総 説

塗料用水性樹脂の最近の進歩

平 山 隆 雄・田 沼 恒 夫

日立化成工業(株)山崎工場開発部
(日立市東町 4-13-1)

Recent Advance in the Water-Borne Coating Resins

Takao HIRAYAMA and Tsuneo TANUMA

Production Development Dept., Yamazaki Works, Hitachi
Chemical Co., Ltd. (4-13-1, Higashi-machi, Hitachi)

はじめに

わが国の塗料生産量は、表-1 に示すように昭和 25 年に 8 万 t であったものが、化学工業の進歩と経済の高度成長とともに、昭和 55 年には 150 万 t になり、めざましい発展を遂げた。塗料用原料についても図-1 に示すように、油脂、天然樹脂を主原料とする塗料から、石油を原料とする合成樹脂塗料に変わり、また大気中に放出される溶剤の使用量も大幅に増えてきた。しかし一方で、大気汚染等の公害問題に対する認識が高まるとともに、昭和 48 年末の石油危機発生以来、石油資源有限論が高まり、今や塗料業界にとって省資源、低公害化への転換は避けて通ることができない大きな課題となっている。

このような要請から表-2 に示すような塗料中の有機溶剤を低減させた水性塗料、ハイソリッド塗料、多液型

図-1 塗料用原料構成比推移

塗料、粉体塗料等の研究開発が活発に進められている。なかでも、水性塗料は塗料の形態と塗装技術が従来の溶剤型塗料に近く、また溶剤が水であるという点から経済性、安全性に優れており、将来大きな伸びが期待されている。

1 水性塗料の動向と問題点

省資源、低公害型塗料の将来予測を通産省の調査報告¹⁾より図-2 にまとめた。現在、屋内外壁用を中心と

表-1 塗料生産量の推移

年度	塗料生産量 (万 t)	対前年度比 伸び率(%)	年度	塗料生産量 (万 t)	対前年度比 伸び率(%)
25	8.4	115.4	41	69.8	16.9
26	9.3	10.7	42	82.4	18.1
27	9.8	5.4	43	89.8	9.0
28	13.4	36.7	44	101.7	13.3
29	13.3	△0.7	45	106.3	4.5
30	15.3	15.0	46	113.3	6.6
31	19.6	28.1	47	130.6	15.3
32	21.1	7.7	48	145.1	11.1
33	22.9	8.5	49	108.6	△25.2
34	28.4	24.0	50	117.9	8.6
35	34.3	20.8	51	131.0	11.1
36	40.7	18.7	52	136.8	4.4
37	43.9	7.9	53	150.0	9.6
38	51.4	17.1	54	161.8	7.9
39	57.5	11.9	55	150.2	△7.2
40	59.7	3.8	56(見 通し)	(155)	(3.2)

図-2 省資源、低公害型塗料の将来

表-2 省資源低公害型塗料の比較

項目	水性塗料	ハイソリッド塗料	多液型塗料	粉体塗料	紫外線、電子線硬化塗料
有機溶剂量	溶剤節減	溶剤節減	無溶剤～溶剤節減	無溶剤	無溶剤
設備適応性	そのまま適応できる	そのまま適応できる	そのまま適応できる	変更が必要	変更が必要
安全衛生	問題は少ない	火災及び溶剤に注意	火災、溶剤及び硬化剤に注意	火災及び粉じんに注意	火災及びモノマーに注意
塗膜性能	やや劣る	従来と大差ない	従来と大差ない	すぐれる	従来と大差ない
コスト	従来と同じ	高い	かなり高い	かなり高い	かなり高い
作業その他	塗装作業性にやや難		可使時間を考慮する必要がある	色替えが困難。高温焼付けを必要とする	被塗物形状に制限あるが高生産性を有する

