< 綜 説 >

(受理: 平成 12 年 10 月 31 日)

水系塗料の湿潤密着性向上剤

Wet Adhesion Promoters for Waterborne Coatings

松田 光夫*

Mitsuo MATSUDA

1. はじめに

二十世紀末は、人間の活動そのものが地球の自然を脅かしているという認識が急速に広まり、経済性・生産性のみを追求した大量消費型の工業会社が大きな転換期を迎えた時代と記憶されることになるだろう。公害・発癌物質・地球温暖化・環境ホルモンなど、人類の進歩の代償が思いも寄らぬ大きなものであることが次々に認知された。科学はその対応策に本気になって取り組み始めたばかりである。

塗料の分野においても、将来を考える上で環境対応型であることは今や必須条件である。機能性を発現するために不可欠とはいえない溶剤を無制限に大気中に放出することは当然忌避される方向にある。こうした揮発性有機化学物質 (VOC) の規制対策としての究極の選択は水系塗料であろう。

水系塗料には、低コスト、作業性向上 (刷毛さばきが良い・油性塗料より乾燥が速い・器具洗浄が容易である)、作業環境の改善 (臭気・健康面)、爆発・火災の危険が少ない、低公害性であるなど数々の利点がある。それでも溶剤系の塗料の代替がスムーズに行われていないのは、物性面で劣るというのが大きな理由のひとつである。

欧米の塗料工業界においては、1960年代から高分子エマルジョンの特性を表わす“Wet Adhesion” (湿潤密着性と呼ぶことにする) という言葉が用いられてきた。これは塗膜フィルムに対して、水の存在下で摩擦などの物理的な力を加えた場合に、いかに塗膜としての完全な状態を保つことができるかという特性を表わすものである。建物の外壁に用いられた場合の降雨や降雪時、台所

や浴室の内壁に用いられた場合の高湿度・水はね時における塗膜の耐久性、あるいは塗膜表面を洗剤でブラッシングする際の耐洗浄性の尺度であると言える。言い換えれば、エマルジョン塗料は、水を媒体とするという根本的な宿命として、そのような条件下で大きな問題を引き起こしてきたということに他ならない。湿潤時の密着性は、溶剤系の塗料に比べて明らかに劣っている物性であった。

本稿では、欧米においてこの湿潤密着性問題の切り札として用いられている Wet Adhesion Promoter について紹介する。

2. 水系塗料と湿潤密着性試験

北米では、自宅の塗装を自分で行うという習慣が日常生活の一部となっており、塗料工業全体の中で家庭用塗料の占める割合はかなり高い。木材用塗料として従来用いられてきた油性ペイントは、汚れにくいという特性を有するが、通気性も湿潤密着性も低い。このため雨水への曝露や室内の結露により木材と塗膜の界面でブリスト (膨れ) を起こしやすいという欠点がある。アルキド塗料は、同じく通気性が低い、湿潤密着性は優れている。このため外壁用途にアルキド変性の油性ペイントが使用されている。エマルジョン塗料は、作業性の良さと高い

松田 光夫

略歴: 1978年大阪大学理学部化学科卒業、日華化学(株)入社。
1993年 NICCA USA INC. を経て1996年より現職、マネージャー。神戸大学大学院自然科学研究科博士課程に在籍中。
趣味: 写真、将棋、フライトイングなど。

* ローディア日華(株)応用開発研究部
福井県福井市文京4丁目23-1 〒910-8670
R & D Application Laboratory, Rhodia Nicca Ltd.
4-23-1 Bunkyo, Fukui-City, Fukui, 910-8670 Japan

