バインダー基礎講座 (第Ⅲ-1 講)

色材, 64 (8), 537-547 (1991)

アルキド樹脂

外 村 貞 一*

1. はじめに

塗料用樹脂の中でアルキド樹脂の歴史は古く、1847年に Berzelius がグリセリンと酒石酸から樹脂状物質を合成、また 1901 年には、Smith がグリセリンと無水フタル酸と反応させてグリプタール樹脂を得ている。しかし、活気をおびてきたのは、1927 年に Kienle が乾性油脂肪酸により変性する方法を確立してからであり、約 65 年を経過している状況である。そのアルキド樹脂塗料が今日もコストパフォーマンスが優れていることから、合成樹脂塗料の中で、最も中心的な塗料となっている。アルキド樹脂を塗料形態より分類すると、溶剤型アルキド樹脂、水性型アルキド樹脂、粉体型アルキド樹脂に分類されるが、今回は溶剤型及び水性型アルキド樹脂についてまとめてみた。溶剤型アルキド樹脂の広義的な分類を行うと、a) 油変性アルキド樹脂、b) オイルフリーアルキド樹脂（ポリエステル樹脂とも呼ばれている）、c) 油変性または、オイルフリーアルキド樹脂を変性剤、変性樹脂で変性した変性アルキド樹脂の三つに分類できる。

アルキド樹脂は、耐候性、光沢保持特性、作業性、付着性、顔料分散性、各種樹脂との相溶性、更には、常温乾燥から焼付乾燥まで可能であるという優れた特徴、性能を有しており、更には安価というメリットも持っている。したがって、用途としては、自動車、家電、金属防食、車両、その他汎用と多分野に使用されている。

現在、さらにアルキド樹脂の機能性アップのために、種々検討が進められており、今後、一層の飛躍が期待できると考えられる。ここでは、アルキド樹脂について a) 塗料の生産量、b) アルキド樹脂の種類、c) アルキド樹脂原料と最近の動向、d) アルキド樹脂及び各種変性

アルキド樹脂の合成、e) アルキド樹脂の硬化方法、f) 最近のアルキド樹脂の開発動向などについて解説する。

2. アルキド樹脂系塗料の生産量

過去 4 年間の塗料品種別生産量の推移について表-1 に示した。表-1 のようにアルキド樹脂系ワニス、エナメル、調合は昭和 61 年数量は 142,000 t であったが、徐々に増加して平成元年は 154,000 t に達している。昭和 61 年を 100 とした時の指数は 108 となっている。またサビ止については、昭和 61 年 79,000 t だったものが、平成元年には 97,000 t と大きな増加となっている。前記指数では、123 となっている。一方焼付型のアミノアルキド樹脂系は、昭和 61 年 149,000 t が、平成元年には 169,000 t とこれも増加している状況であり、前記指数では 113 となっている。以上のことから、塗料生産量で、合成樹脂塗料全体（油性、ラッカー、電気絶縁も含む）の中で、溶剤系アルキド樹脂の占める割合は昭和 61 年合計 814,000 t 中 370,000 t で、溶剤系で 39.3% だったものが、平成元年は、952,000 t 中 420,000 t で、44.1% と増加している。他の塗料にもアルキド樹脂は併用されているので、さらに多くなると考えられる。上記のようにアルキド樹脂は、合成樹脂塗料の中で最も代表的な塗料である。

3. アルキド樹脂の種類とその原料

3.1 アルキド樹脂の種類

アルキド樹脂の種類を硬化形態で分類すると、常温乾燥型と焼付乾燥型に分類できる。一方アルキド樹脂を組成面で広義的な分類を行うと i) ポリオール/ポリカルボン酸/油又は脂肪酸系の油変性アルキド樹脂、ii) ポリオール/ポリカルボン酸系のオイルフリーアルキド樹脂（ポリエステル）、iii) 油変性又はオイルフリーアルキド樹脂の組成として変性剤を用いる場合と、樹脂に変性剤、変性樹脂等を反応させて得られた特殊変性アルキド樹脂の三種に分類できる。上記 iii) の各種変性剤と変性

平成 3.2.22 受理

Alkyd Resins

Sadakazu HOKAMURA

* 大日本塗料株式会社 技術本部 基礎研究部

栃木県大田原市下石上 1382-12 (〒329-26)

表-1 塗料の品種別生産数量の推移¹⁾

(単位千トン: 1,000 ton)

