総 説

色材, 67 [10], 653-658 (1994)

水性塗料の開発動向(1) —缶用および自動車用塗料を中心に—

高 橋 勇 蔵*

はじめに

塗料中の有機溶剤は塗膜形成過程の終了後は、大気中に拡散して環境汚染物質となる。これは光化学反応によるオキシダントの生成や悪臭発生にも関係する。したがって、1966年における米国ロサンゼルス郡のルール 66の規制、これに続く米国環境保護局(EPA)の規制により、塗料中の有機溶剤の放出量が規制された。我が国でも、これに関する種々の規制がなされている。そのため、主題の水性塗料をはじめ、ハイソリッド塗料、粉体塗料やUV塗料などの開発が盛んに行われた。これらの塗料の中でも水性塗料は、従来の溶剤型塗料に使用してきた塗装・焼付け設備を大幅に変えることなしに利用できる利点がある。

塗料の水性化を実現すれば次のような利点が得られ、しかも前述の有機溶剤によるオキシダントの生成や悪臭の発生なども防止できる。

- ① 工場から放出する有機溶剤の量を減少させる。
- ② 作業環境下での有機溶剤の濃度を減少し、安全衛生上の観点からも良い。
- ③ 火災の危険を減少させる。
- ④ 塗装焼付けオーブンのアフターバーナーの設置が不要となり、省エネ効果がある。

1. 水性塗料の基本的性質

水性塗料はわれわれが長年使用してきた溶剤型塗料と比較して、塗料用樹脂の形態、塗膜形成過程における外

観品質に大きく影響するレベリング性や発泡性、耐水性などが異なるので、水性塗料の基本的性質として、これらの項目を最初に取り上げる。

1.1 水性塗料用樹脂

水性塗料に使用される水性樹脂は水の中での挙動および形態面から表-1のように水溶性、コロイダルディスページョンおよびエマルジョンの3つのタイプに分類できる¹⁾。

水溶性樹脂は親水基(アニオン性、カチオン性、ノニオン性など)を樹脂骨格に入れることにより、親水性を増して水可溶性とする。樹脂骨格の中で親水基は比較的均一に分布しているため、水による溶媒和(水和現象)が均一に起こる。塗料の溶液物性は溶剤に溶解した樹脂溶液と類似のニュートニアン粘性に近い挙動を示す。樹脂分子間の相互作用が強く、高粘度になりやすい。また、他のタイプに比べて分子量は小さく、その塗膜は平滑性が優れている。

他方、エマルジョンの場合には親水基の入りが界面に局在化しているため、極性の高い水中では疎水部分同士が会合して多数の樹脂分子の集合体を形成して大きな粒子となり、白濁する。塗料溶液の粘性は、塗装時にかかるずり応力により、瞬間的に内部構造が破壊されるため、粘度は低下するが、塗装後ずり応力が消失すると構造ができ、粘度は再び高くなり、非ニュートニアンとなって、塗膜の平滑性は悪くなる。

〔氏名〕 たかはし ゆうぞう
 〔経歴〕 昭和27年北大農学部農芸化学科卒業、同年北海製罐(株)入社、理博、昭和54年常務取締役技術本部長、中央研究所長、昭和61年取締役技術最高顧問、平成2年4月より現職
 〔著書〕 応用塗料工学：理工出版社(1987)

平成 6.5.18 受理

The Trend of Development on Water-borne Coatings :
Can and Automotive Coatings

Yūzo TAKAHASHI

* 北海製罐(株) 常任技術顧問
岩槻市鹿室 770 (〒339)

表-1 水性樹脂の特徴¹⁾

タイプ 項 目	水 溶 性	コロイダル ディスパーション	エマルション
外 観	透 明	半透明	白 濁
粒子径 μm	0~0.005	0.005~0.1	0.05~1.0
安定化機構	溶 解	ブラウン運動	電気二重層による静電反発
分子量	低 い	中 位	高 い
粘 性	ニュートニアン	やや非ニュートニアン	非ニュートニアン
塗装時の固形分	低 い	やや高い	高 い
乾燥性	遅 い	やや遅い	速 い