表1 代表的な湿潤密着性試験法

	試験法	試料調製法	評価方法
I	TTP-001511 Federal Spec. (米国連邦規格)	ガラス板にアルキッドエナメルを塗布3日間乾燥後200℃2時間焼付け。ラテックスを塗布, 48時間乾燥。	供試フィルム部分をカットし, 水中で3,500回研磨。
II	TTP-001511 改良法	同上。 ラテックスフィルム中に紗布を埋め込み24時間乾燥。	1時間水中に浸漬し, 紗布を引張る。ラテックスとアルキッドの界面剥離がなければ合格。
III	Wet Adhesion Abrasion Test (内壁・半光沢塗料用)	Lenata Chart にアルキッドエナメルを塗布6日間乾燥。	ガードナースクラブ試験機使用。 研磨洗浄液をつけたブラシで剥離するまでまたは1,500回往復研磨。
IV	ASTM-2366-68 Moisture Blister Resistance Test (外壁塗料用)	シダー壁材にラテックス塗料を塗布, 7日間乾燥後, 同じ操作を繰り返す。(2回塗り)	ブリストア試験室に曝露後, ふくれ, 剥がれの状態を評価。
V	1 GP-138 カナダ政府試験法	バイン材にアルキッドエナメルを塗布, 7日間乾燥。 ラテックスを塗布。2時間乾燥。	所定のスプレー装置で(34.2 l/hr) 1時間水をスプレー後, ふくれ, 劣化を確認。5分以内に剥離するまで, または3,500回のスクラブ試験を行う。
VI	JIS K5400, K5663 耐洗浄性試験	フレキシブル板又は硬質塩ビシートに合成樹脂エマルジョンペイントを塗布7日間乾燥。	0.5%石けん溶液で濡らし加重したブラシで表面をこする。外部用で500回往復, 内部用で100回往復, 家庭用塗料では100~300回往復を規定している。

通気性で, 油性ペイントやアルキッド塗料の上塗り用途として急速に普及した経緯がある。

エマルジョン塗料の湿潤密着性の規格・評価方法にはアメリカ合衆国の連邦規格, カナダ政府試験法, あるいはASTMなど数多くの試験方法がある²⁾。その多くは試験片に高光沢アルキッドエナメルを塗布した後, エマルジョン塗料をコーティングし, 水に曝して塗膜の耐久性を評価するという点でほぼ共通している。代表的な例を表1に示した。このように油性ペイントやアルキッドエナメルを下塗り塗料とし, 酢酸ビニル樹脂やアクリル樹脂などの水系塗料を上塗り塗料として用いた場合は, 普通, 水または洗浄剤の存在下では数十回ブラシでこすだけで, アンダーコート層・トップコート層間の界面剥離が容易に起こる。ところが, 米国・カナダの外壁や内壁用塗料の規格では, 1,500~3,500サイクルものWet Adhesion性能が要求されている。こうした厳しい要求に応えるために湿潤密着性向上剤が用いられている。

日本の場合は事情がかなり異なる。外壁に木材を直接用い塗装するケースは少なく, 平屋建ては稀なので自分で外壁の塗装を行うことも容易ではない。わが国の家庭用塗料は欧米に比べて歴史も浅くその量も塗料全体の3%程度に過ぎない。JIS規格では, フレキシブル板または塩ビシートに直接合成樹脂エマルジョンを塗布して石けん液を浸したブラシで表面を磨き, 耐洗浄性を評価す

図1 洗浄試験機の構造 (JIS K 5400 耐洗浄性)

ることになっている。規定されている洗浄試験機の構造を図1に示す。ここで言う耐洗浄性とは, 汚れを除くために洗浄したとき塗膜が磨耗・損傷されにくい性質と定義されており, Wet Adhesion とほとんど同義である。

日本国内で市販されているエマルジョン塗料について, 北米方式のWet Adhesion Abrasion Test法(表1のⅢ法)に従いアルキッドエナメルを下塗りした後, ガードナー・スクラブ試験機を用いて湿潤密着性を調べた結果を表2に示した³⁾。意外なことに, 浴室用塗料でも100サイクル以下で剥離するものがほとんどであった。比較的良好な外壁用塗料でも1,000サイクルを越えるものはなかった。北米でのエマルジョン塗料の湿潤密着性の水