表-3 米国での工業用塗料の見通し

組成別塗料 品 種	1979年		1985年		1990年		年成長率(%)		
	100万 ドル	%	100万 ドル	%	100万 ドル	%	79～ 85年	85～ 90年	
溶 剤 系	1780	77.9	1480	54.0	1050	32.7	-3.0	-	6.6
従来形 ²⁾	930	40.7	580	21.2	300	9.4	-7.6	-	12.4
新 形 ³⁾	850	37.2	900	32.8	750	23.3	1.0	-	3.6
水 系	340	14.9	830	30.3	1400	43.5	16		11
電着形	80	3.5	170	6.2	280	8.7	13		10
非電着形	260	11.4	660	24.1	1120	34.8	17		11
粉体塗料	80	3.5	160	5.8	200	6.2	12		5
放射線硬化系	55	2.4	120	4.4	200	6.2	14		11
紫外線硬化形 (UV)	48	2.1	60	2.2	90	2.8	4		8
電子線硬化形 (EV)	7	0.3	60	2.2	110	3.4	43		13
ハイソリッド ⁴⁾	30	1.3	150	5.5	365	11.4	31		19
計	2285	100	2740	100	3215	100	3.1		3.2

注：1) ドルの価値は 1979 年に固定して計算した。

2) 不揮発成分 70% 以下、溶剤の使用に制限なし。

3) 不揮発成分 70% 以下、溶剤は Rule 66, EPA その他の法規に適合。非水系分散塗料 (NAD) を含む。

4) 不揮発成分 70% 以上。

した建築用塗料にエマルジョン塗料が、また自動車電着塗装用等に水溶性塗料がすでに実績を有しており、今後工業用塗料を中心に従来の溶剤型から水性塗料等の省資源、低公害型塗料に、徐々にではあるが移行するものと考えられる。

米国での工業用塗料分野での将来予測を表-3 に示した²⁾。米国では、環境保護局 (EPA) が塗装工場における有機溶剤排出量を規制するための法規制を強力に推進しており、今後 10 年間で水性塗料を中心とした塗料形態に大きく転換することが予測される。

しかし、従来の溶剤型塗料を置換し水性塗料が普及するにはまだ問題点も多く、たとえば先の通産省の調査報告¹⁾でも表-4 に示すような項目があげられている。水性塗料以外の省資源、低公害型塗料であるハイソリッド、多液型塗料は塗料単価に、また粉体塗料は設備の切替えに問題があるのに対して、エマルジョン、水溶性塗料は塗膜性能、塗面状態に大きな問題点を残している。

水性塗料は、本質的に樹脂を水性化し、塗装されるまでは水希釈性が必要であるが、塗膜となった場合は耐水性、耐湿性はもちろん耐食性、耐薬品性を有したものでなければならない。しかし、実状は水性化する際に導入

表-4 省資源、低公害型塗料の普及上の問題

阻害項目	塗膜性能不十分	仕上り面不具合 (はじき、たれ ごみ等)	塗料単価が高い	塗装設備が高いの で切り替え困難 (設備更新を要 するを含む)	塗装費が高つく ので切り替え困難 (加熱費、ロス など)	その他
品目						
油性ペイント	19	9	1	2	—	1
粉体塗料	—	4	11	19	10	1
多液型塗料	2	2	33	5	9	4
無機質塗料	6	5	3	—	1	1
ハイソリッド型塗料	6	5	19	2	4	—
エマルジョンペイント	17	9	8	6	3	3
水溶性樹脂塗料	29	14	21	13	8	4
その他	—	—	1	—	—	1
合 計	79	48	97	47	35	15

表-5 水と溶剤の物理的性質

項目	キシレン	トルエン	1-ブタノール	水
比重	0.868	0.867	0.811	1,000
比熱 [cal/g]	0.398	0.269	0.563	1,000
沸点 [°C](760 mmHg)	135	110.6	117.7	100
沸点における蒸発潜熱 [cal/g]	82	87	136	540
蒸発速度 (エーテル=1)	1/13.5	—	1/33	約1/80
表面張力 [dyn/cm]	28.6	28.6	23.8	72.8

した親水性基が塗膜性能の低下をもたらしている。

また、溶剤として使用される水は表-5 に示す性質をもち、このため

- 1) 蒸発速度が遅く、蒸発潜熱が大きい。
- 2) 蒸発速度は温度、湿度の影響を大きく受ける。
- 3) 表面張力が大きい。
- 4) 油や有機物と親和性が無い。
- 5) 導電体である。
- 6) 比重が大きい。