塗 料 品 種				1986年(昭和61年)		1987年(昭和62年)		1988年(昭和63年)		1989年(平成元年)	
				数 量	指 数*	数 量	指 数*	数 量	指 数*	数 量	指 数*
油 ラ 電	性 一 緑	ッ カ 絶	性 一 緑	25	100	24	96	23	92	21	84
				45	100	45	100	46	102	48	107
				36	100	37	103	41	114	41	114
合 成 樹 脂 塗 料	溶 剤 系	アルキド樹脂系	ワニス・エナメル・調合	142	100	146	103	147	104	154	108
			さ び 止	79	100	81	103	87	110	97	123
	溶 剤 系	アミノアルキド樹脂系	ビニル樹脂系	149	100	155	104	163	109	169	113
			アクリル樹脂系	37	100	40	108	38	103	38	103
			エポキシ樹脂系	119	100	129	108	140	118	146	123
			ウレタン樹脂系	88	100	87	99	92	105	98	111
			不飽和ポリエステル樹脂系	73	100	82	112	98	134	104	142
			塩 化 ゴ ム 系	24	100	25	104	29	121	30	125
			船 底 塗 料	17	100	16	94	16	94	17	100
			そ の 他 の 溶 剤 系	21	100	18	86	19	90	20	95
				65	100	71	109	77	118	79	122
	小 計	814	100	850	104	906	111	952	117		
	水 系	エ マ ル シ ョ ン 系	水 溶 性 樹 脂 系	202	100	212	105	229	113	231	114
				181	100	126	107	143	121	153	130
			小 計	320	100	338	106	372	116	384	120
	無 溶 剤 系	粉 体 塗 料	ト ラ フ ィ ッ ク ペ イ ン ト	13	100	14	108	22	169	22	169
				90	100	88	98	91	101	95	106
			小 計	103	100	102	99	113	110	117	114
	合 計	1,237	100	1,290	104	1,391	112	1,453	117		
	無 ソ シ 関	機 の ン 連	質 の ナ 製	塗 料 塗 料 一 品	9	100	9	100	9	100	10
66					100	59	89	67	102	71	108
375					100	396	106	430	115	451	120
30					100	30	100	32	107	32	107
総 合 計				1,823	1,890	100	104	2,039	112	2,127	117

* 指数は 1986 年 (61 年) を 100 とし算出したものです。

(粉体塗料は、1988 年の統計から従来の静電吹付用に流動浸漬用が加わったため、指数が高くなっている。)

樹脂としては、天然樹脂(ロジン)、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン中間体及び樹脂・ビニルモノマー、ポリイソシアネートなどが使用されている。この他、塩化ゴム、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどに、アルキド樹脂を混合したものも使用されている。

3.1.1 油変性アルキド樹脂

油変性アルキド樹脂は、油脂を用いているために、溶解性、顔料湿潤性は良好であるが、一方耐候性、耐薬品

性、耐溶剤性、耐汚染性が低下し、且つ可撓性と硬度の調整できる範囲が狭い。しかし塗料は刷毛塗り作業が良好なので用途としても建築、化学プラント、鉄橋、船舶、重機械、重車両、農機具などに用いられている。

3.1.2 オイルフリーアルキド樹脂 (ポリエステル)

オイルフリーアルキド樹脂は、架橋剤との組合せで焼付乾燥することにより、可撓性と高い硬度の調整が可能となり、更には、優れた耐食性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性が得られ、且つ高光沢を有する塗膜を形成する

表-2 代表的な変性アルキド樹脂一覧表²⁾⁻⁷⁾

変性剤	変性アルキド樹脂の化学構造	特長	欠点	用途例
フェノール樹脂	フェノール変性アルキド樹脂	耐水性 耐食性 耐薬品性 乾燥性 硬度 付着性	耐候性	
ビニルモノマ	ビニル化アルキド樹脂	乾燥性 硬度 光沢 耐薬品性 耐候性	リフティング 芳香族炭化水素系溶剤	自動車部品 産業建設機械 金属機器 船舶, コンテナ
トリレンジイソシアネート	イソシアネート変性アルキド樹脂	乾燥性 硬度 密着性	耐候性	
ビスフェノール型エポキシ樹脂	エポキシ変性アルキド樹脂	可とう性 密着性 衝撃性 耐薬品性	耐候性	金属下塗り塗料 自動車部品
シリコーン樹脂	シリコーン樹脂変性アルキド樹脂	耐熱性 耐候性	樹脂安定性	厨房, 家電機器用耐熱塗料, 船舶, カラータタン, 重車輻, 金属防食, 産業建設機械
尿素樹脂, メラミン樹脂	酸硬化アミノアルキド樹脂	可とう性 密着性 高度	作業性	木工, 合板