表2 国内市販エマルジョン塗料の湿潤密着性試験結果

種類	完全に剥離するまでの往復回数
コンクリート床用塗料 A	260
コンクリート床用塗料 B	800
トタン屋根用塗料	350
建築用無臭塗料	230
多目的塗料 A	730
多目的塗料 B	6
壁・浴室用塗料 A	60
壁・浴室用塗料 B	38
壁・浴室用塗料 C	70
台所・浴室用塗料	130
防カビ塗料	150
防錆塗料 A	370
防錆塗料 B (速乾性)	700

準と日本国内のそれとはかなりの隔りがあることが分かる。このように要求される物性に違いがあるために、日本ではこれまで湿潤密着性向上剤が注目されることはほとんどなかった。

3. 湿潤密着性の向上方法

湿潤密着性の改善方法として、工業的には次の2つの方式が提案されている。

3.1 ポリマー鎖へのグラフト反応による官能基の導入

予めラテックスの表面に導入したカルボン酸基や水酸基を後添加した改質剤によりアミノ化する方法が代表的で、エチレンイミンやプロピレンイミンなどのアジリジン (Aziridine) 環が用いられる^{4,5)}。窒素原子を含む三員環は反応性が高く、酸触媒で容易に開環し付加する。(式1)

この方法では実用的な湿潤密着性は得られるが、ラテックスの表面に存在するアミノ基に起因する経時的な酸化・

黄変が問題になることがある。また、アジリジンは毒性(発癌性)の問題があり、使用上の制約がある。

3.2 共重合によるポリマー鎖への極性基の導入

ビニル基・アリル基などの不飽和基および極性基を有するモノマーを共重合してラテックスのポリマー主鎖に導入する方法で、これらのモノマーは Wet Adhesion Promoter または Wet Adhesion Monomer と呼ばれている。極性基としてはこれまでアミン、アミド、アセトアミドなどが用いられてきた^{6~12)}。表3にその代表的な例を示した。

(1) アミン系

メタクリル酸ジメチルアミノエチル、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどが使用されたが、湿潤密着性の改善効果は十分とは言えない。通常、これらのアミン系モノマーは、総モノマー量の1~3%程度使用されている。

(2) アセトアセテート系

湿潤密着性モノマーとして、キレート効果を与えるアセトアセテートが使用されているが、使用条件は限られている。

(3) アミド系

メチロール化したジアセトンアクリルアミドなどがあるが、一般にアミド基はアミンに比べて密着性の改善効果は小さいとされてきた。ところが、一部の特殊なアミド系のモノマー—即ち環状ウレイド基を有するメタクリルアミドエチルエチレン尿素、アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルアミンエチルエチレン尿素のような化合物は湿潤密着性の向上に極めて優れた効果を発揮することが知られており¹³⁾、工業的にも広く用いられている。これらの環状ウレイド系モノマーは、総モノマー量に対し0.5~2%使用されている。環状ウレイド基に加えて、同じ分子中にアミド基を有するモノマーは、一般にエーテル基やエステル基を有するものよりも優れた湿潤密着性を示す。

4. メタクリルアミドエチルエチレン尿素の製法と特性

エチレン尿素基(2-imidazolidinone)は、ジエチレントリアミンと尿素から合成されるアミノエチルエチレンウレア(式2)によって導入される¹⁴⁾。

表3 湿潤密着性向上に用いられるモノマー

種類	モノマー例
アミン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \text{2-ビニルピリジン} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \text{4-ビニルピリジン} \end{array}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ メタクリル酸ジメチルアミノエチル
アセトアセテート	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{O-COCH}_2\text{COCH}_3$ メタクリル酸アセトアセトキシエチル $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-NH-COCH}_2\text{COCH}_3$ アリルアセトアセトアミド
エチレンウレア	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CONH-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ メタクリルアミドエチルエチレン尿素 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ メタクリル酸エチルエチレン尿素 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルアミンエチルエチレン尿
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ メタクリル酸 2-(1-アジリジン)エチル $\text{CH}_2=\text{CH-CONH-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CHCO-CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ トリメチロールジアセトンアクリルアミド
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{C} \ell \\ \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ (3) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O} \begin{array}{c} \diagup \text{C=O} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O} \begin{array}{c} \diagup \text{C=O} \\ \diagdown \end{array} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O} \begin{array}{c} \diagup \text{C=O} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O} \begin{array}{c} \diagup \text{C=O} \\ \diagdown \end{array} \end{array}$ (4)

