水溶性熱硬化アクリル塗料用樹脂の研究 (第II報)

4成分系均一組成共重合体の調製とその塗膜性能の検討

福田 忠則*・高橋 正夫*・大西 征一郎**

Water Soluble Thermosetting Acrylic Resins for Industrial Paints (II)

Polymerization and Evaluation of Uniform Four-Components Copolymers

Tadanori FUKUDA*, Masao TAKAHASHI*
and Seichiro ONISHI**

Abstract

The monomer mixture containing styrene (St) 19.2 mole %, butylacrylate (BA) 56.0 mole %, itaconic acid (IA), 11.0 mole % and β -hydroxyethylmethacrylate (HEMA) 13.8 mole % was copolymerized to obtain the uniform composition copolymer by means of monomer dropping type free radical polymerization system in which each monomer was added during the polymerization according to the rate of monomer addition calculated from the multi-components composition scheme. The resulting copolymer compositions in various conversion were measured by means of NMR spectra. Triethyl amine was added to the copolymer to neutralize. Then the curing reagent and pigment of titanium dioxide were added, and the mixture was ball-milled to prepare a paint.

The properties of the paint thus prepared were evaluated as the thermosetting white enamel in comparison with the properties of the copolymer obtained from batch type copolymerization system.

(1) The resulting copolymer compositions in various conversion were pretty constant. This result means that the aimed uniform composition copolymers can be practically obtained.

(2) The paint film based on the uniform composition copolymer was better in the properties of acid resistance and stain resistance than on the copolymer obtained by the batch type copolymerization system. But the solvent resistance, boiled water resistance, mechanical physical properties etc. were almost the same.

昭和 51.11.22 受理

* 東レ(株) 開発研究所

滋賀県大津市園山3丁目2番1号

** 東レ(株) 愛媛工場 技術部

愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1515

* Toray Industries, Inc.

2-1, 3-chome, Sonoyama, Otsu, Shiga, Japan

** Toray Industries, Inc.

1515, Oaza-tsutsui, Masaki, Iyo, Ehime, Japan

要 旨

スチレン (St), アクリル酸 *n*-ブチル (BA), イタコン酸 (IA) およびメタクリル酸 β -ヒドロキシエチル (HEMA) の4成分 (19.2 : 56.0 : 11.0 : 13.8 モル %) について, 多成分系共重合組成式からの計算に基づいてモノマ滴下式重合を行ない, 均一組成共重合体を合成した。生成共重合体にトリエチルアミンを添加して水溶化させ

た後、橋かけ剤および2酸化チタンを添加、混練して水溶性熱硬化性塗料を調製した。モノマ全量仕込共重合体をベースとする塗料との比較で塗膜の実用性能を評価した結果、耐酸性および耐汚染性において均一組成共重合体の方がすぐれていた。また耐溶剤性、耐温水性、物理的性質などは両者に差が認められなかった。

1. 緒 言

ポリマの分子量が大きいくほど塗膜は強じんであるが、その場合には塗料溶液の粘度が高くなり塗装作業性がわるくなるので、通常使用されている塗料用熱硬化性樹脂の数平均分子量は20,000以下のものが多い。また最近盛んに開発が進められている自動車ツーコートメタリック塗料に使用されるトップクリア用樹脂の数平均分子量は10,000以下のものが多い。このように平均分子量が小さい領域では、物理的および機械的性質が分子量によって鋭く変化し、かつ温度にも敏感である。

塗膜には硬度と屈曲性という相反する性能をバランスさせ、同時に耐化学薬品性が要求されるため、塗料用樹脂組成は一般には3~6成分からなっている。このように多成分系でしかも分子量が低いため、共重合体分子中の組成分布が塗膜性能に大きな影響をおよぼすことが予想される。

前報¹⁾において、水溶性熱硬化塗料用樹脂として有用なSt-BA-IA-HEMA四元共重合体をモノマ全量仕込重合によって合成するときの重合の進行に伴う共重合体組成の変化について報告した。このようなモノマ全量仕込重合では、アゼオトロピックコポリマを与えるような特別な場合を除いて、一般には重合の進行とともに共重合体組成が変化する。

