

環境対応型添加剤の開発動向と今後の展望

2021年8月4日

ビックケミー・ジャパン株式会社
イノベーション ディベロプメント
若原 章博

本内容は、「塗装技術」誌様創刊 60 周年記念別冊号(2021年7月発行)の塗料原材料・塗料開発の変遷と今後の展開(章)に掲載していただきました。発行社・編集者様のご了解の元、ご紹介させていただきます。

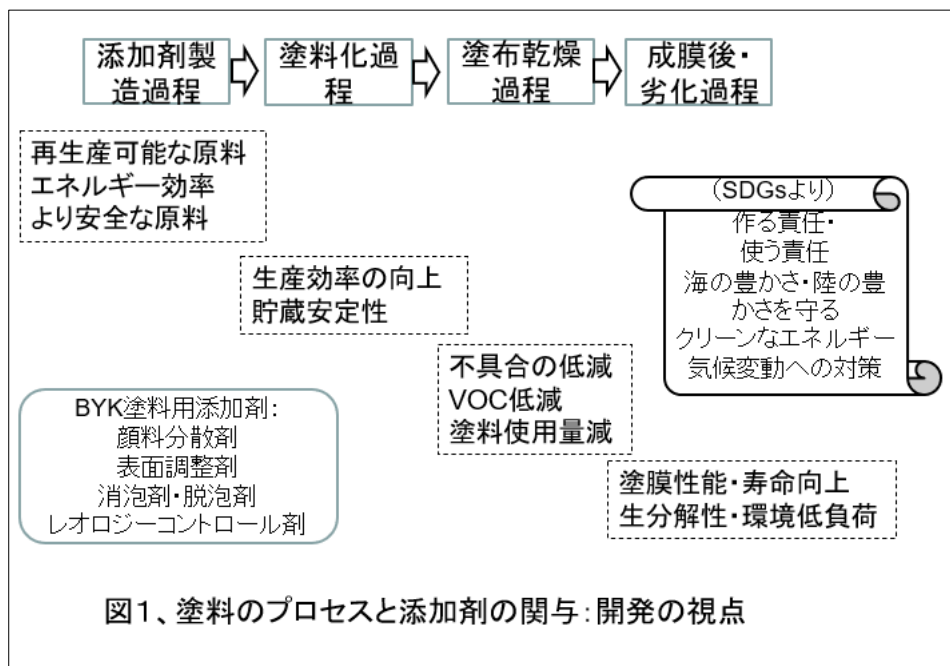
http://www.rikou.co.jp/paint_tech/index.html

Sustainable Development Goals (SDGs) 達成やカーボンニュートラルの視点も踏まえ、今後の塗料・コーティング向けの添加剤の開発動向について述べる。

1. 添加剤開発の動向

塗料の製造から塗布・乾燥、成膜後の機能と劣化後の廃棄・回収・排出の一連の塗料ライフサイクルの中で、どんな寄与が添加剤でできるのか、その視点を第1図に示す。顔料の分散安定化・沈降防止、塗布液の濡れ・膜欠陥の防止、光沢・発色・撥水(はっすい)性など塗膜性能などの機能の向上に加え、SDGs で掲げられている目標達成の視点からも、添加剤の開発が取り組まれている1)。