ことができる。欠点としては、溶解性、顔料分散性が劣る。用途としては自動車、家電などに使用されている。

3.1.3 変性アルキド樹脂

3.1.3.1 フェノール変性アルキド樹脂

次に特殊変性アルキド樹脂の代表的なものについて表-2 に示した。まずフェノール樹脂変性アルキド樹脂は、アルキド樹脂の欠点である耐水性、耐アルカリ性の向上が可能となり、更には、硬度、光沢も高くなり、付着性も向上させることができる。しかし、塗膜が紫外線により変色しやすいので、用途として制限があり、下塗又は中塗用樹脂と使用されることが多い。また、桐油変性アルキド樹脂にフェノール樹脂を反応させたものは、速乾性を有し、且つ耐候性が改良され強靱な塗膜を得ることもできる。

3.1.3.2 ロジン変性アルキド樹脂

ロジン変性アルキド樹脂は溶解性、乾燥性、研磨性、硬度、光沢が向上でき、金属用、玩具用、下塗用樹脂として使用されている。

3.1.3.3 ビニル化アルキド樹脂

次にビニル化アルキド樹脂は、一般的には油変性アルキド樹脂中に含有されている脂肪酸中の二重結合とビニルモノマーを共重合させることによって変性することができる。ここで通常用いられるビニルモノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどが挙げられる。例えば、メチルメタクリレートで変性されたアルキド樹脂の特徴は、特に耐候性が優れており、且つ、速乾性、耐久性を向上することができる。この際、耐水性、耐薬品性硬度が要求された場合は、スチレンを併用される場合が多い。しかし、デメリットとしては、スチレン変性した樹脂の溶解に溶解性の強いものを必要とし、芳香族炭化水素系溶剤を使用するために、塗膜を塗り重ねた場合、塗装した初期は、耐溶剤性がないために、リフティングする可能性があるため、合成上バランスをとる必要がある。スチレン使用のリフティングを解決するためには、ビニルトルエンに変更することにより解決できる。この場合は、溶剤として、ミネラルスピリットで溶解できるので、リフティングの点も解決される。用途としては、産業建設機械などに使用されている。

3.1.3.4 イソシアネート変性アルキド樹脂

イソシアネート変性アルキド樹脂としては、例えば、トリレンジイソシアネートで変性された樹脂は、乾燥性が特徴となり、床用木工建築内外装に使用されている。

3.1.3.5 エポキシ変性アルキド樹脂

エポキシ変性アルキド樹脂としては、例えば、ビスフ

ェノール型エポキシ樹脂で変性すると耐薬品性、密着性が改良され、下塗用・防食用樹脂に使用されている。

3.1.3.6 シリコン変性アルキド樹脂

次にシリコン変性アルキド樹脂としては、シリコン中間体又は樹脂を用いて変性すると、特に耐候性、光沢保持性、保色性の優れたものが得られる。特に耐候性が要求される場合は、シリコン含有率は、30%以上が望ましい。ワニス合成方法は、シリコン中間体又は樹脂をアルキド樹脂の原料として変性する場合と油変性アルキド樹脂にシリコン中間体又は樹脂を反応させる二つの方法がある。得られた樹脂は、常温乾燥できるため、徐々ではあるが、用途拡大が図られている。用途としては、金属防食、船舶、産業建設機械、車両などに使用され始めている。

3.1.3.7 樹脂、ゴムのブレンド

樹脂ブレンド系としてアルキド樹脂に、塩化ゴム、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等をブレンドすることによって、みかけの乾燥性が改良され速乾性となり、耐ソルトスプレー性、耐薬品性、耐摩耗性が向上し、ゴム等のために強靱性も改良される。ブレンドの効果を出すためには、アルキド樹脂と、例えば塩化ゴムとの相溶性が良好なことが必要なので、検討するに当たっては、組成、合成面より相溶性の向上を図る必要がある。例えばアルキド樹脂としては組成面で見ると、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等がポリオールとして使用されたもの、又はフェノール変性アルキド樹脂を用いることにより相溶性の向上が可能である。塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンは、塩化ゴムよりもアルキド樹脂との相溶性が悪いので、使用する場合は、注意を要する。この他にアルキド樹脂に硝化綿、セルロースアセテートブチレート (CAB) 又はアクリル樹脂をブレンドしてラッカーが得られ汎用的な金属塗装用として使用されている。

