

ウレタン変性エポキシ樹脂系下塗塗料

「スーパーザウルスⅡ」の開発

“SUPER SAURS II”, Turpentine-Soluble Polyurethane Modified Epoxy Coating for Primer



汎用塗料本部
建築製品技術部
尾崎 透
Toru
Ozaki

1. はじめに

弊社では環境問題の改善及び溶剤中毒、経皮毒性、悪臭飛散等人体への影響を及ぼす問題を解決するために独自に開発したターペン可溶変性エポキシ樹脂を用いて設計したエポキシ樹脂錆止め下塗「スーパーザウルス」を展開している¹⁾。本下塗は高い防錆性を有し、幅広い素材・旧塗膜・上塗適性を有する万能下塗として市場で長く実績を有する。本下塗の性能を維持し、さらなる安全性、特に皮膚及び粘膜刺激性の低減及び施工性の改善（工程短縮、汎用性拡大）を目的としたウレタン変性エポキシ樹脂錆止め下塗「スーパーザウルスⅡ」を開発したので紹介する。

また屋内・屋外の鉄扉、屋根、手摺・階段などの鉄部のみならず亜鉛メッキ・ステンレスなどの非鉄部位でも十分な防錆力を発揮する。その他モルタル・スレート・サイディングなどの非金属面にも適用可能である。

2. 開発コンセプトと機能目標

開発コンセプトは、環境配慮と安全性を重視し、従来品と同様ターペン可溶型でかつ機能目標は以下とした。

- ① JIS K 5551 A 種の防食性を有すること（従来品と同等の防食性）
- ② 従来品と同等の優れた下地適性、旧塗膜適性を有すること。
- ③ 特定化学物質であるエチルベンゼンの含有量が1%未満であること。

これらの機能目標と下記に示す新たな機能を付与するために、従来品の二液型エポキシ・アミン硬化系から独自に開発したウレタン変性エポキシ樹脂を用いて本品を開発した。

- 1) 従来品に使用していたアミン系化合物よりも経皮毒性の低いイソシアネート系化合物を用いることで皮膚及び粘膜刺激性を低減できる。
- 2) 本品はイソシアネート系化合物を架橋剤として用いているため、汎用的な上塗である合成樹脂調合ペイント（以

下、SOP）・一液ウレタン系上塗との組み合わせにおいても良好な仕上がり外観をうることができる。

従来からの二液型エポキシ・アミン系硬化系の下塗塗料はこれらの上塗との組み合わせにおいてチヂミ、シワ等の塗膜外観の品質不具合が発生する場合があります、適性には制約があった。

本品に使用しているウレタン変性エポキシ樹脂は応力緩和特性・環境遮断性・素材付着性に優れており、特殊な防錆顔料を適用することにより従来品（二液型エポキシ・アミン系硬化系）と同等の防食性をうる事が期待される²⁾。

3. 防食塗膜特性の評価と要素技術

下塗塗料の防食性には

- ① 優れた応力緩和特性
- ② ドライ・ウェット環境遮断性の両立
- ③ 優れた素材付着力

などの塗膜特性が必須である。今回の開発過程で見出した要素技術により上記機能を達成した。その代表的な要素技術の概略について紹介する。

- ① 優れた応力緩和特性

内部応力、応力緩和特性は樹脂組成が大きな支配要因である。そこで顔料種を固定し、塗膜の顔料濃度（PVC）を変動させ内部応力、応力緩和時間の特性を確認した。図1に示すとおり強溶剤エポキシ系塗膜の内部応力はクリアー塗膜でも高く、PVCの増加に伴い増大するのに対し、本品は弱溶剤エポキシ系同様にクリアー塗膜の内部応力は低く、PVCの変動に伴う内部応力の変化は少ないことが確認された。

図2にPVCと応力緩和時間を示す。強溶剤エポキシ系は応力緩和時間が長い、本品と従来品は短い。すなわち塗料から塗膜になる過程（NV上昇、架橋反応）で発生する内部応力を緩和する能力に優れる。

