

環境保護に貢献する高機能性添加剤 “ ディスパロン ”

中野 恭平*

近年気候変動やエネルギー問題、海洋汚染などの社会課題が大きな注目を集めている。塗料・塗装においてもさらなる高付加価値が求められる中、社会課題解決へ向けた一助となるべくより高いレベルの環境対応が要求されている。

塗料を構成する原材料の1つである添加剤は、塗料・塗装時の不具合や欠陥現象を防止し、高機能で高い意匠性を有する塗膜を得るために微量添加される機能性材料であり、添加剤においても環境対応・高い機能性付与効果が求められている。

1. 水系塗料に対応した添加剤

環境対応型塗料としては、ハイソリッド塗料やUV塗料、無溶剤塗料、粉体塗料などが挙げられるが、水系塗料はその代表的なものである。水は同程度の沸点を持つ種々の有機溶剤に比べ、蒸発速度が遅いため、特に高温の環境においては塗装後にダレの問題が生じやすい。

ポリアミド系レオロジーコントロール剤であるディスパロン AQ-633E や AQH-800, AQH-810 は、従来から使用されているアクリル系シクナー (ASE) やウレタンシクナー (HEUR) に比べ、低増粘で高チクソ性を付与するため、作業性・意匠性・貯蔵安定性の向上が期待できる製品である。

(1) 性状・モデル分子構造・特徴

第1表にディスパロン AQ ポリアミド系レオロジーコントロール剤の性状を、第1図に分子のモデル構造を示す。

ディスパロン AQ ポリアミド系レオロジーコントロール剤は、ポリアミドのアミン塩を主成分とするペースト状の沈降防止剤である。内部に疎水部位、末端に親水部位を有しており、末端の親水部位を中和することで水媒体への分散が可能となる。

AQ-633E は、ポリアミド構造の一部を変性し、分子間相互作用を強化することで性能を向上させた製品である。軟ペーストのため分散性が良く、高濃度分散液であるマスターバッチの作製を必要とせず、顔料沈降防止効果に加え、ダレ防止効果および光輝顔料の配向性を改善する。

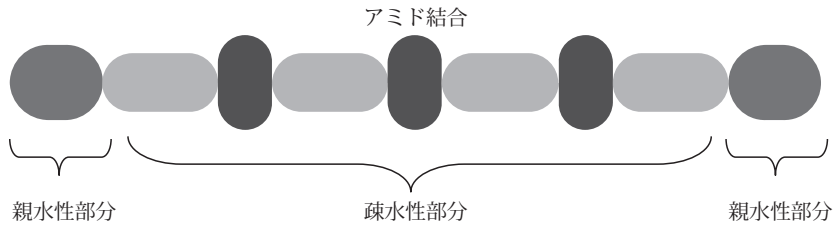
AQH シリーズは、ポリアミド分子と高融点アミド化合物をハイブリッド化し、分子間相互作用を強化することで性能の向上、および有効成分の熱安定性を高めた製品で添加塗料を高温

第1表 ディスパロン AQ ポリアミド系レオロジーコントロール剤の一般性状

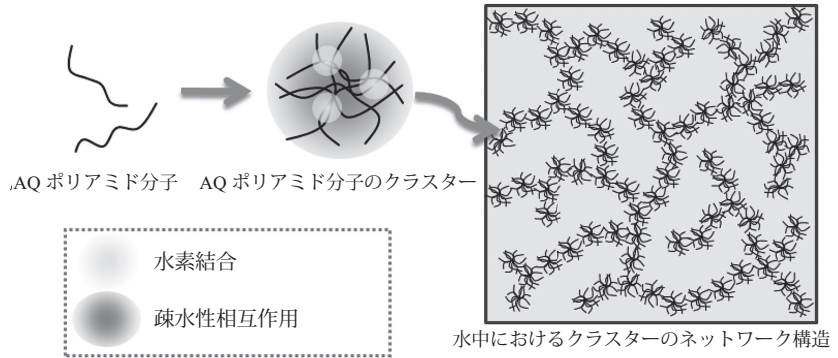
	AQ-633E	AQH-800	AQH-810
主成分	変性ポリアミド	ハイブリッド化アミド	
外 観	軟ペースト	軟ペースト	軟ペースト
有効成分	22.5%	10%	15%
溶 媒	水/PM		

