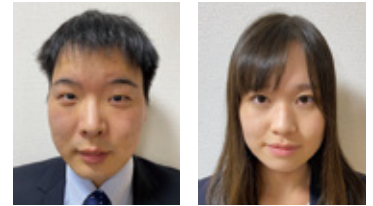


建築外装塗料用 NAD樹脂の制御技術

Control Technique of NAD Resins for Architectural Exterior Paint



荒木陽介

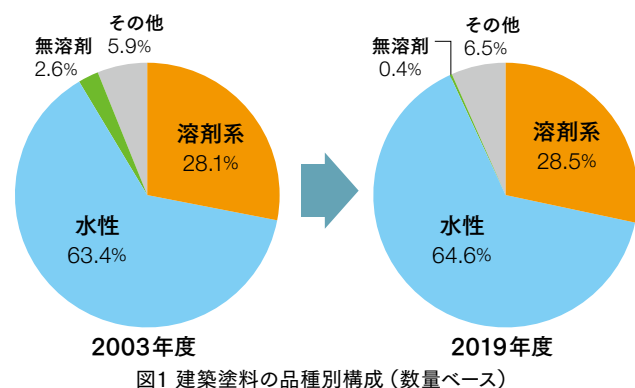
石井彩帆

荒木陽介 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 樹脂・化成品開発室
Yosuke Araki Resins & Tall Oil Products Development, R&D Center, R&D Company

石井彩帆 / 研究開発カンパニー プロセス開発部
Saho Ishii Process Development, R&D Company

1 はじめに

住宅やビル、マンションなど建物の現場塗装で使われる建築塗料は、2020年度実績で国内全塗料の出荷量の26～27%を占め、自動車や工業用などを含めた需要産業区分別では最も多い用途である¹⁾。建築塗料を品種別で見ると、水性塗料は数量ベースで約6割強を占めており、溶剤系塗料は全体の3割近くとなっている。この水性塗料と溶剤系塗料の比率について、2003年度と2019年度で大きな変化は見られていない(図1)。しかし、近年のSDGsに代表される環境への取り組みの観点から、溶剤系塗料から水性塗料への転換は大きくなると予想される。ただし、水性塗料は適用部の制限や性能面、寒冷地での使用が困難という課題を抱えているため、溶剤系塗料は今後も一定のニーズが存在し続けると想定する。



溶剤系塗料の中でも、比較的毒性の低いミネラルスピリットなど第三種有機溶剤を使用している弱溶剤系塗料は、環境に配慮した塗料の一つとして認知されている。当社では、「自然の恵みを暮らしに活かす」という理念の下、環境配慮型商品である弱溶剤系樹脂をこれまでも開発しており^{2) 3)}、市場にある不便・不快といった「不」の解決に向け取り組んできた。特に、バイオマス原料からなるアルキド樹脂を樹脂骨格に用いた、弱溶剤可溶性アルキド変性アクリル樹脂は、建築外装塗料用樹脂として各塗料メーカーに納入している。また、可溶性樹脂にはない塗装時の塗り

やすさ・タレにくさといった作業性や乾燥性のよさという観点から、NAD樹脂も同様に製品開発、販売を行っている。

NAD樹脂のNADとは「Non Aqueous Dispersion」の頭文字をとったもので、日本語では「非水分散型」という意味にあたる。一般的に分散型のアクリル樹脂というと、水に分散されたアクリルエマルションやディスパージョンを想像するが、非水分散型という名前のとおり水ではなくミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素(弱溶剤)中にアクリルポリマーが分散して粒子構造をとっている。なお塗料業界でのNAD樹脂は1970年頃から徐々に自動車用塗料用途や建築外装塗料用途に使用されるようになった⁴⁾。

本稿では、建築外装塗料用として使用されるNAD樹脂の概要から、樹脂設計時の留意点、NAD樹脂の特性制御について報告する。

2 建築外装塗料に使用される弱溶剤系樹脂

そもそも塗料は「保護」と「美観」、そして「機能」の付与を目的として被塗物に塗装する。塗料自体は、樹脂・顔料・分散剤や増粘剤などの添加剤・溶剤で構成され、これらの中でも樹脂は塗料の中核を担い、性能を大きく左右する成分となる。

