

環境対応・省工程型 高耐久性塗料

The Environmentally Friendly Protective Coating Aimed to Achieve High Weathering Resistance and Simplified Application Process with Compositional Gradient Formation



CM 研究所
杉島正見
Masami
Sugishima



CM 研究所
富田賢一
Kenichi
Tomita



関西ペイント販売(株)
開発技術部 防食G
後藤宏明
Hiroaki
Goto



AT 研究所
木下奈央
Nao
Kinoshita

SUMMARY

We have developed the protective coating aimed to achieve high weathering resistance and simplified application process with compositional gradient structure. Besides the simplified application process, the developed coating can be diluted with mild solvent such as mineral spirit, and therefore it is responded to environmental issues to some extent. In order to achieve excellent anti-corrosive performance and weathering resistance, it is necessary to build not only compositional gradient structure composed of an epoxy resin and a silicone resin, but also fine cross linking net-work by its complex cross-linking system.

The complex cross-linking system was established with a new cross-linking agent that reacts with both silanol and epoxide groups. The compositional gradient was achieved by an acrylic resin that works as a compatibilizer to control localization of the epoxy resin and the silicone resin, and optimization of hydrolysis rate in alcohoxo groups in the silicone resin. It has been found that suitable range in solubility parameter difference between the acrylic resin and silicone resin is 0.50 ~ 0.75. There was an optimum range in molecular weight of the acrylic resin.

We also have developed a method to observe the compositional gradient structure without destruction with a confocal laser fluorescence microscope. The developed coating has performed as good as conventional silicone top coatings in terms of the weathering resistance, and also as conventional epoxy primers in terms of corrosion protection, respectively.

要 旨

長期耐久性を要求される鋼構造物の塗装は塗装工程が多く、経費削減が求められる中において塗装工程削減は、環境問題とともに大きな課題である。当社では工程短縮型に注力して、弱溶剤を使用した下上兼用の塗料を開発し、以下の知見を得た。

- ① 塗膜表層にシリコン樹脂、下層にエポキシ樹脂を主体とした傾斜構造を形成する技術を開発した。
主な組成は、シリコン、エポキシ、アクリル樹脂および架橋剤の4成分から構成される。
- ② 傾斜構造はシリコン樹脂とエポキシ樹脂の表面張力差およびアクリル樹脂の溶解性パラメーター（SP）、分子量を適性範囲にすることで達成した。
- ③ 共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用い深さ方向の組成を解析、確認した。

本報は、常温乾燥で傾斜構造を形成し、防食と耐候性の二つの機能を兼ね備えた塗料に関するものである。

1. 緒 言

長期耐久性を要求される鋼構造物の塗装はエポキシ樹脂塗料を用いた下塗り塗料、ポリウレタン樹脂塗料を用いた中塗りと上塗り塗料により施工され、その工程は4～7工程に及ぶ。経費削減

が求められる時勢から当社では工程短縮型に注力し、塗膜の樹脂傾斜構造形成技術による下塗りと上塗り機能を併せ持つ省工程型塗料の研究開発を行ってきた。シリコン樹脂を塗膜表面に、エポキシ樹脂を素地界面に多く配向させることで、上塗りと下塗り機能の両立が可能となる。既に開発してきている複層

粉体塗料(熱硬化型エポキシ樹脂と熱硬化型アクリル樹脂を用いた層分離構造形成)¹⁾の技術を応用して開発を進めてきた。先に開発した塗料²⁾は溶剤にキシレンなどを含むことから、PRTR対応のためミネラルスピリットなどをベースとした塗料の開発を進めてきた。ミネラルスピリットなどの弱溶剤は、塗り替え塗装時に旧塗膜をおかすことがなく、溶剤に起因する臭いもマイルドであり、一般の有機溶剤に比べてオキシダント発生傾向を示す MIR voc 値(Maximum Incremental Reactivity: Ig の VOC 値から発生オゾンの g 数)が小さいとの報告もある³⁾。

本報告では弱溶剤系の省工程型高耐候性塗料における、防食性と耐候性の両立を可能にした塗膜傾斜構造形成技術、および開発品の評価結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試験板の作成(塗装と塗膜の乾燥)

所定の基材に隙間 150 μm のアプリータまたは規定の乾燥膜厚が得られるようにエアースプレーにて塗装した。塗り重ね塗装は、22 ± 3℃で1日乾燥後に行った。試験開始までは 22 ± 3℃の恒温室に静置した。

