

# 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料 および塗装システムの開発

One Component Moisture Curing  
Polyurethane Paint and its Coating System

一般塗料本部 防食塗料部  
Heavy Duty Coating Department



前川 晶三  
Shozo MAEKAWA



山本 基弘  
Motohiro YAMAMOTO



木下 喜博  
Yoshihiro KINOSHITA

## 要 旨

鋼構造物の塗装において、塗膜性能は塗装時の温度、湿度等の環境条件の影響を受ける。施工時の環境条件に対して幅広い適応性を持った塗料へのユーザーの期待は大きい。これらの市場ニーズに応えるべく低温、高湿度時に施工可能な塗料の開発検討を行い、その結果、そのような要求に応えるものとして、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料および塗装システムを完成した。開発品は、従来の防食塗料では十分な塗膜性能を発揮できないような低温環境下で硬化させた場合でも、長期塗膜性能を発揮することが電気化学的方法を始めとする各種評価試験で確認された。

## Abstract

Performance of protective paints is affected by temperature and humidity in the environment in coating application. Paint users expect the paint which is applicable in wide range of weather condition in coating application. One component moisture curing polyurethane paint and the painting systems which are applicable under low temperature or high humidity weather condition and exhibit sufficient protective performance were developed to reply needs from the market. The developed paint showed sufficient protective performance even when it was cured under such low temperature that conventional paints such as modified epoxy paint could not show their performance enough, through various evaluation tests including electrochemical method.

## 1. はじめに

現在、重防食塗装分野において施工コストの削減が強く求められている。その手段の一つとして塗装工期の短縮が上げられる。工期の短縮には、省工程化による塗装回数の削減が考えられ、一例として「有機シンクリッチペイント/変性エポキシ樹脂塗料/ポリウレタン樹脂塗料上塗」といった3工程での省工程塗装システムが重防食塗装に実用化されてきている。

さらに、塗装システムに適用される各塗料の塗装間隔を短くすることが可能となれば塗装工期短縮に大きく貢献できる。そのためには、単に塗料の乾燥を速くするだけでなく、使用される塗料の施工環境適用幅を広くすることが必要である。つまり、環境温度・湿度に左右されずに塗装を可能とすることである。特に、低温時及び高湿度時の塗装性が重要な課題である。

そこで、我々は低温及び高湿度環境下でも塗装を可能とする塗料を提供するため、空気中の水分を取り込み反応する塗料樹脂、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂に着目し、その塗料開発を進め一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料システムを確立した。

本報では一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料の硬化乾燥性及び防食性、付着性試験結果を中心に報告する。

## 2. 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料とは

### 2-1 硬化反応機構

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂の硬化反応機構を図1に示す。本樹脂は、末端に反応基としてイソシアネート

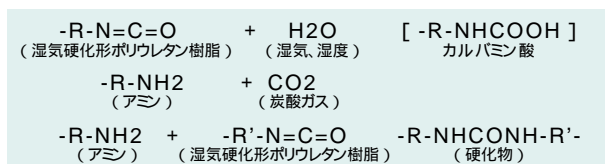


図1 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂の硬化反応機構

ト基を有し、この反応基が空気中の水分や被塗物面上の吸着水分、また鏝中の水分と反応する。反応体であるカルバミン酸は活性であるため、分解してアミンを生成する。このアミンは、直にイソシアネート基と反応しウレア結合を生成する。この架橋反応により、3次元網目構造を形成し

強靱な塗膜となる。

イソシアネートに対する活性水素化合物の付加反応速度は一般に活性水素化合物の塩基性の高いものが速く、中性より酸性になるにつれて遅くなる傾向が知られている。第1級アミン > アンモニア > 水 > 第1級アルコール > 第2級アルコール > 第3級アルコール > 活性メチレン、フェノール > カルボン酸の順である。<sup>1)</sup>