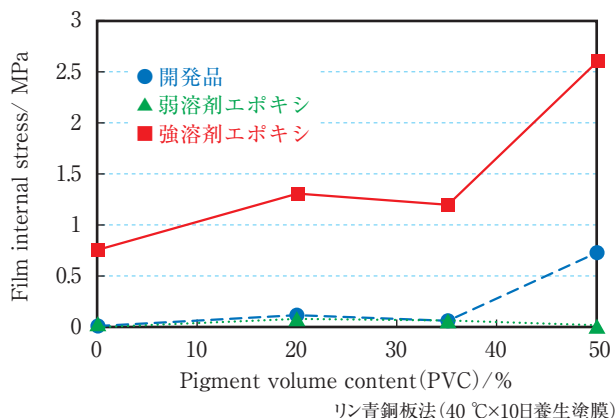


図1 PVCと内部応力の関係

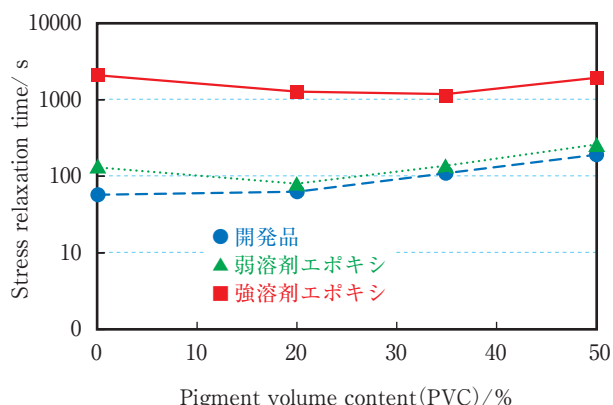


図2 PVCと応力緩和時間の関係

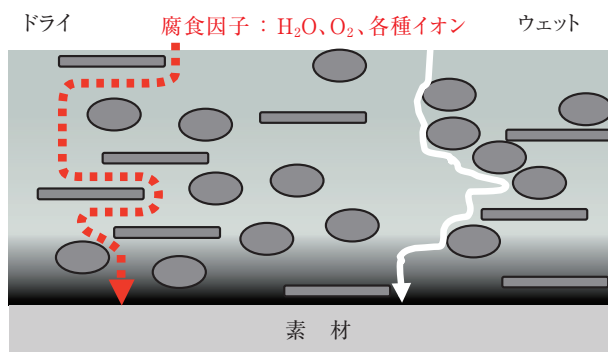


図3 塗膜における腐食因子の環境遮断性の考え方

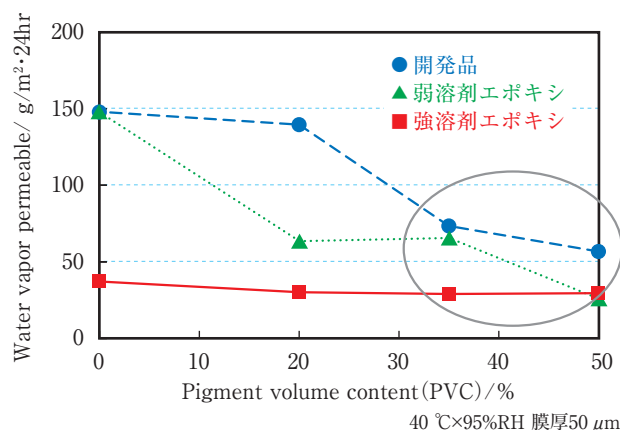


図4 PVCとドライ環境遮断性の関係

以上のことから本品は下塗に必要な重要機能の1つである初期の付着力の維持に優れた塗膜であると言える。

②ドライ・ウェット環境遮断性の両立

金属素材の腐食因子となる H_2O 、 O_2 、各種イオンの素材への進入はドライ、ウェット両環境下で進行する。環境遮断性とはこれら腐食因子の素材への侵入を遮断する特性をいう。図3に示すようにドライ環境下では顔料が腐食因子の進入の障害となるのが特徴的だが（迂回効果）、ウェット環境下では顔料／樹脂界面に水が局在化する特性上、この界面の連鎖はすなわち腐食因子の侵入ルートとなる。実際にはドライ・ウェットが複合する環境で腐食因子は塗膜に侵入、拡散し素材に到達する。