※ PM：プロピレングリコールモノメチルエーテル

* なかの きょうへい 楠本化成(株) 技術本部
アプリケーション技術部 係長



第1図
AQ ポリアミド分子の
モデル構造



第2図
AQ ポリアミド系レオ
ロジーコントロール剤
の作用機構

貯蔵した際にも優れた顔料沈降防止効果を発揮する製品である。AQH-800 は共溶剤の少ない塗料系に、AQH-810 は共溶剤の多い塗料系に好適であり、AQ-633E 同様に直接添加が可能である。

(2) 作用機構

第2図にAQ ポリアミド系レオロジーコントロール剤の作用機構を示す。

AQ ポリアミド分子は水中において疎水性相互作用とアミド基の水素結合による会合によってクラスターを形成、クラスター同士が相互に絡み合うことで三次元的なネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造は高せん断により容易に崩壊するが、せん断を取り除くこと

で構造が再形成されるため、添加塗料に優れた擬塑性を付与することができる。

(3) 水系プラスチック用メタリック塗料におけるAQ-633Eの効果

水系プラスチック用メタリック塗料を用いた試験結果を示す。第2表よりAQ-633E 添加塗料は他の添加剤と比較して高いT.I. 値を示していることがわかる。

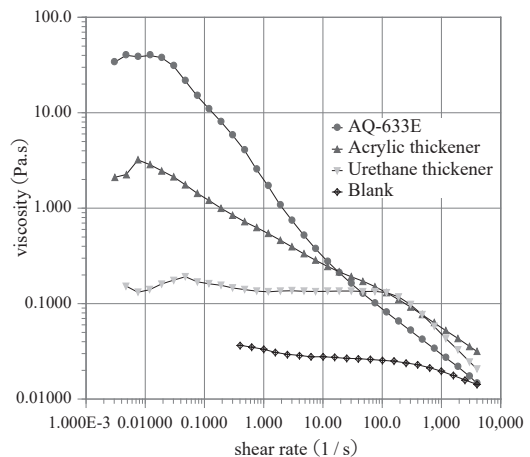
また、第3図よりAQ-633E 添加塗料の粘性挙動は、他の添加剤と比較して、高せん断速度域では粘度は低く、かつ低せん断速度域では十

第2表 水系プラスチック用メタリック塗料試験結果

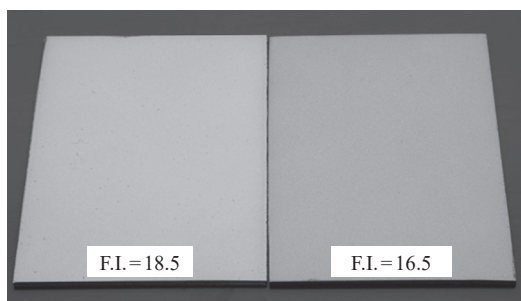
	粘度調整前		粘度調整後 (FC#4-26 秒)			
	粘度 ^{※1} [mPa·s]	T.I. ^{※2}	希釈率 [%]	粘度 ^{※1} [mPa·s]	T.I. ^{※2}	F.I.
Blank	30	1.0	0.0	30	1.1	12.3
AQ-633E	526	4.1	10.0	305	4.0	18.5
ASE	906	2.5	9.0	262	2.1	16.5
HEUR	1,161	1.1	28.0	111	1.1	12.5

※1：B型粘度計 60rpm での粘度数値

※2：6rpm/60rpm の粘度比



第3図 AQ-633 添加塗料・流動曲線 (Low-High)



AQ-633E ASE

※ F.I. 値大きいほどアルミの配向性良好

写真-1 メタリック顔料の配向性改善

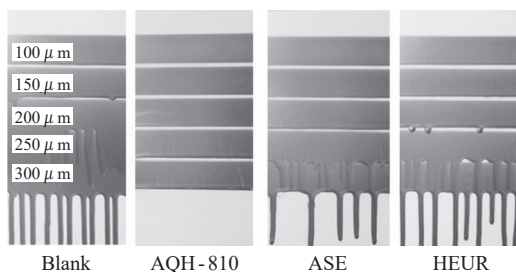
分な粘度を有する特性を示しており、スプレー塗装における霧化時の微粒化や、塗着後の光輝顔料の動きの抑制、およびダレ防止性の制御が可能となる。その結果、写真-1にあるように、フリップフロップ性 (F.I. 値) に代表される意匠性や仕上がり外観の向上が可能となる。F.I. 値は光輝顔料の配向性を表し、多角度分光測色計での測定により算出されるパラメータである。正反射域の反射光が強いほど F.I. 値が大きくなり、光輝顔料の配向性が良好であることを示している。