従って、図1に示す硬化反応は水分存在下において非常に速い反応速度であると言える。

### 2-2 塗料への応用展開

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂は分子内に -NCO 基を含み、水分と反応して硬化する。この樹脂はポリマーポリオールにポリイソシアネートを反応させ、水酸基は全てウレタン結合させ、-NCO 基を残したもので、分子内にウレタン結合をもち、塗膜形成時にウレア結合を生成する。樹脂の性質はポリオールの分子量と反応基数及びポリイソシアネートの反応基数に支配される。架橋間平均分子量が1000~1500の場合、比較的柔軟・可とう性のある塗膜、500~700で中庸の硬さの塗膜、500以下で非常に硬くて耐化学薬品性に優れたやや脆い塗膜が得られる。<sup>2)</sup>

顔料を配合した塗料は、顔料の吸着水分により、塗料の貯蔵安定性確保が難しいため、従来クリアーとしての利用が主であった。そこで、顔料の吸着水分や外部から持ち込まれる水分を無害化する特殊脱水技術確立し、顔料化したエナメル塗料を可能とした。顔料としては、酸化鉄、マイカ状酸化鉄、アルミニウムペースト、亜鉛末やタルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの適用が可能である。また、種々の着色顔料(酸化チタン、酸化鉄黄、黄鉛、ベンガラ、キナクリドン系顔料、フタロシアニンブルー、カーボンブラック等)の適用性も可能とし、下塗塗料及び調色対応が可能な上塗塗料を開発した。

### 2-3 特長

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料の特長を以下に記す。

(1) 一液反応硬化形である。

主剤と硬化剤を混合する必要がなく作業が容易で

ある。

(2) 高湿度下の塗装が可能。

被塗面上の水分をバインダーである樹脂が架橋反応に使用するので、塗膜及び塗膜形成後の性能に影響を及ぼさない。

(3) 速乾性であり、工期が短縮できる。

硬化反応が速いため、次の工程までのインターバルを短縮できる。

(4) 低温時の硬化性に優れる。

5 以下の低温下でも硬化反応するため、冬場や低温地域での塗装を可能とする。

(5) 下地処理が簡素化できる。

ハンドツール等により、簡易処理された錆や旧塗膜が残っている被塗物にも塗装できる。

(6) 塗膜性能に優れる。

反応硬化形の塗料であるため、塗装後架橋し、防食性能の優れた塗膜を形成する。

以下に塗膜の硬化乾燥性及び防錆性能、付着性について実施した検討実験の内容を報告する。

### 3. 実験方法<sup>3)4)5)</sup>

#### 3-1 塗膜の硬化乾燥性

##### 3-1-1 塗膜中イソシアネート反応率の測定

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂をポリプロピレン板に乾燥膜厚が100 $\mu$ mとなるようエアースプレー塗装し、下記の環境条件(温度・湿度)にて乾燥した。

|    |       |    |       |
|----|-------|----|-------|
| 20 | 70%RH | 20 | 50%RH |
| 5  | 85%RH | 5  | 40%RH |
| 2  | 60%RH |    |       |

次にその塗膜を剥離し、FT-IR(日本電子社製JIR 100)を用いて塗膜表面と裏面のIRを経時的に測定した。但し、塗膜裏面測定用試料の作製は、各環境条件で所定期間乾燥された試験片をIR測定直前に、シリカゲルを予め入れておいたビニールシートで覆ったボックス内でポリプロピレン板から塗膜を剥離し、測定サイズに切断して実施した。FT-IR測定手順を図2に示す。得られたIRを元にイソシアネート基とメチレン基のピーク強度比から

イソシアネート反応率を算出した。

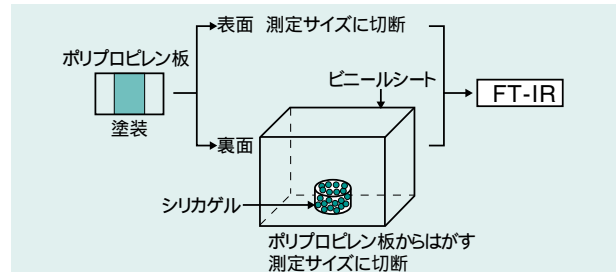


図2 FT-IR測定手順<sup>8)</sup>

#### 3-1-2 塗膜の反応硬化度測定

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗及び変性エポキシ樹脂塗料(比較サンプル)を各々ポリプロピレン板に乾燥膜厚が100 $\mu$ mとなるようエアースプレー塗装し、下記の環境条件(温度・湿度)にて乾燥した。

