

塗料用エマルジョンとその動向

Emulsion Polymers for Paints and its Recent Trend



技術開発部門
研究部 研究第2グループ
Technical Development Division,
Research Department, Research Group 2

坂口 真哉
Shinya SAKAGUCHI

1. はじめに

エマルジョン、ラテックス、デイスパーション、マイクロスフェアなど様々な名称で呼ばれる水性樹脂分散体は、塗料、接着剤を始め紙加工剤、繊維加工剤など様々な分野に使用され、一大化学産業に成長して久しい。世界的に見ても、全液状樹脂市場25,717,000t(2012年実績)に対し、5,262,000tと水性樹脂分散体が実に20%を占めている¹⁾。

特に、塗料用途のアクリルおよびアクリル・スチレン系エマルジョン(以下総称してアクリル系エマルジョンと略す)は中国をはじめアジア地域での需要の伸びが著しく、世界の市場を牽引している。

そこで本報では、水性樹脂分散体であるアクリル系エマルジョンの製造安定性、塗料に用いる際の各安定性、塗装・塗膜形成において注視すべき各特性を紹介すると共に、塗料業界における近年のエマルジョン塗料開発傾向について述べる²⁻⁴⁾。

表1 アクリル系エマルジョンの地域別市場動向

地 域	販売数量(t)	2012年伸び率実績
日本	168,000	~1%
中国、アジア、インド	447,000	6~8%
アメリカ	410,000	1~2%
ヨーロッパ	522,000	1~2%
その他	83,000	4~5%
合計	1,630,000	3.2%

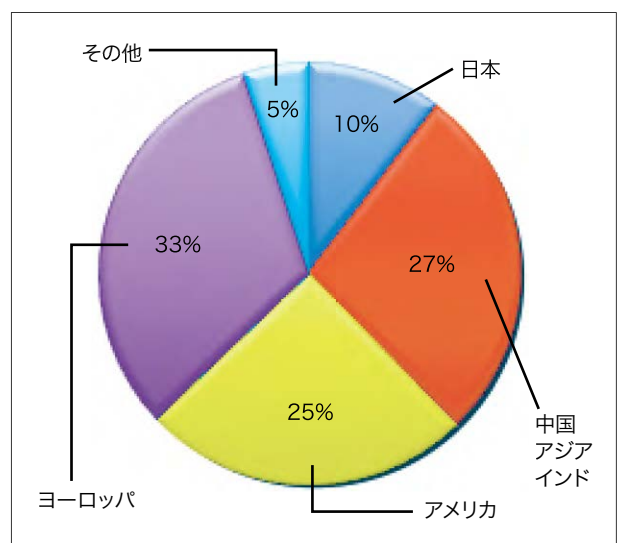


図1 アクリル系エマルジョンの販売数量構成比率

2. 塗料用エマルジョンに要求される機能

塗料用エマルジョンに要求される機能は、大きく分けて3つの状態によってそれぞれ異なる。

- ①エマルジョン製造時に要求される機能
- ②エマルジョン塗料として要求される機能
- ③塗膜として要求される機能

2.1 エマルジョン製造時に要求される機能

エマルジョン製造時に主に要求される性能は、「安定性」にある。

アクリル系エマルジョンは、乳化剤の存在下においてアクリルモノマーを乳化重合法によって製造するのが一般的である。有機溶媒中で合成した後、強制乳化法や転送乳化法によって得る方法もあるが、乳化重合法で得られたポリマーは分子量が大きいこと、未反応で残るモノマー量が少ないこと、さらに脱溶剤工程が不要など製造コスト面からのメリットも大きい。一方、乳化重合法のデメリットとしては、「重合時の不安定さ」が挙げられる。

乳化重合法では、アクリルモノマーの反応に伴う粒子の成長過程において、粒子表面の界面活性剤が不足するために、反応系内における粒子の総表面積を小さくしようと粒子同士が不規則に“合一”を繰り返す。この合一の際に、数ミクロン～数センチメートルのアクリルの“凝集物”が発生する。また、反応系内は攪拌により、機械的せん断力がかかり、粒子同士の衝突や攪拌翼・反応釜壁面に粒子が衝突することで不安定化し、同様に“凝集物”が発生する。

