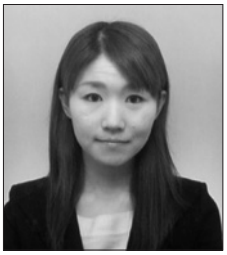
エマルション塗料向け低汚染化剤の研究

Studies on Anti-Staining Agents as Additive for Emulsion Paints

技術開発部門　研究部研究第二グループ
Technical Development Division,
Research Development Department,
Research Group2



坂口 真哉 Shinya SAKAGUCHI
小寺 美也子 Miyako KOTERA
安斎 康弘 Yasuhiro ANZAI
伊ヶ崎 孝明 Takaaki IKAZAKI

要　旨

近年構造物の高層化、高意匠化によって塗り替えや洗浄が困難となり塗膜上の汚れが目立ちやすい傾向にある。そのため、塗膜に低汚染機能を付与することが望まれている。そこで、既存の塗料に添加することで低汚染機能を付与できる、「添加形低汚染化剤」について検討した結果を報告する。

塗膜を低汚染化させる技術は多々あるが、コロイダルシリカを利用した塗膜親水化による汚染除去機能に着目した。しかし、コロイダルシリカは塗料に混合し塗布しても塗膜表面への配向性は弱く、かつブリードアウトしやすいため、表層への配向および塗膜への固定化が必須となる。そこでコロイダルシリカと相互作用のあるアルキレンオキサイド基を有する低分子～高分子化合物を固定化剤として、アクリルエマルションに添加し成膜させた後、接触角や汚染除去性等の試験を行った。

その結果、一般的な塗料に添加することで塗膜の性能を低下させることなく、長期の低汚染機能を発揮できる低汚染化剤を開発することができた。

Abstract

Recently, the paints have been used to apply to high-rise buildings and finely designed architectures, and hence it becomes more and more difficult to repaint and clean, and tends to make stains on them more conspicuous. Therefore, it has been desired to develop a new technology to keep the initial appearance of coating films.

Although many technologies providing low staining paints have been proposed, we focused on the method of making surfaces of coating films hydrophilic by the use of colloidal silica. However, paints containing colloidal silica give only a low degree of orientation of silica particles at the surface of the resultant films. Thus, it is essential to localize and immobilize silica particles at the surface of paint films.

We found that low or high molecular weight, amphiphilic polymers bearing poly (alkylene oxide) chains having interactions with both colloidal silica and acrylic emulsions effectively work as adjuvant in the localization and immobilization of silica particles at the surface of paint films. The resultant paint films showed a good long-term decontamination property and a high surface wettability with water,

without any deterioration of film properties.

This paper demonstrates that anti-staining paints can be conveniently formulated only by adding the additives as adjuvant, found in this study, together with colloidal silica to the existing acrylic emulsions under certain conditions.

1. はじめに

近年の構造物は高層化、高意匠化によって塗り替えや洗浄が困難となり、塗膜上の汚れが目立ちやすい傾向にある。特に壁面部は、付着した汚染物質が雨水の流下に伴って“雨筋汚れ”となり、美観が損なわれることが問題になっている。そこで、雨筋汚染が発生しにくく、長期間にわたって建築物の美観を維持可能な低汚染機能を有する塗料の開発が各社活発に行われている。低汚染機能を発現させる方法には、光触媒のような塗膜表面での汚染物質の分解や、塗膜の帯電防止による汚染物質の付着低減、架橋形成による塗膜内部への汚染物質の浸透防止等種々あるが、近年最も一般的な技術は塗膜表面を親水化させる方法である。これは、疎水性の高い汚染物質の付着を防止し、かつ雨水が表面に濡れ広がることによって汚染物質を流去しやすくするといった手法である。著者らは、Pickering[1,2]やArmes[3]らによって報告された技術を応用し、親水化された塗膜表面を形成可能なエマルションの調製について検討を行ってきた[4]。