建築外装塗料に用いられる主な樹脂として、アクリル樹脂・アルキド樹脂・エポキシ樹脂が挙げられるが、アクリル樹脂は耐候性が求められる上塗り用、アルキド樹脂は塗装作業性が求められる鉄部・木部用、エポキシ樹脂は防錆性が求められる下塗り用といったように樹脂の特性に応じて使い分けられている。

中でもアクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸エステルやスチレンなど二重結合を持つモノマーがラジカル重合反応で合成された樹脂であり、当社においても昭和後期より製造・販売を行ってきた。そして建築外装塗料の上塗り用として使用されている弱溶剤系アクリル樹脂は、分子量分布・モノマー設計・変性により機能制御できる。例えば、弱溶剤に可溶性アルキド樹脂にアクリルモノマーをグラフト重合させて得られるアルキド変性アクリル樹脂は、アルキド

樹脂の利点（光沢、顔料分散性、塗装作業性）とアクリル樹脂の利点（耐候性、耐アルカリ性、乾燥性）を兼ね備えた設計が可能である。それ以外にもエポキシ変性やシリコン変性など、発現させる機能に応じて変性が行われる。

また、弱溶剤を使用してアクリル樹脂の形態を分散体とすることで、可溶性樹脂にはない性質を付与することができる。これが本稿の主役であるNAD樹脂である。

3 NAD樹脂の特徴

3-1 NAD樹脂の構造、形成

NAD樹脂の粒子構造は、弱溶剤に不溶なコア成分および、そのコア成分を取り囲むように存在し分散安定剤として機能する弱溶剤に可溶性成分で構成される（図2）。

また、NAD樹脂の形成機構は次のとおりである（図3）。

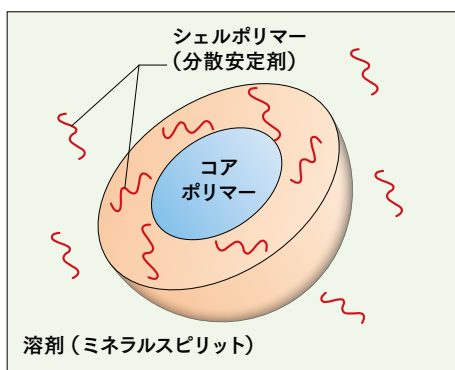


図2 NAD樹脂の構成

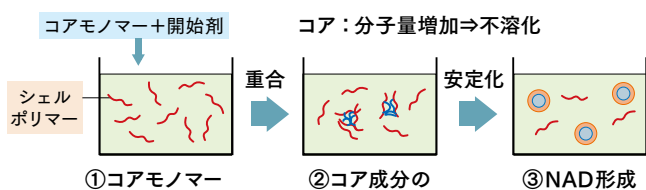


図3 NAD樹脂の形成

- ①溶剤に可溶性成分（分散安定剤）の存在下で、コアモノマー+開始剤を滴下する。
- ②SP（Solubility Parameter/溶解度パラメーター）の低い弱溶剤中でSPの高いコア成分がポリマー化すると弱溶剤に不溶となるため、ポリマー成分は析出し始める。
- ③系中に漂うシェルポリマーがコアポリマーを包み込み、安定化を経ることでシェル/コア構造を有するNAD粒子が形成される。

なお、SPは凝集エネルギー密度の平方根と定義される物性値であり、溶媒の溶解挙動を示す数値になる。分子構造が既知の化合物・ポリマーの場合、HoyやFedorsの理論計算よりSPを算出することが可能である。

3-2 NAD樹脂のメリット・デメリット

可溶性アクリル樹脂と比べた際のNAD樹脂のメリットとデメリットを下記に示す。

(a) チキソ性の発現

チキソ性は塗装時の作業性向上に寄与する。チキソ性については4-1で詳細に述べるが、塗装作業時は塗りやすく、塗り終わるとタレにくいという性能に関わっている。また、塗料にチキソ性を付与する揺変剤などの塗料添加剤は、含有量が多いと塗膜性能を悪化させる原因にもなる。添加剤のみならず、樹脂自体からのチキソ性発現は塗膜性能面からも重要となる。