特に塗料や接着剤に使用されるエマルジョンは、乾燥速度を早くする、塗布量を制御するなどの目的で、比較的高固形分濃度、具体的には $50 \pm 10 \text{wt}\%$ で提供されるのが一般的であり、この高い樹脂固形分濃度が、粒子同士の衝突確率をさらに高いものとし、結果的に重合時の安定性をはじめ、後述する各種安定性を低下させる遠因ともなっている。

この意図しない凝集物の大半は活用方法がなく、産業廃棄物として廃棄しているのが現状である。凝集物

が多く発生するような反応系は均質な製品供給の面からも弊害となるため、設計およびスケールアップ検討段階で配合および反応工程を調整し凝集物の発生量が極少となる設計が必要となる。20L反応釜および攪拌翼に付着した凝集物の例を図2, 3で示す。

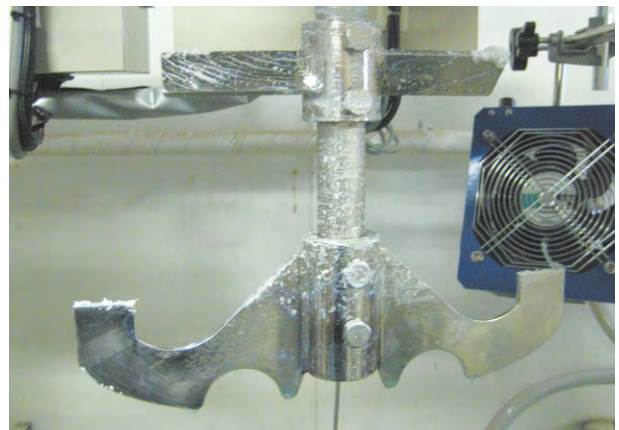


図2 攪拌翼に付着した凝集物



図3 反応釜壁面に付着した凝集物

エマルジョンの取り扱いについては、屋内保管を明記している製品が多い。これは夏季/冬季の温度の影響を受けやすく、安定性の低いエマルジョンでは、温度の上昇と共に増大するブラウン運動により粒子同士が衝突することで、粒子が凝集・沈殿する場合がある。また、低温時は水晶の形成により粒子が寄せ集められ凝集する場合があるため、高温時・低温時での凝集粒子の有無の確認および、粘度変化を一定範囲内でおさまるよう設計する必要がある。さらに、多官能モノマーや、シリコン変性による架橋性エマルジョンの場合には、最低造膜温度 (Minimum Film Forming Temperature

;MFT)が貯蔵の前後によって大きく変動することがあるため、安定域に達するまで加温熟成を行うなどの処理が必要となる。

2.2 エマルジョン塗料として要求される機能

塗料として要求される機能は大別すると「安定性」と、「塗装適性」の二つが挙げられる。「安定性」は、「機械的安定性」「化学的安定性」などが挙げられる。もうひとつの「塗装適性」は、その塗料の用途によっても異なるが、「成膜性」「基材への濡れ性」「レベリング性」および「耐チェック性」が共通の要求機能である。さらに、「消泡性」もエマルジョン系塗料には大きな課題であるが、塗料の粘弾性との相関性が、既報のDNTコーティング技報No.2 P6～9、およびDNTコーティング技報No.3 P2～5で示されていることから本稿では割愛する^{5～6)}。

2.2.1 各種安定性

上記の「機械的安定性」とは、顔料とエマルジョンを混合するにあたって、エマルジョン粒子は強い機械的せん断力を受ける。粒子に大きな運動エネルギーが付与されると、粒子は粒子間ポテンシャルエネルギー障壁を乗り越えて接触、融着することで凝集物となる。顔料を含まないクリアー塗料であっても、ロールコーターや、ポンプなどの塗装器具によるせ

ん断力、圧力などによって凝集物が発生する恐れがある。この凝集物に至るまでの耐性が機械的安定性である。

そのため塗料用エマルジョンは「機械的安定性」を考慮した設計が必要であり、確認手段の一つとして、マロン式機械的安定性試験 (ISO 35:1989) が多用されている。

