

環境対応形防食塗料「水系ポリウレタン塗装システム」について

Development of Environmentally Friendly
Anti-corrosive Coating System
「Water-borne Polyurethane Coating System」

技術開発部門
要素技術開発室
Technology Division
Core Technology Laboratory

一般塗料部門 建築構造物塗料事業部 開発グループ
General Coating Division
Heavy Duty and Architectural Coating Dept.



Business Development Group
山本 基弘
Motohiro YAMAMOTO



Marketing Group
宮下 剛
Tsuyoshi MIYASHITA



大柴 雅紀
Masaki OHSHIBA

1. はじめに

今日まで数多くの鋼構造物が建設されてきた。塗料は、これらの鋼構造物を腐食から護り、更には色彩を与えて周辺環境と調和させることのできる材料として大きく貢献してきた。塗料・塗装に関するさまざまな技術が開発されてきたが、塗装目的も多様化し、保護・美観の付与以外に多くの機能が求められるようになってきている。

近年、塗料業界を取り巻く環境保全の動きが急激に変化している。環境保全に対する考え方としては、鉛・クロムなどの有害重金属フリー化やVOC(Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)削減などのように、塗料組成を直接環境対応形に変えるものと、塗装回数の削減や塗装作業性の効率向上により、塗装システム全体を省力化したり、塗装システムの耐久性を向上させて塗替え周期を長くするなど、間接的に環境負荷低減に貢献するものがある。さらに、汚染環境の改善を目的として開発された光触媒酸化チタン塗料や環境美化を目的に開発された落書き防止・貼り紙防止塗料などがある。

本報では、当社の重防食塗料分野における環境対応の考え方を記した後に、環境対応形塗料として開発を進めてきた水系ポリウレタン塗装システムについて報告する。

2. 環境対応形防食塗料の考え方

2.1 鉛・クロム(有害重金属)フリー化

重防食塗料においては、鉛系、クロム系の防錆顔料を使用したさび止めペイントが山間地の橋梁や建築鉄骨等に多く使用されてきたが、これらのさび止めペイントを鉛・クロムフリー化するための技術開発が進められている。この開発成果として、鉛系およびクロム系の防錆顔料と同等の防錆性を有する材料が見出され、またドライヤー(乾燥促進剤)の一部に含有していた鉛系成分を他の成分に置換し、現在では従来の鉛系、クロム系さび止めペイントと同等の性能を有する「鉛・クロムフリーさび止めペイント」が市場展開されている。

上塗塗料などに適用する着色顔料の一部に鉛・クロム成分を含有するものがあるが、有機系顔料等の適用で鉛・クロムフリー化が行われている。

2.2 VOC削減

VOCの排出量規制を目的に「大気汚染防止法」が2004年に改正された。

VOC(塗料では溶剤など)は、光化学オキシダント(大部分はオゾン)および浮遊粒子状物質の原因物質の一つであると考えられており、欧米では厳しいVOC排出規制がある。日本塗料工業会では、2003年を基準に3年後に

30%、5年後に50%削減の目標を立て、VOCの削減に積極的に取り組んでいる。

重防食塗料におけるVOC削減については、次のような手段が考えられる。

塗料のハイソリッド化

塗料中のVOC(溶剤)含有率を従来の塗料より低くした塗料であり、塗料の粘度・粘性を適正化することで、塗装時の塗料固形分を高くできるため、排出するVOC量を削減できる。

塗料の無溶剤化

無溶剤形塗料とは溶剤を含有しない塗料で、VOC削減効果は大きい。重防食塗料分野における無溶剤形塗料は、鋼製橋脚内面等で実績のある変性エポキシ樹脂塗料や海上橋の橋脚部、海洋構造物の干満帯等に適用されている超厚膜形エポキシ樹脂塗料、ポリウレタンエラストマー塗料、原油タンク内面部に使用されているガラスフレーク含有塗料などが実用化されている。