(4) 水系木工用アクリルエマルション塗料における AQH-810 の効果

水系木工用アクリルエマルション塗料を用いた試験結果を示す。本試験では沈降体積を確認するため比重の大きい赤マイカ顔料を使用している。第3表より AQH-810 添加塗料は低増粘、高い T.I. 値を示し、かつ良好なダレ防止性を示している (第4図参照)。また、高融点アミド化合物とのハイブリッド化により有効成分の耐熱性が向上しているため、50°C での貯蔵においても顔料の沈降は見られず (写真-2 参照)。

第3表 水系木工用アクリルエマルション塗料試験結果

	粘度調整前		粘度調整後 (270mPa・s)			
	粘度 [mPa・s]	T.I.	希釈率 [%]	粘度 [mPa・s]	T.I.	ダレ防止性 [μ m]
Blank	155	1.3	0.0	155	1.3	100
AQH-810	424	3.5	4.7	264	3.0	300
ASE	917	3.9	11.0	272	2.3	200
HEUR	238	1.3	0.0	238	1.3	150



第4図 ダレ防止性試験結果

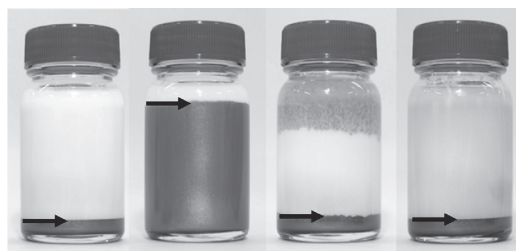


写真-2 顔料沈降試験結果 (50°C-7日後)

AQH-810 添加塗料の高温下での貯蔵安定性が非常に良好であることがわかる。

2. 混層を制御し省エネルギーに貢献する添加剤

水系下塗り塗料に水系または溶剤系上塗り塗料を wet on wet で塗装する積層塗装では、2層塗膜間においてマイグレーションと呼ばれる物質の移行がたびたび起こる。このマイグレーションに起因する不具合としては、メタリックベース塗料における光輝顔料の配向性悪化をはじめ、塗膜の平滑性悪化・光沢低下等が挙げられる。

ディスパロン LCA-24 は、水系下塗り塗料に添加することで、wet on wet プロセスにおいてマイグレーションによる混層を防止するため、塗膜外観の向上に加え、下塗り塗膜の乾燥時間短縮など塗装工程の省エネルギー化を期待できる添加剤である。

(1) 性状・作用機構モデル

第4表に LCA-24 の性状を、第5図に水系メタリックベースコート/溶剤系クリヤーコート塗装系における混層制御作用機構のモデルを示す。

通常、水系メタリック積層塗料においては、メタリックベースコートを塗装した後、クリ

第4表 ディスパロン LCA-24 の一般性状

LCA-24	
主成分	アクリル系重合体
外観	無色～淡黄色液体
有効成分	50%
溶媒	プロピレングリコールモノブチルエーテル

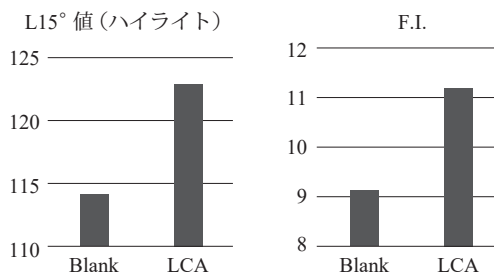
ヤーコートを塗装する前にプレヒートにより水分を蒸発させる。ただ、この状態ではベースコートは未硬化であるため、クリアヤーコートを塗装するとクリアー層からの染み込みに起因するベース層の流動が生じ、メタリック顔料の配向性低下、および塗膜表面のレベリングが悪くなり、塗膜外観の悪化が生じる。

