

水性2液ウレタンプライマー サーフェーサー

Water-borne Two-Package Polyurethane Coatings For Automotive-
Refinish Primer-Surfacer



関西ペイント販売㈱
自動車補修塗料本部
開発技術部(東京)
西澤安明
Yasuaki
Nishizawa



関西ペイント販売㈱
建設塗料本部
開発技術部建築G(平塚)
中村皇紀
Koki
Nakamura

SUMMARY

Recently, on automotive-refinish market, they need a low-VOC paint for the increase in the attention in environment issue. Then, we developed the water-borne paint for primer-surfacer, as a part of the water-borne automotive-refinish system that is possible to reduce VOC drastically. We selected two-package polyurethane coatings for cross-linking between acrylic-polyol and polyisocyanate, because of characteristically fast dry, and high-performance. Developed water-borne primer-surfacer had the same performance as solvent-borne primer-surfacer. We developed primer-surfacer by following three objects, ① suitable structure and characteristic of acrylic-polyol in new formulation, ② an application of easily water-dispersible hydrophilic polyisocyanate, ③ an optimum of kind and amount of filler. We could reduce an amount of solvent about 85% in primer-surfacer process by using of "SUISEI urethane primer-surfacer".

要 旨

自動車補修塗料業界は、近年環境意識の高まりから低 VOC 塗料が要求されつつある。そこで、大幅な VOC 削減が可能な水性塗料塗装システムの中で、水性プライマーサーフェーサー（プラサフ）を開発した。硬化系は、硬化乾燥性、塗膜性能に優れるアクリルポリオールとポリイソシアネートの水性2液ウレタン硬化系を選定した。アクリルポリオールの樹脂形態、樹脂特性の最適化、および水分散性に優れる親水化処理ポリイソシアネートの適用、および体質顔料の種類と PVC の最適化により、溶剤型2液ウレタンプラサフと塗装作業性、塗膜性能が同等であり、有機溶剤量が85%削減可能な水性ウレタンプラサフを開発することができた。

1. 緒 言

これまでの自動車補修用塗料は、塗膜の高耐久性と高作業性のニーズに対応して開発されてきた。しかし、近年はそれらの要求に加え、社会の環境意識の高まりから、法令（消防法、PRTR 法等）への対応と一般者・周辺住民へ配慮した低 VOC 量の環境配慮型塗料の要求が拡大しつつある。

弊社の下地から上塗りまでの自動車補修塗装システムにおいては、低 VOC 化の1つの提案として、溶剤型塗料のハイソリッド化を達成した製品を市場へ提供しており、プラサフ（プライマーサーフェーサー：下地塗料）としての「JUST H-S フィラー」¹⁾ および光硬化系を利用した「OPT サーフェーサー」²⁾、トップコートクリヤーベースとしての「レタンPGマルチクリヤーHXシリーズ」は、自動車補修業界で好評を得ている。

表1 海外自補修塗装分野における最も厳しいVOC規制

カリフォルニア州 (L.A.等南海岸地域限定)		
SCAQMD ルール1151 ('89~)		
自補修塗装および部品塗装についての規制		
対象	規制値 (g/L)	
表面処理剤	780	
プライマー/プラサフ	250	
シーラー	340	
トップコート	標準仕様	420
	特殊仕様	840

しかし、大幅な VOC 削減や海外規制への対応(表1)³⁾等を可能とする次世代の自動車補修塗装システムにおいては、下地から上塗りまでの更なるハイソリッド化、水性化が必要となっている。

本研究では、自動車補修塗装システムの中で、総 VOC 量を低減させるに有効な水性プライマーサーフェーサーの開発について報告する。

2. 開発コンセプト

2.1 プラサフに要求される機能¹⁾

自動車の損傷部の補修塗装工程を図1に示す。標準的な工程としては、パテ～プラサフ～上塗りの工程に分けられ、この中で、プラサフに求められる機能を以下にまとめた。

① 速乾性

プラサフ工程を短縮化するためには、低温かつ短時間で塗膜を乾燥させることが必要となる。弊社現行溶剤型プラサフの加熱(60℃)乾燥の時間は20分～40分であり、これを目標とした。

