

# 環境に配慮したプリミド硬化形 ポリエステル粉体塗料の開発

Development of Enviromental Friendly Primid Cured  
Polyester Powder Coatings



工業塗料部門  
金属焼付塗料事業部  
Industrial Coating Division  
Metal Baking Coating Department

北川 将司  
Masashi KITAGAWA

## 1. はじめに

現在、地球規模での環境問題への急速な関心の高まりから、各産業分野において環境に配慮した商品開発や技術革新が進められている。これは、塗料業界においても例外でなく、従来の溶剤系塗料からVOC（Volatile Organic Compounds：揮発性有機化合物）の含有量が少ない水系塗料や粉体塗料への転換が活発となっている。

その中でも、粉体塗料はVOCを含有しない無溶剤系塗料である、塗料の回収再利用が可能なため廃棄物が削減できる、水質汚濁の要因となる排水が発生しない等の特性から、溶剤系塗料に代わる環境配慮形塗料として期待が寄せられている。当社でも、1960年代から粉体塗料『V-PETシリーズ』を製造、販売し、金属製品全般の各種用途において、多くの実績を積み重ねてきた<sup>1)</sup>。本報では、この粉体塗料のなかでも、次世代の環境配慮形塗料として非常に注目されているプリミド硬化形ポリエステル粉体塗料について一般的な特徴を述べた後に、当社の開発動向を紹介する。

## 2. ポリエステル粉体塗料について

本章では、プリミド硬化形ポリエステル粉体塗料について他の代表的なポリエステル粉体塗料であるイソシアネート硬化形やTGIC（トリグリシジルイソシアヌレート）硬化形との比較において、その特徴を解説する<sup>2)</sup>。

### 2.1 ポリエステル粉体塗料の市場

図1-a.bに国内での粉体塗料の市場とポリエステル粉体塗料の硬化系別の2009年度における市場を示す<sup>3)</sup>。ポリエステル粉体塗料はその良好な耐候性、密着性、加工性と顔料分散性（色ムラが少ない）から、粉体塗料市場の約50%を占めている。また、硬化系別では、イソシアネート硬化形が80%以上を占め、次いでプリミド硬化形、TGIC硬化形となっている。

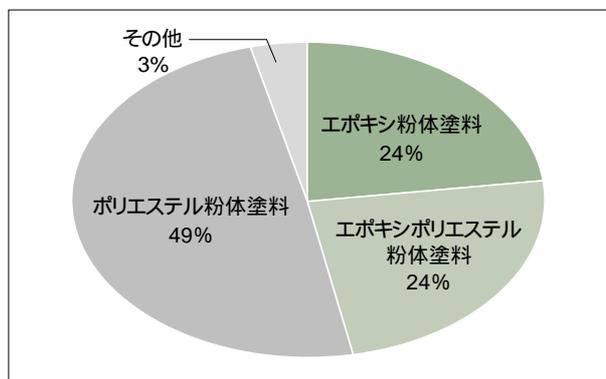


図1a 国内における粉体塗料の樹脂別比率(2009年)

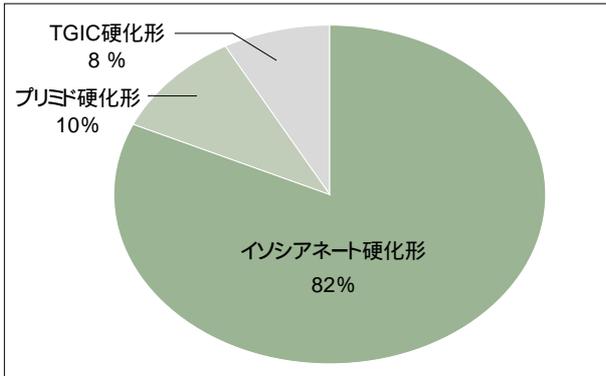


図1b 国内におけるポリエステル粉体塗料の硬化形別比率(2009年)

## 2.2 イソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料

イソシアネート硬化形の硬化機構は図2に記すように、水酸基末端ポリエステル樹脂を硬化剤であるブロックイソシアネートで反応硬化させる。特徴として、良好な塗膜外観、密着性、耐候性や可とう性を有することから、国内で最も多く使用されている。しかし、その硬化機構から、ブロック剤の解離温度以下では硬化しない(大部分のイソシアネート硬化形ポリエステル粉体塗料の焼付け