Hankins らは、このアミノエチルエチレンウレアとメタクリル酸クロライドからメタクリルアミドエチルエチレン尿素を含む一連の化合物を合成した⁶⁾。また、Dixton らは、ジアリルカーボネートと反応させてアリルカーバメート誘導体を合成した¹²⁾。(式3, 4)

湿潤密着性向上剤としてのエチレン尿素基含有モノマーは、(メタ)アクリレートあるいは酢酸ビニル、スチレン等のビニル基を有するモノマーに併用され0.5~2%程度共重合される。表4にその乳化重合の処方例を示した¹⁵⁾。メタクリルアミドエチルエチレン尿素(MAEU)は、メタクリル酸との混合物としてRhodia社からSipomer WAM-IIの名で市販されている。得られたアクリル樹脂エマルションは良好な凍結・高温安定性を有する。

このエマルションを塗膜形成要素として用いた白色水系塗料の組成例を表5に示す。こうして得られたセミグロス耐水塗料は、Wet Adhesion Abrasion Testによる評価で2,000回以上のスクラブに対しても表面剥離が全く観察されない。これに対して、コントロールとしてMAEUを除いて同様に乳化重合したエマルションから調製した塗料では、85回で塗膜がほぼ完全に剥離した^{15,16)}。(写真1)

Kreis らは、様々なWet Adhesion Monomerを合成し、類似の操作で調製した純アクリルおよび酢酸ビニルアクリル樹脂エマルションを塗膜形成要素とする白色塗料で、ガードナースクラブ試験を行っている⁵⁾。そのうちの代表的な例を表6に示す。ここでも環状ウレイド基の効果は著しく、わずか1.5wt%の共重合により塗膜の湿潤密着性は劇的に変化している。

このエチレン尿素基の機能については、次のような要因が挙げられている。

- エチレン尿素基は4.5デバイス単位の比較的大きな双極子モーメントを有しており、負の表面電荷を持つアルキド樹脂層や顔料と強い静電的相互作用を示す。
- 界面張力の低下による湿潤・浸透作用により、顔料との接触を容易にし親和性を高める。
- カルボニル基・イミノ基を有するため被着体の

表4 モノマー組成と重合処方例

イオン交換水	80 部	エマルジョン滴下法
Nonoxynol-4-sulfate ammonium salt *	3.3 部	重合温度 80℃
Octoxynol-40 **	0.4 部	
モノマー (MMA/BA/MAA)	99 部 (48.5/48.5/2)	
メタクリルアミドエチレン尿素 (MAEEU)	1 部	
過硫酸アンモニウム	0.4 部	

(* : RHODAPEX CO-436 (58%), ** : IGEPAI CA-897 (70%), いずれも RHODIA 製)

乳化重合物の物性

固形分	53.3%
凝集物	<0.05%
粘度	200 mPa・s
凍結安定性	5 サイクル以上安定
高温安定性 (50℃)	30 日以上安定

カルボキシル基や水酸基と水素結合のネットワークを形成する。

d) エチレン尿素 (2-イミダゾリドン) は 2-オキシ-2-イミダゾリンと互変異性体であり、カチオン化したアミン部は負電荷を持つ基質表面とクーロン力による相互作用を示す。