3.2 アルキド樹脂原料

アルキド樹脂用原料を分類すると、基本的には油又は脂肪酸、ポリオール、ポリカルボン酸、変性剤の4種より構成されている。

3.2.1 油、脂肪酸

油、脂肪酸を形成している長鎖の脂肪族系化合物は、柔軟性があり、且つ、安価な炭化水素系溶剤にも溶解しやすい。したがって、油、脂肪酸でアルキド樹脂を変性すると、前記の性質を有するものが得られる。油、脂肪酸には、乾性油、半乾性油、不乾性油があり、目安としては、ヨウ素価で判断することができる。ヨウ素価とは油、脂肪酸中の二重結含量が多いほど大きな値となる。

表-3 各種油脂類組成と機能

脂 肪 酸			二結 合 重数	ヒ マ シ 油	ヤ シ 油	ア マ ニ 油	パ ー ム 核 油	サ フ ラ ー 油	大 豆 油	桐 油	ト 油 脂 肪 酸	脱 シ 水 油 ヒ マ	米脂 糖肪 油酸		
C ₈	カプリル 酸	C ₈ H ₁₆ O ₂			6		3								
C ₁₀	カプリン 酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂			6		4								
C ₁₂	ラウリン 酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂			44		51								
C ₁₃	ミリスチン酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂			18		17						1		
C ₁₆	パルミチン酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		2	11	6	8	8	11	4	2	2	23		
C ₁₈	ステアリン酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		1	6	4	2	3	4	1	0~1	1	2		
	オレイン 酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1	7	7	22	13	13	25	8	51~55	7~10	39		
	リシノール酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1	87								3~8			
	リノール 酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	2	3	2	16	2	75	51	4	38~47	76~88	31		
	リノレン 酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	3			52		1	9	3			2		
	エレオス テアリン酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	3							80			1		
その他の脂肪酸											0~4他 1~5	にロジン	1		
ヨウ素価（計算値）			81~91 (86)	7.5~ 10.5 (10)	155~205 (191)	14~23 (15)	140~150 (150)	120~ 141 (139)	160~175 (168)	120~	145~156		101		
融 点（℃）			-10~ -12	23~26	-20	24~26	-18~ -13	-23~ -20	4				33		
油の乾燥性の分類				不乾 性油	乾 油	乾性油	不乾 性油	乾性油	乾性油	乾性油	乾性油	乾性油	半乾 性油		
アルキド樹脂に用いた 場合の効果			メリ ット	色調 保色性 付着性	耐候性 色調 保色性	速乾性 光沢 光沢保 持率	保色性	保色性	保色性	超速乾性 硬度大 耐薬品性	保色性	速乾性 硬 度 耐薬品 性	保色性		
			デメ リット	塗装作 業性	常温乾 燥 性 塗膜作 業性 付着性	変 色	常温乾 燥性			塗膜表面 (チジミ)	常温乾 燥性	塗膜表 面 (チジミ)	常温乾 燥 性		
アルキド樹脂に用い た場合の乾燥形態*			酸化 重合	常温乾 燥		◎		◎	◎	◎	○	◎	○		
			強制乾 燥				◎					○		○	
			焼付乾 燥	脂併用 樹	◎	◎	○	○			○		◎	◎	◎
			ラッカー			◎						◎	◎	◎	

注) 1. ヒマシ油, ヤシ油, アマニ油, パーム核油, サフラワー油, 大豆油, 桐油の組成は A, D, M Chemicals (USA) 資料による。

2. トール油脂脂肪酸, 脱水ヒマシ油, 米糖油脂脂肪酸, は播磨化成カタログ, 総研化学カタログ, 三和油脂カタログによる。

3. * 印 ◎: 使用可能

○: 他の油脂併用で使用可能

したがって、ヨウ素価が小さいと不乾性油であり、また高いと乾性油となる。常温乾燥型アルキド樹脂には、乾性油が使用され、また、一般焼付型アルキド樹脂としては、半乾性油が主体となっている。自動車用アルキド樹脂は、特に耐候性の要求があり、また樹脂合成時の着色の程度も問題となるので、ヨウ素価の低い、ヤシ油が主に使用されている。最近では、ヤシ油の代りに、合成脂肪酸などが工業的に用いられている。