② ペーパー目隠蔽性、および研磨性

前工程であるパテ工程では、比較的粗い番手のサンドペーパー(#120～#320)を使用してパテ部を研磨する為、研磨部に大きなペーパー傷が残る。プラサフの役目はこ

の傷を覆い隠すことであり、さらに細かい番手のサンドペーパー(#600～#1000)で研磨でき、短時間の研ぎ作業で平滑な表面を形成できる必要がある。

③ 耐溶剤性

プラサフ塗膜の耐溶剤性が弱い場合、上塗り塗料中の有機溶剤がプラサフ塗膜に浸透した時、プラサフ塗膜が溶解膨潤し、上塗り塗膜にチヂミが発生することがある。そのため、上塗り塗料中に含まれる溶剤による溶解膨潤性を可能な限り小さくすることを目標とした。

④ 塗膜品質

システム塗膜の塗膜品質(密着性、耐水性、耐候性など)については、新車塗膜に相当する性能を目標とした。

2.2 架橋反応性と硬化性

前記の要求機能、特に③・④の機能を得る為には、基体樹脂と硬化剤の各官能基を反応させることによって架橋密度の高い塗膜を形成させる必要がある。表2に、水系における架橋反応の一覧を示した⁴⁾。

低温反応性、塗膜性能、コストの面から、プラサフ塗膜の架橋系としてポリオール(官能基:水酸基)とイソシアネート基の系が最も適していると判断し、この架橋システムでの開発に着手した。

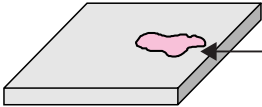
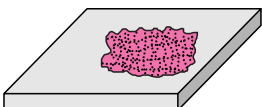
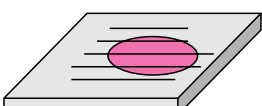
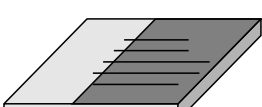
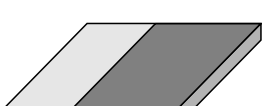


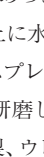

補修部			自動車ボデー上の損傷部～補修部の処理(研磨)	
	パテ工程	塗布		損傷部にヘラを使って2液型ポリエステルパテを塗布
研磨			パテの乾燥後にサンドペーパーを使って研磨	サンドペーパーは、比較的粗い番手(#120～#320)を使用する
プラサフ工程	塗装		エアースプレーガンにより2液型ウレタンプラサフを塗装	プラサフ膜厚 50μm以上 乾燥条件 60℃、20～40分
	研磨		乾燥後にサンドペーパーを使って研磨	サンドペーパー(#600～#1000)を使用して表面を平滑に仕上げる
上塗り工程			エアースプレーガンにより上塗り塗料を塗装	補修作業の完了

図1 自動車損傷部の補修塗装工程

表2 水系における架橋反応一覧

名称	官能基 1	官能基 2	低温反応性	塗膜性能	コスト	安定性
カルボニル基+ヒドラジド	-C=O	-NH-NH ₂	○	△	○	1液
エポキシ+アミン		-NH ₂	△	○	○	2液
水酸基+イソシアネート基	-OH	-N=C=O	○	○	○	2液
カルボキシル基+カルボジイミド	-COOH	-N=C=N-	○	○	△	1液 or 2液
カルボキシル基+オキサゾリン	-COOH		△	○	△	1液
エポキシ+カルボキシル基		-COOH	△	○	○	1液
アルコキシシランの自己縮合	-Si(OR) ₃		○	○	△	1液

3. 実験

3.1 塗膜性能試験板の作成

各種素材（軟鋼板、亜鉛めっき鋼板、新車塗膜）を# 240 サンドペーパーで研磨し、その上に水性ウレタンプラサフを乾燥膜厚で60～70 μ mとなるようにスプレー塗装し、60℃で30分間乾燥した後、# 800ペーパーで水研磨した。その上に、「PG2Kカラーベース」（関西ペイント社製、ウレタン硬化型ベースコート塗料）を乾燥膜厚で15 μ mとなるようにスプレー塗装し、10分間静置後、「PG2K Mクリヤー」（関西ペイント社製、ウレタン硬化型クリヤー塗料）を乾燥膜厚で50 μ mとなるようにスプレー塗装し、60℃で20分間、さらに80℃で180分間強制乾燥して試験板を得た。

