資 料

(色材, 63 [2] 77-81. 1990)

塗料用熱硬化性エマルジョンポリマー

富 永 章*

1. はじめに

エマルジョンポリマーをコーティング材料として考えた場合、塗膜を熱処理することによって架橋反応させ、強度・耐久性を高めることが有利であることはいうまでもない。特に車両、電気機器、金属製品向けの水系塗料には高度な塗膜性能が要求されるため、熱硬化性エマルジョンポリマーが専ら使用される。他に繊維加工剤としての用途が挙げられる。本稿では工業用塗料分野で最近目覚ましい発展を示しつつある熱硬化性エマルジョンポリマーの幾つかを取上げて、今後の進展方向を考えてみたい。

2. 製 法

一口に熱硬化性エマルジョンポリマーといっても、その製法は一様ではなく、乳化方法と架橋方法との組合わせでさまざまなタイプが可能である。

2.1 乳化方法

熱硬化エマルジョンポリマーを乳化方法の点から分類すると、次の3つのタイプに分けられよう。

- (1) 乳化重合型
- (2) 自己乳化型
- (3) 自己乳化／乳化重合複合型

乳化重合型エマルジョンポリマーは、界面活性剤の存在下、反応性モノマーを含むアクリルモノマーを水相で乳化共重合して得られる。本タイプは厳密な意味のエマルジョンに相当するが、必ずしも熱硬化エマルジョンポリマーの主流をなしているとはいえない。その理由は、本タイプは比較的高分子量で均一な粒径のポリマーが得られ、合成に有機溶剤や中和剤を必要としない利点を有するものの、①アクリル系ポリマーに限定される、②不均一系の造膜のため光沢、鮮映性、バリエーションの高い塗

膜が得にくい、③顔料分散性に乏しい、④界面活性剤による塗膜性能の低下が避け難いなどの欠点があるからである。従って、本タイプのポリマーは単独で使用されることは少なく、水溶性ポリマーと併用し、速乾性を上げたり、溶剤、中和剤の量を低減するために使用される。しかし最近では、乳化重合のメカニズムを生かし、多段重合法により多層粒子、複合粒子を形成させ多機能化を計ったものが作られており、注目される。

自己乳化型エマルジョンポリマーはポリマー骨格中に反応性基と親水基の両方を導入して自己乳化性を与え、非水溶性架橋剤などを混合したのち乳化させて得られる。親水基としてはいろいろなものが考えられるが、アニオン性のカルボキシル基とカチオン性のアミノ基が最もよく利用される。その理由は、これらが①中和剤と塩を形成すると強い親水性を発揮する、②加熱により容易に中和剤を脱離して水不溶性となる、③熱硬化の反応性基ともなりうるからである。このタイプにはいろいろな種類のポリマーが可能で、親水基の量(中和当量)を変えるだけで広範囲に粒径を調節したり、また多種多様な架橋剤を組み合わせることができるので、現在、熱硬化エマルジョンポリマーの主流を占めている。

自己乳化／乳化重合複合型エマルジョンポリマーは乳化力のすぐれた自己乳化型ポリマーを分散安定剤としてアクリルモノマーを乳化重合させて得られる。自己乳化型ポリマーと乳化重合型ポリマーの比率を変えれば、ソープフリー乳化重合型ポリマーの有力な合成手段ともなり、自己乳化型ポリマーとしてビニル、ポリエステル、エポキシ、ポリウレタン、ポリシロキサンなどを使用す

〔氏名〕 とみなが あきら
 〔現職〕 関西ペイント(株)
 〔趣味〕 絵画鑑賞
 〔経歴〕 昭和41年大阪大学工学部
 応用化学科修士課程卒、同年より
 関西ペイント(株)勤務、現在に至
 る。

平成 1.9.27 受理
 Thermosetting Emulsion Polymer for Coating
 Akira TOMINAGA

* 関西ペイント(株)

れば、異なった特性を合わせ持つ複合ポリマーの合成も可能である。

乳化方法、乳化条件によって、得られるエマルジョンは粒径 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のマイクロエマルジョン（コロイド分散体）と $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のエマルジョンとに区別されるが、実際には厳密に区別することは難しいので、ここでは両者を含めて考えることにする。