本報では多成分系共重合体組成式^{2)~5)}を基礎としてモノマ滴下式重合を行ない、4成分系均一組成共重合体を合成することを試みた。次に、このようにして生成されたモノマ滴下式共重合体とモノマ全量仕込共重合体をベースに各々熱硬化性塗料を調製し、塗膜の実用性能を比較検討した。

2. 実 験

2.1 共重合体の調製

容量2lの四つ口フラスコにエアタイト、カキマゼ棒、温度計、冷却管および滴下ロートを取り付け、最初から仕込むべき各成分の所定量を添加する(表-1参照)。ふんい気を十分に窒素で置換した後、浴温を40°Cまで上げ、IAを*iso*-プロパノール(IPA)に溶解させて均一な溶液とする。

Table 1. Monomer composition
(Parts by wt.)

Component	Initial	Additional
Styrene	2.09	13.91
<i>n</i> -Butyl acrylate	58.00	0
Itaconic acid	6.31	5.29
β -Hydroxyethyl methacrylate	5.51	8.89
<i>iso</i> -Propyl alcohol	43.10	16.90
Benzoyl peroxide	1.079	0.421

一方、追加すべきSt, HEMAおよび過酸化ベンゾイル(BPO)の混合物、ならびにIAおよびIPAの混合物を各々所定量滴下ロートに入れておき、フラスコ内の温度が40°Cに達した時点で滴下を開始し、還流温度で重合を行なった。IAは室温ではIPAに溶解しないので、滴下ロートの回りにニクロム線を巻きつけて約40~50°Cに加温し、IPAに溶解させた状態で滴下した。

最初にフラスコ内に添加したモノマの仕込濃度は、モノマ全量仕込重合の場合と同じく62.5重量%とした。モノマの追加速度が比較的一定なので、滴下時のモノマ濃度もほぼ62.5重量%に保たれている。

モノマは前報¹⁾と同様の各メーカーから購入したものをそのまま使用した。仕込み組成および追加モノマ組成を表-1に示す。

2.2 NMR スペクトル分析用試料の作製および

測定法

前報¹⁾と同様に行なった。

2.3 膨潤率測定用硬化皮膜の作製

2.1で調製された共重合体の溶液に、橋かけ剤としてメチル化メラミン樹脂(“ニカラック MW-22”日本カーバイド社製)を固形分基準で70:30重量%の割合に添加する。その混合液をアルミ箔上に乾燥後の膜厚が0.5mm位になるようにバーコーターで塗布し、1日間自然乾燥後、さらに40°Cで3日間減圧乾燥して溶剤を除いた。得られた乾燥皮膜を5×50×0.5mmの大きさに切断し、150°Cで30分間焼付けを行ない試料とした。

2.4 塗料エナメル調製

2.1で調製された共重合体に、IAと等量のトリエチルアミン(中和剤)を加えて水溶化を行ない、40%濃度で水で希釈する。この溶液にメチル化メラミン樹脂(“ニカラック MW-22”日本カーバイド社製)およびルチル型酸化チタン(“チタン白”R-820 石原産業社製)をそれぞれ固形分基準で35:15:50重量%の割合で添加し、3本ロールで混練して塗料エナメルを作製した。

2.5 分子量測定

Mechrolab Inc. 製の Vapor Pressure Osmometer

301A型を使用し、クロロホルムを溶剤として蒸気圧降下法によって測定した。濃度 $C=6 \times 10^{-3}$ g/g におけるサーミスタの抵抗値の変化 ΔR を測定し、 $\Delta R/C$ を $(\Delta R/C)_{C \rightarrow 0}$ の代りに用いて (1) 式によって $\bar{M}_n$ を計算で求めた。