次に記載した「化学的安定性」とは、電解質に対するエマルジョンの耐性を化学的安定性と呼ぶ(被塗物からの影響に対する安定性の場合、「基材の混和安定性」とも呼ばれる)。塗料は大きく分類して、「顔料」「樹脂」「添加剤」「溶媒」の組み合わせであるが、顔料や添加剤には水溶性電解質が多く含まれている場合が多く、塗料製造・貯蔵時において「化学的安定性」が悪いエマルジョンでは凝集が生じる。あるいは、セメントや石膏などのアルカリ塩を多く含む基材に塗装すると、塗料系内に基材からの電解質が溶け出し、エマルジョンは塩析と呼ばれる現象を起こし、一時的な粘度上昇、さらには塗料系全体が凝固する。

このエマルジョンの塩析現象は、水中の塩濃度上昇に伴い、後述するStern電位の低下と電気二重層の圧縮により、粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーが低下または消失することにより凝集が生じる。さらに、混和する電解質がCa²⁺など多価金属塩の場合は、粒子間で擬似的な架橋構造を形成することで凝集することが多いため、多量の多価金属塩が混和する状況は避けなければならない。

塗料で要求される代表的な「安定性」として、機械的安定性と化学的安定性を解説したが、ほかにも熱的安定性、およびエマルジョンに特異な成膜助剤混和安定性なども要求される。これら水性樹脂分散体および、水性樹脂分散体を用いた塗料で要求される安定性は、総じて「分散安定性」と論じてよいが、後述する塗膜の性能とのバランスから安定化できる限界があり、塗料配合および製造工程の面からも機械的安定性や、化学的安定性を付与する設計が必要となる。

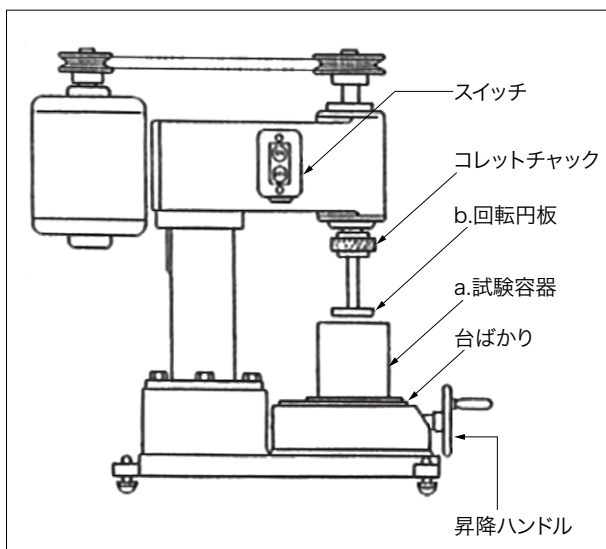


図4 マロン式機械的安定性試験機

2.2.2 エマルジョンの安定化機構

エマルジョンの安定性は、粒子表面の吸着保護層による立体反発と、粒子表面の電位による静電反発のどちらかまたは、両方の組み合わせにより安定性を得ている。

立体反発は、ノニオン性乳化剤や水溶性高分子、エマルジョン粒子表面の水和層から得ることができる。これらは、立体効果、水和効果、弾力性によって分散の安定性に寄与しており、水素結合を引き離すほどの温度(乳化剤の曇点)以上の熱が加えられる場合や、乳化剤を押しつけるほどの強い力がかからない限り、強固な保護層を形成することができる。

一方、静電反発は、アニオン性乳化剤、カルボキシル基やスルホキシ基含有モノマーを共重合し、さらに中和することで、粒子表面に電気二重層を形成され得られる。これは、DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理論により、Stern電位の高さや電気二重層の厚さによって分散の安定性に寄与していることが知られている。よって、反対電荷を持つ金属イオンなどが混入すると界面電位の中和現象によってStern電位の低下、電気二重層の圧縮が起り、分散安定性を低下さ

せることとなる²⁾。

そのため、塗料用エマルジョンの重合には機械的安定性や熱的安定性に強いアニオン性乳化剤を主として使用し、化学的安定性が強く求められる用途の場合には、ノニオン性乳化剤や水溶性高分子の吸着保護層の形成を補助的に使用することが有効である。