3.2 試験方法

3.2.1 粒子径分布の測定

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製：LA-910）を用いて、各試験塗料をレーザー光透過率が（90 \pm 2）%となるように脱イオン水で希釈し、試験塗料中の樹脂粒子等の粒子径分布を測定した。

3.2.2 鋼板上付着力の測定

軟鋼板上に作成した塗膜性能試験板において、軟鋼板とプラサフ塗膜の界面での剥離強度を表面界面物性解析装置 SAICAS（ダイプラ・ウィンテス社製）を用いて測定し、プラサフ塗膜の鋼板上付着力とした。

3.2.3 透湿量の測定

塩化カルシウム 5g を入れた 20CC マヨネーズビンの開口部（20mm ϕ ）にプラサフの単離塗膜を接着し、40℃プリスタボックス内に静置した後、塩化カルシウム重量を測定し、その増加量をプラサフ塗膜の透湿量とした。測定は24時間毎に7日間行い、7日間の平均値を測定値とした。

3.2.4 研磨作業性試験

プラサフを塗装、乾燥後に# 800サンドペーパーで水研磨した時のペーパーへの目づまりの有無を評価した（○：目づまりなく良好、□：若干目づまりあり、×：目づまりあり）。

3.2.5 上塗り仕上がり性試験

試験板の仕上り性を目視観察した（○：良好、×：チヂミが発生）。

3.2.6 密着性試験

試験板の一部分を素材まで達するように2mm 碁盤目100個の切り傷を入れ、その部分に粘着セロハンテープを貼り付け強く剥離した後、塗膜上に残っている碁盤目の数を調べ、密着性を評価した（碁盤目残数 ○：90個以上、□：30～90個、×：30個以下）。

3.2.7 耐水性試験

試験板を40℃の恒温水槽に10日間浸漬し取り出した後、1時間放置後の塗膜の状態を目視で評価した（○：異常なし、×：ツヤビケ・フクレあり）。

3.2.8 耐屈曲性試験

試験板の塗面が外側になるようにして、30mm 径のマンドレルの周りに約1秒間かけて180度折り曲げ、試験板の屈曲部の塗膜の状態を目視で評価した（○：異常なし、×：われ・剥離あり）。

4. 結果と考察

4.1 基体樹脂の設計

開発する水性プラサフは2液型とし、プラサフベース用基体樹脂をアクリルポリオール、硬化剤用をポリイソシアネートとした。また、アクリルポリオール樹脂は、樹脂組成設計の自由度が高いこと、加水分解性が低いなどの点を考慮し、共重合性アクリルモノマーを主な成分としたアクリル樹脂を使用した。

4.1.1 水性塗料用アクリル樹脂の形態⁴⁾

水性塗料用樹脂は、その形態から次の4つに分類される。

- ① 水溶性
- ② コロイダルディスパージョン
- ③ エマルション
- ④ スラリー

図2にこれらの模式図を、表3に各形態の特性を示した。

表3に示すように、粒子径が大きくなるのに伴い、塗料固形

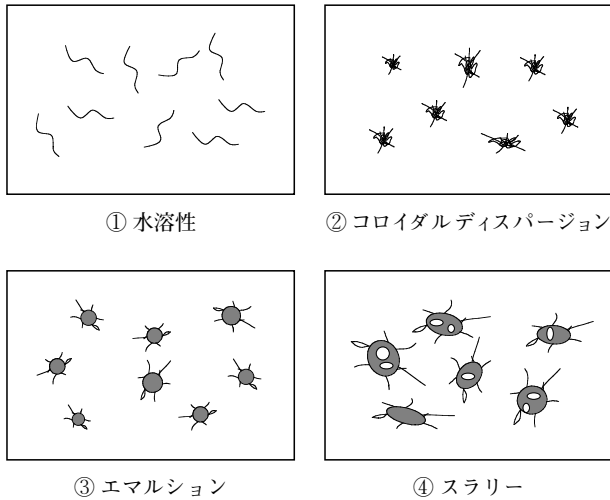


図2 水性塗料用樹脂の形態

分、乾燥性、耐水性は向上するが、樹脂の貯蔵安定性や塗面の平滑性が低下することがわかる。そこで、乾燥性、安定性などの点から水性プラサフの基体樹脂は、エマルション形態を選定した。