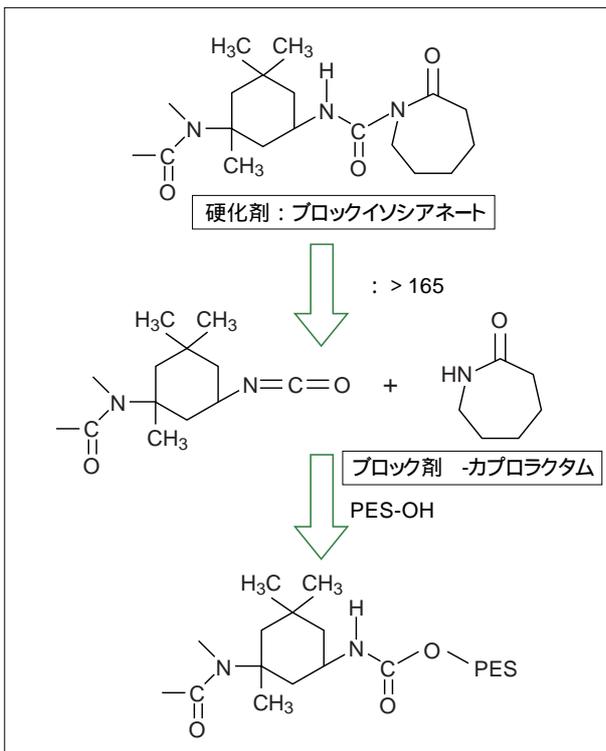


図2 イソシアネート硬化形の硬化機構

温度の下限が165 である)や 焼付け時に3~6%のブロック剤(-カプロラクタム)の飛散があるといった欠点がある。-カプロラクタムには、毒性があり PRTR第一種指定化学物質)塗装ラインにおいても白煙を発生させて乾燥炉でのヤニや塗膜黄変の原因となっている。

## 2.3 TGIC硬化形ポリエステル粉体塗料

TGIC硬化形の硬化機構は図3に記すように、カルボキシル基末端ポリエステル樹脂を硬化剤であるTGICで反応硬化させる。特徴として、耐候性等が良好であることだけでなく、ブロック剤を使用していないため、イソシアネート硬化形と比較して、低温硬化が可能(触媒の選択で150 付近)や ブロック剤によるヤニ・黄変が発生しないといったメリットがある。しかし、TGICには強い変異原性(遺伝子への影響)と皮膚刺激性(皮膚へのかぶれ)があり、欧州では、製品ラベル上に『急性毒性を有する』という表示が義務づけられている(1998年5月31日以降)。

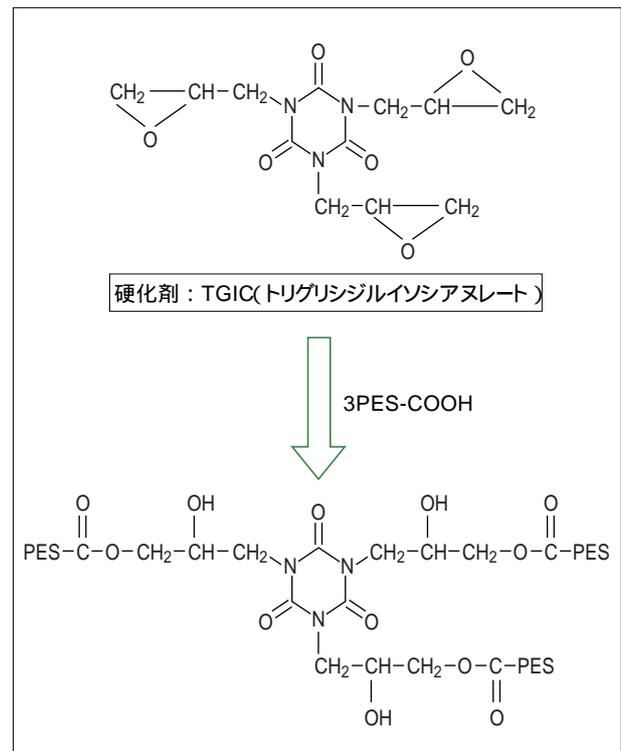


図3 TGIC硬化形の硬化機構

## 2.4 プリミド硬化形ポリエステル粉体塗料

図4にプリミド硬化形の硬化機構を示す。

この硬化形は、ローム&ハース社が開発した硬化剤： -ヒドロキシアールキルアミド( Primid XL552 )を使用し、カルボキシル基末端ポリエステル樹脂と架橋反応を行うものである。硬化剤であるPrimid XL552には4つの活性水酸基を有することから反応性が高く、低温硬化( 160以下 )が可能である。さらに、反応副生成物として、脱水エステル化反応に伴う水しか発生しない。また、Primid XL552はTGICのように毒性がなく安全な物質である。以上のことから、プリミド硬化形はイソシアネート硬化形に替わる環境配慮形のポリエステル硬化剤として、非常に注目されている。