$$\Delta R/C = K/\bar{M}_n \quad (1)$$

ここで K : 装置定数

3. 結果および考察

3.1 均一組成共重合体の合成

3.1.1 モノマ滴下速度の計算⁶⁾⁷⁾

3.1.1.1 計算方法

モノマⅠ, Ⅱ, ⅢおよびⅣについて次のように記号を表示する。

最初の仕込重量をそれぞれ W_1, W_2, W_3 および W_4 重合系に存在するモノマの重量をそれぞれ w_1, w_2, w_3 および w_4

追加モノマ量

モノマⅠ……………最初から仕込み追加しない
モノマⅡ…………… W_a
モノマⅢ…………… W_b
モノマⅣ…………… W_c

ここで重合系に存在するモノマの重量比が重合中常に一定に保たれている場合には次式が成立する。

$$\frac{W_2 + W_a - w_2}{W_1 - w_1} = k_1 \frac{w_2}{w_1} \quad (2)$$

$$\frac{W_3 + W_b - w_3}{W_1 - w_1} = k_2 \frac{w_3}{w_1} \quad (3)$$

$$\frac{W_4 + W_c - w_4}{W_1 - w_1} = k_3 \frac{w_4}{w_1} \quad (4)$$

$$\frac{W_3 + W_b - w_3}{W_2 + W_a - w_2} = k_4 \frac{w_3}{w_2} \quad (5)$$

$$\frac{W_4 + W_c - w_4}{W_2 + W_a - w_2} = k_5 \frac{w_4}{w_2} \quad (6)$$

$$\frac{W_4 + W_c - w_4}{W_3 + W_b - w_3} = k_6 \frac{w_4}{w_3} \quad (7)$$

ここで $k_1 \sim k_6$ は比例定数

また共重合体組成を常に一定に保つためには、次式が成立することが必要である。

Table 2. Calculated monomer composition for aimed copolymer composition

	St / BA / IA / HEMA
Aimed copolymer composition (Instantaneous copolymer composition)	19.20 : 56.00 : 11.00 : 13.80 mole % < 16.00 : 58.00 : 11.60 : 14.40 wt % >
Calculated monomer composition	3.56 : 80.33 : 8.59 : 7.52 mole % < 2.90 : 80.66 : 8.77 : 7.67 wt % >

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{W_1}{W_2} \quad (8)$$

$$\frac{w_1}{w_3} = \frac{W_1}{W_3} \quad (9)$$

$$\frac{w_1}{w_4} = \frac{W_1}{W_4} \quad (10)$$

$$\frac{w_2}{w_3} = \frac{W_2}{W_3} \quad (11)$$

$$\frac{w_2}{w_4} = \frac{W_2}{W_4} \quad (12)$$

$$\frac{w_3}{w_4} = \frac{W_3}{W_4} \quad (13)$$

一方重合系の固形分の重量分率は次のようである。

$$\begin{aligned} S &= \frac{(W_1 - w_1) + (W_2 + W_a - w_2) + (W_3 + W_b - w_3) + (W_4 + W_c - w_4) + W_s}{W_n + (w_1 + w_2 + w_3) + (W_1 - w_1) + (W_2 + W_a - w_2) + (W_3 + W_b - w_3) + (W_4 + W_c - w_4)} \\ &= \frac{W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_a + W_b + W_c - (w_1 + w_2 + w_3 + w_4) + W_s}{W_n + W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_a + W_b + W_c} \quad (14) \end{aligned}$$

ここで S : 固形分分率

W_n : 非反応性物質 (溶媒など)

W_s : 非揮発性非反応性物質 (開始剤など)

(2)~(13) 式の関係を用いて (14) 式に代入して整理すると次のようになる。

$$W_a = \frac{W_t S - 100 W_s}{I - SH} \quad (15)$$

$$W_b = \frac{(1 - k_2) k_4}{(k_4 - k_2)} \cdot \frac{W_3}{W_2} \cdot \frac{W_t S - 100 W_s}{I - SH} \quad (16)$$

$$W_c = \frac{(1 - k_3) k_5}{(k_5 - k_3)} \cdot \frac{W_4}{W_2} \cdot \frac{W_t S - 100 W_s}{I - SH} \quad (17)$$

ここで

$$H = 1 + \frac{(1 - k_2) k_4}{(k_4 - k_2)} \cdot \frac{W_3}{W_2} + \frac{(1 - k_3) k_5}{(k_5 - k_3)} \cdot \frac{W_4}{W_2} \quad (18)$$

$$W_t = W_n + (W_1 + W_2 + W_3 + W_4) \quad (19)$$

$$\frac{G}{100} = \frac{1}{(1 - k_1)} \cdot \frac{W_1}{W_2} + \frac{1}{1 - k_1} + \frac{k_4}{k_4 - k_2} \cdot \frac{W_3}{W_2} \quad (20)$$