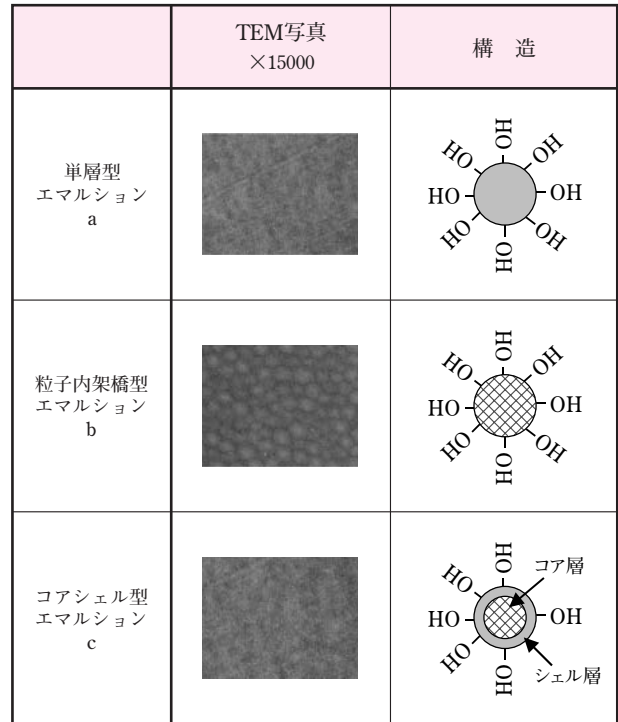


図3 アクリルエマルション構造の概念図

表3 水性用樹脂の形態と特性

形態	水溶性	コロイダル ディスパージョン	エマルション	スラリー
粒子径 (μm)	0.01>	0.01~0.1	0.1~1	1<
親水性部分	多い	←→	←→	少ない
塗料固形分	低い	←→	←→	高い
乾燥性	遅い	←→	←→	速い
ポリマー分子量	低い	←→	←→	高い
耐水性	悪い	←→	←→	良い
樹脂安定性	良い	←→	←→	悪い
塗面平滑性	良い	←→	←→	悪い

表4 プラサフ要求機能に対する樹脂特性の影響

要求機能	樹脂特性		
	低 ← Tg → 高	低 ← 水酸基価 → 高	低 ← 架橋度 → 高
速乾性	→	→	→
研磨性	→	→	→
耐溶剤性	→	→	→
耐水性	→	→	→
造膜性	→	→	→

4.1.2 アクリルエマルションの設計

表4に要求機能に対する樹脂特性の影響を示した。また、図3にアクリルエマルションの構造概念図を示す。この中で、aの単層型のエマルションでは全ての機能の両立が困難であった。また、bのジビニルモノマーによる粒子内架橋型エマルションでは、造膜性が劣るため緻密な塗膜が得られなかった。そこで、これらの機能を両立する手法として、cのコアシェル型を選定した⁵⁾。このエマルションは2層構造をとり、コア層(粒子内部)とシェル層

(粒子外部)から構成される。コア/シェル層の比率、各層のモノマー組成(水酸基価、ガラス転移温度 Tg)、架橋度のバランスを取るにより、要求機能の両立が可能となった。また、TEM 写真観察においてもコアシェル型により緻密な塗膜が得られていることが確認できる。

4.1.3 ポリイソシアネートの選定

水性2液ウレタン塗料においては、硬化剤成分であるポリイソシアネートにおいて、①イソシアネート基と水の反応抑制、②エマルションとポリイソシアネートの混合性が重要なポイントとなる。

