

尿素系合成樹脂塗料

日本化工材工業株式会社 研究課長 山田彦右衛門

(熊谷教授紹介)

緒言

尿素樹脂は尿素とホルマリンの縮合に依り得られる熱硬化性の合成樹脂で、硬化した縮合物は無色透明の硬く、やみ脆い樹脂である。メラミン樹脂も化学的に尿素と類似した構造を有するメラミンとホルマリンの縮合に依り得られるもので、性質を尿素樹脂とほぼ類似しているが一般に優れている。之等の樹脂は石炭酸とホルマリンから得られる石炭酸樹脂と並んで所謂硬化性合成樹脂の双璧をなすものであり、石炭酸樹脂よりも工業化は遅れたが、無色透明、無臭、耐水性、耐薬品性、電気性能、機械強度等の特性が認められて、木材用の接着剤、着色自由な成型品、美麗な化粧積層板等に応用化されている。

尿素及びメラミン樹脂を塗料にする場合は密着性、強度性を興える為に通常アルキッド樹脂を配合して塗膜形成の樹脂を造り、アルコール系、炭化水素系の溶剤に稀釈して製品とする、使用に際しては乾燥剤として僅かの酸性物質を添加して常温乾燥せしめるか、或は加熱して焼付乾燥するのであるが何れも縮合反応に依り硬化して塗膜を形成するので、酒精ワニス、油性ワニス、ラッカー等の如く溶剤の蒸発又は酸化に依り塗膜を形成するのと異り塗膜の上層下層共割合に均一に硬化する性質がある。尙塗膜は無色透明、従つて着色エナメルにした場合は鮮明な明色が得られ、硬くて耐磨耗性に優れ、耐熱、耐薬品性に富む等従来の塗料には見られない幾多の特長を有している。

之等の特長があるため米国内で1940年頃工業的に生産が始められて以来近年の発達は特に著しく、自動車、冷蔵庫、洗濯機、家具等の塗装に廣く用いられていることは良く知られているところである。我々に於ても戦前より尿素とホルマリンとの縮合物を塗料として商品化しようとした試みはあつたが製品の安定性がないこと、塗膜に亀裂を生ずること等の種々な欠陥のために失敗に終つた爾來尿素樹脂塗料を造る試みに中絶していたが敗戦後塗料資源に窮乏し、当時入手し易かつた尿素とホルマリンを用いて油脂資源に頼らない塗料の製造に着目されて始められたのが尿素樹脂塗料であり、常温乾燥用として主として木工品、竹工品の塗装に用いられている。当初は

各社共不満足なものが多かつたがその後引続いて改良に努力が払はれた結果、最早尿素樹脂塗料は塗料中の一分野を確立するに至つた。一方メラミン樹脂も我が國に於てはスイス国のバーゼル社の日本特許第122225号其他に依り工業活動を封じられていたが、昨年この特許問題も解決して最新合成樹脂工業の一つとして大きくクローズアップされるに至り、塗料としても主として金属焼付乾燥用として工業化市販され、革命的な性能を發揮して塗料工業界に大きく新分野を開拓するに至つている。

本稿に於ては尿素系合成樹脂塗料、即ち尿素及メラミン樹脂塗料に就き製法、性能及用途の面より概論的な説明を述べて大方の御参考に供し度い。

製法

尿素とホルマリンを反応せしめて得られる縮合物の硬化したものは硬いが脆く、長期間曝露すると収縮し亀裂を生じ耐久性が低い。亦硬化樹脂は殆んど総ての溶剤に不溶であるため塗料とする場合、ラッカーやラックニス等の如く固形の塗膜形成物を溶剤に溶解して使用することが出来ず、中間縮合物を用いるため常温に於ても除くに縮合が進行して粘度が上昇し、遂にはゲル化の状態に達するので安定性がなく長期間の保存に耐えない。メラミン樹脂の場合もほぼ同様である。従つて之等の樹脂塗料の製造には、耐老化性、密着性、可撓性、保存性を考慮して、尿素、メラミンとホルマリンの縮合に際し之等と共縮合し、亦そのメチロール基、アミノ基と結合して之等の基の反応の進行を停止せしめるような物質を加えて変性せしめたり異樹脂を配合したりする。尙尿素、メラミン単独でなく両者を併用する場合も多い。