しかし、親水性を塗膜に与えるために新規なエマルションを適用することは、既に実績のある塗料の樹脂を変更しなければならない。

そこで、既存の塗料に添加することで低汚染機能を付与することができる「低汚染化剤」の開発を試みた。既に様々な添加剤メーカー，界面活性剤メーカーによって「低汚染化剤」は開発され、販売されている。しかし、塗膜親水化による耐水性の低下、雨水等による低汚染化剤の流出（ブリードアウト）による低汚染機能の低下、2液化によるハンドリング性の悪化等、様々な問題も見られた。現在市販されている低汚染化剤の分類とその問題点を纏め（表1）、それら問題点を解決できる「低汚染化剤」について検討した結果を報告する。

表1　塗膜表面を親水化することによる低汚染化技術の分類と問題点

低汚染化剤	低汚染化機構	問題点等
低分子界面活性剤	塗膜形成時、表面に配向した界面活性剤によって親水化させる	●ブリードアウトしやすい（短寿命） ●被塗物界面にも配向しやすいため、はく離の原因になりやすい
高分子界面活性剤	水溶性樹脂を混合させることで塗膜を親水化させる	●塗膜全体が親水化することにより耐水性の低下を招きやすい ●塗料の種類、乾燥条件等の影響を受けやすい
アルキルシリケート（オリゴマー含む）	アルキルシリケートの加水分解によりできるシラノール基により、塗膜表面を親水化させる	●2液化によるハンドリング性が悪い場合が多い ●親水性発現まで時間がかかる
コロイダルシリカ	塗膜形成過程で、コロイダルシリカが塗膜表面に配向し、シラノール基によって親水化させる	●塗膜表面への配向しにくいため、親水性が弱い ●ブリードアウトしやすい
	塗膜形成後、さらにコロイダルシリカ分散液を塗布する（オーバーコート）	●強固な親水面を形成できる半面、2回塗装しなければならない

2. 実験

2.1 低汚染化剤の調製

コロイダルシリカの水分散体および、ブリードアウトを抑制させる固定化剤として、コロイダルシリカと相互作用があるアルキレンオキサイド基を有する水溶性低分子〜高分子化合物および、カルボキシル基を有する高分子化合物, ポリビニルピロリドン等を混合し、低汚染化剤とした。

得られた低汚染化剤を汎用的なアクリルエマルション（アンモニア中和, pH8, 樹脂固形分50%, ガラス転移温度10℃, 熱可塑, 粒子径110nm）に加え、成膜した後に塗膜評価を行った。

2.2 塗膜

低汚染化剤を混合したエマルション分散液を6milアプリケーターでガラス板上に塗布し、85℃で10分乾燥した。得られた塗膜の水に対する接触角測定、濡れ性試験、耐汚染性試験を行った。

2.2.1 接触角測定

塗膜表面の静的接触角は、協和界面科学㈱製CA-Xで測定した。

22Gの針（内径0.4mm、外径0.7mm）を使用して1.4μLの水滴を形成し、塗膜に付着させて10秒後の接触角を5点測定し、その平均値を算出した。

2.2.2 濡れ性試験

塗膜の濡れ性は、垂直に立てかけた塗膜に霧吹きで水を吹きかけ、水滴の広がりやすさを目視評価した。

2.2.3 耐汚染性試験

塗膜に下記の内容で調製したモデル汚染液を付着させ、その後脱イオン水を入れた霧吹きにて洗浄し、汚れの落ち易さで耐汚染性を評価した。

＜モデル汚染液＞

カーボンブラック	17.0%
焼成関東ローム（試験用ダスト8種 JIS Z 8901）	70.0%
タール（中ピッチJIS K 2439 ）	13.0%

左記成分を0.5g/Lに脱イオン水で分散したものをモデル汚染液として使用した。評価基準を以下に示す。

○：霧吹き10回以内で汚染物質が完全に除去できる
△：霧吹き10回では汚染物質の黒い筋が残り、50回でほぼ完全に除去できる
×：霧吹き50回でも汚染物質が除去できない

