テーマ資料

オイルフリーアルキド樹脂の現状と将来

峯 繁 夫*

1. は し が き

アルキド樹脂とは一般に油変性アルキド樹脂をさし、油を全く含まないアルキド樹脂を特にオイルフリーアルキド樹脂と呼んで区別している。

オイルフリーアルキド樹脂は石油化学の発展と無関係ではなく、石油から得られる安価な原料をもとにした各種の多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等）と多塩基酸（無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、無水トリメリット酸等）から合成される。

アメリカでは、1950年代にコンテナやドラム缶の一部にオイルフリーアルキド樹脂塗料が使用されていたといわれているが、本格的に実用化されたのはプレコートメタル工業が発展した1960年代である。

日本においては、ネオペンチルグリコールやイソフタル酸が国産化された1960年後半から飛躍的に生産量の増大がみられている。

オイルフリーアルキド樹脂は、原料の選択により耐候性にすぐれ、塗膜硬度が高く、しかも柔軟性に富む性能を出すことが可能であり、アメリカの場合と同様、プレコートメタル関係に主たる用途が開発された。

プレコートメタル工業は省力化、合理化の最たるものとして発展しているが、昭和48年末からの石油危機や、Rule 66に代表される脱公害が日本でも問題となり、塗料塗装業界も早急に何らかの対策を打たざるを得ない状況にある。

プレコートメタルは主にロールコーターで塗装されるため、塗装方式としては省資源型であるが樹脂そのもの

は、将来溶剤型から水溶性へ移る可能性が強い。

2. 溶剤型オイルフリーアルキド樹脂からみたプレコートメタル工業

2.1 プレコートメタルの用途および生産量推移

アメリカにおけるプレコートは主にアルミニウムに対して行なわれているが、日本では亜鉛鉄板が中心で、塗装された着色亜鉛鉄板（カラートタン）は屋根材およびサイズ材等の建材関係にその大部分が消費されている。

表-1にプレコートメタルの用途別出荷構成を示す。

着色亜鉛鉄板の生産量は、昭和40年から44年にかけて順調な伸びを示し生産量も94万トン/年に達したが、その後の不況で一時停滞し49年に回復が認められ将来の伸びが期待されている。伸びが期待出来る理由としては次のことが考えられる。①スプレー塗装に比べ溶剤使用量が少なく塗料損失もない（省資源）。②製品寿命が長いので塗装回数が少なく塗料も少量ですむ（省資源）。③公害規制等で、これまでスプレー塗装を行っていたものを、プレコートメタル購入にかえる代替え需要も期待出来る（無公害）。表-2に着色亜鉛鉄板の生産量推移を示す。

表-1 プレコートメタルの用途別出荷構成¹⁾

(昭和49年9月)

用 途	割 合 %
屋 根 用	52.8
外 壁 用	30.3
シャ ッ タ ー 用	2.9
仮 設 用	2.3
ダクト、電気機器、家庭用機器、産業用機器 その他	11.7
計	100.0

表-2 着色亜鉛鉄板生産量推移²⁾

昭和(年)	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
生産高 (1,000) トン	201	335	550	662	942	800	613	483	847	1,009

昭和 51. 1. 31 受理

Present and Future of Oil Free Alkyd Resin
Shigeo MINE

* 三菱瓦斯化学株式会社 高分子研究所
平塚市東八幡 5-6-2

2.2 プレコートメタル用樹脂の動向

プレコートメタルは、従来の塗装方式と異なり塗装を行なったあと加工が施されるため、一般の塗料と比べ特に加工性が要求される。しかも塗装されたものは、主に屋外で使用されることから耐候性や耐食性も重要であり、これらの要求を満たす経済的な樹脂として、オイルフリーアルキド樹脂が注目され1コートラインに定着した。

しかしながら、要求性能は更に厳しくなり、耐食性の優れたエポキシ樹脂をプライマーに、ウェザーメーターによる促進耐候性のよいアクリル樹脂をトップコートに用いる2コートシステムが採用された。その後、更に省力化、合理化を進めたラインスピードの早い装置の新設(100m/分以上)にともない、塗装作業性の良いアクリル樹脂の採用が決定し、オイルフリーアルキドにとって強力な対抗樹脂がこの分野に定着した。