一方で、LCA-24 を添加した水系メタリックベースコートでは、プレヒート工程を経ることで LCA-24 のベースコート塗膜表面への移行が生じる。この状態でクリアーコートを塗装すると、LCA-24 が2層間に留まっているため、ベースコートへのクリアー層の染み込みを防止することができ、メタリック顔料の配向性悪化を防止することができる。

(2) 水系メタリックベースコート／溶剤系ク

リヤーコート系における LCA-24 の効果

水系メタリックベースコート（水分散型アクリル樹脂＋メラミン硬化系）／溶剤系 2KPU ク



第6図 塗膜の L15° 値と F.I. 値

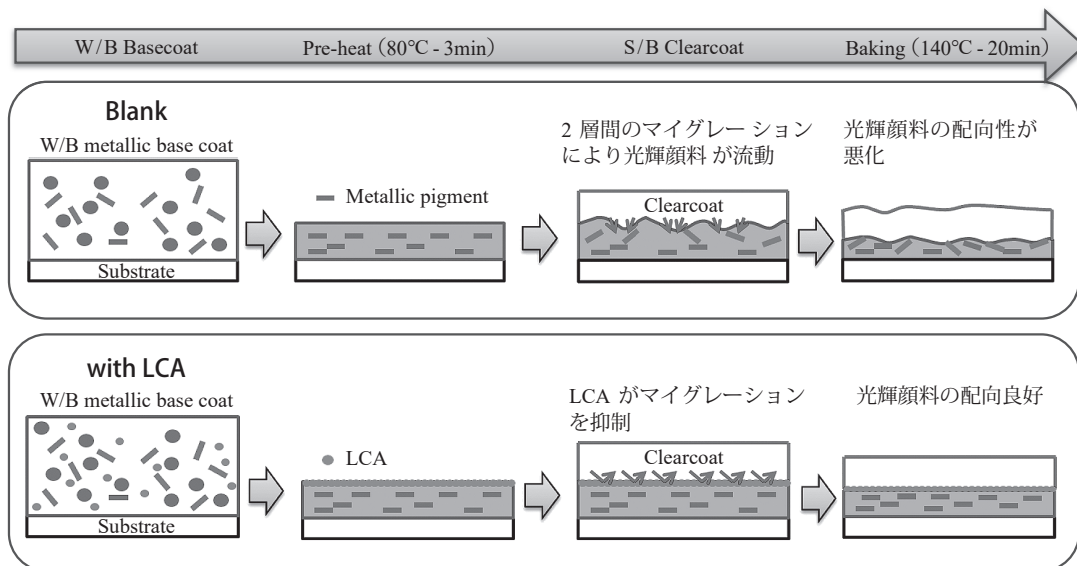
リヤーコートの積層塗膜 (2C1B) における L15° 値および F.I. 値の測定結果を第6図に示す。

LCA-24 添加塗膜は、Blank と比較して F.I. 値、L15° 値共に高い値を示している。これは、拡散反射光に比べより正反射域に近い反射光が強いことを示しており、LCA-24 が混層を防ぐことで、光輝顔料の配向性が良好に保たれていることを意味している。

写真-3 は Blank 塗膜と LCA-24 添加塗膜のハイライトでの外観写真である。ハイライト条件ではメタリック顔料の配向性が良いと塗膜の輝度が高くなり外観はより白っぽくなる。LCA-24 添加塗膜は Blank と比較して光輝顔料の配向性悪化を抑制していることがわかる。