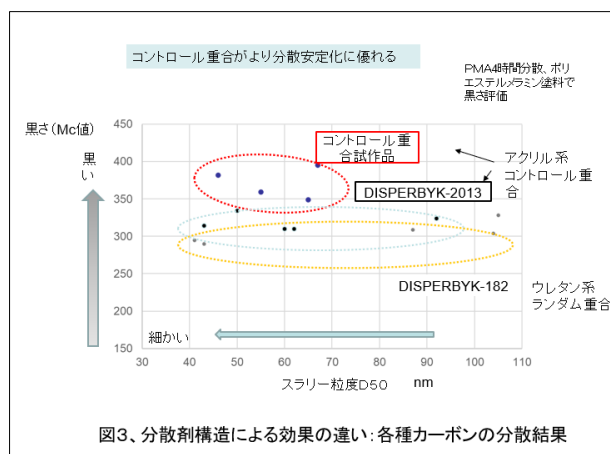
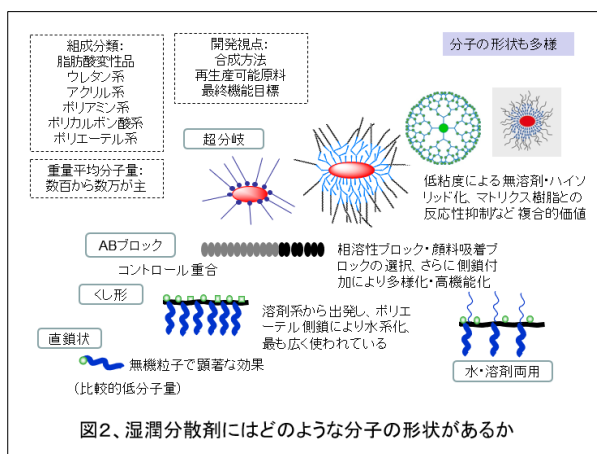
植物由来のような再生産可能原料の使用、生体系へ大きな影響を与える物質を原料として用いない、あるいは残存率を下げることで、エネルギー消費の少ないよりマイルドな反応・製造条件などが検討されている。添加剤が用いられる塗料においては、分散時間の短縮・製造フローの簡素化をはじめ、VOC 削減につながる塗料・塗装方式の設計を助けること、再生産可能原料をベースにした塗料向けの開発など、添加剤メーカーとしての役割を認識している。また、廃棄においてもマイクロプラスチックに代表される海洋汚染をもたらさない材料という視点も重要である。次項より添加剤の種類ごとに詳細を述べる。



2. 湿潤分散剤の開発動向

(1) 分散時間の短縮・難分散粒子の分散安定化:たとえば電池での生産効率化

粒子状材料の特性を十分引き出すための湿潤分散剤の役割は大きくなっている²⁾。湿潤分散剤の構造を第2図に示す。直鎖状の比較的低分子量の分散剤から、くし型湿潤分散剤、3次元的に広がる超分岐のタイプなど化学構造も形状も多様である。2000年以降では特に分子構造・分子量分布を制御できるコントロール重合のタイプの分散剤をはじめとして、ユニークな構造・合成方法の湿潤分散剤が開発されてきている。塗料系により最適な湿潤分散剤は異なるので、どの構造が優れているかは一概には言えない。第3図は、市販のカーボンブラックをスラリー分散(分散樹脂を用いない)し、その粒度分布とメラミン系焼き付け塗料にしての黒さを評価したものである。構造制御されたコントロール重合の湿潤分散剤が、この系では粒子径も細かく、また黒さも勝ることがわかる。電池分野ではグラフェン・カーボンナノチューブや活物質の分散において、粒子凝集を抑制する湿潤分散剤の安定化機能により、低粘度化・高充填化、分散時間の短縮が図られる。



(2) 塗膜性能の向上:構造制御の有効性

耐水性など塗膜性能の向上につながる湿潤分散剤の開発も意欲的になされている。特に水系塗料では耐水性などの向上は課題として大きい。ポリカルボン酸塩系はその親水性ゆえ耐水性に弱点があるが、疎水性鎖を導入することで耐水性の向上が図られている。以前から水性アルキド塗料に適する添加剤など欧州で取り組まれていたが、防食プライマーでの水系化に貢献できる、

耐水性に優れた「DISPERBYK-2081」なども開発されている。ポリ乳酸を用いた塗料設計など、バイオマスペースの塗料に適するような湿潤分散剤も開発が進められている。

また、湿潤分散剤の塩基性吸着基がエポキシ系でゲル化の原因となり、使用に制約があるケースがある。これに対して、分子構造を制御することで、樹脂との反応性を抑制する道が広がった。第2図の超分岐(ハイパーブランチ)タイプの分散剤「DISPERBYK-2152」は吸着基であるアミンを分岐したポリエステル相溶性鎖で覆うことで、エポキシとの反応性を回避している。

(3) 塗料製造方法の革新への役割:ユニバーサルカララントの製造

水系でも溶剤系塗料でも対応可能なユニバーサルカララントシステムは、在庫すべき顔料分散体の品数を減らすことができる。分散体としては溶媒に水を用いて、塗料化では水系はもちろんのこと、溶剤系塗料に安定して混合できる。そのために、湿潤分散剤「DISPERBYK-2055」は水系でも溶剤系でも顔料が凝集しないような安定化を実現できるよう、ユニークな構造をしている(第2図:右下参照)。疎水性鎖と