各種油脂類組成と機能などについてまとめたものを表-3 に示した。表に示したように、油脂の種類によって、アルキド樹脂に対する効果も異なり、また、乾燥形態も変化するので、目標に合致したものを選択する必要がある。脂肪酸組成の中で酸化重合に寄与する不飽和脂肪酸としては下記のように分子中に2～3個の二重結合を有するリノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸を挙げることができる。

リノール酸：

リノレン酸：

エレオステアリン酸：

次にアルキド樹脂中の油含有率を、油長と呼んでいるが、油長の小さい方から、超短油、短油、中油、長油、最も大きいのが超長油と呼ばれる。一般的には、短油～中油性アルキド樹脂は、フタル酸エナメル、クリヤーとして用いられ、長油～超長油性アルキド樹脂は、合成樹脂調合ペイントに使用されている。図-1 には、アルキド樹脂の油長と特性の関係を示した。図に記載したように、特性が交差するので、全体のバランスを考慮する必要がある。中油性以上のアルキド樹脂で、半乾性油、乾性油を用いたものは、通常ナフテン酸コバルトのような金属塩ドライヤーを用いることにより、常温乾燥することができる。

3.2.2 ポリオール、ポリカルボン酸

現在、アルキド樹脂に使用できるポリオール、ポリカルボン酸は、数多くあるが、しかし、性質、性能と経済性を考えると、工業的に用いられるものは限定される。

代表的なものとしては、ポリオールでは、エチレングリコールを、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールが挙げられるが、この中で、ペンタエリスリトールは、短油から超長油の合成に利用できる。

一方、ポリカルボン酸としては、無水フタル酸が、コ

項 目	油 長					
	超短油		短油	中油	長油	超長油
	25%	30%	40%	50%	60%	70%
乾燥形態	焼付乾燥			常温乾燥		
使用溶剤	芳香族炭化水素			脂肪族炭化水素		
乾 燥 性				優		
耐 候 性	優					
光 沢	低		高	高	中	
硬 度	高			低		
可 撓 性				優		
溶 解 性				良		
粘 度	高			低		
付 着 性	小 大 大			小		
保 色 性	優					
耐 油 性	優					
耐 水 性						
流 展 性				優		
肉 持 ち 感						
不揮発分	小			大		
顔料混和性				優		
塗装作業性				優		
たわみ性				優		

図-1 アルキド樹脂の油長と特性との関係

ストパフォーマンズの点より最も多く使用されており、その他、イソフタル酸を用いると、更に、速乾性で、耐薬品性、耐熱性が向上したものが得られる。あと、アジピン酸は内部可塑化の目的で利用されており、三価の無水トリメリット酸は、水性型アルキド樹脂の原料として、工業的に使用されている。

最近になって、新機能を有しているポリオール、ポリカルボン酸が数多く工業化され、検討あるいは利用され始めている。表-4 に、各原料の化学構造と機能との関係を記載した。現在、この中でヘキサヒドロ無水フタル酸を用いた樹脂は、耐候性が優れているために自動車塗装