|    |       |   |       |
|----|-------|---|-------|
| 20 | 50%RH | 5 | 50%RH |
|----|-------|---|-------|

所定期間乾燥した後、塗膜を剥離し、キシレン中に48時間浸漬した。キシレンに浸漬する前の塗膜重量と浸漬後の塗膜重量の変化から有機溶剤溶解率を算出した。

#### 3-2 塗膜の防食性

脱脂、研磨したみがき軟鋼板に一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗及び変性エポキシ樹脂塗料を各々乾燥膜厚が50 $\mu$ mとなるようエアースプレー塗装し、下記の条件(温度・乾燥日数)で乾燥した後、3%塩化ナトリウム水溶液に浸漬した。

|    |     |   |     |   |     |
|----|-----|---|-----|---|-----|
| 20 | ×3日 | 5 | ×3日 | 5 | ×7日 |
|----|-----|---|-----|---|-----|

浸漬後の試験片の電気化学的挙動を経時的に「塗膜下腐食診断装置」を用いて測定した。この装置は、カレントインタラプタ法を適用して、試験片に微小電流を印加した後の電位減衰から塗膜成分の抵抗と容量、金属界面の抵抗と容量を分離・測定する電気化学的測定装置である。<sup>6)7)</sup>

#### 3-3 塗膜の付着性

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗及び変性エポキシ樹脂塗料を用い、試験板(70×150×3.2mm鋼板)および塗料とも下記の温湿度条件で保ち、槽内で刷毛を用いて乾燥膜厚が50 $\mu$ mとなるよう塗装した後、試験片を各々の槽内で7日間乾燥させた。

40 99%RH      20 65%RH  
2 60%RH

付着性試験は、所定期間乾燥させた試験片を槽内から取り出し、室内で1時間放置した後 JIS K 5400 (1990) 8 5 2規定の碁盤目テープ法に準じて行った。また付着強度試験は、ASTM D-4541規定のアドヒージョンテスター(エルコメーター)にて行った。

#### 4. 実験結果及び考察<sup>3)4)5)</sup>

##### 4-1 塗膜の硬化乾燥性

各種環境条件で乾燥させた一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗膜表面のイソシアネート反応率の測定結果を図3に示す。いずれの環境条件においても短時間で同

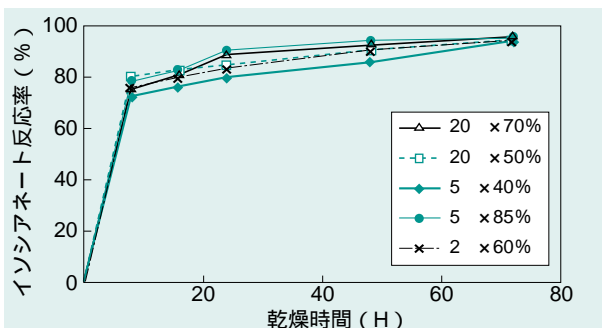


図3 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗膜表面のイソシアネート反応率(100 $\mu$ m)<sup>8)</sup>

等の高いイソシアネート反応率が得られた。すなわち、本検討範囲内において温度・湿度に影響されず、塗膜が同程度まで反応硬化すると言える。また、低温環境(2, 60%RH)で乾燥させた塗膜表面及び裏面のイソシアネート反応率測定結果を図4に示す。塗膜表面及び裏面