3. 結果と考察

3.1 コロイダルシリカ固定化剤の検討

コロイダルシリカのブリードアウトを抑制する固定化剤の種類により、低汚染化機能が著しく影響を受けることがわかった。その結果を表2に示す。

アクリルエマルションのみの単独膜では接触角83°であり、耐汚染性試験では、汚れを除去することができなかった。

また、コロイダルシリカ（粒子径；8〜11nm, Na塩タイプ）を、樹脂固形分あたり5%添加した場合、接触角の低下傾向はあるものの、アクリルエマルション単独膜と同様に汚染除去性能は認められなかった。

次いで、コロイダルシリカのシラノール基との水素結合による固定化を期待して、アルキレンオキサイド基を有する低分子〜高分子界面活性剤を添加した。汎用的に顔料分散等に用いられるポリオキシエチレン-スチレン化フェニルエーテルや、凍結防止剤としても用いられるポリエチレングリコール（Mw ≒ 200 / 300 /400/ 600/1,000g/mol）では、接触角の低下傾向もあまり認められず、汚染除去性能も認められなかった。しかし、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールのトリブロック共重合体（以降PEO-PPOトリブロック共重合体と略す）、およびポリビニルピロリドン（Mw≒ 100,000g/mol）については著しい接触角の低下が認められ、耐汚染性能についても確認された。また、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールのジブロック体、およびヒドロキシプロピルセルロースについては、

接触角の低下と、耐汚染性の両者が認められないものの、塗膜表面に霧吹きにて水を吹きかけた際の水滴の濡れ広がりが優れる等“濡れ性”は良好であり、“接触角の低さ”“濡れ広がりやすさ”“耐汚染性”の3者が完全に相関するものでないことが示唆された。

表2　コロイダルシリカ固定化剤の種類とその影響

コロイダルシリカ固定化剤	接触角(°)	耐汚染性
アクリルエマルション単独塗膜※1	83	×
添加剤なし※2	79	×
ポリオキシエチレン-スチレン化フェニルエーテル	80	×
ポリオキシエチレン-ラウリルエーテル	83	×
ポリオキシエチレン-ソルビタンモノラウレート	84	×
ポリエチレングリコール	79	×
ポリオキシエチレン-ポリプロプレン-トリブロック共重合体	17	○
ポリオキシエチレン-ポリプロピレン-ジブロック共重合体	90	×
ヒドロキシプロピルセルロース	75	△
ポリビニルピロリドン	26	○

※1　アクリルエマルションによる単独膜
※2　アクリルエマルションにコロイダルシリカを樹脂固形分あたり5%添加

3.2　塗膜の断面観察

アクリルエマルションおよび、コロイダルシリカ、PEO-PPOトリブロック共重合体においてコロイダルシリカがどのように塗膜中に存在するか、透過型電子顕微鏡(以降TEMと略す)を用いて断面を観察した。TEM画像における黒色部位はシリカ成分(コロイダルシリカ)であり、白色部位はアクリルエマルションの樹脂成分である。その結果、塗膜中にコロイダルシリカが均等に分布しているのではなく、塗膜表面に配向していること、および塗膜中に大きなドメインを形成していることが観察された(図1)。一方、アクリルエマルションにコロイダルシリカのみ添加した塗膜については、コロイダルシリカは比較的均等に塗膜中に存在し、塗膜表面には存在しないように観察された(図2)。コロイダルシリカが均一に系内で分散しているため、エマルション粒子が六方最密充填される際の空隙に閉じこめられたと考えられる。