亦塗料の用途、目的に依り類似していても自ら異り、之等の組合せで多種多様の製法があるが以下常温乾燥用と焼付乾燥用の一例を述べる。

1. 常温乾燥用塗料

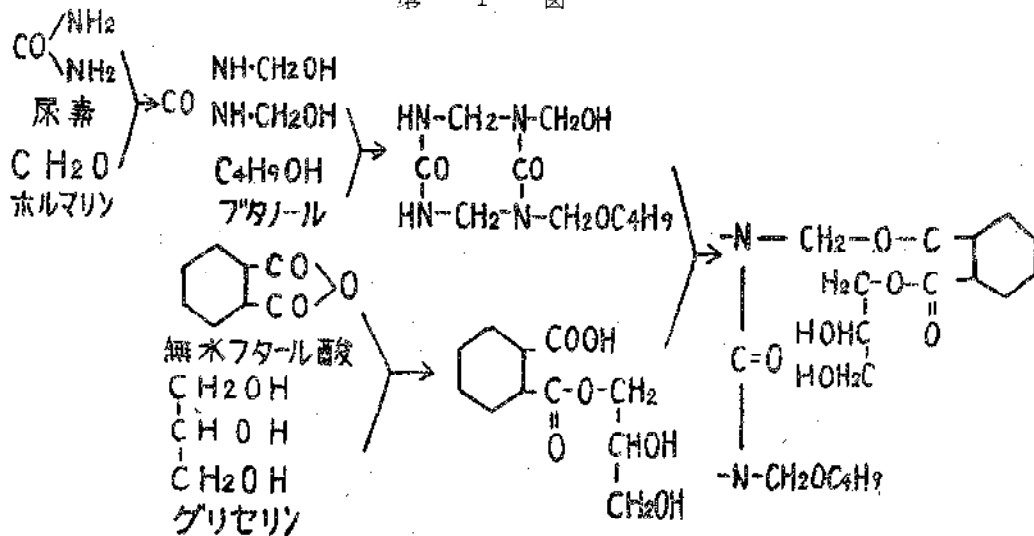
尿素とホルマリンとを反応させてメチロール尿素を生成せしめ、之と不完全反応を行つた高酸価のアルキッド樹脂とを反応させて造られる。此の際アルコール(特にブタノールが良い)を加へ樹脂のエーテル化をも同時に行う。斯くして得られた均一物質を減圧濃縮し、溶剤のアルコールを加えて尿素樹脂塗料を得る。又之に着色剤

生産と技術

を配合して着色エナメルとする。以上の様にして得られた塗料の反応生成物は均一でなく例えば

の様な構造のものも考へられ、その構造は非常に複雑で縮合度の異つた混合物の集団と考えられる。

第 1 図



アルキッド樹脂としては通常無水フタル酸とエチレングリコール又はグリセリンとの縮合物が用いられる。上記の如くエーテル化尿素樹脂と共縮合せしめる場合の他に酸価の低いものを単に混合する場合もある。アルキッド樹脂の量は通常尿素樹脂に対し 10~40% 用いられる。

乾燥剤としては一般に有機或は無機の酸、特に芳香族スルホン酸、隣酸、酞酸、塩酸等の酸、又はそのエステル類を溶剤に溶解したものが使用される。

2. 焼付乾燥用塗料

尿素或はメラミン樹脂焼付塗料は焼付塗膜に密着性と可撓性を持たせる為、一般に脂肪酸変性のアルキッド樹脂と混合して製品とされる。此のアルキッド樹脂は炭化水素溶剤に溶漬するために之を配合する尿素或はメラミン樹脂を従つて炭化水素系溶剤に対する溶解性を持たせる必要があり、エーテル化度の高い樹脂が要求される。此の為に尿素又はメラミンとホルマリンとを中性乃至微アルカリ性で反応を行い先づ尿素又はメラミンのメチロール化物を造り之にブタノールを加え酸性触媒の下で反応を行つてエーテル化尿素或はメラミン樹脂を作る。