2.2 架橋方法

一方、熱硬化エマルジョンポリマーを架橋方法の点から眺めてみると、次の3つに大別される：

- (1) 自己架橋型
- (2) 外部架橋型
- (3) 自己架橋／外部架橋併用型

架橋反応については古くから数多くの提案がなされているが、それらについてはすでに詳細な総説^{1,2)}が出されているのでそちらを参照されたい。しかし、実際には実用化されている反応系はごく限られており、これを表-1に示す。アニオン型では N-アルコキシメチル基／水酸基およびカルボキシル基の反応、またカチオン型ではブロックイソシアネート基／水酸基およびアミノ基の反応が、中和剤が反応抑制剤、イオン性基が反応触媒兼反応性基としても働く点で実用上有利であり、現在でも熱硬化反応の主流を占めている。

自己架橋型では全ての反応性基をポリマー骨格中に導入するので、架橋反応の効率、均一性の点では有利であ

る。しかし、本来不均一系であるエマルジョンポリマーの熱硬化フィルムの均一化には、ポリマー粒子の融着と粒子内部の反応とのバランスが問題で、分子量を低くしないと優れた平滑性が得にくい。また低温硬化性を計る場合、貯蔵安定性の点で決定的に不利であり、さらにポリマー合成上、相互反応性基導入のために設計の自由度が少ない短所がある。

外部架橋型では外部架橋剤を使用するので、ポリマー／架橋剤間の相容性により制約されるものの、多種多様な架橋剤との組合わせが可能であり、ポリマー設計上の自由度も大きいため、実用例も多い。熱硬化時、架橋剤の可塑化作用を利用できるので、ポリマーの分子量を高くすることができ、また低温硬化を計る場合、相互反応性基を粒子／粒子間、または粒子／水相間に分離して、貯蔵安定性を向上させることができる。

自己架橋／外部架橋併用型はポリマー／架橋剤間の相容性を上げたり、エマルジョンの分散安定性を高めたり、架橋効率を調節したい場合に使用される。

外部架橋剤を添加する場合、いろんな方法が考えられるが、原則的には架橋剤の溶解性およびポリマーの乳化方法によって選択され、次の3つの構成が多い：

- (1) 乳化重合型エマルジョンポリマー＋水溶性架橋剤
- (2) (自己乳化型ポリマー＋非水溶性架橋剤) エマルジョン
- (3) 乳化重合型エマルジョンポリマー＋(自己乳化型ポリマー＋非水溶性架橋剤) エマルジョン

ほかに、乳化重合型ポリマーにも非水溶性架橋剤を含ませたエマルジョンも幾つか提案されている^{3,4)}。

3. 実 用 例

工業用塗料の分野で使用され、市場普及率の高いものあるいは技術的に興味深いものを幾つか紹介する。

3.1 アルミ建材用塗料への適用

アルマイト処理したアルミ建材のクリアーワンコート仕上げ電着塗料として、図-1に示す(メタ)アクリル酸/N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド/(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル/スチレン/(メタ)アクリル酸アルキルのようなモノマー組成から成るアクリル樹脂に非水溶性で低縮合度のメラミン樹脂架橋剤とを混合し、アミンで中和し水分散して得られる、自己乳化型かつ自己架橋／外部架橋併用型アクリル／メラミンエマルジョンが美粧性を買われて盛んに使用されている。最近では、上品な艶消し感を出すため、アルコキシシラン基含有モノマーを共重合して粒子内で部分架橋させたり⁵⁾、

表-1 熱硬化エマルジョンポリマーの架橋反応

架橋官能基	硬化温度 (°C)						
	100	120	140	160	180	200	220
-COOH/-OH							
アニオン系 -NCH ₂ OR/-OH							
オン系 -NCH ₂ OR/-COOH							
-CH ₂ -CH=CH-/O ₂							
カチオン系 -NHCOOR/-OH							
チオン系 -NHCOOR/-NH ₂							
オン系 -NHCOON=C(R)R'							
系 /-OH-NH ₂ -C(=O)-CH=CH ₂							

アクリル酸/N-ブトキシメチルアクリルアミド/ヒドロキシエチル
アクリレートコポリマー:

メラミン樹脂:

R=CH₃, C₄H₉ など

図-1 アルミ電着塗料用エマルジョンの成分

図-2 水性メタリックベースコート用エマルジョンの構造⁹⁾

高耐久化をねらってカルボキシル基を導入したフルオロオレフィン共重合体を使用する⁹⁾提案が見られる。

3.2 自動車塗料への適用

乳化重合型熱硬化エマルジョンを自動車塗料に使用しようという試みは以前から行われてきたが、仕上り外観で溶剤系に及ばず、未だ成功していない。最近、図-2のような機能分担をねらったコア/シエル型エマルジョンをメタリック仕上げのペースコートに適用する試み^{7,8)}が欧米各国で行われている。