① イソシアネート基と水の反応抑制

イソシアネート基は、基体樹脂の水酸基（-OH）と反応し、ウレタン結合による架橋を形成することで、強靱な塗膜となるが、水中では同時にイソシアネート基が図4のように水と反応し、ウレア基と二酸化炭素を生成する。そのため、架橋点の減少による塗膜性能の低下、二酸化炭素の発生によるピンホールなどの塗膜欠陥が生じる場合がある。

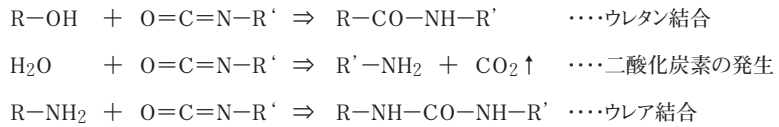


図4 イソシアネート基(O=C=N-R')の反応式

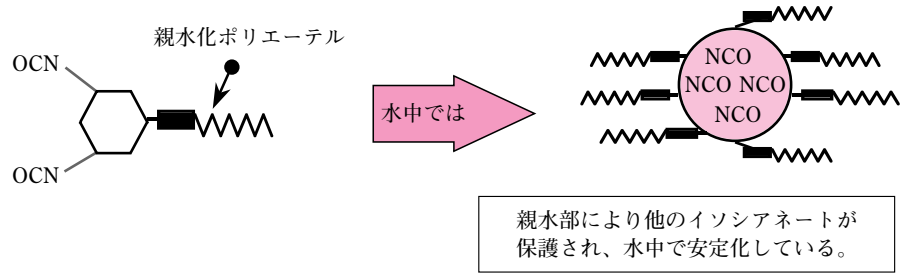


図5 親水化ポリイソシアネートの水中分散状態

現在、ポリイソシアネートに親水性ポリエーテルを部分的に反応させた親水化ポリイソシア

ネートが開発され、この親水化処理により、図5のように水中では硬化剤の親水部が水側へ移行し、疎水性のイソシアネート基が粒子内部へ配向する形態をとるため、水中でイソシアネート基と水との反応を抑制することが可能となった⁶⁾。

② 混合性

自補修塗装市場では、プラサフベースと硬化剤の混合は手攪拌で行う。この時、攪拌が不十分であった場合、硬化剤が均一に混合されず液中に局在化するので、架橋点が減少し塗膜性能が低下するおそれがある。図6にアクリルエマルション単独、アクリルエマルションへ親水化ポリイソシアネート、および親水化処理をしていない未変性のポリイソシアネートを手攪拌により混合した場合の3つの条件での塗液の粒子径分布、および各塗液の乾燥塗膜の状態を示す。親水化していない未変性ポリイソシアネートは、水への分散が不十分であるため、1μmから10μm程度の大きな粒子が混在し均一な塗膜が得られない。一方、親水化ポリイソシアネートはエマルションとほぼ同じ粒子径まで水分散が可能となり、均一な塗膜が得られていることがわかる。

以上の点を満足させる親水化ポリイソシアネート、希釈有機溶剤の種類、量を検討し硬化剤組成を選定した。

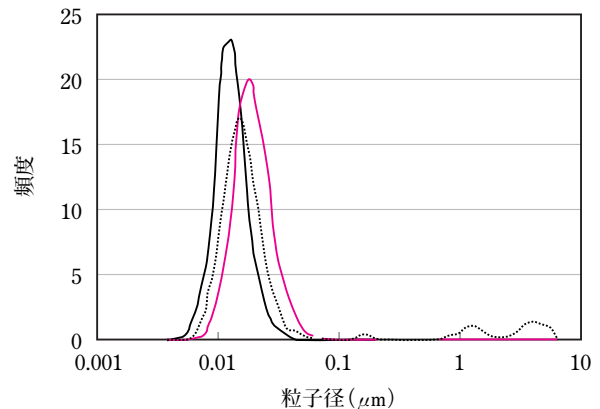
4.2 塗料の設計

4.2.1 体質顔料の選定

プラサフ塗料には、研磨性、およびペーパー目隠蔽性（パテ研磨時のサンドペーパーによる大きな傷を覆い隠す）を目的とするフィラー効果を発揮させる為に、体質顔料を配合して設計される。次に、体質顔料の種類、顔料容積濃度（PVC）の設計指針を述べる。