酸性触媒としては一般に隣酸、塩酸、無水フタル酸等が用いられる。此のエーテル化反応は進行が急速でなく、又反応温度、反応時間、触媒等により異つたエーテル化度のものが得られる。メラミン樹脂のエーテル化の機構は尿素樹脂の夫と同様であるがメラミンは尿素に比して官能基の数が多いため尿素の場合より更に複雑である。

此の様にエーテル化尿素或はメラミン樹脂が得ら

れるが、焼付塗料とした場合尿素樹脂とメラミン樹脂との間には次の様な差が認められる。

- (1) メラミン樹脂の方が一般に炭化水素系溶剤によく溶ける。
- (2) メラミン樹脂の方が得られた塗膜の熱安定が大であり、同一焼付条件の下では硬い塗膜が得られる。
- (3) メラミン樹脂の方が一般に耐薬品性が良好である。
- (4) メラミン樹脂の方が低温焼付が可能である。従つて同一焼付条件の下で同一硬度の塗膜を得るためには、メラミン樹脂は尿素樹脂よりも多量のアルキッド樹脂を混合し得る。
- (5) 同一条件で焼付けた時、メラミン樹脂の方が光沢が一般によい。

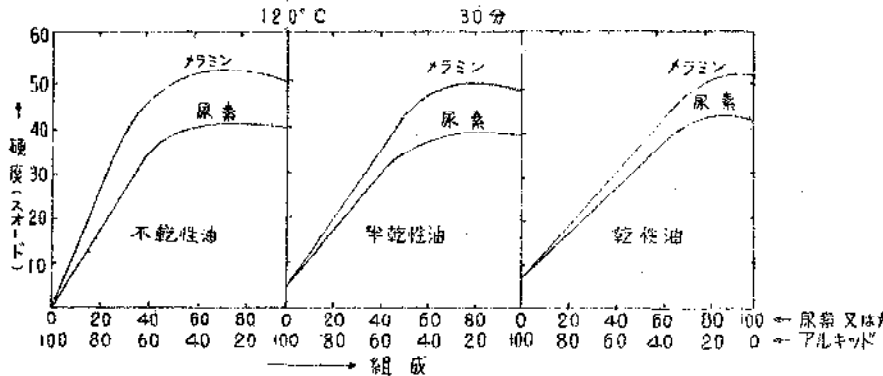
此の様な差違があり、従つてメラミン樹脂のみを用いると最も理想的であるが、高価なために尿素、メラミンの共縮合物が用いられる場合もある。

アルキッド樹脂は多価アルコール、例えばグリセリンペンタエリスリトール等と、無水フタル酸等の二塩基酸と、乾性油、半乾性油、不乾性油又はその脂肪酸とを反応させて造られる。特に淡色な低温乾燥焼付塗料が要求される時は無水フタル酸の代りに無水マレイン酸が用いられる。

酸価の高いアルキッド樹脂と尿素或はメラミン樹脂とを混合して焼付けると酸価の低いアルキッド樹脂を用いた場合に比して光沢が劣る傾向がある。此の傾向は白エナメルにして試験したとき強く現はれる。

亦同一焼付条件で同一硬度の塗膜を得るためには、ア

ルキッド樹脂に用いられた油脂の種類により、メラミン樹脂との混合割合を異にする。例えば下図に示す様に同一硬度の焼付塗膜を得るためには乾性油、半乾性油、不乾性油の順に尿素或はメラミン樹脂の使用量を減す事が可能である。



第 2 図

焼付塗料の溶剤としては主として、ベンゾール、キシロール、トルオール等の芳香族炭化水素や、ミネラルスピリット、ナフサ等の石油系溶剤が用いられる。

メラミン樹脂とアルキッド樹脂との二種の配合例を示すと次の通りである。

(イ) 自動車用

メラミン樹脂	15%
酸化型アルキッド樹脂	85%
(135°C)	30分)