親水性鎖が隣り合い、この部分を見れば界面活性剤構造である。別に顔料吸着基もあり顔料に吸着し、分散安定化しカララントを形成する。ベース塗料に加えられた後、水系ベースでは親水性鎖が、溶剤系ベースでは疎水性鎖が伸長し、凝集等を防止する。

3. 表面調整剤の開発動向: 表面張力を上げる表面調整剤, 塗料液と塗膜の特性を独立に制御
オリゴマー・マクロマーの新たな採用により、表面調整剤もその機能を拡大してきている。ポリアクリレート骨格にポリエーテルマクロマーやシロキサンマクロマーを付加した分岐構造で、従来の有機変性ポリシロキサン系やポリアクリレート系ではできなかった特性を塗料に付与できるようになった(第4図参照)。クロマー技術の表面調整剤は以下の特徴点を持つ(第5図参照)。塗膜の表面張力(表面自由エネルギー)を上げることができ、超親水性表面が得られる。また塗料液の表面張力は下げるが、塗膜の表面張力を下げることがないので、塗膜特性には影響を与えない。

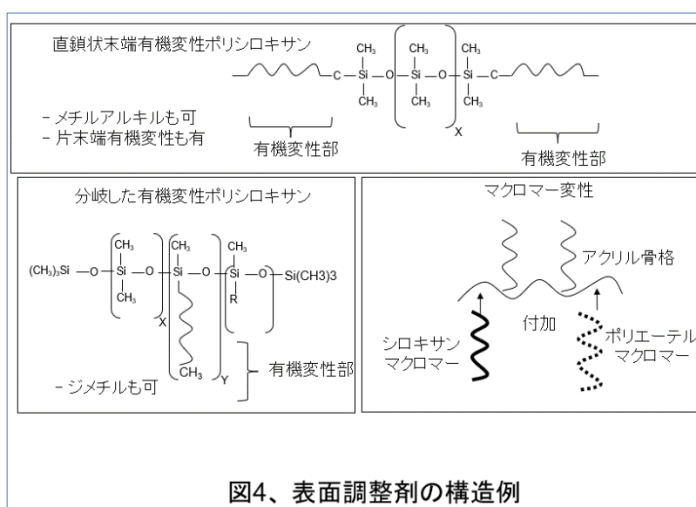


図4、表面調整剤の構造例

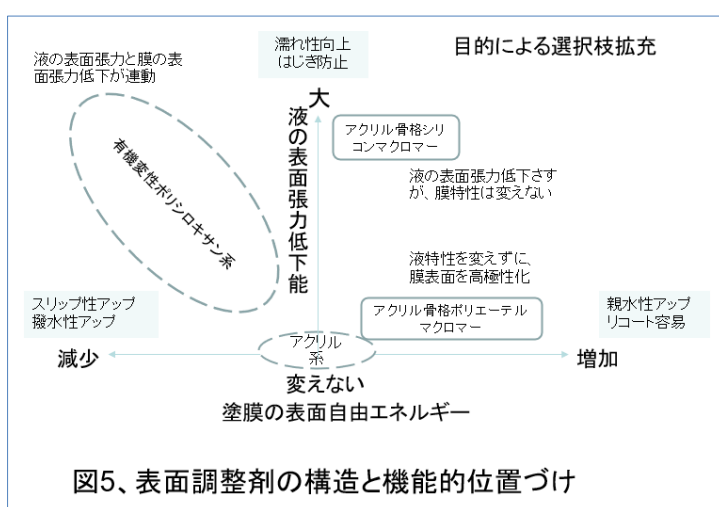