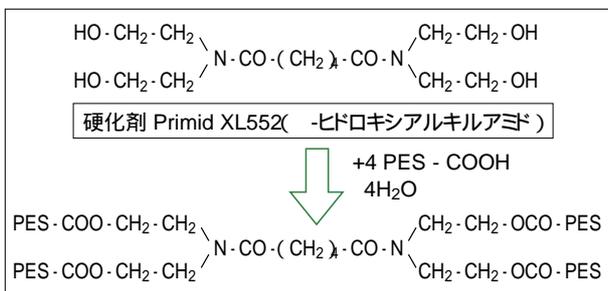


図4 プリミド硬化形の硬化機構

しかし、プリミド硬化形には下記の3点の欠点がある。すなわち、発生した水により厚膜時に発泡し易い、鋼板(リン酸鉄処理上)に対する二次密着性が弱いために耐水負荷塗膜性能(耐食性/耐湿性/耐沸騰水性)が不良、つや消し塗膜作成時の光沢の制約および安定性が不良等である。これらの欠点から、プリミド硬化形は市場への展開が進んでいないのが現状である。表1にイソシアネート硬化形、TGIC硬化形、プリミド硬化形の比較をまとめた。当社では、イソシアネート硬化形としてはV-PET #4000とV-PET #4500SW(高耐候性)を、プリミド硬化形としてはV-PET #6000を市場展開している。

当社においては、近年のイソシアネート硬化形の代替としてのプリミド硬化形に対する社会的ニーズの高まりに応えるべく、樹脂の選定並びに各種添加剤の検討による配合設計を鋭意行うことで、塗膜性能を飛躍的に向上させたV-PET #6000の改良品を開発したので、以下にその塗膜性能の概要を報告する。

表1 各硬化形ポリエステル粉体塗料の特徴

硬化形	イソシアネート硬化形	TGIC硬化形	プリミド硬化形
硬化剤	ブロックイソシアネート	TGIC (トリグリシジルイソシアヌレート)	Primid XL552 ( -ヒドロキシアールキルアミド )
ポリエステル樹脂	水酸基末端ポリエステル樹脂	カルボキシル基末端 ポリエステル樹脂	カルボキシル基末端 ポリエステル樹脂
低温硬化性	x		
長所	・平滑性良好 ・耐水負荷塗膜性能良好 (耐食性/耐湿性/耐沸騰水性)	・耐候性良好 ・低温硬化可能 ・反応副生成物がない	・低温硬化可能 ・反応副生成物が無害(水)
短所	・焼付け温度が高い (165 以上必要) ・反応副生成物(解離ブロック剤) の -カプロラクタムによる白煙発生 (乾燥炉のヤニ・塗膜黄変の原因)	・塗料の安定性不良 (経時変化で、硬化性低下) ・TGICに強い毒性 (変異原性、皮膚刺激性) 欧州では、ドクロマーク表示義務	・耐水負荷塗膜性能不良 (耐食性/耐湿性/耐沸騰水性) ・発生した水による発泡 ・つや消し塗膜が困難
DNT該当商品	V-PET#4000 V-PET#4500SW(高耐候性)	-	V-PET#6000

\*ドクロマーク：GHSラベルの一種、【意味】急性毒性(経口、皮膚、吸入による)

### 3. プリミド硬化形ポリエステル粉体塗料の改良品開発とその塗膜性能評価

ここでは、第2章で紹介した当社のプリミド硬化形ポリエステル粉体塗料( V-PET#6000 )について、今まで課題とされてきた各種塗膜物性( 耐食性、耐湿性、耐沸騰水性、光沢の安定した外観良好なつや消し塗膜 )を飛躍的に向上させた開発塗料の塗膜性能評価結果を報告する。