塗料の水系化

塗料中の有機溶剤を水に置換した塗料で、無溶剤形塗料同様、VOCの削減効果は大きい。重防食塗料分野における塗料の水系化では、塗膜の耐水性等の長期耐久性の課題が克服されつつあり、下塗塗料・中塗塗料・上塗塗料トータル塗装システムでの水系化が確立されてきており、一般外面塗装を中心に展開が期待される。

塗装系の高耐久性化

LCC(ライフサイクルコスト)を考慮した高耐久性塗料を適用すると鋼構造物の塗り替え回数が少なくなり、供用期間中の全VOCを削減できるため、VOC排出抑制効果がある。

高耐久性塗料の適用については、本州四国連絡橋に代表される長大橋において、従来からふっ素仕様、ポリウレタン仕様での塗り替え塗装が採用されているが、近年では一般橋梁への適用も進んでいる。鋼橋の現場塗装実態調査によると、ふっ素仕様、ポリウレタン仕様の適用比率は増加傾向にあり、腐食環境の厳しい海上橋では適用率100%、海岸地域でも非常に高い適用率、ま

た長期耐久性が求められる市街地でも高い適用率を示している¹⁾。

2.3 臭気低減及び塗装作業環境改善

21世紀は環境とメンテナンスの時代といわれており、既存社会資本の維持管理業務(塗り替え塗装)が増大する。塗り替え塗装は、居住区域で実施するため、周辺住民や塗装作業員への臭気が問題となる。

重防食塗料分野では、これらの対策として塗料用シンナー希釈形の弱溶剤形塗料が実用化されている。弱溶剤形塗料は、従来の強溶剤形塗料に比べ臭気が少なく、またPRTR法表示義務のあるトルエンやキシレンも配合されておらず、環境・人に優しい塗料である。今後、塗り替え塗装分野を中心に需要が高まるであろう。

2.4 塗料による環境改善

近年、特に都市部においては自動車の排気ガス等による窒素酸化物(NOx)汚染の進行が問題となっている。NOxは呼吸器系の疾患等、直接人体に影響を及ぼすばかりでなく、光化学スモッグや酸性雨等の環境破壊を引き起こす原因物質の一つである。また、落書きや貼り紙などで景観が損なわれ、社会問題となっている。これらの問題を改善するために、光触媒酸化チタンの特性を利用して大気浄化できる塗料や落書き、貼り紙をさしても容易に除去できる塗膜表面を形成する塗料などが開発されてきている。

以上の環境対応の考え方を表1にまとめる。

表1 重防食塗料の環境対応手法

環境対応課題	対策塗料
鉛・クロムなどの有害重金属フリー化	鉛・クロムフリーさび止めペイント(JIS K 5674) 鉛・クロム系着色顔料を有機系顔料等に置換
VOC削減	ハイソリッド形塗料 無溶剤形塗料 水系塗料 塗装系の高耐久性化
臭気及び塗装作業環境改善	弱溶剤形塗料
既存環境の改善	大気浄化塗料、貼り紙防止塗料、落書き防止塗料等の機能性塗料

3. 水系ポリウレタン塗装システムについて

重防食塗料は鋼材を腐食から護るという重要な役割を果たさなければならない。一方で水系塗料の場合、ビヒクルを始めとする配合原料の多くに水溶性の材料を使用するため、この分野の開発では、塗膜の耐水性を中心とした防食性の確保が克服すべき要点の一つとなる。また、重防食塗装では塗装時の環境も様々であり、幅広い塗装環境で施工できるものでなければならない。これらの課題克服を中心に開発を進め、「水系エポキシ樹脂塗料下塗 / 水系ポリウレタン樹脂塗料用中塗(水系エポキシ樹脂系) / 水系ポリウレタン樹脂塗料上塗」の水系防食塗装システムを確立した。以下にその概要を述べる。