等の本質的な問題点がある。したがって、塗膜とした場合，“わき”，“はじき”，“たれ”などの塗面状態，塗装作

表-6 水性樹脂の特質比較

形態	水溶性	コロイダル ディスペーション	エマルション
模 式 図	$\sim\text{COO}^\ominus$ $\ominus\text{OOC}\sim$	$\textcircled{\sim}\text{COO}^\ominus$ $\textcircled{\sim}\text{COO}^\ominus$ $\textcircled{\sim}\text{COO}^\ominus$	$\textcircled{\textcircled{\sim}}$ $\textcircled{\textcircled{\sim}}$ $\textcircled{\textcircled{\sim}}$
外 観	透 明	半透明～乳白色	乳白色
粒 子 径	<0.01 μm	0.01～0.1 μm	>0.1 μm
分 子 量	小～中	中	大
有 機 溶 剤 量	10～40%	0～20%	0～5%
粘 度	分子量に關係	分子量にやや關係	分子量に關係せず
塗装時の固形分	比較的低い	かなり高い	高い
臭 気	$\triangle$	$\bigcirc$	$\triangle$
作 業 性	$\triangle$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
乾 燥 性	$\bigcirc$	$\triangle\sim\bigcirc$	$\triangle$
光 沢	$\triangle$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
物理的性質	$\triangle$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
化学的性質	$\triangle$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
耐 久 性	$\triangle\sim\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
用 途	焼付け用	常乾，焼付け用	常乾用

業性に問題が発生しやすい。これらの欠点を補うために，空調設備等の設備更新が必要となる場合もある。

表-7 樹脂の水性化（親水基の導入）

親 水 基	代 表 例	備 考
—COO [⊖]	+ トリメリット酸（フタル酸） 不飽和高分子+マレイン酸 アクリル酸，メタクリル酸の共重合	アルキド ポリエステル マレイン化ポリブタ アクリル
—SO ₃ [⊖]	スチレンスルホン酸ナトリウム，アクリルスルホン酸ナトリウム	アルキド ポリエステル アクリル
—N [⊕]	ジメチルアミノエチルメタクリラートの共重合	自動車用 カチオン電着用 アクリル
非イオン（水溶化力弱い）	PVAc のけん化 トリメチロールプロパン等の多価アルコール ヒドロキシエチルメタクリラートの共重合	ボーパール アルキド，ポリエステル アクリル
～(O—C ₂ H ₄) _n —OH	ポリエチレングリコール	エポキシ，アルキド
～NHCO—	～NH ₂ +～COOH アクリルアミド，N-メチロールアクリルアミド	ポリアミド アクリル
～NCH ₂ OH	～NH+CH ₂ O	メラミン

2 水性樹脂の種類と特徴

一般に、水性樹脂は水中に存在する形態あるいは水性化するために導入した親水基のイオン性で分類される。

形態別に分類すると、表-6 に示すように樹脂が水に溶解している水溶性と、水に分散しているエマルジョン及びこれら両者の中間に位置するコロイダルディスペーションに分けられる。水溶性は比較的低分子量の樹脂から成るにもかかわらず、比較的高粘度であり、また有機溶剤も多い。単独では塗膜性能が不十分であるために通常アミノ樹脂等の硬化剤を併用し焼付け塗料に用いられている。エマルジョンは高分子量、低粘度で有機溶剤も少なく理想的な樹脂形態を有する。しかし、光沢、作業性に難点があり、常乾塗料として主に屋内外壁等の建築用として用いられている。コロイダルディスペーションタイプは、両者の欠点をカバーでき、常乾～焼付け塗料として各分野で使用されるようになって考えられる。

水性樹脂は、樹脂に導入する親水基のイオン性により、表-7 に示すようにアニオン型、カチオン型、非イオン型あるいはこれらの併用型とがある。後述するように自動車電着用樹脂としてカチオン型がある以外はほとんどアニオン型と非イオン型であり、その中でもカルボキシル基をアミンで中和したアニオン型が主流を占めている。