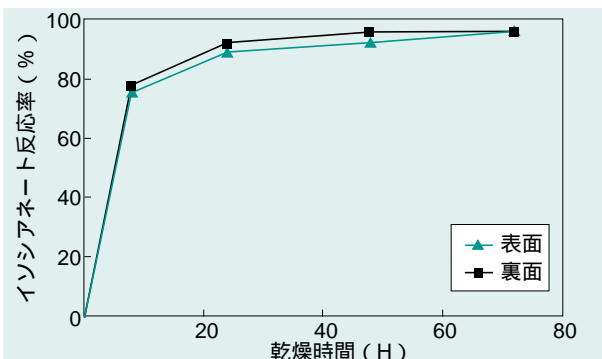


図4 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗膜表面および裏面のイソシアネート反応率(100 $\mu$ m)(2 x 60%RH環境)<sup>8)</sup>

においてイソシアネート反応率に殆ど差が認められなかった。これは、塗装の際巻き込まれる水分及び被塗面に吸着している極微量の水分等により塗膜裏面においても速やかにイソシアネートが反応しているものと推定される。すなわち、塗膜が表面から裏面まで均一に反応硬化していると思われる。図5に塗膜の感応試験による乾燥性とイソシアネート反応率の関係について検討した結果を示す。イソシアネート反応率が約65%に達していれば塗膜に十分な強度が発生することが分かった。

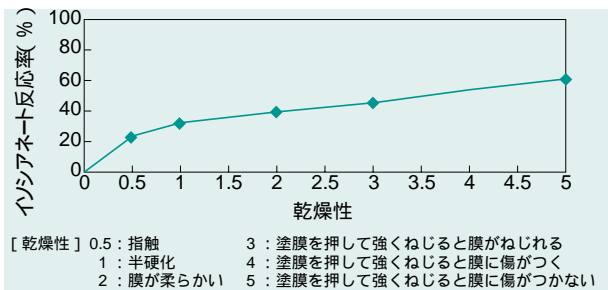


図5 塗膜の乾燥性とイソシアネート反応率(100 $\mu$ m)

次に、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗及び変性エポキシ樹脂塗料の反応硬化度を有機溶剤溶解率から測定した結果を図6に示す。

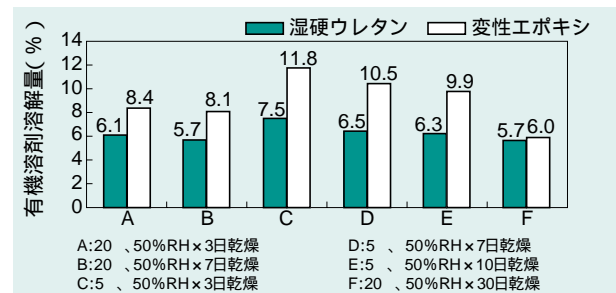


図6 塗膜の反応硬化性測定結果(100 $\mu$ m)

20 50%RHで30日乾燥させた塗膜の有機溶剤溶解率に対し、変性エポキシ樹脂塗料では特に5 50%RHで3日、7日及び10日間乾燥させた塗膜の有機溶剤溶解率が大きくなっている。これは、変性エポキシ樹脂塗料塗膜の反応硬化速度が5 では遅くなることを示している。一方、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗塗膜では20 50%RHで30日乾燥させた塗膜の有機溶剤溶解率と5 50%RHでの乾燥塗膜の有機溶剤溶解率に大差は認められなかった。このことから一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料は、低温環境においても反応硬化が速やかに進行することが分かる。

## 4-2 塗膜の防食性

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗及び変性エポキシ樹脂塗料の各々の塗膜を3%塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、経時的に塗膜抵抗値及び塗膜容量値を測定した結果を図7、図8に示す。