3.1 システムの概要

3.1.1 下塗および中塗

近年、溶剤系防食塗料下塗は防食耐久性に優れるエポキシ樹脂系が中心となっている。その理由としては、エポキシ樹脂が高い腐食因子遮断機能と素材に対する高い付着性を有していることが挙げられる。本来、疎水性を有する溶剤系エポキシ樹脂塗料を水系にするためには親水成分を添加する方法が用いられるが、一般にこれを多く添加すると塗膜の耐水性等防食性が低下することが知られている。種々検討した結果、エポキシ / アミン系樹脂で親水成分を最小限に抑え、水系で安定性が良く高い防食性を確保し、さらに最適な防錆顔料を配合することで水系2液形エポキシ樹脂塗料下塗を設計した。本水系2液形エポキシ樹脂塗料下塗は、複合サイクル試験²⁾、塩水噴霧試験、3%塩水浸漬試験等の促進腐食試験を行った後に電気化学的測定手法を用い、その防食性評価結果を基に塗料設計を確立したものである。なお、電気化学的測定にはカレントインタラプタ法を適用した大日本塗料(株) / 北斗電工(株)製塗膜下金属腐食診断装置³⁾を用いた。過去の研究においてこの塗膜下金属腐食診断装置により得られた試験片の電気化学的測定結果と実際の防食性には大きな相関があり、塗膜抵抗および分極抵抗が高く、塗

膜容量が低いものほど防食性の良好な塗膜であることが確認されている⁴⁾。水系2液形エポキシ樹脂塗料下塗塗膜においては、塗膜抵抗および分極抵抗は何れも $10^9 \sim 10^{10} \cdot \text{cm}^2$ と高く、塗膜容量は $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{F} / \text{cm}^2$ と低いものであり、一般の溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗に匹敵する結果が得られている。また、この樹脂系をベースとして上塗との付着性および仕上がりに優れる水系ポリウレタン樹脂塗料用中塗(水系2液形エポキシ樹脂塗料)を確立した。

3.1.2 上塗

水系ポリウレタン樹脂塗料上塗は、アクリルポリオールエマルジョンをベースとした主剤に水分散形イソシアネートを硬化剤として適用した2液反応硬化形の塗料である。イソシアネート樹脂としては、低粘度化された疎水性イソシアネートの適用も可能であるが、主剤との混合の際、高シアーが必要である。混合シアーが不十分な場合、イソシアネートは塗料系内に大粒径で存在し、得られる塗膜は不均一な状態となる。本塗料に適用した水分散形イソシアネートは、骨格に親水基を導入したもので、主剤と容易に混合することができ、細かい粒子径で均一な状態となる。また、親水基が反応基の水との接触を保護する役目を果たし、可使用時間が長く、塗膜の乾燥過程でポリオール樹脂と架橋反応し、高性能な均一塗膜を形成する。得られた塗膜は、従来の溶剤形ポリウレタン樹脂塗料上塗に匹敵する高い耐水性を有しており、重防食分野の高耐久性上塗塗料として位置付けることができる。

本水系塗料システム設計で開発した技術を表2にまとめる。

図1に本水系システムの塗料を溶剤形塗料、水系1液形アクリルエマルジョン塗料と比較して塗膜の吸水率を測定した結果を示す。測定は各々の塗料の単離膜を作製し、所定期間乾燥させた後、水道水に浸漬し単離膜の重量変化から吸水率を求めた。水系2液形ポリウレタン樹脂塗料上塗は、水系1液形アクリルエマルジョン塗料に比べ、吸水性が大幅に向上しており、溶剤形ポリウレタン樹脂塗料と同じく吸水率が非常に低い。また、水系2液形エポキシ樹脂塗料は、溶剤系エポキシ樹脂塗料下

表2 塗料設計で開発した技術

塗料	検討課題	開発技術
水系エポキシ樹脂塗料 (下塗、中塗)	塗料の水系化	水への易分散性、良好な反応硬化性を有するエポキシ / アミン系樹脂の確立
	塗膜の高耐水性化	塗膜の疎水化(耐水性)を早期に発現させる配合技術
	長期防錆性(下塗)	水系塗料に適する防錆顔料の確立
	基材及び下地塗膜に対する濡れ性	塗料の表面張力をコントロールする配合技術
水系ポリウレタン樹脂塗料上塗	塗料の水系化	高外観を得るためのポリオールエマルジョン樹脂および水への易分散性(均一分散)、水中安定性を有するイソシアネート樹脂の確立
	塗膜の高耐久性化	均一反応塗膜を形成させる配合技術 高い疎水化(耐水性)塗膜を形成させる配合技術
	下地塗膜に対する濡れ性	塗料の表面張力をコントロールする配合技術