(ロ) 冷蔵庫用(純白用)

尿素メラミン樹脂	30%
不酸化型アルキッド樹脂	70%
(135~150°C)	30分)

(ハ) 洗濯機用(耐温石鹼水用)

メラミン樹脂	30~40%
アルキッド樹脂	70~60%
(150°C)	45分)

性質及び用途

1. 常温乾燥塗料

従来の塗料はそのまま塗装すれば目的の塗膜が得られたが、常温乾燥尿素樹脂塗料はそのまま塗装しても乾燥塗膜は得られない。尿素或はメラミン樹脂は酸性物質の存在する時は常温でも縮合が進んで巨大分子を生成するので、此の性質を利用して塗装する直前に乾燥剤を10~20%添加して塗装を行えば、硬く良好な塗膜が得られる。尚乾燥剤を加えても直に密栓して冷暗所に保存して置けば1~2週間は使用に耐える。

酸性の乾燥剤を添加することに依り硬化するものであるため被塗料物、目止剤、着色剤等は塩基性のものを避

けなければ乾燥が著しく遅れるか或は乾燥しないことがある。

指触乾燥は通常1時間以内で達せられるが気温に対する影響があり冬季には作業場を保温することが望ましい。

硬化乾燥には数時間で達し直に包装被造し得る便利はあるが完全硬化して耐水性、耐熱性等に特長を発揮するまでには3日乃至1週間を要する。

塗料は刷毛塗りも勿論、スプレーガンに依る吹付塗装も容易でラッカー塗装の如き特別の技術を必要とせず簡単に良好な塗装を得る

ことが出来る。

尿素樹脂塗料に依る塗膜の特長を列挙すると次の通りである。

- (1) 光沢良く無色透明で変色しない。従つて自由に着色出来、而も鮮明である。
- (2) 乾燥すれば無臭であるため車輛、船舶等の密閉した室内に塗装しても油性ワニスに如き悪臭はない。
- (3) 硬くて磨傷の恐れがなく、塗装物の運送途中の荷擦れも非常に少い。亦“戻り”粘着性を生ずることはない。
- (4) 耐水性は良好で熱湯を零しても白化して跡のつくことはない。
- (5) アルコール、ガソリン等その他殆んど総ての溶剤に侵されず、膨潤したり剝離することはない。
- (6) 総ての油類に侵されない。故に車輛の油性ワニスに見られる如き頭髮の油等に依る汚れはない。
- (7) 耐熱性は良好で熱湯を入れた湯罐を置いてても白化斑点を生じることなく、アイロン程度なら短時間置いてても変化はない。
- (8) 難燃性であるためアルコール、ガソリン等を流して点火しても塗膜に認め得る変化はない。

唯この種の塗料は室内に於ては相当長年月の耐久性を有するまでに品質が改良されているが未だ直接屋外に曝露するような部分に塗装すれば龜裂を生ずる恐れがあり使用に耐えない。亦金属に対する密着性は少ない。

以上の様に此の塗料には長所と欠点があるので、此の利点を生かして従来ラツクニス、油性ワニス、ラツカー漆等の用いられた部分に盛りに用いられている。用途の例を挙げると

屋内木部用一般、木工品、家具什器、玩具、下駄、工芸品、運動具の一部

等に用いられている。特に下駄は多くはエナメルとして用いられ漆で光沢を出す非常に高価になるが、尿素樹脂塗料を用いると安価ですむので全国的に用いられている。又最近車輛、船舶の内部塗装に用いられて好評を博している。此の塗料は当初は従来の塗料に比して持味が異なるために一寸と、とつき難い点があつたが現在では充分に使ひこなされて用途は拡大されている。