(b) 高分子量設計・ハイソリッド化が可能

溶剤に可溶性樹脂は、ポリマーの分子量が大きくなるにしたがって樹脂の粘度も高くなる。高分子量であると塗膜性能に有利であるが、あまりに粘度が高いと塗料を塗装する際の作業が困難という問題が生じる。対して、NAD樹脂は分散系であるため高分子量であっても低粘度設計が可能である（図4）。同様の理由で、ハイソリッド化も可溶性アクリル樹脂と比べて実施しやすい。環境対応の面でも、溶剤使用量の削減という観点でNAD樹脂は適していると考えられる。

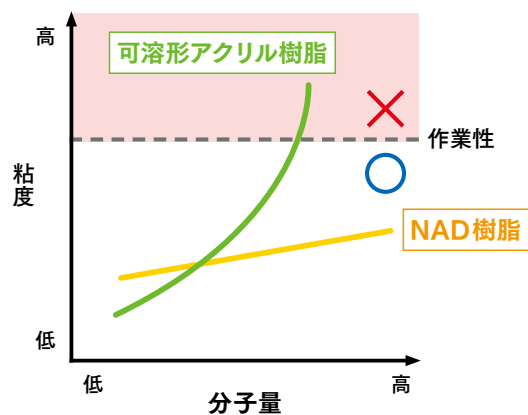


図4 粘度と分子量の関係

(c) 樹脂設計が豊富

シェル/コア構造をとっているため、反応性基・極性基の導入や樹脂の高Tg化など可溶性樹脂では困難な設計を行うことができる。設計次第では、シェル/コア間の粒子内結合や粒子間の非共有結合性相互作用の導入も可能であり、可溶性樹脂以上の性能発現が期待できる。

(d) 顔料分散に不向き

酸化チタンやカーボンブラックなどの顔料を分散する際、顔料分散剤や可溶性アクリル樹脂を使用する例が多い。顔料分散する際は高いせん断力がかかるため、NAD樹脂の粒子構造が維持できない場合がある。コア成分を分散するシェル成分が引き離され、顔料吸着することが機構として想定される。

ここまでNAD樹脂の構造から特徴まで説明してきたが、

今一度可溶性アクリル樹脂とNAD樹脂について、メリットとデメリットを整理する(表1)。

表1 可溶性アクリル樹脂とNAD樹脂のメリット・デメリット

樹脂分類	可溶性アクリル樹脂	NAD樹脂
メリット	(d)顔料分散が可能	(a)チキソ性の発現 (b)高分子量設計・ ハイソリッド化が可能 (c)樹脂設計が豊富
デメリット	(a)チキソ性は低い (b)高分子量設計・ ハイソリッド化は困難 (c)NAD樹脂より 設計の自由度は劣る	(d)顔料分散に不向き

4 NAD樹脂の設計

NAD樹脂は多くのメリットを有した魅力的な樹脂だが、分散系の樹脂であるがゆえに樹脂設計は非常に複雑である。仮に設計が適切でなかった場合には、塗料の性能不良につながる恐れがある。NAD樹脂のよさを最大限引き出すために必要な樹脂設計時の留意点、そして制御技術について説明する。

4-1 NAD樹脂のチキソ性制御

前述のとおり、NAD樹脂はチキソ性を有することが塗装時の作業性向上に一役買っている。そもそもチキソ性はチキソトロピー性の略であり、分散系で発現しやすいレオロジー現象である⁵⁾。高せん断速度では低粘度、低せん断速度では高粘度に変化するような、粘度が時間・せん断速度によって変化する特性のことを指す。このチキソ性は、静置時はNAD粒子が安定な位置で相互作用しネットワークを作るため粘度が高くなり、攪拌するとネットワークが壊れてバラバラになるため粘度が低くなるという機構で発現しているといわれている(図5)。