その他の樹脂としては、更に加工性の良い塩ビゾル塗料やウレタン樹脂、アクリルとオイルフリーアルキドの中間的性能を持つアクリル変性オイルフリーアルキド樹脂、塗膜を10年も長期保証するフルオロカーボン系やシリコン変性オイルフリーアルキド樹脂、シリコン変性アクリル樹脂など、加工性と耐候性に重点を置いた樹脂が数多く開発された。

一般の塗料がそうであるように、プレコートの部門も塗料の水系化が意図されている。アメリカでは、二、三のコイルコートメーカーが水系塗料を使用しているということであり、日本でもすでに量は少ないが、水溶性塗料でラインの実績が作られている。

プレコートメタル工業における水系塗料(熱硬化型アクリルエマルジョン、水溶性アクリル、水溶性オイルフリーアルキド等を含む)の利点は、樹脂の極性が大きく亜鉛メッキに対する密着性が優れていることと、塗装が主にロールコーターにより行なわれていることなどから、水系塗料のもつ作業性の悪さをカバー出来ることにあり、ある資料では1978年に約30%は水系化されると予測³⁾されている。

溶剤型塗料から水系塗料に移行するとしても、この分野でのオイルフリーアルキド樹脂の定着は確かであろう。水溶性オイルフリーアルキド樹脂については後述する。

2.3 オイルフリーアルキド樹脂

Amoco Chemicals Corp. から発表され、日本ではエィ・ジィ・インターナショナル・ケミカル(株)により紹介されたプレコートメタル用オイルフリーアルキド樹脂には、Flexible Type と PE-300 とがある。

表-3 樹脂組成

樹脂 No.	F-Type ⁴⁾	PE-300 ⁵⁾
ネオペンチルグリコール	312.5	498
トリメチロールプロパン	201.6	—
アジピン酸	232.7	122
イソフタル酸	396.5	414
無水トリメリット酸	—	107
計	1,143.3	1,141
生成水	143.3	141
理論樹脂収量	1,000.0	1,000

Flexible Type は最も代表的な樹脂組成で、現在これに近い組成で工業的に製造されている。

PE-300 は Flexible Type よりおくれて紹介されたもので、安価な溶剤を使用出来ることからのコストダウンと塗装作業性の改良を意図したものと推測される。

表-3に上記二種の樹脂組成と表-4に塗膜性能を示す。塗膜性能からみて、両樹脂共に Flexibility に富み、PE-300 は耐食性も改善されていることがわかる。

2.4 オイルフリーアルキド樹脂とアクリル樹脂の比較

各種のプレコートメタル用樹脂の中で、多量に使用されている樹脂は、オイルフリーアルキド樹脂とアクリル樹脂である。両樹脂でプレコートメタル用樹脂の約80%を占め、使用されている割合は、ほぼ50:50といわれている。

一般的にいわれている両樹脂の性能差は以下の通りである。①耐候性；試験法としては、ウェザーメーターによる促進試験と屋外暴露試験とが行なわれる。一般的にはウェザーメーターによる促進試験で耐候性を判断するが、なかには促進試験と屋外暴露の試験結果が一致しない場合もある。オイルフリーとアクリルの場合がこれにあてはまり、促進試験の場合はアクリル樹脂が、実際の屋外暴露ではオイルフリーアルキド樹脂が優れているという全く逆の結果が得られている。この結果、当初はアクリル樹脂が耐候性は優れているといわれていたが、屋外暴露の結果からオイルフリーアルキド樹脂が見直されている。②耐食性；1コートで比較すると問題なくオイルフリーアルキド樹脂が優れている。しかし、耐食性の良いエポキシ樹脂をプライマーに使用した2コートの場合は、両樹脂間に差は認められていない。③塗装作業性；アクリル樹脂の場合は、100m/分以上の高速ラインでも、又それ以下のスピードをもつラインでも適用は可能であるが、オイルフリーアルキド樹脂の場合は、80m/分以下と比較的低速ラインに用途が限定される。