以上のことから、PEO-PPOトリブロック共重合体がコロイダルシリカを凝集させ、さらに塗膜表面に配向しやすくさせる効果があることが示唆された。

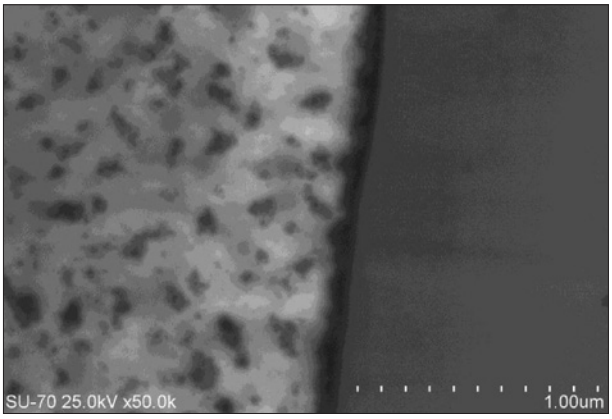


図1　コロイダルシリカとトリブロック形界面活性剤を添加したエマルション乾燥塗膜の断面の透過型電子顕微鏡画像

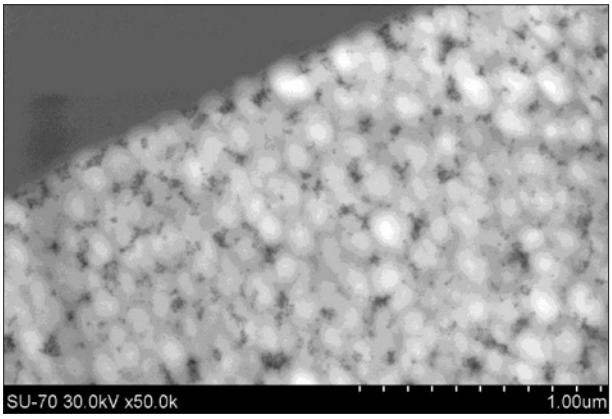


図2　コロイダルシリカのみ添加したエマルション乾燥塗膜の断面の透過型電子顕微鏡画像

3.3 コロイダルシリカの凝集による影響

塗膜の断面観察から、塗膜の耐汚染性能とコロイダルシリカの凝集および塗膜表面への配向性との間に相関性があると思われた。そこでコロイダルシリカの凝集に影響を及ぼす因子を確認するため、アクリルエマルションの中和剤種およびpHを変更して塗膜の接触角測定と耐汚染性等の試験を実施した。その結果、中和剤の種類およびpHによって接触角は大きく変動することが判明した（表3および、図3）。

アクリルエマルションが有するカルボキシイオンの対イオンの結合力の関係は、ジメチルエタノールアミン由来の$H^+ > NH_4^+ > Na^+$であるが、接触角の結果とは相関が認められない。一方、中和剤の沸点の観点で見るとおおよそ傾向があると言える。これは、乾燥（塗膜成膜）過程において中和剤が脱離し、水と共に揮発することによって系内のpHが中性に近づくと推測される。コロイダルシリカは中性域で不安定化することで知られており、それによって凝集しやすくなったためと思われる。

その傾向については、アンモニアを用いてpHを変更した図3の結果とも一致する。但し、水酸化ナトリウムについては不揮発性のため、コロイダルシリカによる親水化よりも塗膜中に残存した水酸化ナトリウムによる接触角低下と考えられる。

表3 中和剤の影響確認

	アンモニア	ジエチルアミン	水酸化ナトリウム	トリエチルアミン	ジメチルエタノールアミン
沸点（℃）	-33	55	―	90	135
接触角（°）	14	49	69	83	93
耐汚染性	○	○	×	×	×