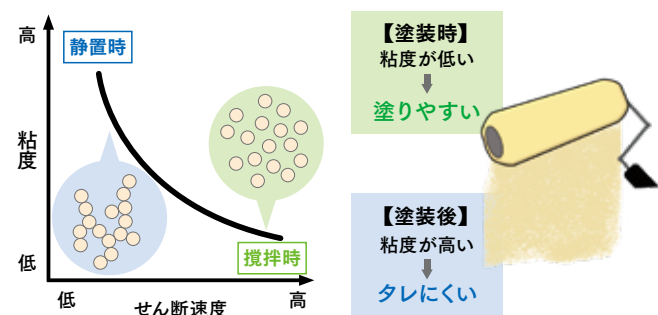


図5 NAD樹脂のチキソ性発現

ただし、NAD樹脂であってもすべてが同様にチキソ性を発現するとは限らず、設計によってチキソ性は制御することができる。図6は当社で作製したNAD樹脂の一事例であるが、モノマー組成、重合開始剤、その他条件を同一とした際のTI (Thixotropic Index) とシェル/コ

ア比率についてプロットしたグラフである。なお、TIは低シエア時の粘度が高シエア時の粘度の何倍になるかを指数として表しているものであり、チキソ性が大きいほどTIは高い値になる。例えば、回転粘度計(B型粘度計やE型粘度計)の5回転(rpm)と50回転(rpm)など10倍異なる回転数時の粘度比が使われる。

$$TI = (\text{低回転数での粘度}) / (\text{高回転数での粘度})$$

※チキソトロピー: TI>1

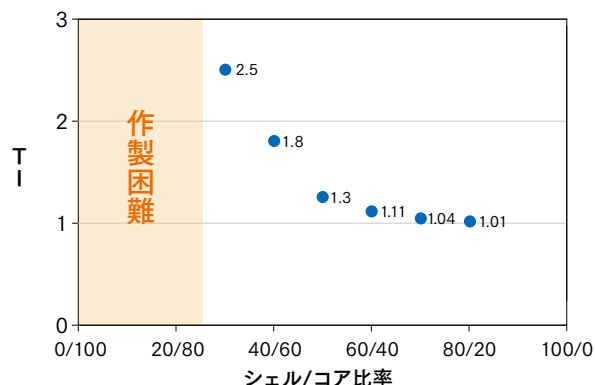


図6 TIとシェル/コア比率の関係

シェル/コア=80/20ではTIはほぼ1であり、チキソ性が低すぎるのがわかる。シェルポリマーの比率を下げると次第にTIは高くなり、例えばシェル/コア=40/60ではTI=1.8を示した。しかし、この樹脂設計や合成操作内ではシェル/コア=25/75よりもシェル比率が低い領域ではNAD樹脂の流動性が担保できず、樹脂自体の作製が困難であった。

TIとシェル/コア比率の関係について、次のように考察している(図7参照)。

番号	①	②	③
シェル/コア比率	低い	中程度	高い
粒子間相互作用	強い	中程度	弱い
TI	高い	中程度	低い

※シェル/コア比率が低すぎると、NAD粒子が形成されない、あるいは強力な粒子間相互作用で流動性不良が生じる。

図7 NAD樹脂のシェル/コア比率と相互作用について

- ③のとき、弱溶剤中のシェルポリマーが多く存在するため、NAD粒子間の相互作用が阻害されてTIは低くなる。
- 一方、①のようにシェル/コア比率が低いときは、NAD粒子間に存在する可溶成分が減るため相互作用が強くなり、TIは高くなる。

ここまでチキソ性の制御に関してシェル/コア比率に焦点を当てて述べてきた。その他、極性基やシェル/コア間の結合などでもチキソ性は変化する。当社のNAD樹脂開

発では、これら複数因子を制御してチキソ性やその他性能を発現している。

4-2 造膜性の制御

NAD樹脂は分散系であるがゆえに、設計が適切でなかった場合は均一な塗膜形成ができず、造膜不良が生じる。この造膜不良は、塗膜性能の悪化につながるため注意が必要である。

図8は当社で作製したNAD樹脂の一事例であるが、NAD樹脂を使ったクリアー塗膜の透明性と、シェル/コア間のSP差（ Δ SP）の関係を表している。グラフはクリアー塗膜の透明性を縦軸にとり、コアポリマーのSPを変化させたときのシェル/コア間のSP差（ Δ SP）についてプロットしている。