表-8 にアニオン型樹脂に使用される中和剤を示した。

表-9 に水性化助溶剤として使われている主な親水性溶剤を示した。

3 水性樹脂の技術動向

先に述べたように、水性塗料には塗膜性能、塗装作業性に問題があるが、これらの技術上の問題を解決する種

表-8 アニオン系樹脂の中和剤

	沸点(℃)	備 考
LiOH KOH NaOH	— — —	} 焼付け用 (主として電着用)
NH ₃ HN(C ₂ H ₅) ₂ N(C ₂ H ₅) ₃	-33 55.5 89.5
C-C-CH ₂ OH NH ₂	116 116
(CH ₃) ₂ NC ₂ H ₄ OH H ₂ NC ₂ H ₄ OH N(C ₂ H ₄ OH) ₃	128 131 170 360	} 焼付け用 塗膜に残存 ↓ 物性の低下

々のアプローチが試みられ、各種の新しい水性樹脂が開発されつつある。以下、最近の特許を中心に各種水性樹脂の技術動向を述べる。

3.1 アルキド樹脂

アルキド樹脂は油、多塩基酸、多価アルコールから成る縮合系樹脂であり、古くから常乾及び焼付け塗料用合成樹脂として最も多く使われている。

通常、アルキド樹脂の水溶化法は多塩基酸のカルボキシル基を残し、これをアミンで中和する方法をとっている。そのため塗膜中にカルボキシル基、アミン等が残存し、耐水性、耐湿性、耐食性、耐アルカリ性等が劣る。

著者らは最近、低酸価のコロイダルディスペーション型アルキド樹脂を開発した³⁾。有機溶剤、アミン量が少なく臭気も良い。非イオン系のポリエチレングリコール

表-9 水 性 化 助 溶 剤

		bp (℃)	蒸 発 速 度 (ブチルアセタート=1)	水 溶 性 (in water)	ソリュビリティ パラメータ	LD ₅₀ g/kg 経口, ラット
アル コ ー ル	2-プロパノール	80	1.7	∞	11.5	—
	1-ブタノール	118	0.5	7.9	11.4	—
	3-メチル 3-メトキシ-1-ブタノール	174	0.07	∞	9.3	5.8
ケ ト ン	アセトン	56	7.7	∞	10.0	—
	ジアセトンアルコール	170	0.2	∞	9.2	—
グ リ コ ー ル	エチレングリコール	198	<0.01	∞	17.1	—
	プロピレン グリコールモノメチルエーテル	121	0.7	∞	10.4	5.7
	メチルセロソルブ	124	0.5	∞	10.8	2.5
	イソプロピルセロソルブ	140	0.38	∞	9.9	—
	ブチルセロソルブ	170	0.09	∞(20℃)	9.1	1.5
	ブチルカルビトール	230	<0.01	∞	8.9	6.6
エ テ ス ル	セロソルブアセタート	160	0.2	24	8.7	5.1
	ブチルセロソルブアセタート	190	0.03	1.1	8.5	11.9

図-3 塗装固形分・粘度

図-4 溶剤の経時揮散率 (25°C, 膜厚 30μm)

を親水性基として導入し水性化しており、化学的、機械的安定性が良く、また多価アルコールとして剛直な環状アルコールを導入しているために水溶性アルキド樹脂の乾燥性を大幅に改良できる。さらに図-3 に示すように水溶性樹脂より塗装固形分も高く、図-4 に示すように溶剤の揮散速度も速いため、アクリルエマルジョンに匹敵する速乾性を有している。また、水溶性アルキド樹脂

では得られない耐水性、耐食性を有し、光沢にも優れている。金属の下塗用、あるいは上塗用等の常乾塗料として実用化している。表-10 に金属用の常乾塗料としての特性を各種の水性樹脂と比較し示した。

また、アルキド樹脂ではないが、水溶性メラミン樹脂との組み合わせでアルキド樹脂と似た性質を示すビスフェノールAとポリエチレンオキシドから成るポリエーテルポリオールが提案されている⁹⁾。アミンを使わなくても水希釈性があり、表-11 に示すように金属表面との密着性、耐水性、耐食性が良い。また、これを水溶性アルキド樹脂等の水性樹脂に変性剤として使用すると、アミン、有機溶剤が減らせ、フロー性の改善、塗装固形分の増加、耐衝撃性や光沢の向上がはかれる⁹⁾。また、乳化剤として非水溶性アルキド樹脂に配合し水分散性をもたせ、機械的強度、光沢、密着性、耐水性を向上する方法が提案されている⁹⁾。