なお、～ では、開発塗料をリン酸鉄処理板とリン酸亜鉛処理板の二種類( いずれも、寸法70×150×0.8mm )に乾燥膜厚80μmとなるように塗装した後、被塗物温度160 ×20分間焼付け乾燥を行って、試験塗板を作成した。

#### 3.1 開発塗料の耐食性評価

##### 3.1.1 試験概要

試験塗板にクロスカットを入れた後、塩水噴霧試験機( スガ試験機株式会社 ST-ISO-3 )にて、耐中性塩水噴霧性試験( JIS K 5600-7-1 )を任意の時間で行った。試験後、テープ剥離試験を行い、クロスカットからの剥離幅を測定した。

##### 3.1.2 試験結果

試験結果を図5に示す。リン酸鉄処理上( 試験時間:120時間 )にて、開発塗料のテープ剥離幅は1-2mm程度と良好な耐食性を示した。さらに、リン酸亜鉛処理上( 試験時間:500時間 )でも良好な結果( テープ剥離幅:2-3mm程度 )であった。

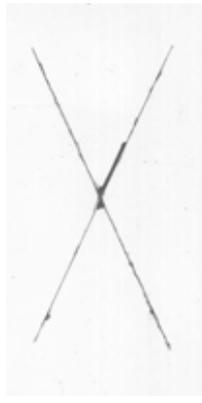
評価板		全つや配合		つや消し配合(五分つや)	
		リン酸亜鉛処理	リン酸鉄処理	リン酸亜鉛処理	リン酸鉄処理
耐水負荷性能		<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-between;"> <span>強</span> <span>←</span> <span>→</span> <span>弱</span> </div>			
耐食性試験		500H	120H	500H	120H
外観 (目視観察)					
剥離幅		2mm	1mm	3mm	2mm

図5 開発塗料の耐食性評価(全つや/つや消し)

### 3.2 開発塗料の耐湿性評価

#### 3.2.1 試験概要

試験塗板を湿潤試験機(スガ試験機株式会社製CT-3)にて耐湿性試験(JIS K 5600-7-2)を任意の時間で行った。試験後、塗板の外観観察とJIS K 5600-5-6による付着性(100/100)を評価した。

#### 3.2.2 試験結果

試験結果を図6に示す。リン酸鉄処理上(試験時間:120時間)にて、開発塗料は非常に良好な付着性(100/100)を示した。リン酸亜鉛処理板上(同)でも、同様に良好な結果(100/100)であった。また、外観の異常(プリスター発生等)も認められなかった。

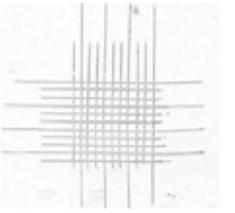
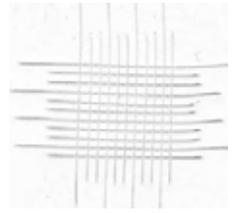
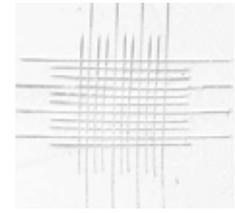
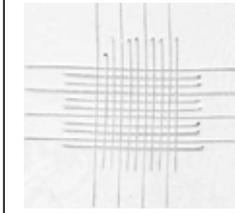
評価板	処理	全つや配合		つや消し配合(五分つや)	
		リン酸亜鉛処理	リン酸鉄処理	リン酸亜鉛処理	リン酸鉄処理
	耐水負荷性能	強 ←—————→ 弱		強 ←—————→ 弱	
耐湿性試験(H)		120H		120H	
		100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100
	付着性 (クロスカット法)				
	外観(プリスター有無)	無	無	無	無

図6 開発塗料の耐湿性評価(全つや/つや消し)

### 3.3 開発塗料の耐沸騰水性評価

#### 3.3.1 試験概要

試験塗板を沸騰水中に30分間投入した。試験後、塗板の外観観察とJIS K 5600-5-6による付着性(100/100)を評価した。

#### 3.3.2 試験結果

試験結果を図7に示す。リン酸鉄処理上(試験時間:30分間)において、開発塗料は非常に良好な付着性(100/100)を示した。リン酸亜鉛処理板上(同)でも、同様に良好な結果(100/100)であった。また、プリスター発生等の外観異常も認められなかった。