環境遮断性能を高くするためには適切な樹脂組成と最適な顔料濃度に設計することが重要である。そこでまず顔料濃度PVCを変動させて、水蒸気透過性の評価によりドライ環境遮断性を評価した（図4：水蒸気透過性が少ないことはドライ環境遮断性に優れたことを示唆する）。強溶剤エポキシ系はバインダー自体の水蒸気透過性が低い。一方、本品は弱溶剤エポキシ系と同様の挙動を示し顔料濃度PVCの最適化（PVC40前後）により優れた環境遮断能力を有する品質に設計が可能である。

次にウェット環境遮断性を評価するためには顔料／樹脂界面の水の局在化程度を定量化する必要がある。定量化手法は電気化学インピーダンス特性から算出できる静電容量Cを用いた（静電容量Cが小さいことはウェット環境遮断性に優れたことを示唆する）。ドライ環境下同様に、顔料濃度PVCを変動させて塗膜の静電容量Cを測定しウェット環境遮断性を評価した（図5）。

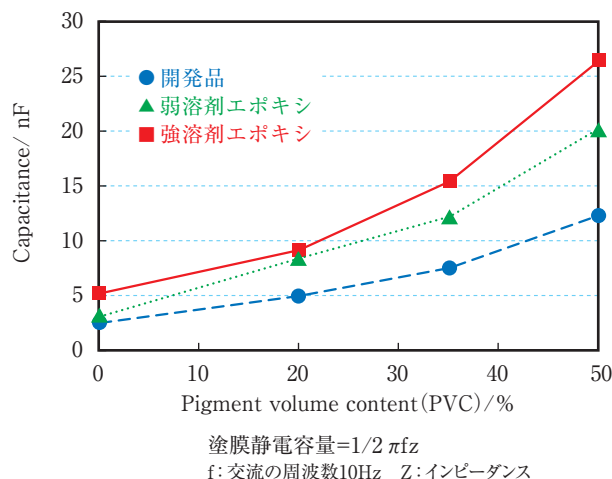


図5 PVCとウェット環境遮断性の関係

新技術

本品の静電容量Cは強溶剤エポキシ系、弱溶剤エポキシ系同様、顔料濃度の増加に伴い増加するが、両エポキシ系に比べ静電容量は小さく水遮断性は良好であることが確認された。

これらの結果から下塗塗料はドライ・ウェット環境遮断性を両立させることが重要であり、そのためには樹脂組成と顔料種・顔料濃度を最適化することが重要となる。図6はドライ・ウェット環境遮断性挙動を概略したものである。この挙動に基づきドライ・ウェット環境遮断性を両立しうる顔料濃度 PVC を選定した。

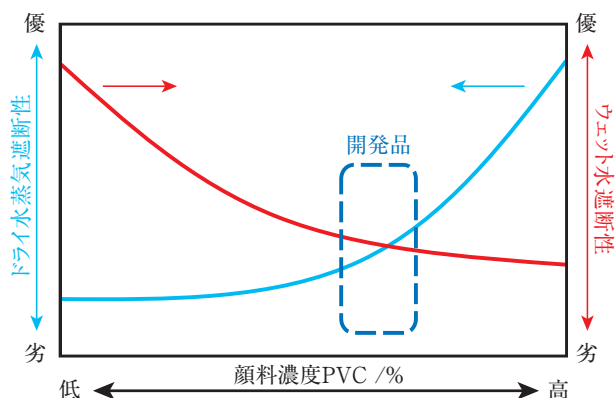


図6 ドライ・ウェット環境遮断性の両立

③優れた素材付着力

腐食促進試験の1つである塩水噴霧試験において、磨き軟鋼板上のカット部周辺の付着力が低い場合、フレ・浮きが発生する。カット部周辺の付着力の劣化をさらに促進する試験として陰極剥離試験があるが再現性が良く簡便な方法にモデファイした試験法にてカソード領域での付着性を評価した。本品はこのような過酷な条件下でも優れた付着性を示す(図7)。