アルキド樹脂の改質法としてアクリル変性する方法があり、アルキド樹脂の密着性、アクリル樹脂の乾燥性、耐薬品性といった両者の特長を有した水溶性～コロイダルディスペーション型樹脂である。分子量の比較的大きいものは強制乾燥条件で乾燥させると密着性に優れ、耐水性、耐食性のすぐれた塗膜が得られる(表-10)。また、一般焼付け塗料用⁷⁾及び電着塗料用⁸⁾としても有用である。類似例として、エポキシエステルをアクリル変性する方法があり、焼付け塗料用として有用である⁹⁾。

他の改質法として水溶性アルキド樹脂にアクリルエマルジョンを配合する方法があり¹⁰⁾、速乾性の常乾塗料用水性樹脂となる(表-10)。アクリルエマルジョンとしてマレイン化ポリブタジエン等の酸化橋かけ型の高分子乳化剤を使用した例¹¹⁾、また焼付け塗料用への応用¹²⁾も提

表-10 各種常乾用水性樹脂の特性

項目	形態 樹脂タイプ	コロイダルディスペーション			水 溶 性		エマルジョン	溶 剤 型
		アルキド	水溶性アルキド+ア クリルエマルジョン	アクリル化 アルキド	アルキド	アクリル	アクリル	アルキド
樹脂特性	外 観	乳白色半透明	乳白色半透明	半透明	透 明	透 明	乳白色	透 明
	有機溶剤量 (%)	10	15	25	23	25	4	50
	アミン量 (%)	<1	3	6	6	6	<1	○
	臭 気	○	△	×	×	×	△～○	×
	化学安定性	○	×	×	×	×	×	○
	機械安定性	○	○	○	○	○	△～○	○
塗膜特性	指触乾燥 (min)	25	25	60	>60	60	20	15
	硬化乾燥 (min)	90	90	280	>300	90	50	180
	光沢 (60° グロス)	87	60	85	92	90	45	89
	鉛筆硬さ	2B	HB	2B	< 6B	F	F	3B
	耐アルカリ性	○	△	○	×	×	○	○
	耐 水 性	○	△	○	×	×	×	○
	耐塩水噴霧性	○	○	○	×	×	×	○
	塗装作業性 (わき, たれ)	△～○	△	○	○	○	△	○

表-11 ヘキサメトキシメチル化メラミンと橋かけさせた各種ポリエーテル樹脂の性能比較

項 目	ポリプロピレングリ コール(分子量 400)	ポリテトラメチレング リコール(分子量 600)	ポリエーテル エステル ^{a)}	ポリエーテル ウレタン ^{b)}	ポリエーテル ポリオール ^{c)}
水 溶 性	5	1	4	5	4
安定性 (耐加水分解性)	5	5	1	1	5
顔 料 の ぬ れ	1	1	4	3	2
加熱による重量損失	2	2	1	1	5
金属に対する密着性	1	1	3	4	4
硬 度	1	1	5	5	4
柔 軟 性	3	3~4	4	4	4
耐 水 性	1	2	2	1	3
耐 食 性	1	2	2	1	4
耐 汚 染 性	1	2	4	2	4
耐 摩 耗 性	2	3	3	3	4
屋 外 耐 久 性	2	3	3	1	2

等級 5: 最高, 1: 最低

a) ジエチレングリコール〜フタル酸 重縮合物

b) ジエチレングリコール〜トルレンジイソシアナート ウレタン化物

c) ビスフェノール A〜6 mol エチレンオキシド付加物

案されている。

水性化する方法として、スルホン酸基を導入し線状ポリエステルを水溶化する方法¹³⁾、熱分解性及び硬化橋かけ点を有するアミンオキシドを乳化剤として利用する方法¹⁴⁾、水溶性アルキド樹脂で水不溶性アルキド樹脂を水分散化する方法¹⁵⁾が提案されている。