表-4 新機能を有する樹脂原料

原料名	化学構造	機能
1,4-シクロヘキサジメタノール	$\text{HOCH}_2\text{---}\langle \text{H} \rangle\text{---CH}_2\text{OH}$	耐候性, 柔軟性 耐衝撃性
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH---C---CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{ON} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	耐候性 ハイソリッド
2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---CH}_3 \end{array}$	耐候性, 相溶性 ハイソリッド
ヒドロキシビバリルヒドロキシビバレート	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \parallel \quad \\ \text{HOH}_2\text{C---C---CH}_2\text{---O---C---C---CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	水溶化, 耐候性 ハイソリッド
ダイマー酸を水添した両末端ジオール (不飽和基は含有していない)	a) $\text{R}_1\text{---}\langle \text{H} \rangle\text{---R}_3\text{CH}_2\text{OH} \quad (\text{C}_{28}) \quad 75\%$ $\text{R}_2\text{---}\langle \text{H} \rangle\text{---R}_4\text{CH}_2\text{OH}$ b) $\text{R}_1\text{---CH---R}_3\text{CH}_2\text{OH} \quad (\text{C}_{31}) \quad 25\%$ $\text{R}_2\text{---CH---CH}_2\text{---R}_4\text{---CH}_2\text{OH}$	耐候性 柔軟性 耐水性
3-メチル-1,5-ペンタンジオール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO---CH}_2\text{CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH} \end{array}$	相溶性, 耐候性 ハイソリッド
2-メチル-1,8-オクタンジオール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2\text{---CH---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	柔軟性
1,9-ノナンジオール	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	柔軟性
2-メチル-1,3-プロパンジオール	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOH}_2\text{C---C---CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	柔軟性 加工性
1,2-シクロヘキサジカルボン酸	$\begin{array}{c} \text{---COOH} \\ \\ \langle \text{H} \rangle \\ \\ \text{---COOH} \end{array}$	耐候性
1,3-シクロヘキサジカルボン酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \langle \text{H} \rangle \\ \\ \text{---COOH} \end{array}$	耐候性
1,4-シクロヘキサジカルボン酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \langle \text{H} \rangle \\ \\ \text{---COOH} \end{array}$	耐候性 柔軟性

原料名	化学構造	機能
ヘキサヒドロ無水フタル酸		耐候性
5-ソディオスルホイソフタル酸		水溶化

図-2 ヤシ油変性短油アルキド樹脂 (油長 25%)
単独クリアー皮膜の QUV 照射後の IR スペクトル変化
(酸成分: (A)PA, (B)HHPA)
(QUV 照射時間: 280 hrs)

用樹脂の原料として多量に使用されている。図-2 には、ヤシ油変性短油アルキド樹脂の QUV 曝露前後の IR スペクトルを示したが、酸成分では無水フタル酸 (PA) よりもヘキサヒドロ無水フタル酸 (HHPA) の方が劣化が少ない傾向にある⁸⁾。これらの手法により開発された高耐候性アルキド樹脂の QUV の曝露結果⁸⁾を図-3 に示した。また、シクロヘキサンジメタノール, 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸も、ほぼ同等の耐候性を有し、且つ、シクロヘキサンジカルボン酸シクロヘキサンジメタノールは、柔軟性も持っている。オイルフリー型ポリエステル樹脂に 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 (1,4-CHDA) を用いると、ハイソリッド化される。イソフタル酸, アジピン酸との性能比較を行い、その位置を図-4⁹⁾ に示した。特に耐候性に優れている。従って、今後、使用量が增大すると推定される。最後にポリオール of 2-メチル-1,3-プロパンジオールを用いたオイルフリー

図-3 高耐候性アルキド樹脂 (改良型) の S-WOM 促進試験結果

(アルキド樹脂/ブチル化メラミン樹脂=70/30)
(固分比)
顔料: キナクリドン系赤顔料
PWC: 10%
焼付条件: 140°C×20 分

アルキド樹脂の合成結果を表-5 に示した。この樹脂を用いて塗料化して性能評価した結果、加工性はネオペンチルグリコールと同じである。しかし、ネオペンチルグリコール, プロピレングリコールよりも硬度, 光沢が少し低くなっている¹⁰⁾。

3.2.3 変性剤

変性用各種樹脂については、前記したので省略するが、現在、変性剤として使用され始めたもの、又は検討を開始され始めた比較的新しい原料について、表-6 にまとめて記載した。表に示したように、耐候性の改良が主体であり、その他、耐水性, 耐薬品性, 耐衝撃性などを目的としたものである。例えば、パーサチック酸のグリシジルエステルをポリオール成分として用い反応することによって、得られた樹脂は、合成脂肪酸的な性質も持ち、耐候性, 鮮映性が良好なために、自動車塗用樹脂の変性剤として使用されている。一方、シリコン中