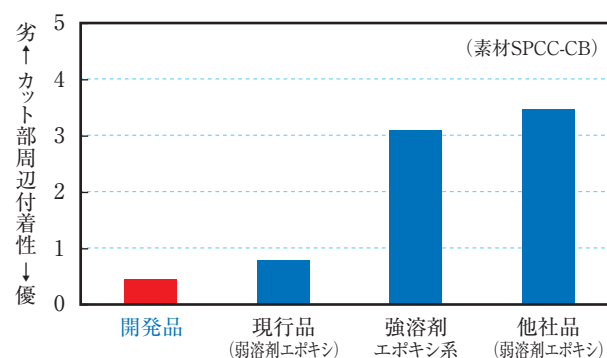


図7 素材付着力

表1 開発品の主な性能

各種性能	試験内容	規格	開発品	従来品 (弱溶剤エポキシ系)	
防食性能	千倉バクロ6ヶ月	(さび/上塗=40/30 μm) 目視フレ、ハガレ、さびがないこと	○	○	
	SST480hr (塩水噴霧試験)	さび止め単独カット部(40 μm) 目視フレ/フレ幅	○/5mm	○△+/6mm	
	CCT120cycle (複合防食サイクル試験)	(さび/上塗=40/30 μm) 目視フレ、ハガレ、さびがないこと	良好	良好	
上塗適性	弱溶剤塗料	上塗のチヂミ等の塗面異常なく 付着性は現行と同等のこと	1液ウレタン上塗り	○	△ チヂミ
			2液ウレタン上塗り	○	○
	水性塗料	ウレタンEm塗料、シリコンEm塗料との組み合わせで 塗面異常なく付着性は現行と同等のこと	○	○	
	屋根用途適性	脂肪酸変性アクリルシリコン、アルキッド変性との組み合わせで 凍結融解試験において塗膜フレ・ワレはがれのしないこと	○	○	
暴露層間付着性	問題がなく良好なこと	○	○		
下地適性	旧塗膜適性	初期/温冷繰り返し10サイクル後の 付着性、目視塗面状態に異常がないこと	○	○	
	各種素材適性	初期/温冷繰り返し10サイクル後の 付着性、目視塗面状態に異常がないこと	○	○	
安全性	感作性、特化則対応	・かぶれの懸念がなく皮膚刺激性が少ないこと ・特化則対応品であること	○	△	
仕上り作業性	HAAKE粘性挙動	希釈塗料の粘性挙動が現行品と同等であること (フローカーブ、粘度回復性)	○	○	
	仕上り性	・ハケ、ローラー作業性(トマリ、タレ、肌) ・厚塗り適性、高温被塗物作業性他	○	○	



以上、本品は弱溶剤エポキシ系と同等の優れた応力緩和特性、良好な環境遮断性、優れた付着性を発揮することから建築用下塗としての基本的なバインダー特性を有している。

4. 特徴・機能

表1に本品の主な性能を示す。従来品に使用しているアミン化合物よりも経皮毒性の低いイソシアネートを硬化剤に適用したことで皮膚及び粘膜刺激性は大きく低減した。以下その他重要機能について説明する。

4.1 SOP系・一液ウレタン系上塗との塗装仕様について

図8に一液ウレタン上塗塗料との塗り重ねチヂミ発生の推定メカニズムを示す。従来品に用いていたアミン化合物が一液ウレタン上塗塗料の金属ドライヤーの触媒活性を阻害し一層目の硬化性不良をひき起こす。つづいて塗装される二層目の塗料に含まれる溶剤により硬化性不良の一層目の塗膜の膨潤やさび止め／一層目界面のリフティングを誘発し塗膜のチヂミを発生する。