“たれ”、“わき”、“はじき”等の塗装作業性を改良する方法として硬化剤をアルキド樹脂と共縮合する方法が提案されている¹⁶⁾。また、エチレンジアミン等のジアミノ化合物を共縮合し、特異な流動性をもたせ、塗装作業性を改良する方法が提案されている¹⁷⁾。

3.2 アクリル樹脂

アクリル樹脂は、一般に光沢、乾燥性、耐水性、耐薬品性、耐候性に優れた塗料用合成樹脂として、アルキド樹脂に次ぎ広範囲の用途に使用されている。溶剤型アクリル樹脂は自動車、家庭電器、建築用等に、またアクリルエマルションは屋内外壁等の建築用に広く使用されている。

3.2.1 アクリルエマルション

アクリルエマルションは乳化重合法により高分子量体が製造でき、速乾性に耐久性に優れており水性樹脂の中では最大用途を占めている。アクリルエマルションは、

図-5 エマルションの造膜状態図

本質的に粒子から成るため 図-5 に示すように造膜性が悪くピンホールが発生しやすい。また、粒子界面の乳化剤、親水性基等が塗膜に残るので密着性、耐水性、耐食性が劣る（表-10 参照）。しかし、以下の改質方法が種々提案されており充分その機能を発揮することができよう。

(1) 共重合性乳化剤の利用

通常の粒子界面に物理的に吸着している乳化剤の代わりに、親水性基を有する共重合可能なアクリルモノマーを反応性乳化剤として使用し主鎖ポリマーに化学的に結合させる方法がある。表-12 に共重合性乳化剤を一覧表に示した。このような方法により安定性、密着性の向上がはかられる。

(2) 橋かけ性高分子乳化剤の利用

乳化剤として柔らかいポリマーで、しかも酸化橋かけ型の水溶性オレフィン（マレイン化ポリブタジエン等）、アルキド系の高分子樹脂を使用し、造膜性の向上と橋かけによる3次元化がはかられ耐水性、耐食性の良い塗膜が得られる³⁵⁾。

(3) 層構造型エマルション

1つのポリマー粒子中に化学組成の異なる2成分以上のポリマーが粒子の中心を対称として層状に分布している。そのため均一組成のエマルションとは異なった特性、安定性、造膜性、密着性、物理的性質、反応性を得ることができる。図-6 に示したように、例えば粒子外殻層に柔らかい成分を分布させることにより造膜性の良いエマルションが得られる³⁷⁾。

3.2.2 水溶性アクリル樹脂

水溶性アクリル樹脂は主に焼付け塗料に用いられている。低温焼付け用として乾性油脂脂肪酸³⁸⁾、あるいは触媒

表-12 共重合性乳化剤

アニオン系	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{SO}_3^- \quad (18), \quad \text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^- \quad (19)$
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-) \quad (20),$
	$\text{CH}=\text{COO}-\text{R}_1-\text{SO}_3^- \quad (21), \quad \text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-) \quad (19),$
	$\text{CH}=\text{COOR}_2 \quad (21),$
	$\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-) \quad (22),$
アニオン・ノンアニオン系	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_3 \quad (23),$
	$\text{C}=\text{C}(\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5) \quad (23),$
	$\text{CH}_2\text{CHCO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \quad (23),$
非イオン系	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{SO}_3^-) \quad (24),$
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{SO}_3^-) \quad (24),$
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{SO}_3^-) \quad (24),$
カチオン系	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}_2)_2\text{R}_3) \quad (31),$
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}_2)_2\text{R}_3) \quad (31),$
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}_2)_2\text{R}_3) \quad (31),$
アニオン・カチオン系	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}_2)_2\text{R}_3) \quad (31),$
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}_2)_2\text{R}_3) \quad (31),$
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{R}_2)_2\text{R}_3) \quad (31),$

□: PMMAとPEAの共重合体ラテックス

○: 中心層がPMMAで外殻層がPEAからなる2層構造ポリマーラテックス

△: 中心層がPEAで外殻層がPMMAからなる2層構造ポリマーラテックス

◆: PMMAラテックスとPEAラテックスの混合によるブレンドラテックス

PMMA: ポリメチルメタクリレート

P E A: ポリエチルアクリレート

図-6 PMMA と PEA からなる粒子構造の異なる複合ポリマーラテックスの最低造膜温度 (MFT) に及ぼすポリマー組成比の影響⁴⁶⁾

として両性イオン構造を有するアクリルモノマーを樹脂中に導入する方法³⁹⁾が提案されている。窒素塩基及びリン酸基を導入した水溶性アクリル樹脂は水溶性エポキシ樹脂を硬化剤とすることにより常乾塗料として使用できる⁴⁰⁾。