2.2 試験方法

2.2.1 塗膜特性試験

- (1) 内部応力測定⁴⁾: りん青銅板に試料を塗装し、乾燥過程における試料片のたわみから塗膜断面積あたりの内部応力を計算した。
- (2) 応力緩和測定⁵⁾: 短冊状に切った単離塗膜に一定荷重をかけた後、塗膜の応力が減衰していく時間で、応力緩和能を評価した。緩和時間が短いほど、応力緩和能に優れた事を示す。
- (3) 酸素透過性試験: ツクバリカセイキ(旧 理科精機工業)製の製科研式フィルム酸素透過率計を用いて 22 ± 3℃の水中で測定した。
- (4) 水蒸気透過試験: JIS K 7129 - A 法に記載の試験方法で行った。
- (5) 硬化性: 一定期間乾燥後の塗膜の溶剤(キシレン)不溶分から塗膜の硬化性を評価した。

$$\text{溶剤抽出残分}(\%) = 100 \times M1/M0$$
M0: 単離塗膜の溶剤浸漬前の重さ(g)
M1: 単離塗膜を溶剤浸漬(浸漬条件: 23 ± 2℃, 16時間)し、溶剤に溶け出さなかった塗膜残分の重さ(g)
- (6) 引張り試験⁶⁾: 単離塗膜を幅 5mm、試験長さ 20mm の短冊状にし、引っ張り試験機(島津製作所製 EZtest)を用い、引っ張り速度 4mm/min、20℃で試験し、破断時の抗張力と伸び率を測定した。

2.2.2 防食試験と耐候性試験

- (1) 耐複合サイクル(防食性)試験(JIS法): JIS K 5621 に記載の試験方法で行った。
- (2) 屋外暴露試験: JIS K 5600-7-6 に記載の試験方法で行った。ただし、水平暴露とした。試験場は千葉県千倉町の海

浜地区で行った。

- (3) SUV 促進耐候性試験: スガ試験機社製 メタルハライドランプ促進試験機のメタリングバーチカルウエザオメーター MV3000 を用いた。
- (4) サンシャイン・ウエザオ・メーター (SWOM) 促進耐候性試験: JIS K 5400-9.8.1 に記載の試験方法で行った。

2.2.3 塗膜の傾斜構造解析

共焦点レーザー蛍光顕微鏡(CLSM: Confocal Laser Scanning Microscope, LSM-410, 510(Carl Zeiss))を用いて塗膜深さ方向の樹脂組成分布を観察した。CLSM は、共焦点ピンホールによって焦点面以外の情報を排除するため、非常に浅い焦点深度での観察が可能である。したがって、非破壊・非接触で塗膜を水平方向にスライスした画像を得ることができる。今回は、アクリル樹脂もしくはエポキシ樹脂にアントラセン由来の蛍光プローブを付加し、レーザー照射した際にみられる蛍光プローブからの発光によって塗膜深さ方向の樹脂組成分布を観察した。

3. 結果と考察

3.1 基体樹脂と架橋剤

3.1.1 エポキシ樹脂

下塗り機能の発現には防食性に優れたエポキシ樹脂の適用が必須で、溶解力の弱いミネラルスピリットにも可溶な特殊変性エポキシ樹脂を開発⁷⁾し、耐候性との両立を目指した。開発した特殊変性エポキシ樹脂は、ミネラルスピリットで 10 倍に希釈しても白濁しない。

さらに、図1に示すように特殊変性エポキシ樹脂は、同じミネラルスピリット可溶性を有するアルキルフェノールタイプのエポキシ樹脂よりも、促進耐候性で高い光沢保持率を示す。