表5 セミグロス耐水塗料の組成例

上記乳化重合物	36%
酸化チタン	36%
水	15%
エチレングリコール	12%
分散剤	1%
増粘剤	0.1%
消泡剤	0.2%

環状ウレイド構造の分子間力を応用したものとして、Rebek らの自己組織化カプセルがある¹⁷⁾。二つの同じ分子がテニスボールの縫い合わせのように結合した超分子で、2 環式の環状ウレイド骨格の水素結合をユニットの縫合に巧みに利用している。また、DNA で見られるチミンやシトシンなどの核酸塩基のつくる水素結合も環状のカルボニル基と N-H 結合の働きのアナロジーと考えると興味深い。尿素そのものも水素結合ネットワークをつくりやすい化合物でオクタンを包接する六角柱結晶の形成の例が知られている¹⁸⁾。湿潤密着性の改善に見られるエチレン尿素基の特異的な機能のメカニズムについては、高分子コロイドからのアプローチも含めて、まだまだ検討の余地があるものと思われる。

5. おわりに

欧米では水系塗料の耐水性向上法として Wet Adhesion Promoter がごく一般的に使用されており、メーカーにおいても環状ウレイド基を有する新世代のモノマーの開発の努力が今なお続けられている。

本稿では代表的な Wet Adhesion Promoter をエマルジョン塗料の湿潤密着性向上という観点で紹介してきたが、耐洗浄性が比較的重要視されていないわが国においては、これらのモノマーを粘着剤の性能改善、金属との接着性の向上、架橋剤、表面改質剤など様々な分野に応用することも検討されている。今後、この特異な機能が水系コーティングや粘着剤の性能向上に生かされ、環境問題対策として溶剤系樹脂の代替を促進することに少しでも役立つことがあれば幸いである。

写真は上から順に、試験前、85 サイクル、2,000 サイクル。左側の白色塗膜がコントロール、右側が MAEEU 含有セミグロス塗料の塗膜。

写真1 Wet Adhesion Test 結果

表6 Wet Adhesion モノマーの種類と塗料の湿潤密着性 (スクラブ回数)

Wet Adhesion Monomers (1.5phm)	All Acrylic paint	Vinyl-Acrylic Paint
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	1,187	253
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{C} \\ \text{O} \end{array}$	>1,500	953
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-NH-COCH}_2\text{COCH}_3$	251	83
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH(OH)-CH}_2\text{-NH-CONH}_2$	270	102
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH(OH)-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{C} \\ \text{O} \end{array}$	>1,500	>1,500

文 献

- 1) H. E. Ashton, *Canadian Building Digest*-91 (1967).
- 2) S. M. Kambanis, G. Chip, *Journal of Coating Technology* 53(682), 57 (1981).
- 3) Lai Wan Voon, Rhone-Poulenc AP, Technical Report (1996)
- 4) B. Singh, L. W. Chang, R. R. DiLeone, D. R. Siesel, *Progress in Organic Coatings* 34, 214 (1998)
- 5) R. W. Kreis, A. M. Sherman, *The Water-Borne & Higher-Solids Coating Symposium* 222 (1988)
- 6) E. M. Hankins, S. Melamed, *U.S. Patent* 2,727,016 (1955)
- 7) J. D. Scott, *U.S. Patent* 3,356,627 (1967)
- 8) F. J. Glavis, W. J. Keighley, T. H. Haag, *U.S. Patent* 3,300,429 (1967)
- 9) K. Sekmakas, *U.S. Patent* 3,509,085 (1970)
- 10) R. Stecklen, F. Robinson, *U.S. Patent* 3,719,646 (1973)
- 11) R. G. Nickerson, R. T. Bouchard, P. J. C. Hurtubise, E. A. Duchesneau, Jr., *U.S. Patent* 3,935,151 (1976)
- 12) D. D. Dixon, F. L. Herman, *U.S. Patent* 4,111,877 (1978)
- 13) 亀谷雅哉, *ファインケミカル*, 29 No. 9, 17 (2000)
- 14) M. D. Hurwitz, R. W. Auten, *U.S. Patent* 2,613,212 (1950)
- 15) 松田光夫, 杉谷強志, H. B. Goh, *塗装と塗料*, No. 591 35, (1999)
- 16) Rhone-Poulenc Technical Bulletin "SIPOMER WAM-II" (1995)
- 17) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.*, 97, 1647 (1997)
- 18) Vögtle 著 小宮山真訳 "超分子化学" 丸善 p. 180 (1995)

前 面 像