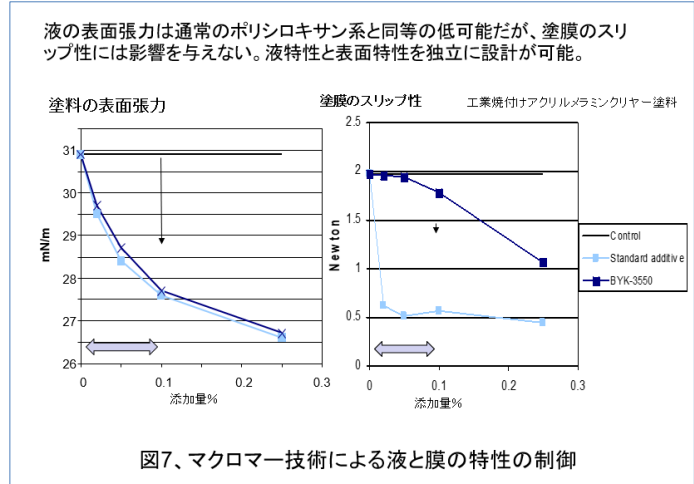
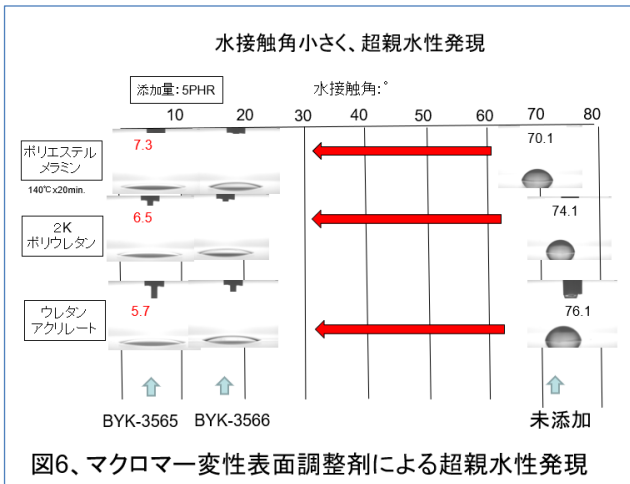


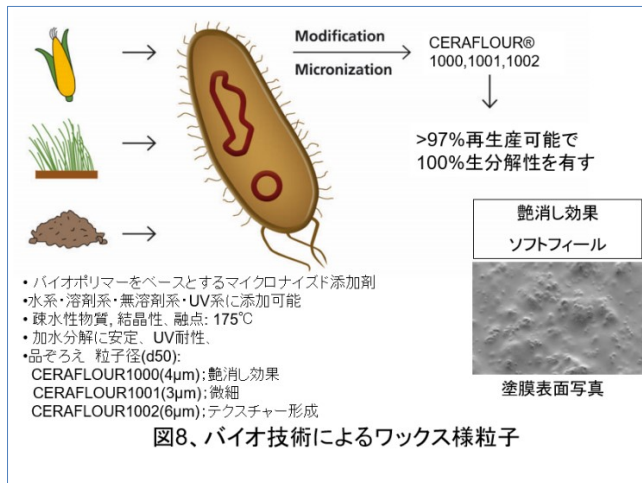
図5、表面調整剤の構造と機能的位置づけ

第6図にポリエーテルマクロマー変性アクリルを各種塗料に添加し、塗膜の水接触角を測定した例を示す。コントロールの水接触角が70°を超えているのに対して、マクロマー技術を用いた「BYK-3565」, 「BYK-3566」を添加した系では、10°未満に低下している。写真にも示すような超親水性塗膜が得られる。また、コーティング液の特性と塗膜特性を独立にコントロールできるようになったことも塗料設計では有用である。ハジキ防止には塗料液の表面張力を下げることが必須であるが、従来の有機変性ポリシロキサンでは同時に膜がすべりやすくなったり、リコート不良の懸念があった。シロキサンマクロマー変性ポリアクリレート「BYK-3550」は、液の表面張力は通常の有機変性ポリシロキサン並みに下げるが、塗膜の表面張力は変えないので、この懸念事項は払拭できる(第7図参照)。