(3) 常乾水系積層塗料における LCA-24 の効果

常温乾燥型積層塗膜（水系下塗り／水系上塗



第5図 水系メタリックベースコート／溶剤系クリアーコート塗装系における LCA-24 の作用モデル

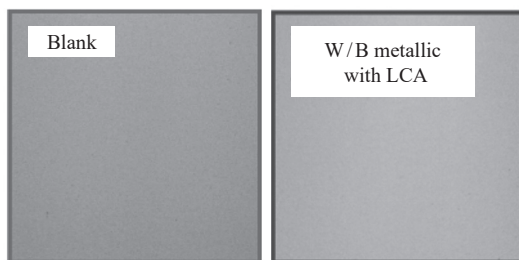
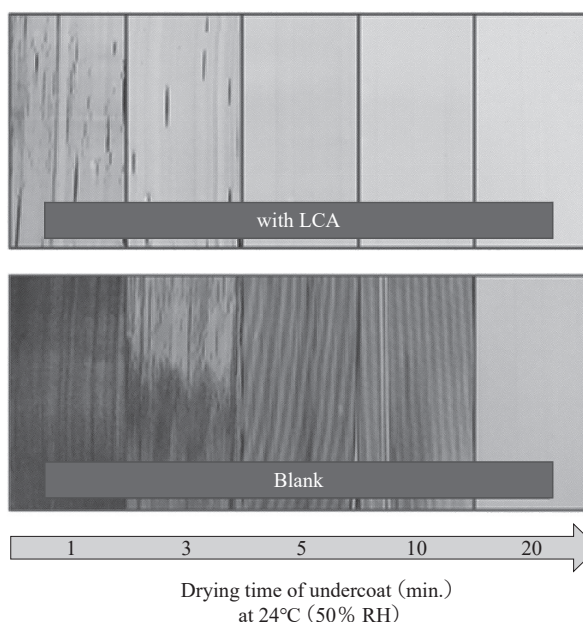
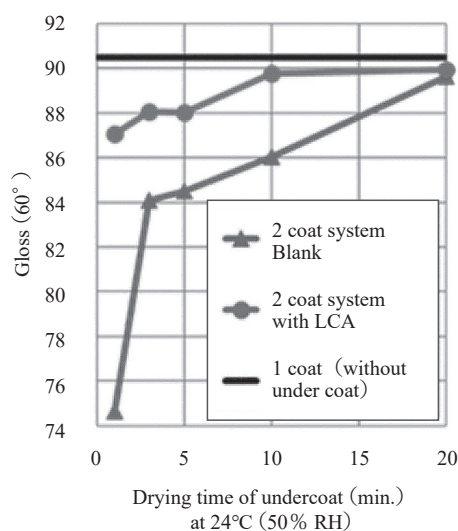


写真-3 塗膜外観(ハイライト)

り)における、下塗り塗料塗装後の室温での乾燥時間と上塗り塗料塗装後の塗膜光沢の結果とその時の塗膜外観の状態を第7図に示す。本試験では混層の状態を確認しやすくするため、下塗りを黒に、上塗りを白に着色している。

この塗装系では下塗り塗料と上塗り塗料が混層することで、上塗り塗料の光沢低下が問題となる。Blank 下塗り塗料では十分な光沢を得るためには20分以上の乾燥時間を設けてから上塗り塗料を塗装する必要があるが、LCA-24 添加下塗り塗料では10分の乾燥時間で高い光沢が得られており、塗膜外観の写真からもLCA-24により下塗り塗料の乾燥時間短縮が可能になることがわかる。以上のように、LCA-24を下塗り塗料に添加することで、塗膜外観の向上



第7図 下塗り塗料(黒)の乾燥時間と上塗り塗料(白)塗装後の塗膜光沢および塗膜外観

に加え、塗装工程の短縮・省エネルギー化が可能となる。

3. 植物由来原料を使用した添加剤

植物由来原料を使用した添加剤であるBAL (Botanical Additives for Life) シリーズを紹介する。

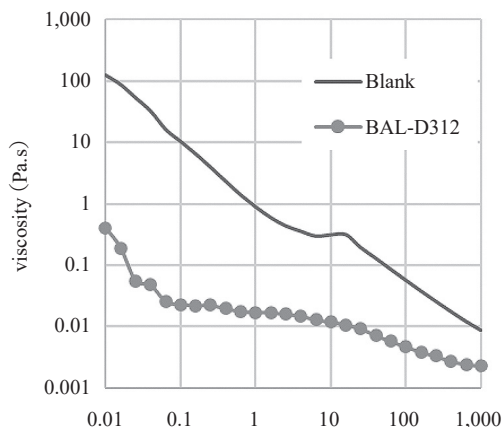
ディスパロンBAL-D310, BAL-D312は、植物由来原料を多く使用した顔料の湿潤・分散剤で、主に酸化チタンやシリカなどの無機顔料の分散に効果を期待できる製品である。

(1) 性状・特徴

第5表にディスパロンBAL-D310およびBAL-D312の一般性状を示す。

第5表 ディスパロンBALシリーズの一般性状

	BAL-D310	BAL-D312
主成分	特殊脂肪酸・アミン	特殊脂肪酸・アミン
外観	微黄色～褐色液体	微黄色～褐色液体
有効成分	100%	100%
バイオベース度	90%	81%
酸価	117	118
アミン価	117	118