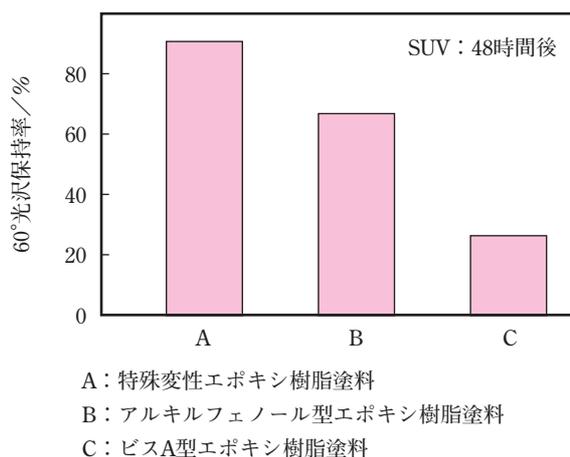


図1 エポキシ樹脂塗膜の耐候性

3.1.2 シリコン樹脂と架橋剤

シラノール基を有するシリコン樹脂は反応が速く、傾斜構造を形成しにくいいため、アルコキシ化されている状態での塗膜形成が望ましい。しかし容易に加水分解するため、塗料製造および貯蔵中の水分を少なくすることが重要となる。他方、配向後は空気中の水分で加水分解し速やかにシラノール基を再生し、シロキサン架橋を形成させる必要があり、そのためには塩基性触媒が必要となる。図2にシリコンオリゴマー単独の樹脂塗料と架橋剤としてアルキルシラン、又はアミノシランを加えた時の4時間乾燥の硬化性を測定した結果を示す。触媒活性を有するアミノシランを加えた時のみ初期の乾燥で硬化性が得られている。また、選定した架橋剤は加水分解で得られるシラノール基およびエポキシ基とも反応し、塗膜複合架橋による塗膜耐久性(防食性、耐候性)などに寄与していると推定される。

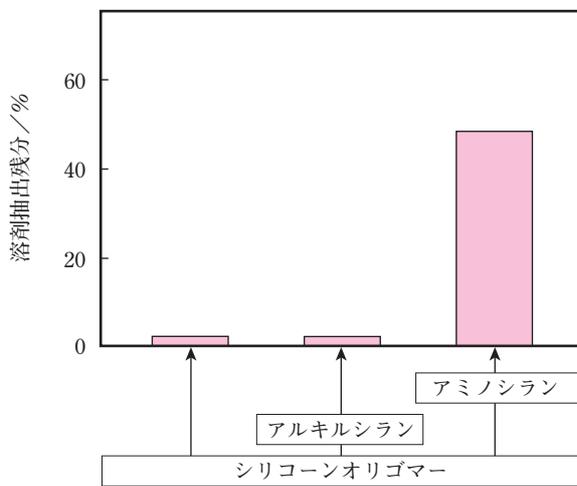


図2 シリコン樹脂の硬化性

3.2 塗膜の樹脂傾斜構造

溶解性パラメーター (SP 値) が $7 \sim 8(\text{cal}/\text{cm}^2)^{1/2}$ と低いシリコン樹脂は気相側に²⁾、 $10 \sim 11(\text{cal}/\text{cm}^2)^{1/2}$ と SP 値の高いエポキシ樹脂は金属素材側に対して親和性を有する⁸⁾。各々が配向するのに必要な SP 値差は十分ではあるが、そのままでは溶解性の低いミネラルスピリットを主溶剤とした塗料中で不安定である。そこでシリコン樹脂とエポキシ樹脂をミネラルスピリット中で安定にするために相溶化剤として、アクリル樹脂を見だし用いている。

3.2.1 アクリル樹脂

アクリル樹脂とシリコン樹脂を混合した系でのミネラルスピリットによる希釈性とアクリル樹脂の SP 値との関係を図3に示す。アクリル樹脂の SP 値を $8.0 \sim 8.2$ の範囲にすることで、樹脂を 20 倍ミネラルスピリットで希釈しても、白濁しない安定な混合系が得られる。また、アクリル樹脂とシリコン樹脂との SP 値差の傾斜構造に及ぼす影響を調べるために、エポキシ樹脂を含むエナメル塗膜のサンシャイン・ウエザオ・メーターによる促進耐候性試験を行った。図4に試験 2000 時間後の光沢保持率と SP 値差との関係を示す。アクリル樹脂とシリコン樹脂との SP 値差が $0.50 \sim 0.75$ の範囲で良好な光沢保持性が見られた。このことからシリコン樹

脂がこの SP 値差範囲で表面に配向しやすいと推定される。

先にも述べたように、塗膜耐久性向上のためにはエポキシ樹脂とシリコン樹脂の塗膜内複合架橋を必要とするが、架橋の程度によっては塗膜に内部応力を発生させ素地附着低下を生じ⁹⁾、防食性を低下させる。アクリル樹脂部の分子量の内部応力と光沢への影響を図5に示す。分子量を調整することで、内部応力を低くでき、光沢の両立が可能となる。