$$I = 100 H - G \quad (21)$$

(15)~(17) 式から各固形分におけるモノマ滴下量を計算することができる。

3.1.1.2 計算結果

均一組成共重合体を得るためには、瞬間時生成共重合

体と目的とする共重合体とのモノマ組成比が同じになるように、重合系に存在するモノマ組成を一定に保つ必要がある。重合系のモノマ組成比を第一報の多成分系共重合組成式²⁾を用いて電子計算機で計算した結果を表-2に示す。したがって(15)~(17)式のモノマ滴下速度にしたがって各モノマを追加し、重合系に存在するモノマ組成を絶えず表-2に示された比率に維持すれば、目的とする組成比の共重合体が生成されるはずである。

3.1.1.1におけるモノマIは重合体の転化速度の最も遅いBAをあてることとし、全量最初から重合系に仕込んで追加はしない。したがってモノマII, IIIおよびIVにはそれぞれSt, IAおよびHEMAをあててことにする。また各モノマ全量をそれぞれ W_{BA} , W_{St} , W_{IA} および W_{HEMA} とし、その和を100とする。

全モノマ仕込量をBAモノマ量から計算し、次に表-2のモノマ組成比にしたがって各モノマ仕込量を計算すると次のようである。

仕込量

$$BA \quad W_1 = 58.00 = \left(\text{全モノマ仕込量} \times \frac{80.66}{100} \right)$$

したがって 全モノマ仕込量 = 71.90

$$St \quad W_2 = \frac{2.90}{100} \times \text{全モノマ仕込量} = 2.09$$

$$IA \quad W_3 = \frac{8.77}{100} \times \quad \quad \quad = 6.31$$

$$HEMA \quad W_4 = \frac{7.67}{100} \times \quad \quad \quad = 5.51$$

また各モノマの追加量は次のようになる。

BA 追加しない

$$St \quad W_a = W_{St} - W_2 = 13.91$$

$$IA \quad W_b = W_{IA} - W_3 = 5.29$$

$$HEMA \quad W_c = W_{HEMA} - W_4 = 8.89$$

上記の数値を(2)~(7)式に代入して $k_1 \sim k_6$ の値を求め、さらに(15)~(21)式に代入して整理すると追加モノマ量 W_a , W_b および W_c は次のように表わされる。

$$St \quad \text{の追加量} \quad W_a = \frac{131.9S}{717.2 - 2S} \quad (22)$$

$$IA \quad \text{の追加量} \quad W_b = 0.380W_a \quad (23)$$

$$HEMA \quad \text{の追加量} \quad W_c = 0.636W_a \quad (24)$$

したがって(22)~(24)式から各固形分(重合率)におけるモノマ追加量は表-3のようになる。

3.1.2 モノマ滴下重合による共重合体組成

表-3に示した重合率と追加モノマ量との関係に相当する各モノマの滴下速度を決定するため、追加モノマの滴下速度をいろいろ変えてそれぞれの重合率曲線および重合系内のモノマ組成を解析し、表-3に相当する滴下速度をトライ・アンド・エラー法で求めた(図-1)。

図-1にしたがってモノマ滴下重合を行なったときの重合率-時間の関係を図-2に、また各モノマ滴下量-重合率の関係を表-3の計算値とともに図-3~5に示す。これらの結果から各モノマとも計算値にほぼ近い滴下速度で添加できたことがわかる。

このようにして合成されたモノマ滴下式重合体の各重合率における共重合体組成をNMRスペクトルによって測定した。結果を表-4および図-6に示す。重合率が変化しても共重合体中のモノマ成分組成はほぼ一定であ

Fig. 1. The rate of each monomer addition (amount of total monomers: 100 parts by weight)

Table 3. Relation between weight percentage of total solids (conversion) and amount of monomer addition (Amount of total monomers=100) (Parts by weight)

Total solids S (%)	10	20	30	40	50	60	62.5
Conversion (%)	16	32	48	64	80	96	100
Amount of monomer addition							
St..... W_a	1.89	3.90	6.02	8.28	10.69	13.25	13.92
BA.....	No addition						
IA..... W_b	0.72	1.48	2.29	3.15	4.06	5.04	5.29
HEMA... W_c	1.20	2.48	3.83	5.27	6.80	8.43	8.89