図-1 コア/シェルエマルションの中和過程と剪断応力～剪断速度の関係¹⁾ 図-2 コア/シェルエマルションの TI 値の中和当量依存性¹⁾

また、コロイダル・ディスパーション型は両者の中間的性質を持っている。

1.2 中和と共溶剤およびレベリング性

水性塗料用樹脂には前述のとおり3つの型があるが、いずれの形態にしても、溶剤型塗料用樹脂と比較してカルボキシル基濃度が高く、アミンとの中和で塩を形成し、水中に分散可能となるように設計されている。

高谷¹⁾はコア/シェルエマルション塗料のシェル部分に親水基としてカルボキシル基を導入して、そのアミンによる中和当量を変動させると、図-1のように典型的な擬塑性エマルションになることを示している。また、B型粘度計による 6 rpm/60 rpm の粘度比を構造粘度指数 TI(Thixotropic Index) とすれば、その時の TI 値は図-2 のように中和当量に対して直線的に増加する。この粘性挙動はシェルにあるカルボキシル基がジメチルアミノエタノールのようなアミンで中和されると、ある pH でカルボン酸塩の水溶解性が急に上がり、粒子間の相互作用が起こって粘度が急上昇すると考えられる(図-3)。エマルションのこれらの粘性挙動のイメージを図-4 に示した。

水性塗料は溶剤型塗料に比べて、一般的に塗装性や塗膜の平滑性などが劣るので、その対策として通常 5~20 重量%程度の有機溶剤が使用されている。通常、有機溶剤の表面張力 γ は 20~30 mN/m と小さいが、水のそれ

図-3 コア/シェルエマルションの粘度とアミン中和による pH との関係¹⁾

図-4 コア/シェルエマルジョンの粘性挙動¹⁾

は 73 mN/m と大きい被塗物（一般に γ は $30 \sim 50 \text{ mN/m}$ である）へのぬれ性が劣るので、少量の共溶剤が塗料の表面張力低下のために用いられる。このことは、Zisman ら²⁾ がとり上げてきた固体の臨界表面張力 γ_c は、液体の表面張力を γ_L とすれば次式で定義される。

$$\gamma_c = \lim_{\theta \rightarrow 0} \gamma_L(\theta) \quad (1)$$

ここでは、 γ_c よりも表面張力の大きな液体は一定の接触角 θ を保って平衡に達するが、反対に γ_c よりも表面張力の小さい液体は $\theta \rightarrow 0$ となり自発的に広がって固体表面をぬらすことを意味する。したがって、塗料液の表面張力は被塗物のそれよりも小さくしなければならない。

水性塗料への有機溶剤選定のポイントは、少量で塗料の表面張力を低下させ、さらに塗着から硬化に至る過程で形成塗膜の平滑性を向上させ、塗膜表面の美観を維持するために加えられている。水溶性塗料の場合には共溶剤は一般に水溶性であるが、エマルジョン型塗料では水溶性溶剤、非水溶性溶剤のいずれれもが使用可能である。

図-5 に各種溶剤の水溶液中での表面張力低下能を示

す^{3,4)}。これよりセロソルブ系溶剤の方がアルコール系溶剤よりも表面張力低下能が優れていることがわかる。

また、塗膜形成過程における、平滑化（レベリング）作用に対する共溶剤の影響については、最近小島ら⁵⁾ が研究に着手した。彼らは後述するようなエポキシ樹脂、アクリル樹脂およびフェノール樹脂の混合系水性塗料についてレベリング過程を観測している。ナイフ・エッジを有するドクターブレードで塗装方向に垂直な面に正弦波形のリップを生成させ、そのレベリング過程をレーザー光を照射して、その反射投影面を高速ビデオカメラにより、正弦波形の高さの時間的変化を追跡した。観測結果を Orchard ら^{6,7)} が 30 年ほど前に液状塗膜表面に形成された正弦波形のリップの山の高さの時間依存性に関し、次式を誘導しているので、これと比較検討した。

$$a/a_0 = \exp(-C_1 t \cdot \gamma / \eta) \quad (2)$$

ここで、 a_0 および a は初期および時間 t 後の正弦波形のリップの山の高さ、 η は塗料の粘度、 γ は塗料の表面張力である。また、 C_1 は定数 $16\pi^4 h_0^3 / 3 \lambda^4$ であり、 π