4. ワックス系添加剤の開発動向: バイオプロダクトの艶消し材 CERAFLOUR 1000 シリーズ

ポリエチレンやポリプロピレンなど合成ワックスが、擦り傷対策やスリッパ性アップおよび低下など床用塗料・建材塗料に用いられている。しかしながら樹脂ビーズも含めマイクロプラスチックの海洋への流出、生物への取り込みが懸念されている。そうした中、生分解性のあるバイオポリマーをベースにしたワックス系添加剤が開発・上市されている(第8図参照)。微生物による発酵工学を用いてつくられ、添加剤としては97%以上のバイオ生成物(全有機炭素含有量に占めるバイオ再生可能炭素 BRC の割合: ASTM D6866-20 法 B (AMS))で、生分解性を持つ。塗料に添加すると、艶消し効果と共にソフトな仕上がりになる。同時に触った感じもソフトで温かみがあり、触覚のコントロールに役立つ(3, 4)。各種フィルム・木工塗料に限らず、人の身の回りに増えている介護ロボットや家庭用のロボットの表面特性をソフトに変えることで、ロボットの人への親和性を高めることができるのではないだろうか。



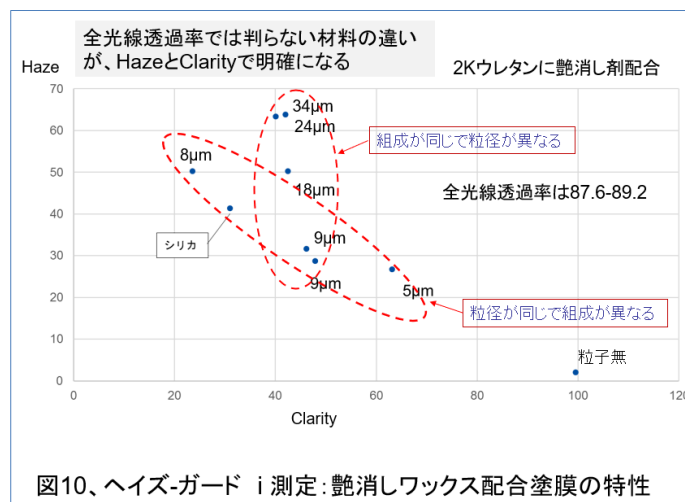
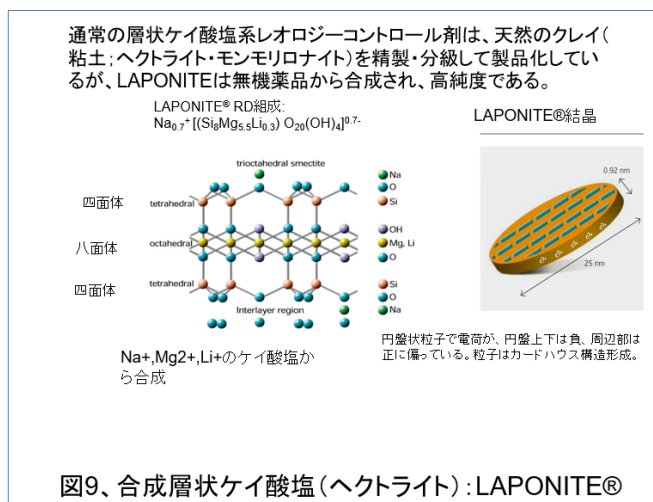
5. 消泡剤の開発動向: 石油由来原料から脱却するグリーン消泡剤

消泡剤の多くはポリシロキサン系、鉱物油系、その他ポリマーなどを主成分としている。一方、印刷インキでは植物由来材料への切り替えが進んでいる(5, 6)。消泡剤でも植物油を原料に用いたタイプがすでに上市されている。消泡剤としての効果は従来の鉱物油系と同等以上である。

植物由来原料の「**BYK-1740**」は、VOCフリー、生分解性がある水系用消泡剤である。建築内装塗料や植物油由来のインキなどの設計に適している。消泡剤の添加量は一般的には全配合中の1%にも満たないとはいえ、環境に配慮したコーティング液向けに今後も品ぞろえが増えていくものと思われる。

6. レオロジーコントロール剤の開発動向:無機系の利点, 人体接触分野への適用

天然由来原料の層状ケイ酸塩ベントナイト・ヘクトライトは、粘土・クレイとして人類とは長い付き合いの材料である。精製・分級したものがレオロジーコントロール剤として多用されている。一方、人工に合成したヘクトライト「**LAPONITE**」は純度も高く化学的にも安定で、塗料・化粧品での粘性付与剤、さらには医療分野でのゲル材料として検討が進んでいる(第9図参照)。また、「**LAPONITE**」が円盤状のナノ粒子(直径 25nm, 厚み 0.92nm)であることを利用し、膜中で並行に並ばせることで、フィルムのガスバリア性を上げることができる。あるいは結合水および遊離水を保持することから、帯電防止機能も示す。粘性付与だけではなく層状ケイ酸塩の特性の1つである。