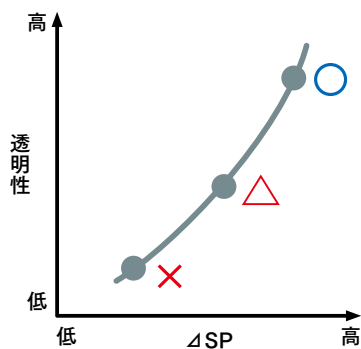


図8 透明性と Δ SPの関係

クリアー塗膜の透明性とシェル/コア間の Δ SPの関係について、次のように考察している。

- ・ コアポリマーのSPが高いほど弱溶剤中でコア成分は不安定となり、シェル成分がコア成分をしっかりと包み込むため粒子性の高いNAD樹脂となる。
- ・ NAD樹脂の粒子性が高いほど、造膜時に最密充填構造がとれるため、より均一な塗膜を形成する。

4-3 低温安定性の制御

低温安定性もNAD樹脂が分散系であることによる注意すべきポイントの一つである。日本の厳しい冬の寒さを考慮して、 -10°C といった低温下でもNAD樹脂が安定であることが重要である。設計が不適切な場合、低温条件下では分散安定剤として機能するシェル成分が弱溶剤に溶解せず、溶剤の分離が生じる。

制御手法の一例として、シェル成分のSP調整が挙げられる。シェル成分のSPが低下するようモノマー設計することでSPの低いミネラルスピリットなど弱溶剤への溶解性が高まり、NAD樹脂の低温安定性が向上する。

4-4 架橋反応の利用

NAD樹脂は高分子量設計が可能なので、架橋系を含まないラッカー型でもある程度の性能は付与できるが、架橋

によりさらに性能を高められる。

建築外装塗料用の弱溶剤系アクリル樹脂で一般的に用いられる架橋反応を表2に記載している。

表2 架橋反応と塗料の特徴

分類	架橋	耐水性	耐候性	コスト
1液	酸化重合	△	△	○
	金属キレート	△	○	△
	水素結合性相互作用	○	○	○△
	アルコキシシランの縮合	○	○	△
2液	ウレタン架橋	○	◎	△

NAD樹脂でも同様の架橋反応が適用可能であるが、留意すべき点もある。

- ・ シェル成分の架橋が少ない→連続相の架橋密度が小さくなり、塗膜強度が弱くなる。
- ・ シェル成分の架橋が多い→コア成分が関与する前に架橋反応が完結し、コア成分は脆弱部として残る。

例えば、NAD樹脂のシェル/コア間を結合するといった粒子制御を施すことで、少量の架橋でも塗膜強度を担保することも可能である。架橋により塗膜性能を引き出すことは可能だが、分散樹脂との相性や色分かれ性（一般塗装部とタッチアップ部の色差など）なども注意する必要がある。

5

おわりに

当社では、これまで述べてきたNAD樹脂の制御技術により、建築外装塗料向けにNAD樹脂を開発してきた。直近の開発事例としては、水素結合相互作用が可能な特殊骨格を導入し、優れた耐熱軟化性や耐候性の発現を意図した製品を開発上市した。また、NAD樹脂特有のモノマー臭気を改善した低臭気NAD樹脂も開発している。今後もNAD樹脂の開発、基盤技術の構築を通じて、「超耐候性」「耐皮脂軟化性」など高付加価値製品を生み出し、市場の「不」を解決していく。

また、環境問題に直面しているこの状況下で、真の環境にやさしい塗料用樹脂として、弱溶剤系樹脂と同等性能を有する水性塗料用樹脂の開発にも着手している。社会に貢献できるものづくりに向けて、一層精進していく所存である。

〈参考文献〉

- 1) 「塗料年鑑 Yearbook of Paint & Coatings 2022」(株式会社 塗料報知新聞社)
- 2) 大橋 祐紀「HARIMA Quarterly No.122 2015」(ハリマ化成グループ株式会社)
- 3) 宮崎 祐樹、奥村欣也「HARIMA Quarterly No.143 2020」(ハリマ化成グループ株式会社)
- 4) 村田 耕一郎「色材協会誌 No.48 (11) 686-692 1975」(一般社団法人 色材協会)
- 5) 上田 隆宣「測定から読み解くレオロジーの基礎知識」(株式会社 日刊工業新聞社)