図-5 水溶液の表面張力におよぼす各種共溶剤の影響^{3,4)}

図-6 正弦波リブの塗面

図-7 $\log |a/a_0| \sim$ 時間 t との関係⁵⁾

- ▲: 5% の *n*-butyl alcohol を含む水性塗料
- : 5% の ethylene glycol mono-hexyl ether を含む水性塗料
- : 共溶剤を含まない水性塗料
- △: 対照としての溶剤型塗料

は円周率, h_0 は塗液の平均的な膜厚, λ はリブの正弦波の波長である (図-6 参照)。Orchard らの理論式によれば, 塗料の粘度がレベリング過程中一定であるならば, $\log |a/a_0|$ は時間 t とは逆比例関係にあるはずなので, 小島らは用いた各試験塗料のこれらの関係を図-7に示した。ここでは, 溶剤型塗料は直線関係を示し, その減衰速度の予測はできたが, 他の水性および共溶剤を含んだ塗料は直線関係とはならなかった。さらにまた, 溶剤型塗料および共溶剤として 5% の *n*-butyl alcohol を含んだ塗料はリブの正弦波の山がいったん消えてから, 再び出現するという現象を見出しており, これは Orchard ら^{6,7)}や Overdiep^{8,9)} の理論では予測できない現象である。この理由については小島らが今後究明するであろう。また, レベリング過程は図-7 からわかるように, いずれの試験塗料でも 20 秒以内に終了している。しかし, 平滑な塗膜にあわ粒〜あずき粒大のへこみ, すなわちクレタリング (Cratering) が発生することがあるが, これは塗装 100 秒後でも発生することから, 塗装 20 秒後でも塗液の流動性はまだ十分に残っていることがわかる。レベリング過程を押し進める原動力は

図-8 焼付け塗膜の表面の凹凸状態⁵⁾

- A: 5% の *n*-butyl alcohol を含む水性塗料
- B: 5% の ethylene glycol mono-butyl ether を含む水性塗料
- C: 共溶剤を含まない水性塗料
- D: 対照としての溶剤型塗料

Overdiep⁸⁾ のように表面張力勾配 (surface tension gradient) によるであろう。共溶剤の表面張力は水のそれよりも小さく, 蒸発速度も速い。共溶剤の濃度はミクロ的に見るとリブの正弦波の山の部分が谷の部分よりも高く, したがって表面張力が低いので, 山から表面張力の高い谷の方向に塗液が移動する。また, ここで用いられた各試験塗料は熱硬化性水性塗料なので, ロールコートで tin free steel (TFS) 板に塗装し, 210°C で 10 分間焼付け, 硬化塗膜の表面を触針式トレーサーで粗度を測定すると図-8 の結果を得た。この結果と図-7 のレベリング速度とは必ずしも一致しない。すなわち, 焼付け過程における共溶剤および水分の蒸発による塗料固形分の増加による粘度の上昇と表面張力勾配の変化, 焼付けオープン中で温度上昇による粘度低下, さらに硬化反応による粘度上昇などがあり, それに伴い表面張力も変化し, 非常に複雑である。これらの変化と塗液の流動状態との関係を今後明らかにしなければならないであろう。

有機溶剤以外に, レベリング剤として一般的に使用されている物質には, アクリル系, ビニール系, シリコン系やフッ素系など多数ある。その作用機構について, 楠本化成の上原は塗料物性研究会で次のように説明している¹⁰⁾。塗料にレベリング剤を添加すると, 塗液の表面張力を下げるため被塗物への濡れ性が改良され, 塗膜がより平滑になる。また, 塗膜形成過程では油滴状になり塗膜表面に配向 (拡張) したレベリング剤によって, 表面張力の低下と溶剤の蒸発による表面張力の変化を小さくし, 均一化する。このため熱対流や表面張力の低い物質