加熱により分解する親水性基として第三級スルホニウム塩基を含む耐水性の良い水溶性アクリル樹脂が提案されている⁴¹⁾。

その他、エポキシ変性により缶コート用⁴²⁾に、セルロース変性によりメタリック塗装用⁴³⁾に、あるいは硬化剤との共縮合により塗装作業性の改善が提案されている⁴⁴⁾。

3.3 エポキシ樹脂

ビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂に第一、二級アミンを付加させたカチオン型水性樹脂は、硬化剤としてブロックイソシアナートを使用することにより自動車電着塗装用として優れた特性を発揮する。従来のアニオン型のマレイン化ポリブタジエン系樹脂に比べてエポキシ樹脂骨格があること、電着機構上被塗物からの金属イオンの溶出が無いので飛躍的に耐食性が向上する^{45), 46)}。

多価フェノールとポリエチレングリコールを導入した水性エポキシ樹脂は硬化剤と併用し、金属との密着性が良く缶コート用に有用である^{47), 48)}。

その他アルコールアミン、モノカルボン酸を導入し水性化する方法がある⁴⁹⁾。

3.4 スラリー塗料⁵⁰⁾

粉体塗料を少量の乳化剤、増粘剤等で粒子径が1~50 μmのスラリー状に水に分散させたものであり、粉体塗料と水性塗料の特長をかねそなえている。粉体塗料のように特殊な塗装設備を必要とせず、色替えも容易であり、仕上がり外観も良く、薄膜にすることも可能である。また、塗料の流動性はチキソトロピックであり、塗装後に造膜性が無く焼付けにより初めて熱溶融し造膜するため、“たれ”、“わき”が出にくく塗装作業性が良い。樹脂にはエポキシ系、ポリエステル系、アクリル系があり⁵¹⁾、自動車下塗、中塗塗料用の性能レベルまで達しておりその動向が注目されている。

3.5 その他

金属下塗塗料としてシリカと水性樹脂の複合体と金属化合物系が提案されており⁵²⁾、被塗物とキレート化し密着性、耐水性、耐食性のすぐれた塗膜となる。

硬化剤としては、分子内にエーテル結合を有するエチレングリコール等で一部エーテル化したメチル化メラミン樹脂⁵³⁾は塗装作業性が優れる。その他グリコールウリル誘導体⁵⁴⁾、水性ブロックイソシアナート⁵⁵⁾等の硬化剤が提案されている。

微粒子内があらかじめ3次元化しており、塗膜となった場合少ない橋かけ反応によりさらに高度に橋かけし耐久性のある反応性ミクロゲルの応用も期待できる^{56), 57)}。

その他ウレタン系⁵⁸⁾、石油樹脂系⁵⁹⁾の水性樹脂の開発、光硬化型水性樹脂⁶⁰⁾の開発といった幅広い応用技術の展開が進められている。

4 ま と め

以上、最近の特許、文献をもとに塗料用水性樹脂の動向についてまとめた。世界的な石油の高騰と、低成長時代という厳しい情勢下において、各業界とも合理化、省

資源、省エネルギー化、高品質化の要望が強く、塗料業界でもこれらを目指した塗料への転換が急務となっている。水性塗料は、さらに研究開発が進み時代にマッチした塗料として今後ますます発展するものと考ええる。

(昭和 56 年 12 月 14 日受理)