第 8 図 減粘効果

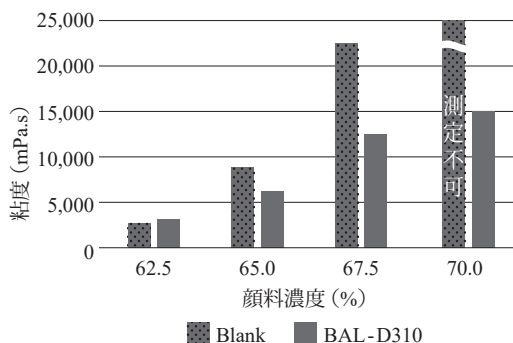


写真-4 沈降防止効果 (25°C, 2 週間)

分散剤の一般的な機能としては、顔料に配向し顔料の界面張力を低下させることにより媒体への濡れ性を向上させことや、顔料が機械的に解砕された後は顔料に吸着することで顔料同士の再凝集を防ぐ分散安定化などが挙げられる。BAL-D310, BAL-D312 はこれらの機能に加え、緩やかに顔料を凝集させるため顔料の沈降防止効果も期待できる。

(2) バイオベースインキ用炭酸カルシウムスラリーにおける BAL-D312 の効果

インキの充填剤として使用される炭酸カルシウム/酢酸エチルスラリーでの減粘効果とスラリーの貯蔵安定性を示す。なお、この評価ではバイオマスフィラーとして牡蠣殻由来の炭酸カルシウムを用いている。第 8 図、写真-4 より BAL-D312 を添加することで、大幅な減粘効果に加え沈降防止効果が得られており、スラリーの貯蔵安定性向上が期待できる。



第 9 図 顔料スラリーにおける顔料濃度とズリ速度 10s^{-1} におけるスラリー粘度

(3) バイオベースインキ用顔料スラリーにおける BAL-D310 の効果

第 9 図にバイオマス樹脂溶液中での酸化チタンの分散効果を示す。

酸化チタン/バイオマスインキ溶液で高濃度顔料スラリーを作製する際の作製可能な顔料濃度の上限を確認している。Blank に比べ、BAL-D310 を添加することで顔料の高充填化が可能となり、インキ作製工程の高効率化が期待できる結果となっている。

4. 塗膜の表面自由エネルギーを上昇させる添加剤

一般的に積層塗装系においては、上塗り塗料の濡れ性・密着性を良くするために、下塗り塗料より上塗り塗料の表面自由エネルギーを小さく設計する。その手法として、上塗り塗料に表面張力の小さいシリコンなどの表面調整剤を添加するということが従来から行われているが、リコート性や印刷適正が低下するリスクがあった。ディスパロン SEI シリーズは下塗り塗料に添加し、下塗り塗料の表面自由エネルギーを上げることで上塗り塗料の濡れ性を改善するという新しいコンセプトの表面調整剤である。

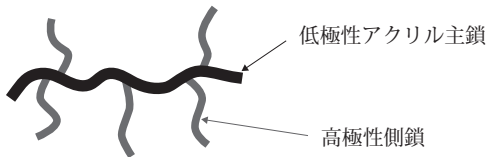
(1) 性状・特徴

第 6 表にディスパロン SEI シリーズの一般性状、第 10 図に分子構造モデルを示す。

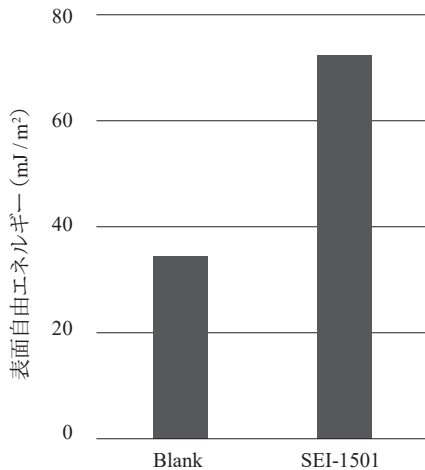
SEI シリーズは、アクリルポリマー骨格に高極性鎖の側鎖を持つ構造をしている。有効成分 100% にもかかわらず製品粘度が低いためハンドリング性良好で、容易に添加・分散が可能である。