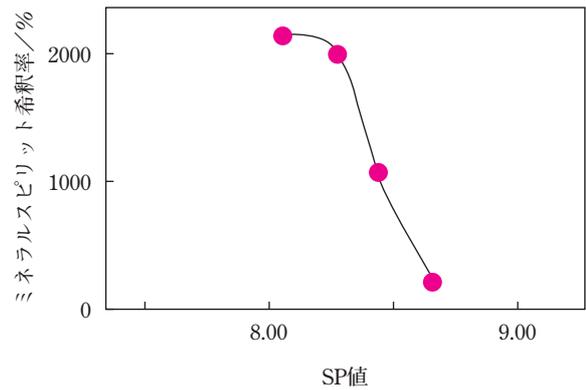


図3 アクリル樹脂のSP値と溶解希釈性

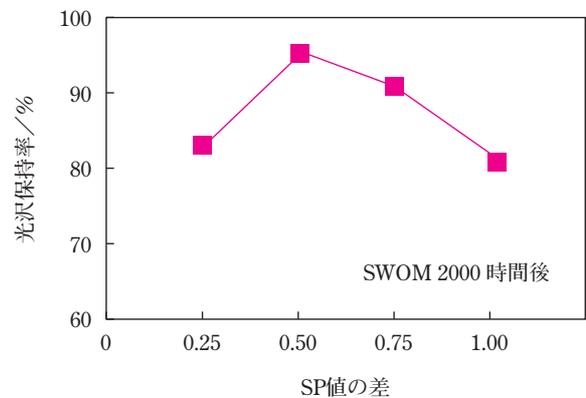


図4 アクリル樹脂とシリコン樹脂のSP値差と耐候性

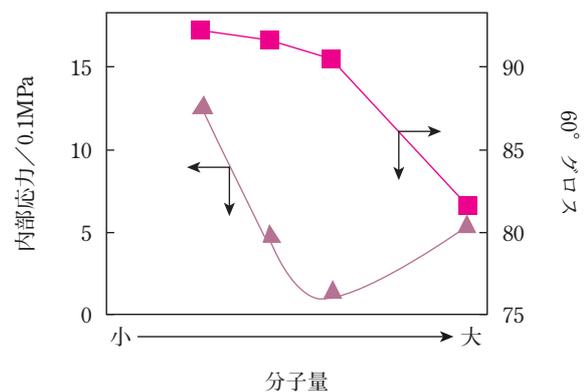


図5 内部応力と光沢の分子量の影響

3.2.2 塗膜の傾斜構造解析

シリコン樹脂/アクリル樹脂/エポキシ樹脂の3成分でのク
リヤー塗膜の CLSM での励起波長 UV351nm で観察を行った。
まず、アクリル樹脂に蛍光プローブを付加した塗膜を観察した。

図6に、塗膜表面近傍における各深さでのアクリル樹脂からの
蛍光強度を数値化した結果を示す。アクリル樹脂 (Ac) /エポキ
シ樹脂 (Ep) 系の場合と比較して、シリコン樹脂 (Si) を添加し
た系では、表面から約 10 μ m までの深さにおいてアクリル樹脂濃
度が低いことが判る。しかし、この結果から表面に配向してい
るものがシリコン樹脂とは、断定することができない。そこで、エ
ポキシ樹脂に蛍光プローブを付加した塗膜について観察を行っ
た。図7に、エポキシ樹脂に蛍光プローブを付加した塗膜の断面
観察像を示す。反射像 (図7-a) は塗膜全体を、蛍光像 (図7-b)
はエポキシ樹脂の存在域を示している。これらの重ね合わせ (図
7-c) より、塗膜表面にはエポキシ樹脂が存在していないことが
わかる。以上の図6および図7の結果から、塗膜の最表面にはア
クリル樹脂やエポキシ樹脂成分以外のシリコン樹脂成分が配向し
ていると示唆される。