文 献

- 1) 通産省, 昭和 54 年度塗料製造業実態調査, 塗装と塗料, **330** (10), 46 (1980)
- 2) J.W. Prane, *Chem. Week.*, Special Advertising Section (5) (1980)
- 3) 公開特許 昭 56-41221
- 4) W.J. Blank, *J. Coating Technol.*, **49** (631), 46 (1977). 公開特許昭 52-62366, 52-62365, 52-57254
- 5) 公開特許 昭 54-77633
- 6) 公開特許 昭 52-146456, 52-51444
- 7) 公開特許 昭 53-11987
- 8) 公開特許 昭 53-102935, 52-71534, 52-49242
- 9) 公開特許 昭 54-30249, 54-7491, 53-11987
- 10) 公開特許 昭 55-66940, 53-75229, 53-43731, 52-81344
- 11) 公開特許 昭 53-25651, 53-19349, 53-8631, 53-8630, 53-7734, 52-108431
- 12) 公開特許 昭 52-114625
- 13) 公開特許 昭 55-99950, 55-99947, 55-7865, 55-5938
- 14) 公開特許 昭 53-113833
- 15) 公開特許 昭 54-11141, 52-151322
- 16) 公開特許 昭 54-18838, 52-108433, 52-107034, 52-107029, 52-103426
- 17) 公開特許 昭 52-102339
- 18) 公開特許 昭 51-18785
- 19) 公開特許 昭 53-126093
- 20) 公開特許 昭 55-115419
- 21) 公開特許 昭 51-18784
- 22) 公開特許 昭 52-52985
- 23) 公開特許 昭 55-115418
- 24) 公開特許 昭 51-30284
- 25) 公開特許 昭 54-129081
- 26) 公開特許 昭 51-5389
- 27) 公開特許 昭 51-131554
- 28) 公開特許 昭 50-8846
- 29) 公開特許 昭 51-17966
- 30) 公開特許 昭 55-73747
- 31) 公開特許 昭 50-60593
- 32) 公開特許 昭 50-66546
- 33) 公開特許 昭 53-80386
- 34) 公開特許 昭 53-80387
- 35) 公開特許 昭 52-109583, 52-51487, 52-94327, 55-164203, 53-129288, 53-39389, 53-12980, 52-147687, 55-106214, 54-4928, 53-119991, 53-45392, 53-75289, 55-75408, 55-43150, 53-143683, 53-101084
- 36) 山崎信助, 色材, **50**, 267 (1977)
- 37) 公開特許 昭 54-43286, 53-130785, 53-79981, 52-18751
- 38) 公開特許 昭 52-51426, 53-75228, 55-98266, 53-132093
- 39) 公開特許 昭 55-116750, 53-72090, 53-54236, 53-72044, 52-80387
- 40) 公開特許 昭 53-19348, 53-16061, 53-16042
- 41) 公開特許 昭 55-7810
- 42) 公開特許 昭 55-131068, 55-75460
- 43) 公開特許 昭 53-21225
- 44) 公開特許 昭 52-47827, 54-7433
- 45) 大森 洋, 高分子加工, **1**, 19 (1979)
- 46) 公開特許 昭 55-90566, 55-5933, 54-8634, 52-121640, 52-119638, 52-77144, 55-60572, 53-65329, 53-65328, 52-87498, 54-83034, 55-104367, 55-36233, 54-157132
- 47) E.C. Bozzi, *J. Coating Technol.*, **49** (628)
- 48) 公開特許 昭 54-17999, 53-130731, 53-65326
- 49) 公開特許 昭 52-91098, 52-91099, 52-91058, 52-91059, 52-91032
- 50) 狩野雅史, 塗装と塗料, **11** (317), 44 (1979)
- 51) 公開特許 昭 55-58264, 55-58265, 54-138027, 54-132630, 54-106541, 54-99135, 53-22532, 53-13639, 53-7733, 53-4043
- 52) 公開特許 昭 55-62971, 55-62972, 55-62973, 54-77635
- 53) 公開特許 昭 53-19346
- 54) 公開特許 昭 54-129030, 52-128926
- 55) 公開特許 昭 55-82119, 53-126058, 52-96698
- 56) W. Funke, *J. Oil Colour Chem. Ass.*, **60**, 438 (1977)
- 57) 公開特許 昭 55-75403
- 58) 公開特許 昭 54-138098, 54-122334, 53-105597, など
- 59) 公開特許 昭 55-75457, 55-9622, 54-123144, など
- 60) 公開特許 昭 55-66970, 55-62975, 55-36226, など