表-4 塗 膜 性 能

樹 脂 No.			F-Type		PE-300
焼 付 け 条 件			130°C 30 分	150°C 30 分	250°C 1 分
膜 厚	(μ)		29.29	28.32	
光 沢	沢	60° 鏡 面 反 射 率 (%)	90	86	87
硬 度	度	スォードロッカー	58	56	
"	"	鉛 筆 (三菱ユニ)	4H	4H	3H
耐 屈 曲	曲	φ mm	2	2	0(△)* ¹
耐 衝 撃	撃	duPont 500 g×1/4", cm, 表	45	15	20* ²
"	"	" 裏	40	5	10
密 着 性	描 画		◎	◎	◎
"	エ リ ク セ ン (mm)		4.0	1.9	10* ³
耐沸とう水性 1 hr	光 沢 保 持 率 (%)		100	100	96
	duPont 500 g×1/4", cm, 表		20	5	15* ²
	" 裏		5×	5×	5×
	描 画		8	2C	10
	エ リ ク セ ン (mm)		7	3.1	2
耐 熱 性	200°C 30 分 光沢保持率 (%)		91	94	96
耐 汚 染 性 30°C 24 hr	口 紅		++	++	++
	マジックインキ 赤 (ΔE)		6.2	5.1	11.5
	" 黒 (ΔE)		7.9	3.7	14.9
耐 薬 品 性 30°C 24 hr	10% NaOH		+-	--	++
	10% HCl		+-	+-	+
	3% NaCl (mm)		3	3	1>
耐 食 性	ソルトスプレー 150 hrs(mm)		16	10	2
耐 候 性	サンシャインウェザーメーター 500 hrs 後 光沢保持率 (%)		85		84

*1. 2T Bend, ( ) 内はセロテープ剥離 *2. 1kg×1/2" *3. クロスカット後 5mm 押出し

以上をまとめると、塗膜性能ではオイルフリーアルキド樹脂が、塗装作業性ではアクリル樹脂が優れている。このように一長一短はあるが、それぞれの用途に適した使い分けが現在行なわれている。

3. 水溶性オイルフリーアルキド樹脂

溶剤型塗料の 40~50% は有機溶剤で占められているため、塗装時あるいは塗膜形成時のいずれかで、塗装中の有機溶剤は大気中に蒸発する。

昭和 49 年度の全塗料生産量は 108.6 万トンであるが、このうち省資源型塗料の生産量を 26 万トンと仮定すると、少なくとも 36~45 万トンの有機溶剤が大気を汚染していることになる。しかも、この有機溶剤の約 50% はトルエンを初めとする光化学反応性芳香族炭化水素であることから、塗料中の溶剤は極力減少させる必

要がある。

また、無公害に加えて、昭和 48 年末の石油危機が省資源の重要さを認識させた。

これらのことから、水溶性塗料、粉体塗料、無溶剤液状塗料、ハイソリッド塗料など、省資源、無公害に立脚した塗料の開発が急がれている。

参考までに、日本塗料工業会による省資源型塗料生産見通し(案)(49年11月7日)から一部データを抜粋し、表-5 に示す。

水溶性塗料は、塗装方式、硬化方式とも、従来の技術の延長であり既存設備が利用出来ること、火災の危険性がほとんどないことなどから、他の省資源、無公害塗料に比べ有利な立場にある。

しかし、水溶性塗料は、“ワキ”、“ダレ”、“ハジキ”などの塗膜欠陥が出やすいことや、加熱乾燥時の熱量を

表-5 省資源型塗料生産見通し(案)

(単位:1,000トン)