によるクレーターの発生を防止できる。

1.3 水性塗料の消泡

水性塗料の製造時には、樹脂を水に分散させるために界面活性な物質を乳化剤として用いることが多い。これらの物質は塗装時に空気を巻き込むと、塗膜乾燥過程で消泡を遅らせ、塗膜中の泡が塗装欠陥として問題になり、特に厚塗りの場合に顕著である。また小さい泡沫は、塗液表面への浮上速度が Stoke の法則に従って泡の直径の二乗に比例するので、塗液表面に浮上できず、塗膜乾燥過程で大きな泡となって塗膜に残る¹¹⁾。消泡剤は塗液中に機械的に混入した小さな気泡の癒合を促進し、より大きな気泡として速やかに表面に出して破泡する作用がある。これらの効果を単一の消泡剤ですべての塗料系で発揮することはできないので、その塗料系に適した消泡剤を選ぶ必要がある¹¹⁾。

消泡剤は少量の添加で十分な効果を発揮させるためには、塗料樹脂とは適度の分散性が必要であるが、不相容で、塗料系に微油滴または微粒子状態で分散していることが望ましい。

水性塗料系での消泡剤としての条件は下記のようにいわれている^{11,13)}。

- 拡張係数 S (spreading coefficient) が正であり、
- 侵入係数 E (entering coefficient) が正である。

$$S = Y_f - Y_{ef} - Y_e > 0$$

$$E = Y_f + Y_{ef} - Y_e > 0$$

ここで、 Y_f は塗液の表面張力、 Y_e は消泡剤の表面張力、 Y_{ef} は塗液と消泡剤との界面張力である。また、 $Y_e < Y_f$ の関係が成立する必要がある。

消泡剤の拡張係数 S が正值の場合、消泡剤は泡膜中に小さな油滴状態で存在する。表面張力の小さい消泡剤が、そのような状態で拡散分布することによって、表面張力が一時的に不均一となり、塗液の表面に浮上した泡は消泡剤の油滴のところで破泡する。

界面活性剤はその分子中に親水基と疎水基の両方をもっており、親水基は水中ではイオン化する。図-9 は泡膜の内外面で、界面活性剤のイオン化した部分は泡膜の水分側に、疎水基は空気側に配向している状態を示している。各イオンは静電的斥力で、安定化した泡膜を形成している。侵入係数 E が正值の場合には、油滴状の消泡剤は静電的斥力で安定化した泡膜の内部に侵入する。消泡剤の凝集力は泡膜中の界面活性剤のそれよりも小さく、泡膜の破壊を起こす(図-10 参照)。消泡剤の効果に対して侵入係数 E の正值は必要条件ではあるが、十分条

図-9 静電的斥力による泡の安定化¹³⁾

図-10 消泡作用¹³⁾

件ではない。

消泡剤に疎水性の固体の微粒子を併用すると、この微粒子が泡膜に付着して分散し、親水性液体中の界面活性剤分子を吸着して不安定化させ、破泡するので、消泡作用の効果が高められる。

水性塗料用消泡剤としては、前述のとおり塗料系に不相容で分散し、また界面活性剤分子を吸着したりする成分で、次のようなものが挙げられている^{11~13)}。

脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪酸アミン・エステル、ポリエチレングリコール、ポリアクリル、ポリエーテル、ジメチルポリシロキサン、フッ素系ポリマー、疎水性シリカ、脂肪酸金属セッケンなどである。また、キャリアー成分としては鉱物油や低級アルコールが用いられている。

溶剤型塗料の消泡剤の場合でも、消泡剤の拡張係数 S は前述の関係式で正值でなければならない。もちろん溶

剤型塗料の表面張力は水性塗料のそれよりも低い。

1.4 水性塗料の耐水性

水性塗料は前述のように、樹脂分子中に親水基を導入して製造するため、次のような理由で耐水性が劣ると考えられる¹⁴⁾。

- 1) 塗膜構成樹脂中に存在する親水性官能基による水分子の吸着と拡散に伴う膨潤可塑化
- 2) 塗膜構成樹脂の分子構造中の水素結合のような二次結合の切断、エステル結合のような一次結合の加

水分解による切断を伴う化学的劣化

- 3) 塗膜/被塗物界面への水分子の侵入による界面結合力の劣化

水酸基やカルボキシル基のような親水基の耐水性を改良するために、これらの架橋剤としてフェノール樹脂やアミノ樹脂を多量に混合する焼付け型塗料もあるが、塗膜の加工性とのバランスをとることが重要である¹⁵⁾。

(以下、次号に続く)