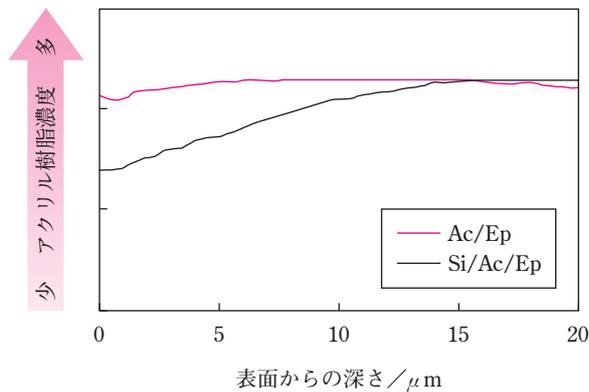
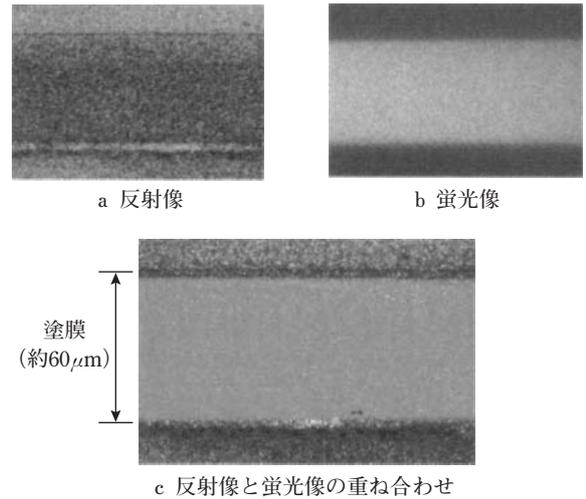


図6 深さ方向のアクリル樹脂濃度変化



エポキシ樹脂に蛍光プローブを付加して観察

図7 塗膜断面のCLSM写真

3.3 塗膜物性と性能

3.3.1 塗膜物性

開発した塗料の塗膜特性を表1に示す。本開発品は一般の強
溶剤系のエポキシ樹脂塗料 (JIS K 5551 2種下塗り塗料) に比
し、塗膜に発生する内部応力も低く応力緩和能も高い。さらに、
酸素透過性、透湿性などの膜バリアー性は、強溶剤系のエポキシ
樹脂塗料に近い値を示す。その他、硬化性および引張り強度、伸
び率の結果からも従来のエポキシ樹脂塗膜とポリウレタン樹脂
塗膜との併せた性質を示している。

3.3.2 防食性と耐候性

本開発品の防食性レベル評価するために磨き軟鋼板上に塗装
したパネルで複合サイクル試験 (JIS法: 100サイクル) を実施
した。膜厚の影響を最小にする
ために、本開発品および比較の
ポリウレタン上塗りを1回塗り
で乾燥膜厚が 60 μ mになるよう
に塗装した。さらに現行塗装仕様
と比較するために従来のエポキ
シ下塗りを 50 μ mで塗装した後、
ポリウレタン上塗りを 25 μ m塗
装、トータルで 75 μ mとした塗装
パネルも同時に試験した。試験
結果を表2に示した。本開発品
は従来の塗装仕様と同等の防
食性を有することが判った。応
力緩和能の高い本開発品は、
特に内部応力が小さく、カット
部の付着に優れることが確認
できた。

表1 開発品の塗膜特性

塗膜評価項目		乾燥 日数	開発品	エポキシ樹脂塗料 (JIS K 5551下塗)	
内部応力	(kgf/cm ²)	42日	1.8	22.0	
	最大 (kgf/cm ²)		43	97	
応力緩和	14時間後 (kgf/cm ²)	42日	2	81	
	半減時間 (秒)		20	> 50400	
酸素透過係数	*1	42日	3.2 $\times 10^{-11}$ *2	1.5 $\times 10^{-11}$ *2	
透湿係数	*3	42日	3.4 $\times 10^{-3}$	3.5 $\times 10^{-3}$	
硬化性	溶剤抽出残分 (%)	1日	82	87	76
		7日	86	92	86
引張り試験	破断伸び ^o (%)	7日	22	2	62
	破断強度 (kgf/cm ²)		167	274	154

(注) *1: cm³ (STP) · cm/cm² · sec · cmHg

*2: 塗膜厚140~160 μ mにて測定

*3: g · cm/m² · 24h · mmHg

ポリウレタン樹脂塗料
(JIS K 5657上塗)

表2 促進防食性評価結果

複合サイクル試験 (JIS法) 100サイクル
下地板：磨き軟鋼板

塗装仕様	下塗り	開発品 60 μ m	ウレタン上塗り 60 μ m (JIS K 5657 上塗り)	エポキシ下塗り 50 μ m (JIS K 5551 下塗り)
	上塗り	—	—	ウレタン上塗り 25 μ m (JIS K 5657 上塗り)
テープ剥離幅		テープ剥離後 1~4mm	テープ剥離後 全面剥れ	テープ剥離後 2~4mm

表3 屋外暴露防食試験結果 (千倉水平バクロ12ヶ月)