項目および需要先名	48年度 実績推定	49年度 修正見通し	50年度	51年度	52年度	53年度	54年度	55年度
粉体塗料	1.5	3	6	10	12	14	17	23
無溶剤(多液・溶着等)型塗料	0.8	6	8	20	24	28	33	35
溶剤節約型塗料	1.5	4	17.5	44	80	120	146	186
無機塗料	0.1	1	3	5	7	10	11	15
水系エマルジョン塗料	137.6	107	122	142	153	156	176	186
水溶性塗料								
道路車両	37	34.6	41			61		85
電気機械	2.2	2	4			7.6		11
金属製品	2.4	2.2	5			12.2		18
構築物			2			6.5		11
家庭用	1.5	1.4	1.8			4.2		7
その他	4.1	3.8	1.2			10.5		20
小計	47.8	44	55	69	86	105	127	152
乾性油系塗料	120.2	99	113	117	130	137	140	145
省資源型塗料合計	309.5	255.5	324.5	407	492	570	650	742
全塗料生産量(万トン)	145	116	132	139	145	152	160	168

溶剤型塗料よりも多量に必要とすることなど問題点も有している。

水溶性塗料は、これまで電着塗装以外にはほとんど用いられていなかったが、塗料、樹脂各メーカーでは、水溶性塗料の持つ欠点を一つ一つ解決しており、電着塗装以外の分野でも実用化が近いと考えられている。

水溶性塗料は、日本塗料工業会でも大きな伸びを期待している塗料である。

塗料を汎(はん)用と工業用に分けると、水溶性オイルフリーアルキド樹脂が定着しやすい分野は工業用塗料である。

以下に水溶性オイルフリーアルキド樹脂塗料の適用しやすい分野について用途別に述べる。

3.1 弱電、その他一般焼付け用

溶剤型塗料としては、アルキド樹脂とアクリル樹脂が現在、主にこの分野で使用されている。

水溶性とした場合も、両樹脂が中心になると考えられているが、水溶性アクリル樹脂はオイルフリーアルキド樹脂に比べて、低分子量に樹脂を合成することが困難であり、塗装粘度に希釈した時点での不揮発分が低い。

このため、塗膜を厚くつけるために塗り重ねを必要とし、塗装作業性に不利を被りやすい。

また、弱電等に用いられている溶剤型塗料の焼付け条件は、主に 140℃ 20 分であり、水溶性塗料がこの条件を満足することは可能である。

表-6 樹脂組成

樹脂 No.	WS-300 ⁶⁾	WOA-9 ⁷⁾
ネオペンチルグリコール	456.6	348
トリメチロールプロパン	—	112
イソフタル酸	436.7	489
アジピン酸	128.0	143
無水トリメリット酸	112.0	44
計	1,133.3	1,136
生成水	133.3	136
理論樹脂収量	1,000.0	1,000

水溶性オイルフリーアルキド樹脂としては最も期待のもてる分野と言えよう。

エイ・ジイ・インターナショナル・ケミカル(株)から紹介された水溶性オイルフリーアルキド樹脂 WS-300 と三菱瓦斯化学(株)で開発した樹脂 WOA-9 の二種の配合を、表-6 に示す。

樹脂配合における WS-300 と WOA-9 のちがいは、ポリオール成分が一つはネオペンチルグリコール単独、一つはネオペンチルグリコールとトリメチロールプロパンの混合系になっていることと、樹脂の骨格に無水トリメリット酸を用いるかトリメチロールプロパンを用いるかで樹脂設計の思想が分かれている。両樹脂はいずれも、焼付け時にメラミン樹脂により橋かけが行なわれる。

表-7 塗膜性能

樹 脂 No.		WS-300	WOA-9
塗膜厚	(μ)	28~30	28~32
光 沢	60° 鏡面反射率 (%)	93.9	92.6
硬 度	スォードロッカー	56	60
"	鉛 筆 (三菱ユニ)	2H	5H
耐折曲げ	2 mm ϕ	◎	◎
耐衝撃	duPont 500 g $\times$ 1/2", cm, 表	55	45
"	" 裏	55	45
密着性	描 画	◎	◎
"	エリクセン (mm)	3.2	6.0
耐熱性	200°C 30 分 光沢保持率 %	—	87.7
耐汚染性 20°C 48 hrs	口 紅		0.7
	マジックインキ 赤		1.9
	" 黒		1.3
耐薬品 30°C, 4日	5 % NaOH		++
	5 % HCl		++
	5 % H ₂ SO ₄		++
	キ シ レ ン		++
耐食性	ソルトスプレー 150 hrs (mm)		0*1
耐候性	サンシャイン ウェザーメーター 500 hrs 後 光沢保持率 (%)		92.6