Fig. 2. The relation between conversion and polymerization time

Fig. 3. Amount of St addition vs. conversion

Fig. 4. Amount of IA addition vs. conversion

り、かつ目標とする組成 (St : BA : IA : HEMA = 19.2 : 56.0 : 11.0 : 13.8 モル%) に近い。したがってこの結果から目的としていた均一組成共重合体にほとんど近い共重合体を合成することができたことがわかる。

Fig. 5. Amount of HEMA addition vs. conversion

Table 4. The copolymer composition measured by means of NMR spectra (mole%)

Copolymer composition	Conversion (%)	40	79	89	96	100
	Polymerization time (hr)	1.0	2.0	3.0	6.0	8.0
St		20	20	19	20	20
BA		56	54	53	54	54
IA		10	11	12	11	12
HEMA		14	15	16	15	14
IPA		0	0	0	0	0

Fig. 6. Accumulated copolymer composition vs. conversion

溶剤への連鎖移動によって導入される可能性のある共重合体中の IPA 含有量はきわめて少なく、誤差範囲内である。

3.2 モノマ滴下式共重合体の性能

3.2.1 分子量

滴下重合によって得られた均一組成共重合体について、重合率による共重合体の分子量変化を測定した。結

Table 5. The relation between $\bar{M}_n$ of copolymers and weight percentage of conversion

Polymerization methods	Conversion (%)		
	78	90	100
Batch system	3,700	6,900	7,100
Monomer dropping system	4,500	4,600	5,100

果を前報¹⁾で合成したモノマ全量仕込共重合体との比較で表-5 に示す。

数平均分子量は全体的に 3,000~10,000 の範囲内にあり、熱硬化性塗料用として適当である。モノマ滴下重合で合成された共重合体は、モノマ全量仕込共重合体に比べて分子量変化が小さいという特徴がある。一方モノマ全量仕込重合の場合には、重合率の上昇とともに数平均分子量は増加する傾向がある。

3.2.2 膨潤率

浸セキ溶媒として水、1% NaOH_{aq.}、1% HCl_{aq.} およびメチルエチルケトン (MEK) を用いた場合の膨潤率をモノマ全量仕込共重合体との比較で表-6 に示す。1% NaOH_{aq.} および MEK への膨潤率については両者差がみられないが、水および 1% HCl_{aq.} では差が認められ、モノマ滴下式共重合体の方がモノマ全量仕込共重合体に比べて膨潤率が低かった。

3.2.3 塗膜性能

モノマ滴下式共重合体およびモノマ全量仕込共重合体をベースに作製した白色塗膜について、実用的な性能を評価した結果を表-7 に示す。塗膜の硬化条件は 135°C×30 min および 150°C×30 min である。

Table 6. Swelling rate for various mediums (wt. %)

Mediums	Swelling time(day)	Polymerization methods	
		Batch system	Monomer dropping system
Water	1	20	13
	5	38	21
	13	59	42
1% NaOH _{aq.}	1	7	10
	5	8	10
	13	10	11
1% HCl _{aq.}	1	22	17
	5	30	20
	13	33	22
MEK	1	24	28
	5	47	45
	13	49	48

塗膜の 60° 鏡面反射率はいずれも 90% 前後ですぐれた光沢を有し、両者間の差はない。またエリクセン値、衝撃値、屈曲性など物理的性質についても差が認められない。エリクセン値および屈曲性はむしろ硬化条件による差があり、橋かけ密度に関連の大きいことがわかる。