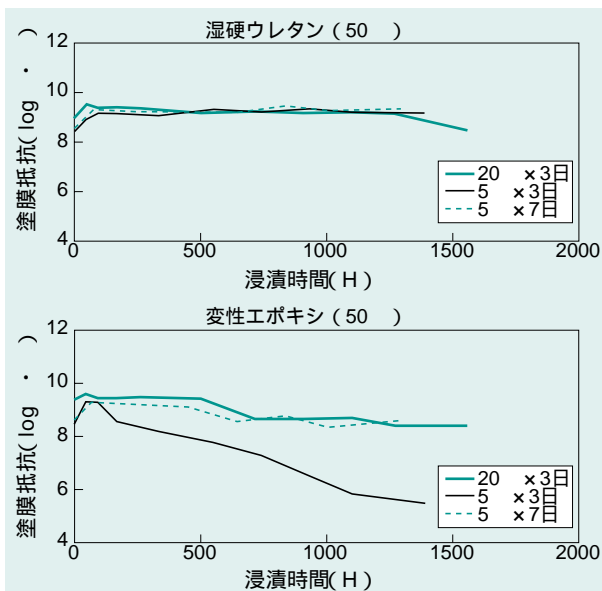


図7 各種環境条件における、3%NaCl浸漬後の塗膜抵抗値の経時変化

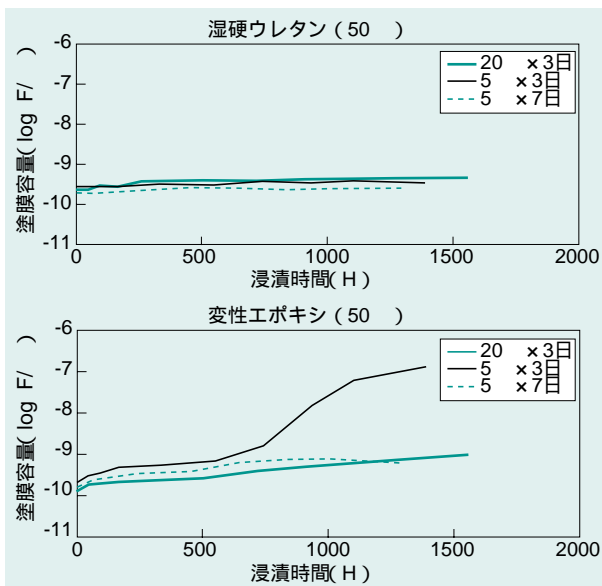


図8 各種環境条件における、3%NaCl浸漬後の塗膜容量値の経時変化

1500時間の浸漬試験期間において、変性エポキシ樹脂塗料は20 × 3日、5 × 7日の乾燥塗膜では塗膜抵抗値及び塗膜容量値共、初期値から変化が認められ

なかったが、5 × 3日の乾燥では浸漬試験750時間以降で塗膜抵抗値の低下及び塗膜容量値の増加が見られた。これは、5 の低温において3日間の乾燥では塗膜の反応硬化が不十分であるため、浸漬試験の経過に伴い塗膜中及び塗膜下へ水分が浸透したためと考えられる。これに対し、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗は、いずれの乾燥条件においても塗膜抵抗値及び塗膜容量値共、初期値から変化が認められなかった。すなわち、低温、短期間の乾燥においても反応硬化が十分に進行し、健全な塗膜が形成されたものと考えられる。

図9、図10に各々の塗料を脱脂、研磨したみかき軟鋼板に乾燥膜厚が100 $\mu\text{m}$ となるようエアースプレー塗装し、20 × 14日乾燥した試験片を3%塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、18000時間(約2年)の長期間経時的に電気化学的測定を行った結果を示す。いずれの塗膜も抵抗値、容量値共、初期値から変化がなく健全な塗膜状態を維持している。