第6表 ディスパロン SEI シリーズの一般性状

	SEI-1501	SEI-W01
主成分	アクリル系重合体	アクリル系重合体
外 観	無色～微黄色液体	無色～微黄色液体
有効成分	100%	100%
製品粘度	2.0 Pa.s	2.3 Pa.s
推奨塗料系	溶剤系塗料, 無溶剤塗料, UV 塗料	水系塗料, 無溶剤塗料, UV 塗料



第10図 ディスパロン SEI シリーズの分子構造モデル

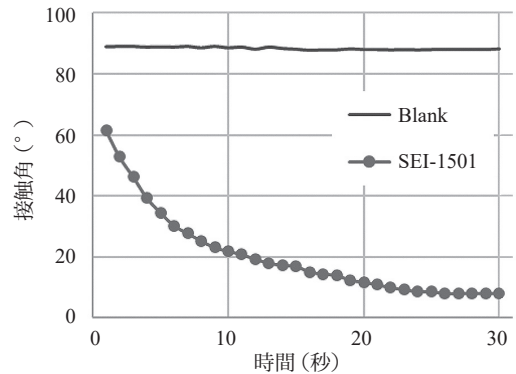


第11図 アクリルメラミン塗膜の表面自由エネルギー (Kaelble-Uy)

(2) SEI 添加塗膜の表面自由エネルギーと水接触角の測定

溶剤系アクリルメラミン塗膜での表面自由エネルギー測定結果を第11図に示す。SEI-1501 添加塗膜の表面自由エネルギー値が Blank と比較して高い値になっていることが確認でき、この結果は、SEI-1501 が塗膜の表面自由エネルギーを上昇させていることを示している。

この塗膜の水接触角を測定した結果が第12図である。SEI-1501 添加塗膜は水接触角の値が時間経過に伴い低下していることがわかる。SEI シリーズは低極性のアクリル主鎖と高極性



第12図 アクリルメラミン塗膜の動的な水接触角



Blank 塗膜 SEI 添加塗膜

第13図 SEI 添加塗膜の上塗り性評価結果



第14図 SEI 添加塗膜と上塗り塗膜の密着性評価結果

側鎖から構成されているが、塗膜界面が空気の場合には低極性のアクリル主鎖が塗膜表面に配向している。この塗膜表面に水が接触すると、界面を安定させるために水になじみやすい高極性側鎖が塗膜表面に再配向する。その再配向に伴い塗膜表面が親水化するため、水接触角も徐々に小さくなっている。

(3) SEI 添加塗膜の上塗り性評価

SEI シリーズを添加した塗膜の上塗り性を2つの方法で評価した結果を示す。

第13図は溶剤系アクリルメラミンクリアー塗膜に水性ペンで線を描いた結果である。Blank 塗膜は水性インクをはじくため線が不鮮明であるのに対し、SEI 添加塗膜には水性ペンで鮮明な線を描くことができる。

第14図は積層塗膜の密着性の評価結果である。硬化した溶剤系アクリルメラミンクリアー塗膜の上に水系アルキド白塗料を塗布、硬化する前にクリップを置いた。水系アルキド塗料を硬化させたのち、クリップをはがすことで層間密着性を評価した。SEI は溶剤系アクリルメラミンクリアー塗料に添加している。

いずれの結果からも、SEI シリーズを添加することで上塗り性が改善していることが確認でき、印刷適正や上塗り塗料の濡れ性、層間密着性を向上していることがわかる。

本稿では、環境対応型添加剤として水系塗料用レオロジーコントロール剤、塗装工程の短縮から省エネルギー化に貢献できる表面調整剤、植物由来原料を使用した分散剤、および添加塗膜の表面自由エネルギーを向上するという新しいコンセプトの表面調整剤について、その機能を交えつつ紹介した。

近年、環境問題をはじめとするさまざまな社会課題が注目されている中、塗料・塗装・塗膜に求められるニーズも多様化し、それに応じて添加剤に要求される性能や機能も高度化している。添加剤は塗料を構成する種々の原材料の中では極めて微量成分となるが、その果たす役割は極めて大きい。持続可能な社会の実現が求められる中、添加剤においてもそれに貢献できる製品の開発・提案が期待されていると考えている。