7. 測定機器の開発や界面現象の解析も添加剤開発と相互補完

測定機器の開発・改良や評価技術の向上も、塗料・コーティング技術向上に貢献している。

仕上がり肌評価・色ムラ評価・見る角度による色変動の評価・透明性など、ラボにとどまらず現場やライン管理で用いられている。仕上がり肌の評価として定評のある wave-scan (BYK-Gardner 社) の第3世代「**wave-scan 3 dual**」は、高エネルギーLEDの採用により、トップコートほどには艶が高くない中塗り面の測定も可能になった。客観的で信頼性の高いデータと解析ソフトにより、材料および工程評価が大きく進むことが期待される。BYK-Gardner 社の「**haze-gard i**」(ヘイズガード i)では、全光線透過率に加え、広角散乱と狭角散乱からヘイズとクラリティの2つの測定値が得られる。従来の全光線透過率ではわからなかったフィルムの特徴を解析することができる。

第10図に2液ウレタン塗料に組成と粒子径を変えた艶消し剤を配合したフィルムの測定結果を示す。ワックス組成が同じで粒子径の異なるサンプルは、ヘイズに違いが検出される。一方、粒子径はほぼ同じで、組成の異なるサンプルは、クラリティとヘイズに傾向が見られる。リサイクル材料を用いたフィルムの透明性の評価にも有効である。定量的な評価ができることや、組成要因・工程要因などの解析にも有用で、実験工数の短縮にもつながる。

環境や生体への汚染物質として、消泡剤に用いられてきた乳化剤アルキルフェノールエトキシレートや防腐剤、PTFE ワックス中のペルフルオロオクタン酸(PFOA)関連物質、シロキサン系表面調整剤中の環状シロキサン(D4-D6)など、添加剤中の残存成分の低減ならびに不使用の取組も積極的にされている。植物由来材料についても、熱帯雨林を伐採してヤシのプランテーションを広げるのがいいとは思えない。添加剤メーカーとして、SDGs の 17 個の目標の実現に対して、今後も正面から取り組んでいきたいと思う。当社では技術情報や安全情報の公開も心がけており、ご興味ある方はお問い合わせをいただきたい。また表面に関するトラブルや問題解決、添加剤の効果をわかりやすく示す動画も公開しているので、参考にいただければ幸いです。

《参考文献》

- 1) ビックケミー・ジャパン(株)ホームページ, www.byk.com/jp
- 2) Akihiro Wakahara, J.Jpn.Soc.Colour Mater., 92・5, 2019, pp.147-153
- 3) 若原章博『車載テクノロジー』, 技術情報協会, 6・9, 2019年, pp.21-
- 4) 若原章博「第3節ワックス添加剤・表面調整剤によるコーティング膜の触感制御」, 『高分子トライボロジー』, 技術情報協会, 2020年, pp.165-175
- 5) Hideki Nishi, J.Jpn.Soc.Colour Mater., 93・6, 2020, pp.170-174
- 6) Michio Yabuno, Ryo Sugawara, J.Jpn.Soc. Colour Mater., 93・6, 2020, pp.182-188

BYK 製品

[湿潤分散剤](#)

[表面調整剤](#)

[レオロジー剤](#)

[消泡剤および脱泡剤](#)

[密着性付与剤およびカップリング剤](#)

[プロセス添加剤](#)

[ワックス添加剤](#)

[適用分野 - BYK](#)

[BYK Additives - YouTube](#) BYK YouTube で添加剤の効果をご覧ください。
動画タイトル、説明を日本語化したものもございます。

◎BYK ホームページからお問合せ、ご相談をいただけます。

<https://www.byk.com/ja/contact>



ビックケミー・ジャパン株式会社 www.byk.com/jp

東京 03-6457-5501 (代) 大阪 06-4797-1470 (代) テクニカルセンター 06-6415-2660 (代)

e-mail info.byk.japan@altana.com