① 顔料種の選定

図7にPVC一定での顔料の種類による鋼板上付着力、お



塗膜状態	
—	エマルション単独 ○
—	親水性ポリイソシアネート混合 ○
⋯	未変性ポリイソシアネート混合 △

図6 ポリイソシアネート種による粒子径分布と塗膜状態の比較

よび透湿量について調べた結果を示す。この中で、球状顔料は葉片状顔料に比べ付着力が優れること、葉片状顔料は球状顔料に比べ透湿性が低く、耐水性の優れることが確認できた。

② PVC (Pigment Volume Concentration) の最適化

プラサフベースのPVCを高くしていくと研磨性やペーパー目隠蔽性は向上する。しかし、ある一定のPVC以上になった場合、上塗りとの密着性が著しく低下したり、上塗り中の主として溶剤の吸い込みにより仕上がりが低下する場合がある。密着性が低下し始めるPVCでは透湿量が急激に増加しており、このときのPVCが臨界PVC（CPVC）であると考えられる（図8）。

これは、CPVC以上では基体樹脂が顔料粒子間の空隙を満た

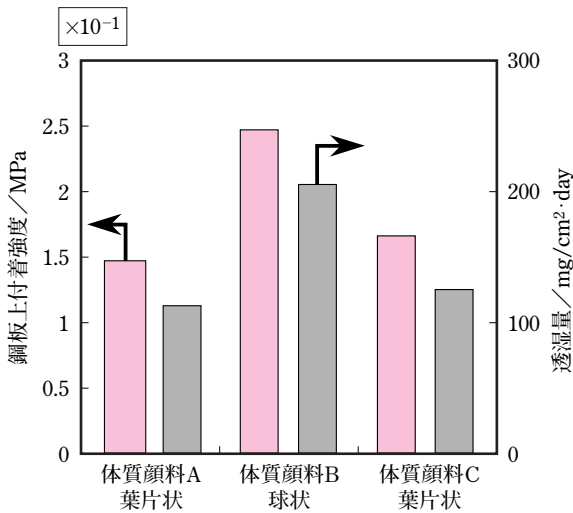


図7 体質顔料種による鋼板上付着力と透湿量の比較

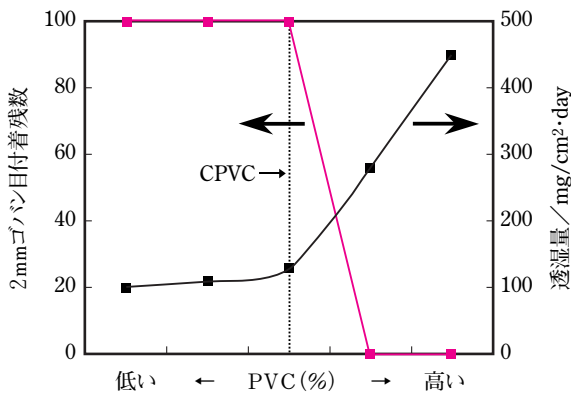


図8 上塗り密着性と透湿量の変化

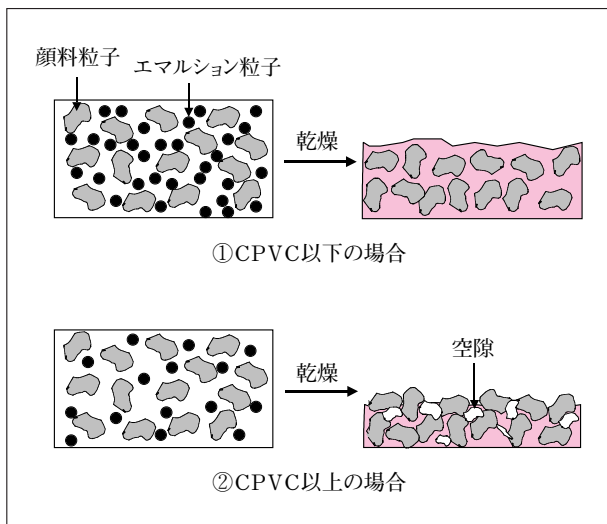


図9 エマルジョン塗膜の模式図

すことが出来なくなり、図9の②のように、樹脂の連続相が減少し、さらに塗膜中に空隙が生じて塗膜が脆くなった結果、密着性が著しく低下したと考えられる⁴⁾。以上の点から、体質顔料種の最適化を行い、最も良好な物性が得られる顔料濃度で設計した。