次に塗り重ねチヂミ性を評価した結果を表2に示す。本品は5℃、23℃の環境下においてもチヂミは発生せず良好な仕上りを示した。つづいて各種上塗適性を表3に示す。従来品では仕様が設定できなかった一液ウレタン上塗りとの組み合わせにおいても良好な適性を示した。

4.2 屋根用途適性、各種素材適性、各種旧塗膜適性について

屋根用途適性は寒冷地を再現した弊社独自の凍結融解試験にて評価した(表4)。この結果より開発品は従来品同

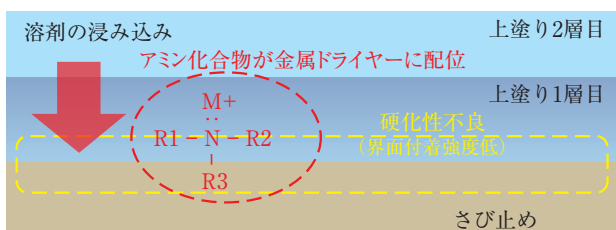


図8 二液型エポキシ・アミン硬化系下塗～一液ウレタン系上塗における塗り重ねチヂミの発生の推定メカニズム

表2 一液ウレタン系上塗との塗り重ねチヂミ性の評価

さび止め種		開発品					従来品 (弱溶剤エポキシ)				
養生温度	さび止め/ 上塗塗装間隔	上塗～上塗塗装間隔					上塗～上塗塗装間隔				
		4hr	16hr	24hr	3d	1w	4hr	16hr	24hr	3d	1w
5℃	24hr	○	○	○	○	○	△	×	×	○	○
23℃	4hr	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○

【パネル作成条件：ブリキ板】
 ○下塗：各々さび止め／赤錆 原液塗料6milドクターブレード塗装
 ○上塗1層目：一液ウレタン系上塗り白10%希釈6milドクターブレード塗布
 上塗2層目：ハケ塗装／5往復

※塗装環境、養生(さび止め～上塗)は5℃、23℃

表3 各種上塗適性

※適用部位：壁、扉

No.	上塗	タイプ	開発品	従来品 (弱溶剤エポキシ系)
1	アルキド	長油系	○	△
2		中油系	○	△
3	一液アクリル	脂肪酸変性	○	—
4		アルキド変性	○	○
5	水性	ウレタンEm	○	○
6		シリコンEm	○	○

○温冷サイクル10サイクル後の塗面状態、付着性を評価
 ※1サイクル：23℃×18hr(水中)～-20℃×3hr(気中)
 ～50℃×2hr(気中)

表4 屋根用途適性

No.	上塗	塗り回数	開発品	従来品 (弱溶剤エポキシ系)
		2回	○	○
2	アルキド変性 アクリル	1回	○	○
		2回	○	○

○寒冷地を再現した弊社独自の凍結融解サイクル試験

様、良好な適性を有した。

次に各種素材適性を表5に示す。金属素材、非金属素材に対し非常に良好な適性を有した。

各種旧塗膜適性を表6に示す。弱溶剤、強溶剤、水性何れの旧塗膜に対して従来品と同等、良好な適性を示した。

4.3 塗装作業性と仕様について

本品には良好な仕上り作業性を有する従来品と同等の塗料粘性を付与した(図9)。これにより良好な一般塗装作業性・厚塗り適性を確保した。これらに加えて、夏場を想定し

表5 各種素材適性

No.	塗装工程		開発品	従来品 (弱溶剤エポキシ系)
	素材	下地処理		
金 属	1	磨き軟鋼板	研磨/溶剤拭き	○
	2	溶融亜鉛めっき(ZD55)	↑	○
	3	アルミ(1050P)	↑	○
	4	ステンレス(SUS304)	↑	○
	5	ボンデ板	溶剤拭き	○
	6	トタン	研磨/溶剤拭き	○
	7	ガルバ	↑	○
非 金 属	8	モルタル	研磨	○△
	9	押出成型板(アスロック)	—	○—
	10	スレート	—	○—
	11	劣化サイディング	—	○