※pH8.0 ± 0.5で調製

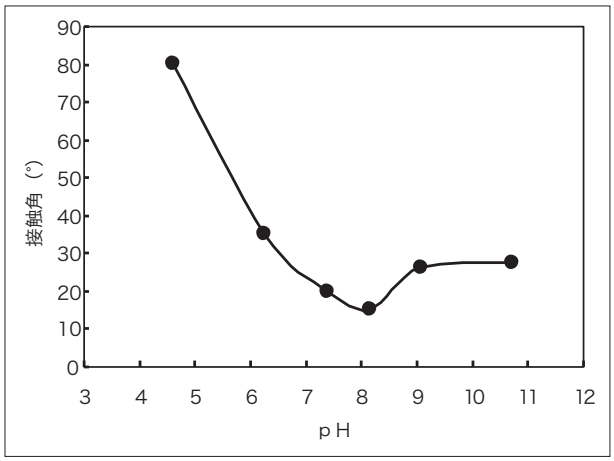


図3 アクリルエマルションのpHと接触角の関係（アンモニア中和）

3.4 乾燥温度による影響

アクリルエマルションの中和剤の沸点がコロイダルシリカの凝集、さらには接触角の低下、耐汚染性に影響することが上記の結果より判明したため、次いでアンモニアを用いてpH8に中和したアクリルエマルションを用いて、乾燥温度と接触角の関係を確認した。その結果を図4に示す。その結果、80〜90℃で乾燥させた際が最も接触角が低く、かつ耐汚染性が良好であったが、常温（23℃）で乾燥した場合は、接触角は81°と低下効果は全く認められなかった。塗膜断面観察をした結果、塗膜界面にコロイダルシリカが一部配向しているものの、その層は薄く、完全に塗膜表面を被覆できていないことが確認された（図5）。

このことから、コロイダルシリカの凝集および塗膜表面への配向に寄与しているファクターとしては、PEO-PPOトリブロック共重合体の存在のみではなく、乾燥時の塗料の対流や中和剤の揮発の速さ（系内のpH変動）、水の揮発に伴う系の粘度上昇等、様々な要因が考えられる。一方、90℃を越える温度で乾燥させた場合は、徐々に接触角も上がる傾向を示した。これは、水の蒸発による粘度の上昇速度が、コロイダルシリカの塗膜表面への移動速度よりも優位に働いたためと考えられる。

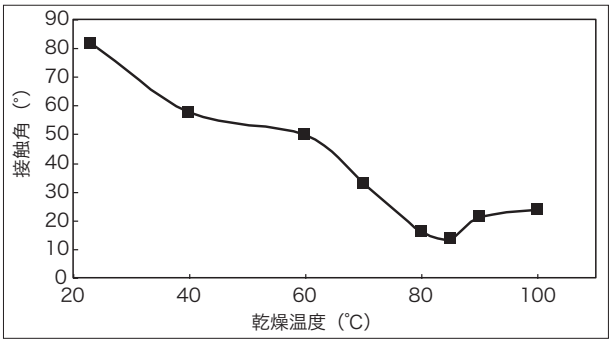


図4　乾燥温度と接触角の関係（アンモニア中和, pH8）

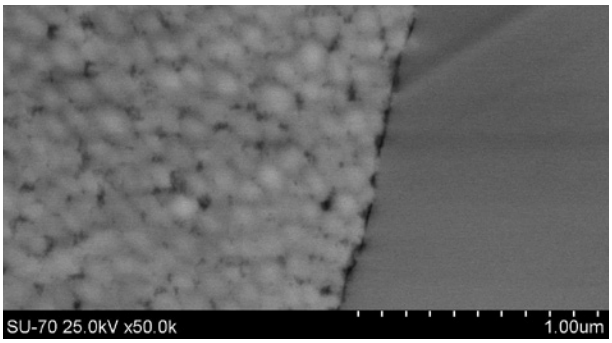


図5　アクリルエマルションにコロイダルシリカおよびPEO-PPOトリブロック共重合体を添加し、室温にて乾燥させた塗膜断面図

3.5　耐汚染性の維持性

PEO-PPOトリブロック共重合体およびコロイダルシリカの混合物は諸条件が必要ではあるものの、接触角の低下および低汚染性が発現することがわかった。次いで、PEO-PPOトリブロック共重合体が当初の見込み通り、コロイダルシリカを固定化する機能があるか、また耐水性等の低下要因となり得るか、窯業建材向けクリヤー塗料に添加し、屋外に暴露することで塗膜の汚染状況および外観を確認した。なお、試験片の作製条件を以下に示す。

塗装方法：エアスプレー
塗布量　：60~70g/㎡
乾燥条件：80℃オーブン×10分

その結果、コロイダルシリカおよびPEO-PPOトリブロック共重合体の低汚染化剤を添加した試験片は、低汚染化剤を添加しない標準試験片に比較して雨筋の汚染度合いは低減できており、吸水白化、吸水フクレ等の耐水性低下は認められなかった。（図6-（a）、（b）,（c）、（d））