アニオン性乳化剤を使用するときのノウハウのひとつとして、鎖長の長いものと短いものを組み合わせるとより強固な保護層を形成することができるため好ましい。

表2に、特定のアクリルモノマー組成におけるアニオン性乳化剤の種類を組み合わせた際の例を示した。

Sample1,2,3,4を比較した際、鎖長の異なるアニオン性乳化剤を併用することで機械的安定性をはじめ、貯蔵安定性も大きく改善していることが判る。

これは、同一鎖長のアニオン性乳化剤だけで構成した場合、同一粒子表面上の末端のアニオン性官能基が乳化剤同士で斥力が働き、エマルジョン粒子の単位表面積あたりに吸着できる量が制限されるためである。一方、鎖長の異なるアニオン性乳化剤を組み合わせるとより乳化剤同士の斥力が低減され緻密な保護層を形成できたと考えられる。

表2 エマルジョン合成例

		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
アニオン性 乳化剤	B(EO平均付加モル数8)	1.0%		0.5%	0.5%
	B'(EO平均付加モル数7)				0.5%
	C(EO平均付加モル数13)		1.0%	0.5%	
ノニオン性乳化剤(HLB17)		4.0%	4.0%	2.0%	2.0%
粒子径(nm)		113	143	125	110
重合時の安定性		0.10%	0.26%	0.11%	0.07%
成膜助剤投入後の機械的安定性		—	—	0.9%	2.0%
成膜助剤投入後の貯蔵安定性(40°C*3日)		凝集	凝集	異常なし	凝集

※表中の(%)は、モノマーに対する重量比

※EO:エチレンオキサイド

※HLB:Hydrophile-Lipophile Balance(親水親油バランス)

※アニオン性乳化剤B, B'は疎水基の骨格が異なる

※粒子径:動的光散乱法(大塚電子)による

※重合時の安定性:発生した凝集物量/モノマー総量×100で算出

※機械的安定性:マロン試験によって発生した凝集物量/試験体の樹脂固形分総量×100で算出

2.2.3 塗装適性—成膜性

エマルジョン塗料で要求されるもう一つの機能は「塗装適性」である。用途によってその条件は大きく変わるが、エマルジョン特有の要求性能として、まず成膜性が挙げられる。溶媒が揮発すれば膜が形成される溶解形のワニスに対し、エマルジョンなどの水性樹脂分散体は特異な成膜機構を経て連続した膜を形成する。後述する塗膜としての耐水性や機械的強度は、この連続膜の形成条件に著しく依存するため、膜形成プロセスを理解することは非常に重要である。

エマルジョンの膜形成プロセスは、水の蒸発とともに以下の3段階を経て連続した膜を形成することができる。

- ・充填プロセス：エマルジョン粒子が相互に近接して最密状態に充填される
- ・融着プロセス：粒子表面の保護層が破壊され、露出したポリマー粒子同士の接触により変形・融着が起こる
- ・拡散プロセス：融着粒子間のポリマー鎖自由末端の相互拡散が進行して、より均質な膜を形成する