注) 樹脂固形分/メラミン樹脂固形分*2=85/15

全樹脂固形分/酸化チタン*3=1/1

焼付け条件: 175°C $\times$ 20 分

レベリング剤: 東レシリコン製 SH-30をエナメル
に対し 0.1% 添加

*1. セロテープハク離ではハク離幅 15 mm

*2. 三和ケミカル製 ニカラック MW-30

*3. 石原産業製 タイバーク R-820

WS-300 の特長は塗膜がなめらかで光沢があり, 耐衝撃性, 耐折曲げ性, 描画等の塗膜物性の良さにある。

WOA-9 の特長は, WS-300 の塗膜外観をそこなわず, 一次物性のバランスの良さもさることながら, 塗料の貯蔵安定性が良く, セッティング時間が不要, 耐薬品性, 耐候性に優れていることなどにある。

塗膜性能を表-7 に示す。

両樹脂とも水溶性塗料の大きな欠点とされている“ハジキ”は添加剤で“ワキ”は樹脂組成で改良している。

3.2 プレコートメタル用

プレコートメタル工業の無公害対策としては, ①従来の溶剤型塗料を用いる場合, 塗装, 焼付け時に排出されるガスを集めアフターバーナーで焼却する。水溶性塗料に切り換える, の二方法が有ると考えられる。前者のアフターバーナーを採用する場合は, 水溶性塗料を採用す

表-8 AMO-38 の樹脂組成^{*)}

	仕込み(g)
オイルフリーアルキド樹脂	
ネオペンチルグリコール	390.8
アジピン酸	100.2
イソフタル酸	113.9
無水トリメリット酸	225.0
計	829.9
生 成 水	69.7
理 論 収 量	760.2
アクリル樹脂	
ブチルアクリレート	131.0
メチルメタクリレート	68.5
ジエチルアミノエチルメタクリレート	12.1
ア ク リ ル 酸	31.9
小 計	243.5
アゾビスイソブチロニトリル	4.9
n-ドデシルメルカプタン	4.9
イソプロピルアルコール	126.7
計	380.0
アクリル変性オイルフリーアルキド樹脂	
オイルフリーアルキド樹脂	760.2
ア ク リ ル 樹 脂	380.0
計	1,140.2
脱 溶 剤	126.7
生 成 水	13.5
理 論 収 量	1,000.0

るより経済的に有利という判断に立った場合と推測される。

しかし, 水溶性塗料の使用量が増大するとスケールメリットが考えられること, 樹脂, 配合の進歩で焼付け温度の低下も期待できること, また省資源の立場からみると溶剤を燃焼さすことへの抵抗もあることなどから, 弱電その他一般焼付け用と同じく, この分野へも, 水溶性オイルフリーアルキド樹脂塗料が定着する可能性は強い。

参考までに, オイルフリーの長所である塗膜性能と, アクリルの作業性の良さを兼ね備えることを意図して開発したアクリル変性オイルフリーアルキド樹脂 AMO-38 の樹脂組成および塗膜性能を, それぞれ表-8, -9 に示す。

3.3 自動車用

3.3.1 電着塗料

水溶性塗料が確固たる地位を占めているのは電着塗装

表-9 AMO-38 の塗膜性能

樹 脂	No.	AMO-38
塗 膜 厚	(μ)	10
光 沢	60° 鏡 面 反 射 率 (%)	88
硬 度	ス ォ ード ロ ッ カ ー	52
"	鉛 筆 (三菱 ユニ)	6H <
耐折曲げ	2 T Bend	○
"	セ ロ テ ー プ ハ ク 離	×
耐 衝 撃	duPont 1 kg $\times$ 1/2", cm, 表	10
"	" 裏	5×
密 着 性	描 画 エ リ ク セ ン (mm)	◎ 7.0
耐 熱 性	200°C 30分 光沢保持率(%)	87.7
耐汚染性	口 紅 (ΔE)	0.7
20°C 48hrs	マジックインキ 赤 (ΔE)	1.9
	" 黒 (ΔE)	1.3
耐薬品性	5 % NaOH	—
30°C 24hrs	5 % HCl	++
	トルエン/ブチルセロソルブ =95/5	++
耐 食 性	ソルトスプレー 150hrs (mm)	4
耐 候 性	サンシャインウェザーメーター 500 hrs 後 光沢保持率(%)	82.1