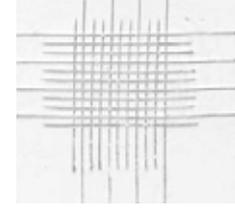
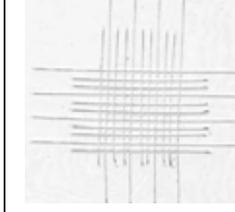
評価板	処理	全つや配合		つや消し配合(五分つや)	
		リン酸亜鉛処理	リン酸鉄処理	リン酸亜鉛処理	リン酸鉄処理
	耐水負荷性能	強 ←—————→ 弱		強 ←—————→ 弱	
耐沸騰水試験		30分		30分	
		100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100
	付着性 (クロスカット法)				
	外観(プリスター有無)	無	無	無	無

図7 開発塗料の耐沸騰水性評価(全つや/つや消し)

### 3.4 開発塗料の塗膜外観評価

評価塗板は、開発塗料をSPCC-SB鋼板上に乾燥膜厚60 $\mu$ mとなるように塗装した後、被塗物温度160 $\times$ 20分間焼付乾燥させて作成した。

全つや配合とつや消し配合(五分つや)両方とも、良好な塗膜外観を示した。さらに、つや消し配合はつやムラも無く、安定した光沢値(鏡面光沢値60 $\pm$ 58~52)が得られた。

### 3.5 開発塗料の塗膜物性まとめ

3.1-3.4で言及した内容以外に各種試験結果(評価塗板:開発塗料をリン酸鉄処理板上に乾燥膜厚60 $\mu$ mとなるように塗装した後、被塗物温度160 $\times$ 20分間焼付乾燥させて作成)も網羅した開発塗料の塗膜性能評価結果を表2に示す。いずれも良好な性能を有していることが確認できる。

表2 開発塗料の塗膜物性評価

試験項目	試験方法	全つや配合	つや消し配合(五分つや)
外観(目視観察)	-		
鏡面光沢値(60 $^\circ$ )	JIS K 5600-4-7	85	58-52
耐錘落下性 (デュボン式、1/2 500G)	JIS K 5600-5-3	50cm合格	50cm合格
耐カッピング性	JIS K 5600-5-2	5mm合格	4mm合格
引っかき硬度(鉛筆法)	JIS K 5600-5-4	H	2H
付着性(クロスカット法)	JIS K 5600-5-6 1mm角碁盤目カット	100/100	100/100
耐アルカリ性(5%NaOH) 72H	JIS K 5600-6-1	異常無し	異常無し
耐酸性(5%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 72H	JIS K 5600-6-1	異常無し	異常無し
耐中性塩水噴霧性 120H	JIS K 5600-7-1 (テープ剥離幅 mm)	2mm	2mm
耐湿性 120H	JIS K 5600-7-2 (外観/1mm角碁盤目カット)	異常無し 100/100	異常無し 100/100
耐沸騰水性 0.5H	沸騰水中 (外観/1mm角碁盤目カット)	異常無し 100/100	異常無し 100/100

試験板：70 $\times$ 150 $\times$ 0.8 mm リン酸鉄化成皮膜処理板  
焼付条件：160 $\times$ 20分(被塗物温度)

## 4. まとめ

以上、プリミド硬化形ポリエステル粉体塗料について当社の開発動向を中心に紹介した。その所論を以下に要約する。

- (1)耐水負荷塗膜性能をリン酸亜鉛処理板上だけでなく、これまで不適とされてきたリン酸鉄処理板上でも十分に適応できる水準まで向上させた。
- (2)良好な塗膜外観が得られた。

近年の環境問題に対する意識の高まりは非常に喜ばしいことである。我々の世代だけでなく、次の世代に対しても、美しい地球環境を残し伝えていくことは、現代に生きる我々の責務である。今後は、本開発塗料を従来

のリン酸亜鉛処理分野だけでなく、リン酸鉄処理分野やその他の表面処理分野といった多くの分野に市場展開し、次世代の環境配慮形塗料として、貢献していくことを期待してやまない。

### 参考文献

- 1)山本義明:「V-PETの開発動向と用途展開」塗装技術, vol.48, No.5, p93-96(2009)
- 2)五十嵐博:「粉体塗料の開発」CMC出版, p96-p107
- 3)日本パウダーコーティング共同組合「地域別粉体塗料」  
[http://www.powder-coating.or.jp/data/pdf/paint\\_type09.pdf](http://www.powder-coating.or.jp/data/pdf/paint_type09.pdf)