラテクトFマイルド」を組み合わせることにより弱溶剤可溶の低汚染性高耐久塗装システムを構築できる。

表9 標準塗装仕様

弱溶剤可溶低汚染性塗装システム（ポリウレタン樹脂塗料仕上げ）

工程	塗料名	標準膜厚 (μm)	塗装間隔	
			Min	Max
下塗	開発品（弱溶剤可溶エポキシジシクリッチペイント）	75	24H	—
下塗	開発品（弱溶剤可溶エポキシ樹脂下塗塗料）	60	8 H	1 M
中塗	セラテクトUマイルド中塗	30	4 H	10D
上塗	セラテクトUマイルド上塗	25	—	—

弱溶剤可溶低汚染性塗装システム（フッ素樹脂塗料仕上げ）

工程	塗料名	標準膜厚 (μm)	塗装間隔	
			Min	Max
下塗	開発品（弱溶剤可溶エポキシジシクリッチペイント）	75	24H	—
下塗	開発品（弱溶剤可溶エポキシ樹脂下塗塗料）	60	8 H	1 M
中塗	セラテクトFマイルド中塗	30	4 H	10D
上塗	セラテクトFマイルド上塗	25	—	—

5. あとがき

本稿で概説した環境対応型の弱溶剤可溶エポキシ樹脂塗料は、既存のエポキシ樹脂塗料の優れた塗膜性能・防食性を損なうことなく、「弱溶剤化」及び「内分泌攪乱作用が疑われる化学物質の排除」によって、人と環境に対する安全性向上を目指した当社独自の製品である。また、弱溶剤系ポリウレタン樹脂塗料、弱溶剤系フッ素樹脂塗料と組み合わせた高耐久塗装システムを適用することにより塗り替え周期の長期化を実現することができ、トータルのVOC排出量の低減や塗装メンテナンスコストの低減につながると考えている。この環境対応型の弱溶剤可溶塗装システムが市場で広く受け入れられ、人と環境の安全性向上に貢献することを期待している。なお、今回は紙面の都合上、重防食分野用として製品化した「エスコNBセーフティ」の性能を中心に報告したが、本技術を用いて建築分野用としても製品化し、「スーパーザウルス」として市場展開している。

参考文献

- 1) 環境省ホームページ <http://www.env.go.jp/>
- 2) 特許 1912151 (大日本インキ化学工業)
- 3) 特許 2139751 (大日本インキ化学工業)
- 4) 特開平 5-39440 (ダウ・ケミカル日本)
- 5) 特開平 10-204151 (油化シェルエポキシ)
- 6) 特開平 11-92711 (関西ペイント)
- 7) 特開平 11-217422 (大日本インキ化学工業)
- 8) 宮澤賢史: 塗装工学、Vol.35、No.12、p.448-451(2000)