耐 MEK 性は浸セキ時間 24 hr および 48 hr 共にいずれも異常がなく、これは表-5 の膨潤率の結果と一致している。

耐酸性において差が認められた。モノマ全量仕込共重合体をベースとする塗膜は 10 wt. % H₂SO_{4aq.} 中に室温

Table 7. Properties of paint film

Test items	Polymerization methods Curing conditions Test condition	Batch system		Monomer dropping system	
		135°C×30min	150°C×30min	135°C×30min	150°C×30min
Appearance		Good	Good	Good	Good
60° Gloss		92%	91%	93%	92%
Hardness	Pencil	2H	2H	2H	2H
Adhesion	Cross hatch and tape test	100/100	100/100	100/100	100/100
Erichsen		6.3 mm	4.5 mm	6.4 mm	4.7 mm
Impact resistance	du pont 1/2"φ	500 g×40 cm	500 g×45 cm	500 g×45 cm	500 g×40 cm
Bending test		3 mmφ	6 mmφ	4 mmφ	6 mmφ
Solvent resistance	MEK 48hrs dipping	Good	Good	Good	Good
Acid resistance	10% H ₂ SO _{4aq.} 24hrs dipping	Poor	Fair	Good	Good
Alkali resistance	0.1N NaOH _{aq.} 24hrs dipping	Good	Good	Good	Good
Boiled water resistance	2hrs dipping	Good	Good	Good	Good
Stain resistance	Lip stick 40°C×2hrs	Fair	Fair	Good	Good

で24hr 浸セキ後“つやびけ”を生じたが、モノマ滴下式共重合体をベースにする場合には異常がなく、浸セキ後の光沢も低下しなかった。

一方耐アルカリ性および耐熱沸水性については、それぞれいづれも異常がなかった。また耐口紅汚染性においてはモノマ滴下式共重合体の方が良好であった。モノマ滴下式共重合体をベースとする塗膜では、口紅“キスミー”#2を塗り40℃で2hr 放置後も拭き取れたが、モノマ全量仕込共重合体をベースとする場合には元の状態に拭き取ることができず、幾分口紅の跡が残った。

以上のように塗膜の耐酸性および耐口紅汚染の実用性能において、モノマ滴下式共重合体をベースとする塗膜の方が良好であった。しかるに耐酸性は共重合体中のSt含有量に大きな関連があり、通常St量は多い方が向上する。また耐汚染性については、BAモノマなど共重合体のガラス転移温度を低下せしめる成分の増量が一般的には悪影響をおよぼすことが知られている。

モノマ全量仕込重合においては、反応の進行とともに共重合体組成が大きく変化し、とくにSt量は減少・BA量は増加する。したがって重合の後期においてSt量が少なく、かつBA量が多い共重合体が生成するために耐酸性および耐汚染性が低下するものと考えられる。これ

に対してモノマ滴下式重合の場合にはSt, BAを含めた各モノマ成分がほぼ一定に共重合され、組成の不均一な共重合体が生成されないことが、耐酸性ならびに耐汚染性についても良好な結果を与えたものと考えられる。しかし耐溶剤性、耐温水性、物性など他の塗膜性能については、ほとんど有意差がみられなかった。これは橋かけ反応に直接関与するIAおよびHEMAの官能性モノマ成分がモノマ全量仕込重合の場合にもモノマ滴下式重合の場合と同様にかなり均一に共重合され、共重合体分子中の官能基の分布状態が比較的均一であったことによるものと考えられる。

(1976年度日本化学会第34春季年会にて発表)

参考文献

- 1) 福田, 高橋, 大西: 色材, 50 [5], 256 (1972)
- 2) J. A. Seiner: *J. Polymer Sci. Part A*, 3 [7], 2401~2406 (1965)
- 3) J. A. Seiner: *J. Polymer Sci. Part A*, 3 [8], 3025~3028 (1965)
- 4) E. Friedman: *J. Polymer Sci. Part B, Polymer Letters*, 3 [10], 815~819 (1965)
- 5) T. Haum: *J. Polymer Sci. Part B, Polymer Letters*, 3 [9], 715~719 (1965)
- 6) R. H. Hanna: *Ind. Eng. Chem.*, 49, 208 (1957)
- 7) 北村: 高分子, 14, 564 (1965)

色 材 協 会 誌 Vol.50, No.7 (予告)

報 文

実用無機粉体への浸透速度法の応用……………東京理科大 小 石 真 純 他
熱硬化性樹脂硬化物中に存在する残留ひずみに関する一考察

……………日本ペイント(株) 出 雲 孝 治 他
海水の動滞水条件における防食塗膜の耐久性……………(財)電力中央研究所 青 木 敬 雄

テ ー マ 資 料 (色材と顔料)

印刷インキメーカーからみた顔料とその問題点……………東洋インキ製造(株) 今 井 敬 雄
化粧品における顔料の最近の問題点……………ポーラ化成工業(株) 湯 浅 正 治 他