

コーティング用水性樹脂
ガイドブック **改訂版**
～ナノメータ世界の可視化とコントロールへの進展～

2021.12.20 中山雍晴

緒 言

初版出版からの3年間に多くの人に読んでもらえたので、水性には多くの複雑な現象が本来的にあり、溶剤型からの類推ではなく水性は水性として基礎から学ぶ必要のあることは認識して頂けたと思う。文献などの新知識は簡単にインターネットでも検索できるが、それをクイズの答えに終わらせることなくその価値を評価し活用するためには、そこで起こりうる基礎現象を正確に理解していることが必須である。コーティング用水性樹脂に関する古今東西の知見が漏れることなく整理整頓されているこのガイドブックの活用こそがそこに至る最良の近道である。

初版後の3年間で進歩したことはそう多くはないが、重要なところで進歩が認められる。1つ目は水に影響されることなく精密な合成ができるリビングラジカル重合の活用が始まったことでナノ世界のコントロールが始まっていること、2つ目は水潜在性動的共有結合あるいは水素結合等の水がかかわる反応性や付着性に斬新な知見が加わりつつあること、3つ目は有機系で先行しているナノ顔料の利用が水性系でも急速に進められていることである。改訂版ではこの3点を書き加えた。

それ以外の大きな追加項目は10章の増粘剤用樹脂である。増粘剤は塗膜に必要な樹脂ではないが、コーティング用水性樹脂ガイドブックである以上水性塗料には必ず必要な増粘剤も含むべきだと考えて付け加えることにした。増粘効果は増粘剤単独で起こるものではなく樹脂や界面活性剤とも密接に関係しており、そのメカニズム解明もナノ技術進歩のたまものである。

目 次

1章	コーティング用水性樹脂の特徴	9
<hr/>		
2章	現行コーティング用水性樹脂の構造と使い分け	11
<hr/>		
	1) 形態による分類	11
	2) 大きさの比較	13
	3) 樹脂形態によるコーティングにおける使い分け	15
<hr/>		
3章	コーティング用水性樹脂の合成	17
<hr/>		
3.1	コロイダルディスパージョンの合成方法	17
	1) アルキド樹脂（脂肪酸変性ポリエステル樹脂の通称）	17
	2) アクリル樹脂	19
	3) エポキシ樹脂	19
3.2	ポリウレタンディスパージョンの合成	19
	1) 合成方法	20
	2) ポリウレタンディスパージョンの修飾	21
3.3	エマルションの合成	23
	3.3.1 界面活性剤によるエマルションの生成	23
	3.3.2 自己分散によるエマルションの合成	24
	1) 自己分散エマルション合成に必要な基本的要素	24
	2) 汎用塗料用樹脂エマルションの合成（アルキド樹脂エマルション）	25
	3) 汎用塗料用ハイブリッドエマルションの合成（アルキド樹脂／アクリル樹脂ハイブリッドエマルション）	26
	4) 工業塗料用エマルションの合成	29
3.4	ラテックスの合成	30
	3.4.1 界面活性剤を使用するエマルション重合	31
	1) 界面活性剤によるエマルション重合の基本原理	31
	2) 水溶性モノマーを併用するエマルション重合	32
	3) 現行のコーティング用ラテックス製造方法	33
	3.4.2 コロイドを使用するエマルション重合	34