○温冷サイクル10サイクル後の塗面状態、付着性を評価
 ※1サイクル：23℃×18hr(水中)～-20℃×3hr(気中)～50℃×2hr(気中)

表6 各種旧塗膜適性

No.	旧塗膜		開発品	従来品 (弱溶剤エポキシ系)
	タイプ	及び暴露期間		
1	弱溶剤	アルキド(東京2年)	○	○
2		アルキド変性アクリル(沖永良部3年)	○	○
3		二液ウレタン(沖永良部2年)	○	○
4		二液シリコン(沖永良部2年)	○	○
5		二液ふっ素(沖永良部2年)	○	○
6	強溶剤	二液ふっ素(沖永良部2年)	○	○
7	水性	ウレタンEm(沖永良部2年)	○	○
8		シリコンEm(沖永良部2年)	○	○
9		ふっ素Em(沖永良部2年)	○	○

○温冷サイクル10サイクル後の塗面状態、付着性を評価
 ※1サイクル：23℃×18hr(水中)～-20℃×3hr(気中)～50℃×2hr(気中)

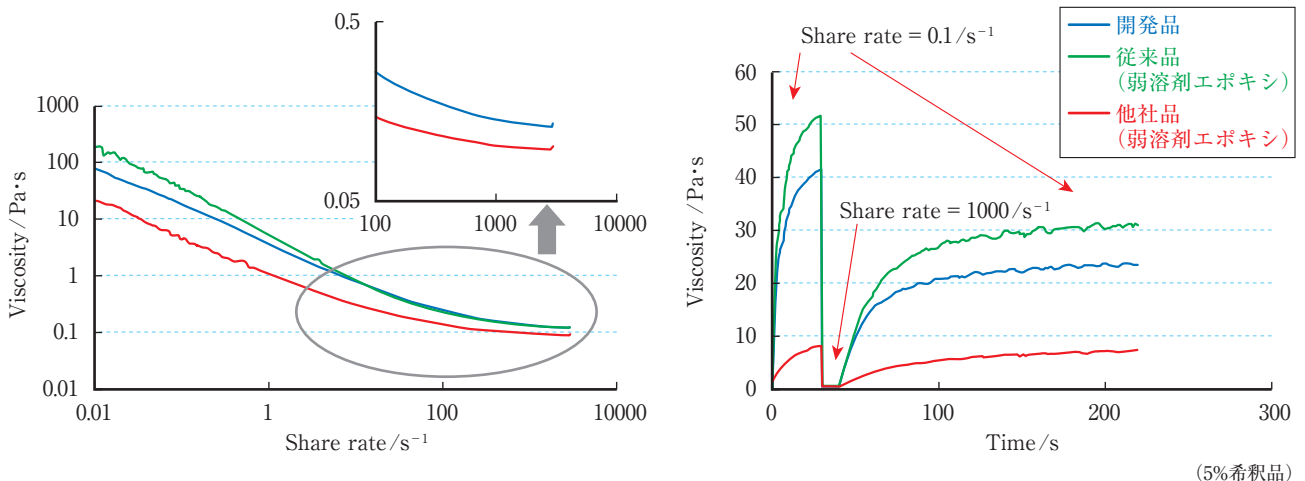


図9 コーンプレート型粘度計による粘性挙動の評価

被塗物が高温下の塗装作業性（耐熱暴露台作業性）を評価した結果、従来品以上の品質を得た（図10）。表7に推奨塗装仕様を示す。

5. おわりに

「スーパーザウルスⅡ」は本稿で触れた安全性に加え、二液型下塗塗料に特有のアミン臭がない低臭気な塗料で作業環境は大幅に改善された。

また各種素材適性はおおむね良好であり、その中でも優れた非鉄面適性、特に熔融亜鉛メッキ適性が高い（図11）。応力緩和能力に乏しく、付着力が低い塗膜は亜鉛メッキ面上でハガレが発生するケースがあるが、本品は安心して使できる下塗塗料である。今回開発した「スーパーザウルスⅡ」が市場に幅広く認知されることを期待するとともに、今後多様化する市場ニーズに即した製品開発を通じ社会貢献していきたいと考える。