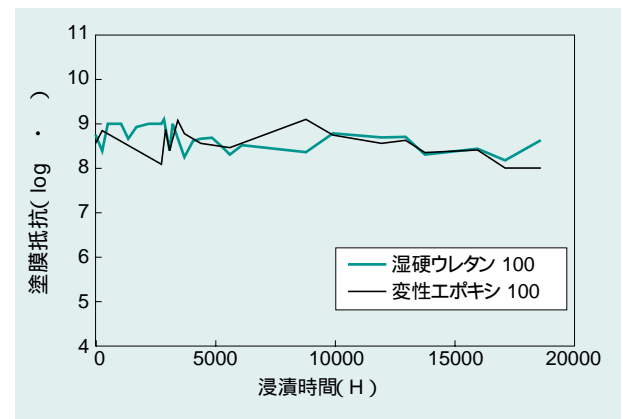


図9 3%NaCl浸漬による、塗膜抵抗値の経時変化

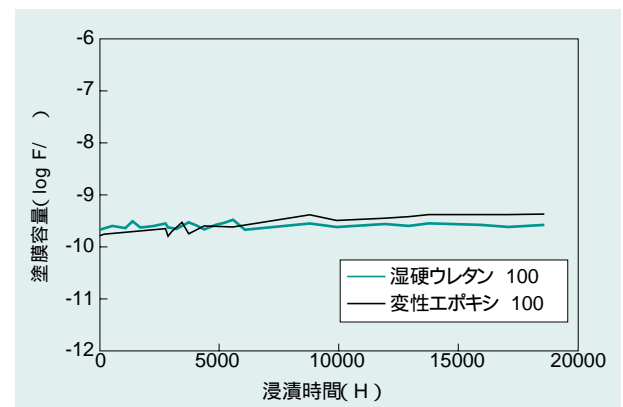


図10 3%NaCl浸漬による、塗膜容量値の経時変化

#### 4-3 塗膜の付着性

各種環境条件で乾燥させた一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗及び変性エポキシ樹脂塗料の付着性試験結果を表1に示す。

表1 付着性試験結果

| 温湿度条件 | 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗 |                 | 変性エポキシ樹脂塗料 |                 |
|-------|---------------------|-----------------|------------|-----------------|
|       | 付着性(点)              | 付着強度(MPa)(剥離形態) | 付着性(点)     | 付着強度(MPa)(剥離形態) |
|       | 25 / 25             | 5.0 凝集破壊        | 15 / 25    | 2.0 素地/下地       |
|       | 25 / 25             | 4.8 凝集破壊        | 25 / 25    | 4.5 凝集破壊        |
|       | 25 / 25             | 4.0 凝集破壊        | 25 / 25    | 1.5 凝集破壊        |

温・湿度条件 40、99%RH 20、65%RH 2、60%RH

変性エポキシ樹脂塗料は40 99%RHの温湿度条件においては、付着性及び付着強度が低下し、2 60%RHの温湿度条件においては、付着強度が低下した。これは、被塗面上の吸着水分の影響による付着性の低下と、2 7日間の乾燥では塗膜の反応硬化が不十分であるため、付着強度が低下したものと考えられる。これに対し、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料下塗は、いずれの温湿度条件においても付着性・付着強度ともに良好な数値であった。この結果からも本塗料は、高湿度或いは低温においても、反応硬化が十分に進行し健全な塗膜が形成されているものと考えられる。

## 5. 塗装仕様

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料システムの新設塗装時における標準塗装仕様を表2に示す。

表2 新設塗装時の一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料システム標準塗装仕様

| 工程    | 塗料名                       | 色相     | 塗装方法   | 標準使用量( / ) | 標準膜厚( ) | 塗装間隔(20 ) |
|-------|---------------------------|--------|--------|------------|---------|-----------|
| 工場塗装  |                           |        |        |            |         |           |
| 素地調整  | ブラスト処理：処理グレード ISO-Sa2.5以上 |        |        |            |         | 4時間以内     |
| 下地1層目 | Vグランジシク                   | グレー    | 刷毛ローラー | 280(550)   | 50(75)  | 4時間～30日   |
| 下地2層目 | Vグラン下塗                    | ライトグレー | 刷毛ローラー | 150(190)   | 50(50)  | 4時間～30日   |
| 上塗    | Vグラン上塗                    | 指定色    | 刷毛ローラー | 130(170)   | 40(40)  |           |

( )内はエアレス塗装時の数値を示す。

## 6. 複層塗膜性能

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料システムと従来

の二液形ポリウレタン樹脂塗料システムについて、複層塗膜での各種塗膜性能試験結果を表3に示す。

表3 複層塗膜性能

| 試験内容                      |        | 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料システム | 二液形ポリウレタン樹脂塗料システム |
|---------------------------|--------|-----------------------|-------------------|
| 鏡面光沢度                     | 20 °光沢 | 82                    | 84                |
|                           | 60 °光沢 | 88                    | 90                |
| 水道水浸漬6ヶ月                  |        | 異状なし                  | 異状なし              |
| 3%食塩水浸漬6ヶ月                |        | 異状なし                  | 異状なし              |
| 塩水噴霧試験4000時間              |        | 異状なし                  | 異状なし              |
| 5%苛性ソーダ浸漬1ヶ月 <sup>1</sup> |        | 異状なし                  | 異状なし              |
| 5%硫酸浸漬1ヶ月 <sup>1</sup>    |        | 異状なし                  | 異状なし              |
| 促進耐候性試験1500時間<br>光沢保持率(%) |        | 82                    | 73                |

