

架橋剤 (硬化剤)

中山 雍晴*†

*神奈川県藤沢市片瀬360-10恒陽藤沢マンションB-203 (〒251-0032)

† Corresponding Author, E-mail: nakayasu@cityfujisawa.ne.jp

(2022年6月27日受付, 2022年10月25日受理)

要 旨

塗料に使用する樹脂は塗布が可能のように低分子であり, そのままでは塗料塗膜としての性能をもたない。塗膜性能を高めるためには塗膜状態での架橋反応による分子量増加が必須である。本稿では, この架橋反応のために添加される塗料用架橋剤に関する基礎的な知見と現在の進展状態を解説する。

キーワード: 架橋剤, 硬化剤, 塗料, 低分子

1. 緒 言

塗料に使用する樹脂は塗布が可能のように低分子であり, そのままでは性能が悪いので塗布後の架橋による高分子化・ゲル化が基本的な塗料の硬化工程である。ラテックスやラッカーのように架橋をとまなわない場合もあるが, 現在前者では性能を高めるための架橋結合導入検討が活発であり, 後者は多量の溶剤の使用が嫌われている。

アルキド樹脂のように樹脂がもつ不飽和脂肪酸が酸化重合して架橋する場合, あるいは樹脂がもつ官能基の自己縮合もしくは樹脂官能基同士の反応による場合など架橋剤を使用しない硬化も多いが, 高分子間の混合には相溶性や粘度による障害があり, 可能な限り低分子でハンドリング性の良い架橋剤を使用する。

本報は皮膜形成材の一つとしての架橋剤について解説する。典型的な架橋剤は, 低分子で動きやすく樹脂との混合性に優れ, 反応性が高く未反応で残ることはない。添加量は樹脂の10%以下が基本であるが, 官能基密度が低く分子量が大きい場合には30%まで使用する。出荷時すでに加えられている1液塗料と, 樹脂とは別に出荷され塗装時に混合する2液塗料があるが, いずれの場合にも塗布後被塗物面上で反応し硬化する。ただし本報では, 塗布前に一部反応しても最終的には塗面上で硬化するシランカップリング剤など, あるいは塗布後の光照射で重合硬化するモノマー類も加える。

2. 架橋剤各論

2.1 メラミン樹脂

メラミン樹脂はヒドロキシ基と反応する加熱硬化型工業用塗料の代表的な硬化剤である。架橋剤と言わずメラミン樹脂と言うのは分子量が一般的な架橋剤よりも大きく多様な構造があり自己縮合もするためである。利用上留意すべき点は, ①添加量が10~30%と多いこと, ②自己縮合もするので樹脂官能基との当量比で添加量は決まらないこと, ③分子量が大きいため樹脂との相溶性を考慮して架橋剤を選ぶ必要があること, ④メラミン樹脂の種類によって反応機構が変わり触媒も変える必要があることなどである。長所は, ①価額が安いこと, ②工業用塗料として必要な貯蔵安定性と反応活性をもつこと, ③自己縮合性がありアルキド樹脂のような柔らかい樹脂からも高硬度の塗膜が得られること等である。短所は, ①耐酸性 (酸性雰囲気での耐水性・耐候性)に劣ること, ②ホルマリンを発生すること, ③塩基性雰囲気では反応しないこと等である。

メラミン樹脂はメラミンのアミノ基にホルマリンを反応してメチロール化しさらにアルコールを反応してアルキル化した樹脂であり, その間の反応で高分子化もともなうので変性の程度と方法により種々の性質をもつ樹脂ができる¹⁾。最も一般的に使用されてきたメラミン樹脂は, アルコールにn-ブタノールを使用して部分的にアルキル化した樹脂で, アミノ基とメチロール基がともに存在しその比率により反応性と相溶性が変わる。アルキド樹脂とはよく相溶し, 樹脂の10から30%を加え弱酸性雰囲気では30分間140℃程度に加熱をすると, ホルマリンを発生する複雑な反応を経て硬化して硬く耐水性の良い塗膜となる (自己縮合反応も同時進行する)。ポリエステル樹脂とは相溶性に欠け塗膜内分布は不均一となる²⁾ (最新の機器により測定した結果の報告が今も続いている³⁾)。ポリエステル樹脂あるいは水性塗料にはメタノールを使用した親水性のメラミンが使いやすいが, アルキド樹脂との相溶性が劣り塗膜の耐水性も劣る場合があるので混合系が推奨される。



〔氏名〕 なかやま やすはる
〔趣味〕 絵画, 囲碁
〔経歴〕 1937年大阪市生まれ。京都大学繊維化学修士課程修了, ルーバン大学 (ベルギー) 博士課程修了, 工学博士 (京都大学)。(助生産開発科学研究所勤務, 関西ペイント(株)勤務, 千葉工業大学非常勤講師。丸善出版より2013年「架橋反応ハンドブック」および2022年同改訂版出版, 塗料報知新聞社より2018年「コーティング用水性樹脂ガイドブック」および2021年同改訂版出版。