プラスト鋼板 (ISO A Sa2.5)	さび鋼板 (ISO D St-3)	溶融亜鉛メッキ (HDZ55溶剤脱脂)	エポキシジンク 塗装鋼板	無機ジンク 塗装鋼板
開発品 (2回塗り：120 μ m)				
5mm	4mm	1mm	0.5mm	0.5mm
エスコNBセーフティー (60 μ m) / セラテクトマイルド中塗 (30 μ m) / セラテクトUマイルド (30 μ m)				
9mm ふくれ・さび発生幅(片側最大)	3mm	1mm	0.5mm	0.5mm

さらに実用性を判断するため各種下地に塗装したパネルの海浜地区(千倉)の暴露試験を実施した。乾燥膜厚が120 μ mになるように本開発品を2回塗装した。比較は、既の実績のある弱溶剤系塗料での塗装システムで、弱溶剤エポキシ下塗り60 μ m、弱溶剤ウレタン中塗り30 μ m、弱溶剤ウレタン上塗り30 μ mにて塗装した。表3に12ヶ月後の暴露結果を示す。カット部の錆、ふくれ幅ともに現行の弱溶剤系塗装システムに比し遜色ないレベルを維持している。以上の結果から、3種類の塗料を用いて3回の工程で塗装する従来の塗装仕様に比べ、開発品は2回塗装で仕上げることが可能となる。

サンシャインウエザオメーター(SWOM)による本開発品とポリウレタン樹脂塗料の促進耐候性の評価を行った。評価パネルは複合サイクル試験と同じ仕様で作成した。結果を図8に示す。開発品は2000時間後の光沢保持率が95%以上で、塗膜の黄変もなく、優れた耐候性を有している。シリコン樹脂系塗料に近い耐候性を有している。シリコン樹脂が塗膜表面に配向する傾斜構造によって、高耐候性を示したと推定される。

4. 結 論

工程短縮型に注力して弱溶剤を使用した上下兼用の塗料を開発し、以下の知見を得た。

- ①表層にシリコン樹脂、下層のエポキシ樹脂を主体とした傾斜構造を形成する技術を開発した。主な組成は、シリコン、エポキシ、アクリル樹脂および架橋剤の4成分から構成される。
- ②傾斜構造はシリコン樹脂とエポキシ樹脂の表面張力差およびアクリル樹脂のSP、分子量を適性範囲にすることで達成した。
- ③共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用い深さ方向の組成を解析、確認した。

開発品の耐候性はシリコン樹脂塗料とほぼ同等レベルであり、防食性も従来のエポキシ樹脂系下塗り/ウレタン樹脂系上塗りの塗装仕様と遜色ないことが確認できた。

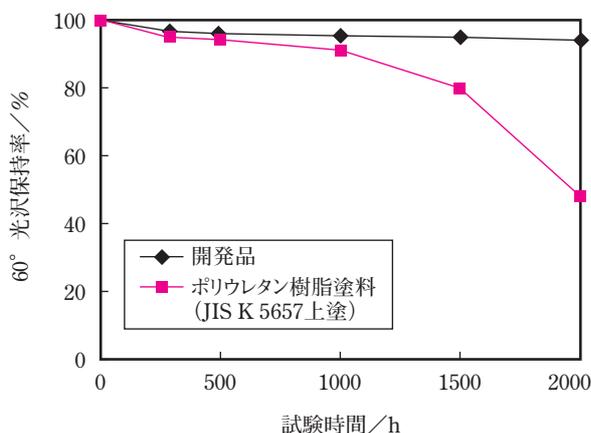


図8 促進耐候性 (SWOM) の試験結果

参考文献

- 1) 大西和彦、高林勇;塗料の研究, No.130, p.8-13 (1998)
- 2) 黒川雅哲、畠田真一、中野 正;塗料の研究, No.138,p.71-75 (2002)
- 3) 町田洋人;第22回鉄構塗装技術討論会発表予稿集, p.77-82 (1999)
- 4) 佐藤弘三;概説塗料物性工学, p.127-148 (1973)
- 5) 今井丈夫;工業化学雑誌, p.688-691 (1995)
- 6) 藤谷俊英、瓦家正英;塗料の研究, No.122, p.9-17 (1993)
- 7) 松田光司、上島正男;塗料の研究, No.140, p.59-65 (2003)
- 8) 村瀬平八; XVth FATIPEC Congress 3E-Activities Vol II
June '80 Amsterdam
- 9) 佐藤忠明;塗料の研究, No.116, p45-52