基材：プラスチック

#### 一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料システム

湿硬シンクリッチペイント 50 / 湿硬下塗 50 / 湿硬上塗 40

#### 二液形ポリウレタン樹脂塗料システム

有機シンクリッチペイント 50 / エポキシ樹脂下塗 60 /

ポリウレタン樹脂塗料用 中塗 30 / ポリウレタン樹脂 上塗 30

1 塗装仕様は 一液システム：湿硬下塗50 ×2 / 上塗40

二液システム：エポキシ樹脂下塗60 ×2 /

ポリウレタン樹脂塗料用中塗30 /

ポリウレタン樹脂上塗30

一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料システムは二液形ポリウレタン樹脂塗料システムと同等の光沢値を示しており、高外観仕上がりが得られている。また、塗膜性能についても各種試験において全く塗膜に異常が認められず良好な結果が得られた。更に、サンシャインウエザオメーターによる促進耐候性試験において、一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料上塗は二液形ポリウレタン樹脂塗料上塗と同等もしくはそれ以上の耐候性を期待できる結果が得られた。

## 7. まとめ

以上一液湿気硬化形ポリウレタン樹脂塗料システムの硬化乾燥性及び防錆性能を中心とした塗膜性能について報告してきたが、これらをまとめると以下ようになる。

- 1) 各種環境におけるイソシアネート反応率を検討したところ、温度・湿度に影響されず塗膜表面及び裏面とも速やかに反応硬化することが分かった。

2) 低温環境・短期間で硬化した塗膜は、変性エポキシ樹脂塗料と比較するとゲル分率が高く、その結果安定した塗膜性能が得られる。

3) 塗膜の防食性については、変性エポキシ樹脂塗料と同等の長期防食性を確保できると考えられる。

4) 高外観仕上がり得られ、従来の二液形ポリウレタン樹脂塗料上塗と同等の耐候性が期待できる。

(上塗塗料は塗膜外観、耐候性を重視し設計している。従って塗膜の硬化反応性は下塗塗料に比べると若干遅くなる。詳細データは現在収集中である。)

本塗装システムは高性能を有しており、幅広い塗装環境に適用でき、その塗装工期を短縮する材料として大いに期待できる。

## 8. おわりに

本報は、省工程・塗装工期短縮化の可能性を追求した塗装システムを提案するものである。今後、特にメンテナンス塗装での工期短縮は重要な課題である。更に、冬場や寒冷地において、塗装施工が速やかに完了できることは従来からの強い要望であった。このような状況に対して、本塗装システムは充分期待に応えることができる材料であると確信している。

## 参考文献

- 1) 神津治雄：合成樹脂塗料 高分子刊行会 p.193(1970)
- 2) 岩田敬治：ポリウレタン樹脂ハンドブック 日刊工業新聞社 p.415(1987)
- 3) 山本基弘、野村繭一、木下喜博、永井昌憲：第23回鉄鋼塗装技術討論会発表予稿集 p.59(2000)
- 4) 永井昌憲、松本剛司、多記 徹、田辺弘往：第101回表面技術講演大会要旨集 p.109(2000)
- 5) 山本基弘：防錆管理 Vol.45, No.4 p.10(2001)
- 6) 永井昌憲、田辺弘往：電気化学秋季大会要旨集 p.165(1994)
- 7) 田辺弘往：表面技術 Vol.45 No.10 p.43(1994)
- 8) 相澤 匡、永井昌憲、多記 徹、田辺弘往：DNT社内技術資料