注) 樹脂固形分/メラミン樹脂固形分*1=8/2

全樹脂固形分/酸化チタン*2=1/1

焼付け条件; 250°C $\times$ 1 分

*1. 三和ケミカル製 ニカラック MW-30

*2. 石原産業製 タイペーク R-820

の分野であり、昭和 44 年ごろ最盛期を迎えている。

当初、電着塗装は、1. 目に見えない所へも塗装が出来る、2. エッジ部も塗装が可能、3. 塗膜厚が均一で耐食性が高い等言われていたが、最近では要求性能が一段ときびしくなり、スローイングパワーが高く、エッジ部の耐食性や塗膜のレベリングが良くなければならない等相反する性能が要求されるようになった。

まだ電着塗料は、車の下塗りか、部品の塗装に用途が限定され、家電等の美装用 1 コート仕上げには適用されていない。

現在、電着塗装に使用されている塗料は、主にマレイン化油系とアクリル系であり、将来、使用が予測される樹脂としてはエポキシ系かポリブタジエン系といわれている。

オイルフリーアルキド樹脂がこの分野に進出するためには、高性能の配合を見いだすか美装用 1 コートをねらうかのいずれかであろう。

3.3.2 上塗り塗料

自動車の上塗り塗料は、全塗料の 2~3 % を占めるといわれており、約 2~3 万トン/年と大きなマーケットを持っている。

この分野に使用されている樹脂は、主に溶剤型アクリル樹脂であるが、省資源、無公害型塗料に置き換える場合、どのような種類の樹脂がより優れているのか、まだ結論は出ていない。

乗用車のほとんどは、メタリック塗装が施されるが、アルミ粉末の分散のしやすさ、塗膜の平滑性などの点では、少なくとも粉体塗料より水溶性塗料が有利である。

この分野への水溶性オイルフリーアルキド樹脂の定着は、電着塗料よりも可能性は強い。

3.4 プラスチック用、その他

プラスチックや焼付け温度が上昇し難い大型鉄構造物などに使用される塗料は、80°C 以下の低温硬化が要求される。

この分野へのオイルフリーアルキド樹脂の適用は、従来のメラミン橋かけのみでは不十分であり、新しい橋かけ方式を見い出す必要がある。

反応性の高いアルキルチタネートの添加、反応性モノマーの組合わせ等、研究の題材としては興味深いものがあるが、実用化には時間を必要としよう。

4. む す び

プレコートメタル工業に使用されている溶剤型オイルフリーアルキド樹脂の現状について説明し、今後の塗料として大きな伸びが期待される水溶性オイルフリーアルキド樹脂塗料の適用可能な分野について述べた。

オイルフリーアルキド樹脂としては、水溶性のほか粉体塗料としての用途もあるが、今回は割愛した。

文 献

- 1) 疋田 淳：塗装技術, 14 [11], 143 (1975)
亜鉛鉄板会：亜鉛鉄板, 18 [12], 52 (1974)
- 2) 疋田 淳：塗装と塗料, [259], 32 (1975)
亜鉛鉄板会：亜鉛鉄板会 25 年史
- 3) アルドオ：市場開発特別戦略資料, 247 (1975)
- 4) エイ・ジイ・インターナショナル・ケミカル(株)
：技術資料, IP-4-6
- 5) エイ・ジイ・インターナショナル・ケミカル(株)
：技術資料, IP-4-8
- 6) Amoco Chemicals Corp. : Bulletin TMA-109C
- 7) 三菱瓦斯化学(株) : NPG 技術資料, No. N-D-0908
- 8) 三菱瓦斯化学(株) : NPG 技術資料, No. N-C-0907