4.3 開発品の塗料性状と塗膜性能

開発した水性2液ウレタンプラサフと従来の溶剤型2液ウレタンプラサフとの比較を表5に示す。水性ウレタンプラサフの適用によって、プラサフ工程の揮発有機溶剤量の約85%が削減可能となった。また、水性ウレタンプラサフベースは、消防法、有機溶剤予防規則、PRTR法の制約・制限から適用外となる。さらに、海外各国のVOC規制値をもクリアすることが可能となった。一方、60℃加熱乾燥における硬化時間、研磨作業性、上塗り仕上がりに、塗膜性能ともに従来の溶剤型2液ウレタンプラサフと同等であり、下地作業効率を維持したまま環境規制へ対応することが可能となった。

5. 結論

プラサフ工程は、仕上がった塗膜外観からは直接目に触れる部分ではなく軽視されがちで、その選択は塗装業者任せの一面がある。特に付加価値を見出せなかった過去からは、速乾化、工程短縮を望むあまり、VOCの観点からの見直しがなされることが無く、手の加えられる頻度が少なかったと言える。しかし、塗装系全体で早急に低VOC化を実行するにはプラサフ工程も重要な構成塗料・工程であり、本報告のように塗膜品質と作業性と低VOC化を全て満足させる製品を開発することができた。広く本業界の一助となる評価が得られることを期待している。

今後、自補修市場においても、加速度的に環境意識が高まると考えられ、これらの要求にも対応できる製品開発に努め、顧客満足度への充足と共に、社会環境の改善に少しでも貢献できるように努力を続けていく所存である。

6. 参考文献

- 1) 富田真司、柳口剛男；塗料の研究、No.135, p.61-65 (2000)
- 2) 岡田斗士一、富田真司；塗料の研究、No.139, p.62-66 (2002)
- 3) SCAQMD ホームページ；<http://www.aqmd.gov/rules/html/r1151.html> より抜粋
- 4) 関西ペイント株式会社；水性塗料の基礎と最新技術 (2001)
- 5) 津村昌伸、中村皇紀；塗料の研究、No.140, p.71-75 (2003)
- 6) 長島清二、埜村峰之；塗料の研究、No.130, p.30-37 (1998)

表5 水性2液ウレタンプラサフの塗料性状と塗膜性能の比較

		水性2液ウレタンプラサフ	当社溶剤型2液ウレタンプラサフ	
硬化条件 (60℃)		30分	20分	
塗料性状	塗装粘度 (IHSカップ/20℃)	15秒	12秒	
	塗装時固形分 (%)	49~53	45~50	
規制対応	PRTR対象物質	含有しない	含有する	
	有機溶剤予防規則	非該当	該当物質有り	
	消防法	主剤	非危険物	第四類1石油類
		硬化剤	第四類3石油類 (水溶性)	第四類1石油類
	塗装時溶剤量 (%)	約8.5~9.5	50~55	
	VOC (g/L)	250>	560~600	
塗膜性能	研磨作業性 (#800水研)	○	◎	
	上塗り仕上がり性	○	○	
	密着性	銅板	○	○
		亜鉛めっき鋼板	○	○
		新車塗膜	○	○
	耐水性 (40℃10日没水)	○	○	
	耐屈曲性	○	○	
【塗装工程】 各種素材 (#240空研ぎ) ~各プラサフ (各硬化条件) ~研磨 (#800水研) ~PG2Kカラーベース (指触乾燥) ~PG2KクリヤーM (60℃20分+80℃180分)				