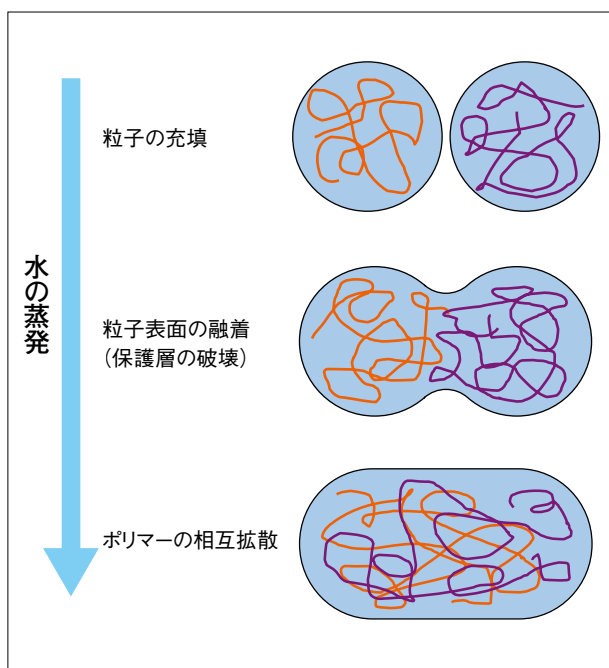


図5 エマルジョンの膜形成プロセス

前述の融着プロセスにおいて、乾燥時の温度がMFTを下回る場合、粒子の変形・融着はおこらず乾燥粉末になるにすぎない。なお、MFT近辺の温度で乾燥させた場合、連続した膜を形成することができるが、これは融着プロセスまでとなり、拡散プロセスには至らない。そのため得られた膜の機械的強度は低く、ポリマー本来の性能を十分に発揮することはできない。また、拡散プロセスは膜形成後も徐々に進行することができ、例えば膜形成直後に比べ、形成後1週間経過した膜では機械的強度(引っ張り試験による降伏、破断強度)が向上する場合が多い。これは、乾燥不十分による含水の影響や、残存成膜助剤の影響だけではなく、ポリマーの拡散プロセスが進行した影響も大きい。そのため、より早い時間で目的の物性に到達せしめるためには、ポリマー設計による内部可塑化または、成膜助剤による外部可塑化によって拡散プロセスを加速させる必要がある。

さらに、この膜形成プロセスにおいても「分散安定性」は重要な因子となっており、安定性の悪いエマルジョンは充填プロセスにおいて、最密充填に至る前に不規則な粒子間凝集を起こすことから、後述する耐チェック性や、膜の機械的強度の低下となりうる。

2.2.4 塗装適性—耐チェック性

チェックとは塗料や接着剤などの業界独特の用語である。一見した現象は塗膜の割れであるが、一般的な概念としての割れとは異なり、下の素地まで達しないものをチェックまたはマッドクラックとも呼ぶ。



図6 ガラス板上でチェックした塗膜

このチェック現象についての詳細は、DNTコーティング技報No.5 P12~16『水系エマルジョン塗料のチェックとレオロジー挙動の関係』を再読いただくとして、要点をまとめると、膜形成プロセスの充填プロセスにおいて、粒子間相互作用が強く働き、エマルジョンの偏析(密度差)が生じる。さらに水の蒸発による体積収縮により粒子間相互作用が強大となり流動性を失うため、内部応力が緩和できずにチェックが発生する⁷⁾。

このチェック現象を起こさせないためには、

- 1) 優れた分散安定性を有するエマルジョン粒子に設計する
- 2) 塗膜表面と塗膜内部の乾燥速度差を低減することなどが挙げられる。

1)の具体的な手法は、粒子の充填プロセスにおいて、エマルジョン粒子が最密充填に至る直前まで部分凝集を起こさせないように、乳化剤などによる立体反発や静電反発を利用した“分散安定性に優れる”エマルジョンに設計することである。

また2)について、塗膜厚が増大すればするほど、乾燥過程において塗膜表面とその内部による樹脂固形分の濃度差が発生する。言い換えれば、同じ塗料であっても厚く塗装すればチェックの現象が発生しやすくなる。そのため、薄く複数回に分けて塗装することが望まれるが、塗料設計としても高沸点の有機溶剤や水素結合点の多いポリオールなどを塗料化配合に添加することで、塗膜表面とその内部の乾燥速度差を低減し、チェック性を改善することができる。

2.3 塗膜として要求される性能

塗膜として要求される性能の最たるものは、塗膜の耐久性であろう。その用途によって、より掘り下げた要求項目「耐候性」「耐水性」「耐アルカリ性」「耐凍害性」「機械的強度」など数多くあるが、これらはエマルジョンに限った要求項目ではなく、塗料用樹脂に普遍的に要求される機能である。そこでエマルジョン特有の欠点から要求される機能である、「耐吸水白化性」について述べる。