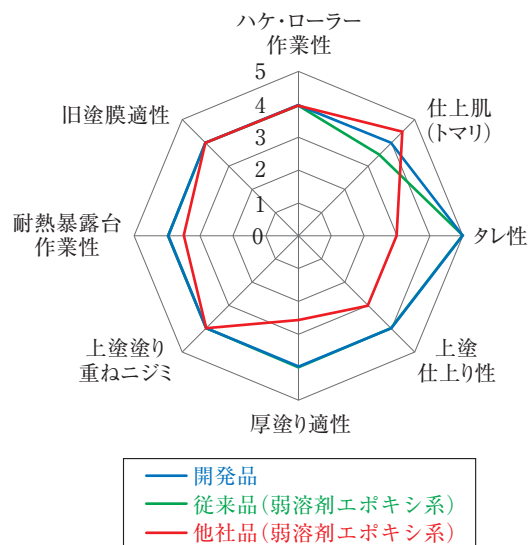
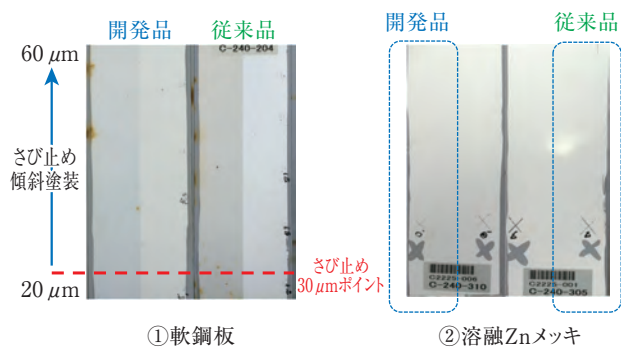


図10 仕上り作業性

参考文献

- 1) 永吉沙希、尾崎透、松田英樹：塗料の研究、154、71-75 (2012)
- 2) 松田光司、上島正男：塗料の研究、140、59-65 (2003)



①軟鋼板 ②熔融Znメッキ
①さび止め20~60 μm傾斜塗装、右半面は上塗二液ウレタン白塗装 (約30 μm)
②さび止め約40 μm塗装後、上塗二液ウレタン白約30 μm塗装

図11 千倉海浜暴露結果 (9ヶ月二夏経過:2013.7~10,2014.6~11)

表7 標準塗装仕様

工程	塗装・処置	塗装回数	標準所要量 (kg/m ² /回)	標準膜厚 (μm/回)	塗装間隔 (23℃)	塗装方法	希釈率 (%)
素地調整	新設	劣化した黒皮やさびは、電動工具等で除去し、全面清掃、脱脂、目粗しを行い、被塗面を清浄にする。					
	改修	電動工具・手工具等で、さびや劣化した旧塗膜を入念に除去する。活膜は目粗しを行い、清浄な面とする。(3種ケレン) 素地露出部はスーパーザウルスⅡで補修塗りを行なう。					
下塗	スーパーザウルスⅡ (ベース/硬化剤=9/1) 塗料用シンナーA	1	0.14	35	4時間以上7日以内	ハケ・ローラー	0~10
			0.17			エアレス	
中塗	セラMシリコンⅢ中塗 (ベース/硬化剤=10/1) 塗料用シンナーA	1	0.12	25	4時間以上7日以内	ハケ・ローラー	5~15
			0.14			エアレス	10~30
上塗	セラMシリコンⅢ (ベース/硬化剤=6/1) 塗料用シンナーA	1	0.12	25	—	ハケ・ローラー	0~10
			0.14			エアレス	5~10

(一般鉄部 新設、改修)

新技術