2. 焼付乾燥塗料

焼付塗料は加熱乾燥することにより始めて縮合が促進され巨大分子が生成し良好な塗膜が得られるものである。

塗料の作業性は良好で刷毛塗り、吹付け塗り、浸漬塗り、静電塗装法等何れも可能である。

塗装後は 15~20 分常温に放置してから焼付けを行った場合、焼上り塗膜の光沢が最も良好である。

焼付は比較的低温で行うことが出来、通常 100°C 又はそれ以下の温度で 30 分乃至 1 時間焼付けを行えば、此の点従来の焼付塗料は 200°C 前後の高温で 1 時間以上焼付ける必要があるのに比して熱経済上有利である。

尿素或はメラミン焼付塗料は高温で長時間焼付を行つても得られる塗膜の硬度は必ずしも最高とはならない。換言すれば塗料の組成に依り硬度に限界を生ずるので、指定された条件に充分注意する必要がある。尿素樹脂の場合は特にこの傾向が著しい。これは尿素樹脂の分解点メラミン樹脂のそれより低いためと考えられる。

焼付装置としては従来より用いられているような電気炉、ガス炉等の使用が可能であるが、赤外線乾燥装置が最も推奨される。この方法に依れば 15~20 分で焼付が完了するので特に大量生産方式に適している。

メラミン樹脂塗料の焼付塗膜は次の如き特長を有する

- (1) "焼け" が少く殆んど無色透明である。従つて自由に如何なる色にも着色出来る。特に従来の焼付塗料では困難であつた純白乃至淡色の焼付塗膜が得られる。
- (2) 非常に硬く堅韌質を思はせる硬さと光沢がある
- (3) 硬度が大であるにも拘らず密着性が良好で且つ屈曲性に富んでいる。例えばブリキ板に焼付けた塗膜を径 3 mm の棒の周囲に急速に回転させても塗膜が剝離したり亀裂を生じたりするようなことはない。
- (4) 耐候性が良好で料塗に "焼け" を生ずることがなく、そのままの料を持續する。又長期間曝露して

も塗膜に亀裂、剝離を生ずることはない。

(5) 熱安定性が良好である。

(6) 耐薬品性が良好である。特にメラミン樹脂の焼付塗膜は水、油、アルコール、ガソリン等に常温では殆んど侵されない。

(7) 電気絶縁性が良好である。

このような従来の塗料には見られない優れた特長があるので下記のような物の塗装に廣く用いられつつある。特に金属に対する密着性が良好であるので、従来塗装の困難であつたアルミニウム製品等の亜金属にまで用いられている。

電気冷蔵庫、電気及ガスレンジ、扇風機、ミシン、自転車、玩具、電気洗濯機、車輛及自動車の部品及ボディ

近時淡色エナメルで塗装された扇風機、ミシン、自動車、自転車等を店頭に又街頭に見かけるが、殆んど、この尿素メラミン樹脂系焼付塗料である。又他の用途として従来の焼付塗料では高温のため変質や変形を起して塗装することの出来なかつたような合成樹脂成型品に塗装して、任意の色彩を持たせることが出来ない。この場合可撓性が余り問題にならぬような時には焼付塗料中のメラミン樹脂含量を増すことに依り硬い塗膜が得られる。

以上のように尿素メラミン樹脂塗料はアルキッド樹脂と配合したものの他にハイソリッドラツカーとしても用いられているので、一言この塗料に言及しておきたい。ハイソリッドラツカーとは名の示す如く従来のラツカーに比して不揮発分の多いもので、従来のラツカーは 25% 程度であるがこの場合は 35~38% で、粘度は殆んど同様である。この塗料は従来のニトロセルローズラツカーと尿素メラミン系樹脂塗料を適当に組合せたもので、肉持ちを良くし、耐候性の向上を計つている。

結 語

以上簡単ながら尿素メラミン系樹脂塗料についてその性能及用途を主にして解説を試みたが、この塗料は新しく世に出たもので、製品自身にも未だ改良すべき点が多く残されている。一面この塗料を使用される側でも馴染が浅くその性能を 100% 生かして使ひこなされていない場合がある。このような優秀な塗料を立派なものにする為にはメーカーのみならず需要者の御指導、御叱正に負うところが多大であると考えられるので、今後の発展のために御協力をお願いして筆をおく次第である。