1) 水溶性オリゴマーまたはポリマー（保護コロイド）を利用するエマルジョン重合法の基本と進歩	34
2) ポリビニルアルコールを安定剤とするエマルジョン重合	35
3) リビングラジカル重合を利用するエマルジョン重合	36
a) エマルジョン重合におけるリビングラジカル重合の利用	36
b) リビングラジカル重合で合成した高分子界面活性剤によるソープフリーラテックスの合成	37
c) リビングラジカル重合を利用したワンポットのソープフリーラテックス合成	38
3.4.3 種々のラテックス合成	40
1) 水溶性モノマーおよび反応性界面活性剤（反応性乳化剤）を使用したソープフリーラテックスの合成	40
2) エマルジョン重合で造る特殊ラテックス	41
3) エマルジョン重合が不可能な系	43
4) 最近の新しいラジカル重合法を利用して合成した新しいラテックス	43
3.4.4 ミニエマルジョン重合	45
1) ミニエマルジョン重合法の原理とエマルジョン重合との違い	45
2) ミニエマルジョン重合法で合成可能なラテックス	45
3) ミニエマルジョン重合法による大量生産の可能性（滴下法の適用）	47
4) コロイドを使用したミニエマルジョン重合例	48
5) ミニエマルジョン重合に必要なモノマーエマルジョン製造方法	49
3.4.5 ナノラテックスの合成検討例	49
1) エマルジョン重合法	49
2) ミニエマルジョン重合法	50
3) ソープフリーナノラテックス合成の試み	50
3.4.6 ハイブリッドラテックスの合成方法	51
1) ミニエマルジョン重合法によるハイブリッドラテックスの合成	51
①ハイブリッドラテックス合成のための基本技術	51
②反応性樹脂を内在するハイブリッドラテックスの合成（酸化重合型アルキド樹脂を内在）	52
2) ポリマーコロイドを安定剤とするコアシェル型ハイブリッドラテックスの合成	55
①ポリマーコロイドを安定剤とするエマルジョン重合法に必要な基本的要素	55
②酸化重合型水溶性樹脂を安定剤とするコアシェル型ハイブリッド	

ラテックスの合成	56
③ポリウレタンディスパージョンを安定剤とするコアシェル型ハイブリッドラテックスの合成	58
④カゼインを安定剤とするコアシェル型ハイブリッドラテックスの合成	60
3.5 顔料と関わる水性樹脂の合成	61
3.5.1 カプセル化顔料の合成	61
1) カプセル化の目的	61
2) 顔料表面に付着する化合物・樹脂	61
3) 顔料表面での重合によるカプセル化	62
3.5.2 ナノ顔料と樹脂が合体したナノコンポジットの合成	64
1) 溶剤系の例	64
2) 水系の例	64
4章 水性樹脂の安定性に関する要因	73
<hr/>	
4.1 樹脂の耐加水分解性	74
1) 化学安定性	74
2) 物理的要素	75
4.2 平衡状態の変化	75
1) 界面活性剤の移動	75
2) 低分子化合物の移動	76
4.3 中和剤および分散安定剤の適合性	76
4.4 分散安定剤の変質	77
4.5 有機系と水系の違い	78
5章 水中での官能基の挙動	79
<hr/>	
5.1 水との反応	79
1) 水と反応しない官能基（反応性低）	79
2) 水とゆっくり反応する官能基（反応性中）	79
3) 水と反応しやすい官能基（反応性高）	82
5.2 pHの影響	82
5.3 カルボキシ基との反応	83
5.4 中和剤の作用	84

5.5 水が支配する動的反応	84
----------------------	----

6章 造膜機構および塗膜性能.....89

6.1 ポリウレタンディスパージョンの樹脂構造と塗膜性能	89
1) 主鎖の構造と塗膜性能との関係.....	89
2) 側鎖の変性による塗膜性能の改善（官能基および乾性油脂肪酸による変性）	90
3) 粒子内分子量変化による塗膜性能の改善.....	91
6.2 エマルションの造膜機構と塗膜性能	92
1) 界面活性剤により強制分散したエマルション（界面活性剤の挙動）	92
2) 常温乾燥型塗料用自己分散エマルション.....	92
3) 常温乾燥型塗料用自己分散ハイブリッド樹脂エマルション.....	93
4) 加熱乾燥による樹脂エマルションの多様な用途での造膜.....	94
6.3 ラテックスの造膜機構および塗膜性能	96
6.3.1 単独ラテックス	96
1) 界面活性剤の存在場所と弊害および利点.....	97
2) 共重合親水性モノマーの弊害と対策.....	99
6.3.2 混合系ラテックス（ラテックス粒子間空隙の小粒子による充填）	100
1) 水溶性樹脂の混合	100
2) 軟質ラテックスの混合	100
3) 硬質ラテックスの混合	101
6.3.3 粒子内に異種樹脂が混在するハイブリッドラテックス.....	102
1) 非反応性樹脂が混在するラテックス	102
2) 反応性樹脂が混在するラテックス（酸化重合型アルキド樹脂の混在）	102
6.3.4 コアシェルアクリルラテックス.....	103
1) 表面が柔らかいコアシェルアクリルラテックス	103
2) 表面が硬いコアシェルアクリルラテックス	104
3) 架橋密度が異なるコアシェルアクリルラテックス	105
6.3.5 異種ポリマーからなるコアシェルラテックス.....	106
1) 酸化重合性コアシェル型ハイブリッドラテックス	106
2) アクリル／ウレタン樹脂コアシェル型ハイブリッドラテックス	108
6.3.6 造膜過程での水の可塑効果.....	110
6.3.7 塗膜性能を悪くすることなく造膜を助けかつ VOC にカウントされない添加物（反応性可塑剤および架橋剤）	111