塗とほぼ同じく吸水率が非常に低い。この結果から、本水系防食塗装システムは高い耐水性能を有していることが確認できた。

表3に塗替え塗装時の標準塗装仕様を示す。

表3 塗替え塗装時の標準塗装仕様

工程	塗料	色相	塗装方法	標準使用量 (g/m ²)	標準膜厚 (μm)	塗装間隔 (20)
素地調整	3種ケレン:さび、劣化塗膜を除去し鋼材面を露出させる。ただし劣化していない塗膜(活膜)は残す。					
下塗1層目	水系エポキシ樹脂塗料下塗	さび	刷毛、ローラー	200	60	24時間~7日
下塗2層目	水系エポキシ樹脂塗料下塗	赤さび	刷毛、ローラー	200	60	24時間~7日
中塗	水系ポリウレタン樹脂塗料用中塗	指定色淡目	刷毛、ローラー	140	30	24時間~7日
上塗	水系ポリウレタン樹脂塗料上塗	指定色	刷毛、ローラー	110	25	

表4 水系防食塗装システムのVOC量

膜厚(μm)	現行溶剤形システム	VOC量 (g/m ²)	水系システム	VOC量 (g/m ²)
下塗 60	厚膜形エポキシ樹脂塗料 下塗	110	水系エポキシ樹脂塗料 下塗	0
下塗 60	厚膜形エポキシ樹脂塗料 下塗	110	水系エポキシ樹脂塗料 下塗	0
中塗 30	ポリウレタン樹脂塗料用 中塗	62	水系ポリウレタン樹脂塗料用 中塗	0
上塗 25	ポリウレタン樹脂塗料 上塗	45	水系ポリウレタン樹脂塗料 上塗	35
計 175		327		35

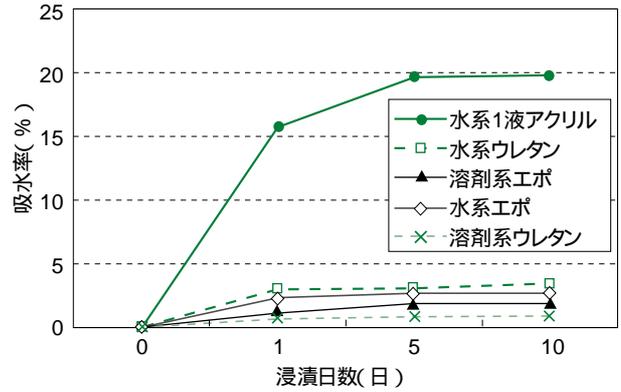


図1 塗膜の吸水率

3.2 システムのVOC量

本システムのVOC量を溶剤形システムと対比させ表4に示す。水系防食塗装システムの全VOC計算値は35g/m²で、現行溶剤系(327g/m²)の約1/9以下となる。また、水系エポキシ樹脂系塗料は下塗、中塗とも日本塗料工業会の定義するゼロVOC塗料(ISO/DIS17895「水系エマルジョン塗料中の揮発性有機化合物(VOC)の測定」による測定検出限界以下のVOCが0.01%未満の塗料)を満足しており、大幅なVOC量低減が実現できた。

3.3 塗膜性能⁵⁾⁶⁾

3.3.1 水系エポキシ樹脂塗料下塗の防食性

水系エポキシ樹脂塗料下塗および溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗を寸法3.0×70×150mmのサンドブラスト鋼板に各々乾燥膜厚が100μmとなるようエアースプレー塗装し、室温で7日間乾燥後、長期防食性試験を行った。結果を表5に示す。種々の長期試験において水系エポキシ樹脂塗料下塗は溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗と同等の結果が得られており、高い防食性能を有していることが確認できた。