さらに検討を進めた結果、ポリエーテル変性シリコーンを併用するとpH依存性および乾燥温度の依存性が軽減され、低汚染性機能が向上し、長寿命化することも判明している。（図6-（e）、（f））

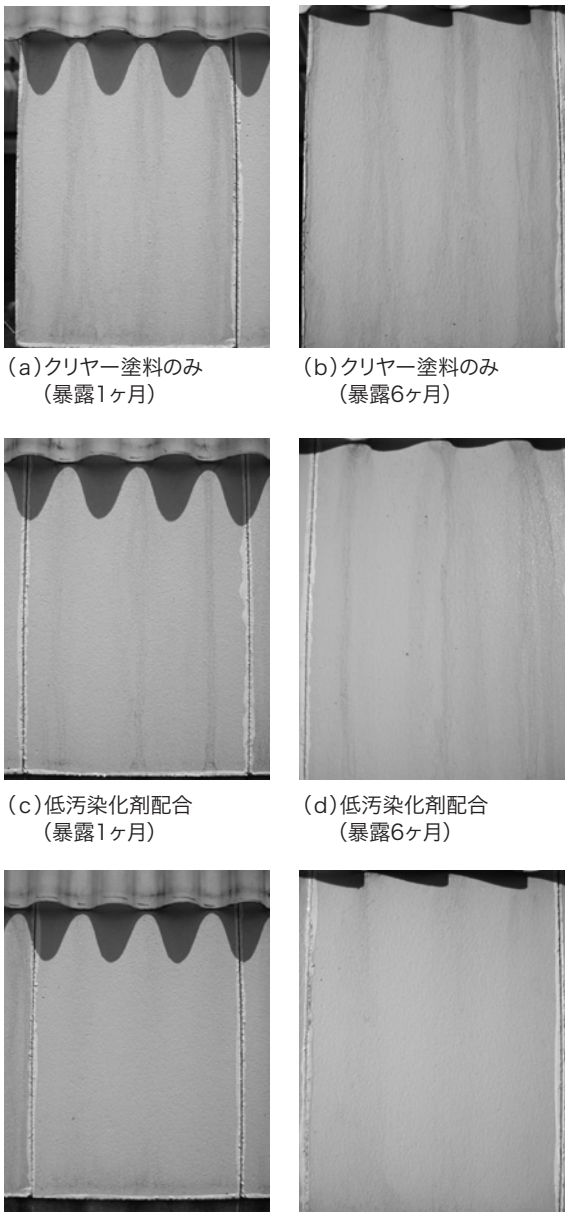


図6　暴露試験による雨筋汚れ

4. まとめ

コロイダルシリカおよび、特定のPEO-PPOトリブロック共重合体またはポリエーテル変性シリコーンを組み合わせることで、アクリルエマルション系塗料向け添加形低汚染剤として有用であることを見出した。これは、PEO-PPOトリブロック共重合体等が塗膜表面に配向し、さらにはポリエチレングリコール等のポリエーテル部がコロイダルシリカを水素結合によって凝集させることで、塗膜表面にコロイダルシリカの層を形成させるためと考えられる。この様にして得られた塗膜は、耐水性等塗膜物性を低下させることなく、水接触角は20°～ 30°であり、良好な濡れ性および優れた汚染除去性を示し、暴露試験においても耐汚染機能を維持し続けることが確認された。

参考文献

1) S. U. Pickering, J. Chem. Soc., 91, 2001 (1907).
2) Bernard P. Binks, Colloidal Particles at Liquid Interfaces, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, §1.
3) M. J. Percy, C. Barthet, C. Lobb, M. A. Khan, S. F. Lascelles, M. Vamvakaki, and S. P. Armes, Langmuir, 16, 6913 (2000).
4) 堀江美也子、坂口真哉、青木隆一, DNTコーティング技報No.8,P9-17(2008)