6.4	塗膜における顔料と樹脂の関係	112
6.4.1	顔料が塗膜に取り込まれる条件	112
1)	ラテックス粒子の顔料との親和性と変形速度	113
2)	ラテックス粒子の粒子径効果	113
6.4.2	ナノ顔料と樹脂粒子のナノコンポジット生成効果	114
7章	水性樹脂塗膜の架橋環境調整	119
7.1	水性コーティングにおいて官能基の動きを助ける要因	119
1)	熱の可塑効果	120
2)	残存溶剤の可塑効果	120
3)	水の可塑効果	120
7.2	水性架橋系における相溶性の役割	121
7.2.1	低分子架橋剤を使用する場合	121
1)	樹脂と架橋剤が同一粒子内にある場合	121
2)	樹脂と架橋剤が別々の粒子になっている場合（架橋剤の代わりに触媒を分離する場合も同じ）	122
3)	架橋剤が水に溶けている場合	124
7.2.2	触媒の効果的添加方法	125
7.2.3	高分子間の反応を利用する架橋	126
1)	自己架橋型ラテックスの硬化	126
2)	反応性ラテックス間の架橋による硬化	127
3)	反応性ラテックスと反応性樹脂コロイドとの架橋による硬化	128
4)	架橋剤の生理的安全対策に高分子架橋剤適用の可能性	129
7.2.4	樹脂の非相溶性を利用するコーティング	129
8章	水性樹脂塗膜の欠点と利点	133
8.1	耐水性	133
1)	凝集した界面活性剤の挙動と対策	133
2)	樹脂と結合した親水基の挙動と対策	135
3)	架橋結合の耐加水分解性	136
8.2	不均一塗膜に期待できる可能性	137

9章 塗装環境と架橋反応	141
<hr/>	
9.1 水性1液加熱乾燥塗料（電着塗装を含む工業用塗料）	141
1) 一般の水性塗料	141
2) 電着塗料およびその他特殊水性塗料	143
9.2 水性2液常温乾燥塗料および強制乾燥塗料	146
1) 常温乾燥塗料	146
2) 強制乾燥塗料	147
3) 架橋剤が塗膜に浸透して架橋する塗装法	148
9.3 水性UV硬化塗料	149
9.4 水性1液常温乾燥塗料	150
9.4.1 酸化重合反応を利用する方法	151
1) 常温乾燥型塗料用自己分散エマルジョン（酸化重合型アルキド樹脂 エマルジョン）	151
2) 常温乾燥型塗料用自己分散ハイブリッド樹脂エマルジョン（酸化重 合型ハイブリッド樹脂エマルジョン）	151
3) 反応性樹脂（酸化重合型アルキド樹脂）が混在するアクリル樹脂ラ テックス（ラテックス塗料の用途拡大）	152
9.4.2 ラテックス塗膜の酸化重合以外の架橋による改善（現ラテックス 用途での改善）	152
10章 増粘剤用樹脂の合成と役割	157
<hr/>	
10.1 水性塗料における増粘剤の役割	157
10.2 ラテックス塗料に使用する代表的な増粘剤と塗装作業性評価	158
10.3 代表的な増粘剤の合成と樹脂および界面活性剤等との関り	160
10.4 その他増粘剤の合成方法と性質（HEC および HEUR 以外の増粘剤）	163
10.5 新しい技術で造る水溶液用粘度コントロール樹脂	165
10.6 焼付型塗料の粘度コントロール	167
樹脂別索引	171
<hr/>	
索引	175
<hr/>	