表5 水系エポキシ樹脂塗料下塗の防食性試験結果

試験項目	水系エポキシ	溶剤系エポキシ
耐塩水噴霧性 一般部 2500H		
カット部	ふくれ 2mm以内	ふくれ 2mm以内
耐塩水性 3ヶ月		
耐湿性 2500H		
耐複合 サイクル試験*) 一般部 860サイクル		
カット部	ふくれ 2mm以内	ふくれ 2mm以内
屋外防食性 一般部 6年		
カット部	ふくれ 2mm以内	ふくれ 2mm以内

*)サイクル条件はJIS K 5621参照

3.3.2 高湿度環境で乾燥させた塗膜の防食性

水系塗料は一般に高湿度下では乾燥性が劣り、塗膜性能も十分に発揮され難い傾向がある。その主な理由は有機溶剤に比べて水の蒸気圧が低く、蒸発速度が遅いことが挙げられる。そこで、水系エポキシ樹脂塗料下塗および溶剤系エポキシ樹脂塗料下塗を寸法3.0×70×150mmのサンドブラスト鋼板に各々乾燥膜厚が100μmとなるようエアースプレー塗装し、温度が5 および35、湿度が90%RH以上の環境下で7日間乾燥させた後、長期防食性試験を行った。結果を表6に示す。高湿度環境で乾燥させた水系エポキシ樹脂塗料下塗塗膜は、耐塩水噴霧性、耐湿性、耐水性および耐塩水性いずれも長期試験で良好な結果を示しており、このことから一般的に考えられている水系塗料にとって過酷な乾燥条件においても開発したシステムは健全な塗膜を形成しているものと考えられる。

表6 水系エポキシ樹脂塗料下塗の高湿度下硬化での塗膜性能評価

塗装・乾燥	5 × 95%RH		35 × 90%RH		35 × 95%RH	
	水系	溶剤系	水系	溶剤系	水系	水系
塩水噴霧 (1000H)						
耐湿性 (1000H)						
耐水性 (3ヶ月)						
耐塩水性 (3ヶ月)						

判定基準 : 良好 : 膨れ等の変状を認めた
 × : 割れ、剥がれに伴う錆を確認した

3.3.3 水系防食塗装システムの塗膜性能

水系防食塗装システムおよび溶剤系塗装システムをサンドブラスト鋼板に塗装し、促進試験および屋外暴露試験を行った。なお、無機シンクリッチペイントは溶剤系と

	全体		カット部	
	水系	溶剤系	水系	溶剤系
田園地域 6年 (栃木県)				
海岸地域 4年 (沖縄県)				

図2 水系塗装システムの屋外暴露試験結果

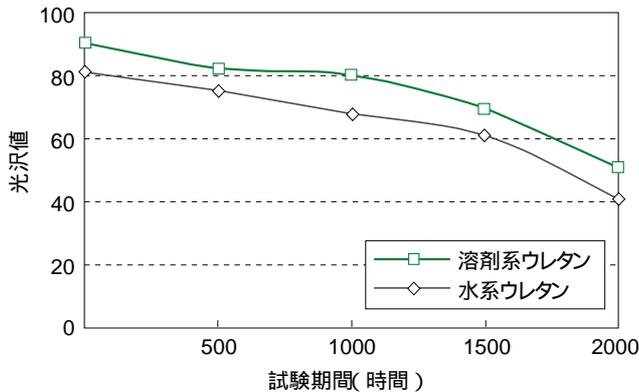


図3 促進耐候性試験による光沢変化

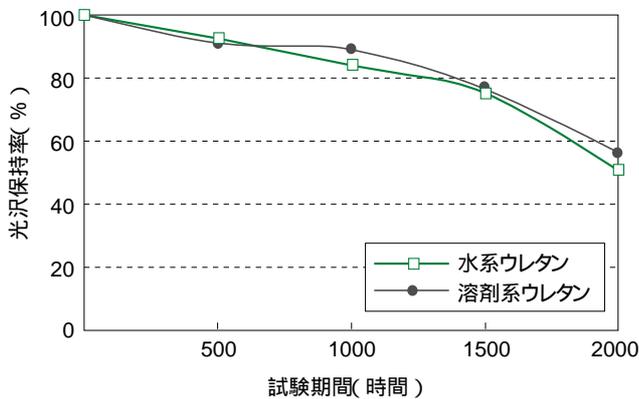


図4 促進耐候性試験による光沢保持率

した。促進試験は耐塩水噴霧性、耐水性、耐湿性および耐塩水性を評価した。屋外暴露試験は栃木県大田原市と沖縄県で実施し、防食性を評価した。促進試験の結果を表7に示す。また、栃木県6年間、沖縄県4年間暴露した後の塗膜外観写真を図2に示す。