図-4 CHDA 系ポリエステル塗料の性能比較
IPA : イソフタル酸, AD : アジピン酸,
CHDA : 1,4-シクロヘキサジカルボン酸

表-5 ジオール比較用ポリエステル樹脂の組成と性状

	PE-100	PE-200	PE-500
Components ^a			
Neopentyl glycol	411.4	—	—
2-Methyl-1,3-propanediol	—	376.8	—
Propylene glycol	—	—	349.9
Isophthalic acid	308.3	325.9	340.5
Phthalic anhydride	126.6	133.8	139.8
Adipic acid	153.7	162.5	169.8
Properties			
Acid number (mg KOH/g)	6.7	6.8	5.4
Hydroxyl number (mg KOH/g)	26	28	40
NVM ^b (wt%)	65	65	65
Color	<1	<1	<1
Viscosity (Gardner)	Z	Y/Z	V/W
T _g (neat)	7°C	-5°C	5°C
Number average mol wt	2,200	2,300	1,370
Polydispersity (M _w /M _n)	2.05	2.07	1.91

a : Polyesterification conditions : 210°C, N₂ purge, partial condenser set at 105°C, 0.10wt% FASCAT 4100 (M & T Chemicals) in charges

b : Volatile material is 3/1 AROMATIC 150 (Exxon Corporation) Propylene Glycol Methyl Ether Acetate (Arco).

図-5 シリコンアルキッド樹脂塗料の耐候性

図-6 促進耐候試験
(サンシャインウェザオメーター)

間体を用いて、ポリオール、ポリカルボン酸、油脂とを反応させたアルキド樹脂は、耐候性が優れたものが得られるが、高耐候性を目的とした場合は、シリコン変性率が30%以上が望ましい。図-5¹¹⁾には耐候性について示した。シリコン変性率を高くすると、耐候性が良好

表-7 耐候性上塗塗料の比較

塗料別	タイプ	乾燥性	作業性		塗膜の外観	光沢	肉持感	塗膜硬度	耐候性	コスト	有機溶剤
			可使時間	補修塗り							
フタル酸樹脂塗料	1液	○	無	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎
アクリル変性アルキッド樹脂塗料	1液	◎	無	◎	◎	◎	○	○	△	○	○
シリコン変性アルキッド樹脂塗料	1液	○	無	◎	◎	◎	◎	○	○	△	◎
アクリルハイソリッドラッカー	1液	◎	無	◎	○	△	△	◎	△	○	△
ポリウレタン樹脂塗料	2液	○	有	○	◎	◎	◎	◎	○	△	△
シリコンアクリル樹脂塗料	2液	○	有	○	◎	◎	◎	○	◎	△	△
ふっ素樹脂塗料	2液	○	有	○	◎	△	◎	○	◎	×	△

評価記号：◎，○，△，×の順に〔良好→劣る〕を示す。

になるが反面塗膜が硬くもろくなり変性率 20～30% の樹脂が多く用いられる。また、シリコン変性アルキド樹脂塗料とフタル酸樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料、弗素樹脂塗料との耐候性の比較を図-6¹²⁾に示した。表-7¹²⁾にはシリコン変性樹脂と他樹脂との比較例を記載した。また、カプロラクトンは、樹脂ヒドロキシル基と反応させて、カプロラクトン重合体を形成し、末端は1級のヒドロキシル基を有した樹脂となる。従って、樹脂中のヒドロキシル基が、2級の場合、アミノ樹脂との反応性が劣るので、その際、樹脂の2級ヒドロキシル基に、カプロラクトを反応させることにより1級ヒドロキシル基になるので反応性を向上し改良することができる。またカプロラクトン使用樹脂は、塗膜形成時に、耐擦傷性、耐チッピング性などが向上し、且つ耐候性も優れているので、今後、自動車用樹脂の原料として増加する傾向にある。

参 考 文 献

- 1) 日本塗料工業会—日本の塗料工業（平成2年度版）
- 2) 井上幸彦：“塗料及び高分子”誠文堂新光社（1968）
- 3) 神津治雄：“合成樹脂塗料”高分子刊行会（1966）
- 4) 塗料便覧編集委員会編：“塗料便覧”日刊工業新聞社（1971）
- 5) 北岡協三：“塗料合成樹脂入門”高分子刊行会（1974）
- 6) 神津治雄：“塗料の実際知識”東洋経済新聞社（1978）
- 7) 三原一幸：“解説塗料学”理工出版社（1979）
- 8) 小越 昇，岩村悟郎：塗装工学，19〔10〕，434～441（1984）
- 9) Dennis, J. Golob: *Mod. Paint Coat.*, 79〔3〕，69～73（1989）
- 10) C. J. Sullivan, D. C. Dehm, E. E. Reich, M. E. Dillon: *J. Coat. Tech.*, 62〔791〕，37～45（Dec, 1990）
- 11) 村上一郎：塗装工学，19〔11〕，490（1984）
- 12) （社）日本鋼橋塗装専門会編：鋼橋塗装，18〔2〕，