(a)

(b)

図-3 缶内面水性塗料用エマルジョン

メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル/メタクリル酸アリルのようなモノマー組成から成る部分架橋コアはエマルジョンの機械的安定性と塗膜のウェット・オン・ウェット耐性を高め、メタクリル酸/アクリル酸 2-ヒドロキシエチル/メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチルのようなモノマー組成から成る塩形成基含有安定化用シエルはアルカリ増粘して偽塑性流動を示し、タレ抵抗性とアルミ顔料の配向性を高める。コア/シエル間にはアリル基を介してグラフト化され、さらに粒子の安定性が計られている。また、非架橋シード/架橋コア/非架橋シエルから成る三層構造のエマルジョンも提案されている⁷⁾。架橋方法やグラフト方法についても、いろいろな考えが出されている。このエマルジョンポリマーは水溶性メラミン樹脂もしくは水溶性アクリル樹脂で分散させた非水溶性メラミン樹脂と混合して使用される。

3.3 缶用塗料への適用

ビール用アルミ缶を手始めに缶内面用スプレー塗料として、高分子量のエポキシ樹脂にメタクリル酸/スチレン/アクリル酸エチルのようなモノマー組成の高酸価アクリル樹脂を一部グラフト化し、アミンで中和し水分散して得られるアニオン性自己乳化型エポキシ/アクリルエマルジョンが欧米で使われている。防食剤兼架橋剤として、水溶性ないし水分散性レゾール型フェノール樹脂が少量添加されるが、熱硬化反応の主体はカルボキシル基/水酸基間のエステル化が期待されている。このエマルジョンポリマーは図-3(a)のような高分子量エポキシ樹脂をコア、高酸価アクリル樹脂を安定化用シエルとし、コア/シエル間が部分的にグラフト化されたものと

橋反応による揮発成分は無いが、もしくは水であることが望ましい。そのためには、エポキシ基や α, β -不飽和基の付加反応系、エステル化やアミド化のような脱水反応系の可能性を見直すことも必要だろう。

6. む す び

熱硬化性エマルジョンポリマーは従来から工業用塗料の非危険物化、無公害化、省資源化の観点から、その発展が期待されていた。今後もその期待は高まる一方であり、それに答えるためには技術的課題を克服する必要がある。そのためにはポリマーデザインのみならず塗装システムも含めた技術革新が望まれよう。

引用文献

- 1) 松本恒隆, 村上 功, 花沢英昭: 日本接着協会誌, 4, 492 (1968)
- 2) B. G. Bufkin J. R. Grawe: *J. Coatings Technol.*, 50 (641), 41 (1978); *ibid*, 50(643), 67 (1978); *ibid*, 50 (644), 83 (1978); *ibid*, 50 (645), 70 (1978); *ibid*, 50 (647), 65 (1978); *ibid*, 51 (649), 34 (1979)
- 3) 日本触媒化学, 特開昭 59-189109
- 4) 大日本インク, 特開昭 63-223018
- 5) 関西ペイント, 特公昭 62-24519
- 6) ハニー化成, 旭硝子, 特開昭 62-59676
- 7) I. C. I., G. B. Pat. 8012199
- 8) Z. Vachlas: *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, 72 (4), 139 (1989)
- 9) Mobil Oil, 特公昭 63-41934; 63-41949
- 10) Glidden, U. S. Pat. 4212781
- 11) 旭化成, 特開昭 57-105418; 58-198513
- 12) Mobil Oil, U. S. Pat. 4446258
- 13) P. P. G., U. S. Pat. 4017438
- 14) P. P. G., U. S. Pat. 4148772
- 15) 関西ペイント, 特公昭 53-8568
- 16) P. I. Kordomenos, J. D. Nordstrom: *J. Coatings Technol.*, 54 (688), 33 (1982)
- 17) K. Krishnamurti: *Prog. in Org. Coatings*, 11, 167 (1983)
- 18) Vianova, Ger. Pat. 2755538; 2838830
- 19) Hoechst, Ger. Pat. 3615810
- 20) Shell, U. S. Pat. 4150006