これらの試験において水系防食塗装システムは溶剤系塗装システムと同等の結果が得られている。

図3、図4には水系ポリウレタン樹脂塗料上塗の耐候性を溶剤系ポリウレタン樹脂塗料上塗との比較においてサンシャインウエザオメーター試験で評価した結果を示す。この結果から水系ポリウレタン樹脂塗料上塗は溶剤系ポリウレタン樹脂塗料上塗とほぼ同等の光沢保持性を示しており、高い耐候性を有していることが確認できた。

以上のことから、水系防食塗装システムは溶剤系塗装システム(鋼道路橋塗装便覧⁷⁾C-2仕様)とほぼ同等の耐久性が期待できるものと考えられる。

表7 水系塗装システムの促進防食性試験結果

	塗装システム	耐塩水噴霧性 1000H	耐水性 3ヶ月	耐湿性 1000H	耐塩水性 3ヶ月
水系	溶剤系厚膜形無機シンクリッチペイント < 75μm >				
	水系エポキシ樹脂塗料下塗ミストコート < - >	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10	一般部ふくれ 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10
	水系エポキシ樹脂塗料下塗 < 60μm × 2回 >	カット部ふくれ 10 カット部さび 10	一般部さび 10	一般部さび 10	カット部ふくれ 10 カット部さび 10
	水系ポリウレタン樹脂塗料用中塗 < 30μm >				
	水系ポリウレタン樹脂塗料上塗 < 25μm >				
溶剤系	溶剤系厚膜形無機シンクリッチペイント < 75μm >				
	厚膜形エポキシ樹脂塗料下塗ミストコート < - >	一般部ふくれ 10 一般部さび 10	一般部ふくれ 10	一般部ふくれ 10	一般部ふくれ 10 一般部さび 10
	厚膜形エポキシ樹脂塗料下塗 < 60μm × 2回 >	カット部ふくれ 8-S カット部さび 10	一般部さび 10	一般部さび 10	カット部ふくれ 8-L カット部さび 10
	ポリウレタン樹脂塗料用中塗 < 30μm >				
	ポリウレタン樹脂塗料上塗 < 25μm >				

評価基準は(財)日本塗料検査協会「塗膜の評価基準1971」に準じた

5. おわりに

重防食塗装分野における環境対策は、今後ますます重要視されてくるであろう。ここで述べてきたように、塗料を環境対応形にするアプローチには種々の方向性がある。その一つの手法として塗料の水系化があり、試験施工等を通じて実塗装での作業性、施工性が把握されつつある。今後、一般外面塗装を中心に幅広い展開が期待される。

参考文献

- 1) 福島 稔：第23回鉄鋼塗装技術討論会発表予稿集、33-36(2000)
 - 2) JIS K5621(1992) 一般用さび止めペイント
 - 3) 多記 徹、永井昌憲、田辺弘往：METEC 展示資料、45(2001)
 - 4) Masanori NAGAI Wataru KYUTOKU Osamu OGAWA Tohru TAKI , Hiroyuki TANABE : Proceeding of Japan Society of Colour Material Anniversary Conference(2002)
 - 5) 永井昌憲、松本剛司、多記 徹、宮下 剛、山本基弘、里隆幸：第24回防錆技術発表大会講演予稿集、214(2004)
 - 6) 宮下 剛、永井昌憲、山本基弘、里隆 幸：第27回鉄鋼塗装技術討論会発表予稿集、95-100(2004)
 - 7) 社団法人 日本道路協会編 鋼道路橋塗装便覧 (1990)
-