この吸水白化現象は、エマルジョンの膜形成プロセ

スの中で、融着プロセスに至る過程において、最密充填の空隙部分に寄せ集められた乳化剤などの親水性成分が吸水し、ほとんど吸水しないポリマー部分と吸水した空隙部分の屈折率の差であり、吸水した水分が再乾燥した後は親水性成分が洗い流されて、寄せ集められていた空間が文字通り空隙(Void)となり、空気とポリマーの屈折率差から白化となる現象である。近年は反応性乳化剤の開発によって、乳化剤組成の偏在化が大幅に軽減されている。しかし、表面硬度の向上や素地への密着性改良を目的にコアシェル構造を含む多層構造化エマルジョンや、複数のエマルジョンをブレンドする技術が確立するに至り、前述の空隙とは異なる白化現象が確認されている。これは、均一組成によるエマルジョン粒子と異なり、多層構造エマルジョンは各部位によって、吸水量が異なり、空隙ではなく水分の有無による屈折率差から白化として確認される。一方塗膜においてマクロで見ても均一に吸水するのであれば白化現象は起こりにくい。極論すると水溶性樹脂は透明であるが、一つの膜の中に吸水量の異なるポリマー部位が複数存在することによって、屈折率に差が生じやすく白化現象となる。耐候性についても同様の現象が起こる。均一に塗膜が劣化、崩壊していくのであれば表面の光沢などへの影響は限定的であるが、規則的または不規則に並んだ複数のポリマー骨格の耐候性レベルが極々微小な差であっても表面に凹凸が発生し、光沢低下が起こりやすくなる。これらを解決するためには、ポリマーの拡散プロセスを進め膜の均質化を図る、多層構造粒子の境目を相互に相溶するような構造に設計することが必要である。

3. 塗料業界における近年のエマルジョン開発の傾向

塗料用エマルジョンについては、現状コモディティー化がかなり進んでいる状況である。コモディティー化脱却の起爆剤として期待されたりビングラジカル重合による精密重合技術についても、エマルジョン粒子が充填

されて塗膜となる塗料用途としては特長的な機能につながりにくく目立った成果が得られていない。

その中で、エマルジョン塗料メーカーおよびエマルジョンメーカーが独自技術を深化させて進めているのが、

- 1) 超高耐候性(ポストふっ素樹脂)
- 2) 低汚染性(塗膜表面の親水化技術など)
- 3) 新規架橋系(または新規硬化剤)

であろう。

耐候性のさらなるアップは樹脂開発において永遠のテーマではあるが、ふっ素樹脂よりも低コストで同等以上の耐候性が目指すべき到達点の一つであると思われる。

また、塗料の美観という大きな機能を維持させるべく、一般建築から大型構造物、公共インフラまで塗料の低汚染機能が強く求められている。この解決手段として近年は塗膜表面をシリコンや水溶性ポリマーなどで親水化し、雨水で塗膜表面の汚染物質を洗い流す「セルフクリーニング」によって解決をしている。しかし、塗膜の親水化は、同時に耐水性の低下ひいては耐候性の低下などを引き起こすことから、各社独自の耐水性と表面の親水化(低汚染性)の開発を続けている。

新規架橋系は、塗膜の表面硬度などの強靱性を得るために、新規な架橋剤の開発を進めている樹脂メーカーも多い。

4. おわりに

環境負荷や人体への悪影響の観点から、世界中で化学物質および取扱い企業に対し、より厳密な管理を要求する傾向が強まっている。日本でも2016年6月に労働安全衛生法が改正施行され、化学物質のリスクアセスメントが義務付けられたことは記憶に新しい。はじめの章で水性樹脂分散体は、世界の市場の20%を占めていると記載した。それ以外の80%が全て環境負荷が大きいわけではないが、エマルジョンは今後、環境負荷低減ならびに取扱者の健康障害防止に有効であり、市場が拡大していくと予測される。当社は引き続きエマルジョンの研究開発を進め、自然、社会生活のすべてに配慮したクリーンな商品を提案していきたい。

参考文献

- 1) 2014年 液状樹脂市場の展望とグローバル戦略 (富士経済)
- 2) 高分子ラテックスの化学 室井宗一 (高分子刊行会)
- 3) 機能性エマルジョンの技術と評価 (シーエムシー出版)
- 4) 高分子微粒子の技術と応用(シーエムシー出版)
- 5) 佐野秀二、大柴雅紀、石原真興, DNTコーティング技報 No.2 P6~9(2002)
- 6) 佐野秀二、大柴雅紀、石原 真興, DNTコーティング技報 No.3 P2~5(2003)
- 7) 前田浩志、佐野秀二, DNTコーティング技報 No.5 P12~16(2005)