

水系メタリック塗料用添加剤

1. はじめに

携帯電話やノートパソコンなどには軽量で、成形性に優れるプラスチックが使用されます。プラスチックに使用する塗料としては常温乾燥性のラッカー塗料、イソシアネート硬化塗料やUV硬化塗料がそれぞれ使用されていますが、環境問題から有機溶剤系塗料に代わり、ベースコートなどに水系塗料が使用されています。その塗装外観としては金属光沢（メタリック感）が好まれ、メタリック感を得る方法として汎用的にアルミニウム顔料が用いられます。アルミニウム顔料はリン片状で、一般的な粒子径は $15\mu\text{m}$ 程度、厚みは $0.5\mu\text{m}$ 程度の微小な粒子です。良好なメタリック感を得るためには、アルミニウム顔料が均一で平行に並ぶ必要があります。平行に並ぶ事ができない場合は塗膜が輝きの少ない、黒ずんだ外観となります。

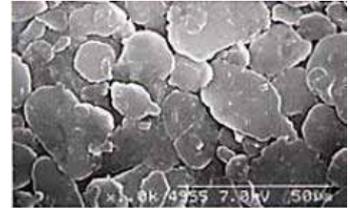


写真1 アルミニウム顔料
東洋アルミニウム(株)

実際、アルミニウム顔料は微小なリン片状であるため塗液中で動いてしまい、すべての粒子が平行に並ぶことは簡単ではありません。

そこで、通常、アルミニウム顔料が平行に並ぶ（配向する）ために、いくつかの添加剤が用いられます。それらに求められる共通の性質としてはスプレーで塗料が被塗物に塗着した後、適度に粘度を増加させることでアルミニウム顔料の動きを止め、乾燥過程での塗膜の収縮によりアルミニウム顔料が平行に並ぶように制御することです（図1）。



図1 アルミニウム顔料の配向性

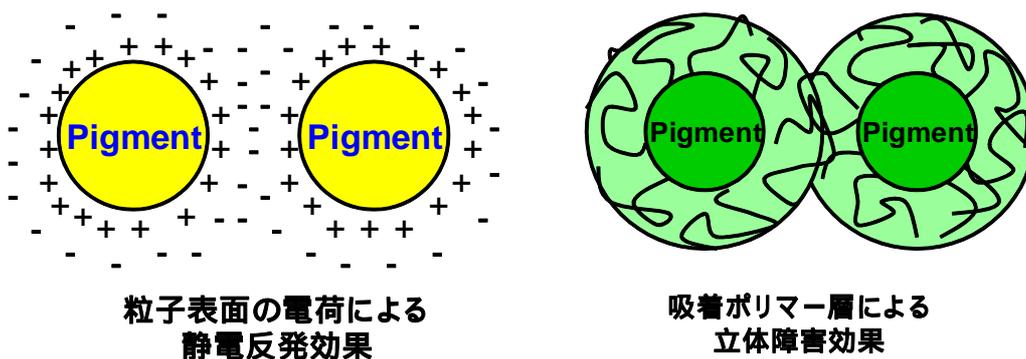
本資料では、以上のようなアルミニウム顔料の配向性を改良する添加剤を含め、水系メタリック塗料に使用される各種添加剤について紹介いたします。

2. アルミニウム顔料用分散剤

作用機構

固体粒子間には、引力としてファンデルワールス力などが作用し凝集しようとしています。この凝集しようとする引力に打ち勝つような力、斥力を粒子に与えれば凝集のない分散安定な系が得られます。この斥力が、電気二重層による静電斥力であり、ポリマー吸着層による立体障害斥力です（図2）。

図2 分散剤の作用機構



粒子表面の電荷による
静電反発効果

吸着ポリマー層による
立体障害効果

ディスパロン AQ-320、AQ-330 は水系及び極性溶剤系で分散剤として機能する添加剤です。リン酸及びポリエーテルの構造を持ち、この2つの成分は共に水溶性で、ポリエーテルにより極性溶剤中にも溶解します。リン酸は極性溶剤中では吸着基として働き、又、水中でマイナス電荷による静電反発効果を発現します。

一方、ポリエーテルは水及び極性溶剤中では吸着基及び吸着ポリマー層として機能すると考えられます。以上の事から、これら2つの成分を適正に配合することにより、水系及び極性溶剤系の異なる分散系において分散剤として作用します。

アルミニウム顔料の分散効果

次にグリコール溶剤中のアルミニウム顔料への AQ-320、AQ-330 による分散効果を示します。前述したように顔料が樹脂溶液中で凝集する場合、流動に対する抵抗が大きくなり、粘度が増加するのに対し、顔料の分散が進めば、逆に粘度が低下します。

図3に示したように、AQ-320、AQ-330 によるグリコール溶剤中のアルミニウム顔料の粘度低下は Additive A、Additive B に対し大きく、分散効果に優れることが分かります。このように AQ-320、AQ-330 の使用によりアルミニウム顔料の分散性が向上し、粘度が低減し、又、それに伴い使用する溶剤量の削減が可能になります。(写真2)

そして、このように調整したアルミニウム顔料を水系塗料に添加した場合、アルミニウム顔料の分散性は保持され、良好なメタリック塗料を作製することができます。

この事は次の項目で述べます。

表1 アルミニウム顔料スラリー配合

Ingredients	Blank	With additive(5%)
Aluminum paste (phosphated)	53.6	53.6
Butylglycol	46.4	46.4
Dispersant	—	2.7
Total	100.0	102.7

図3 分散剤による粘度

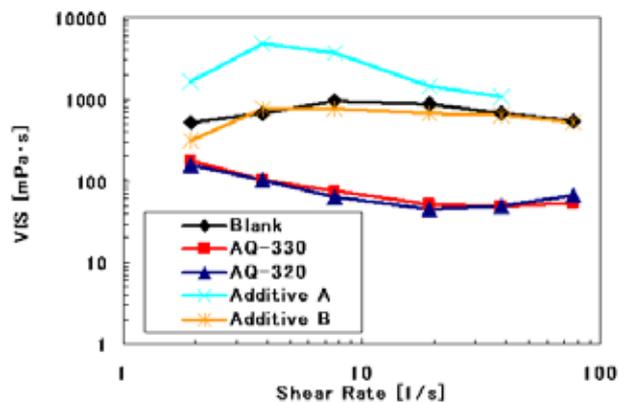
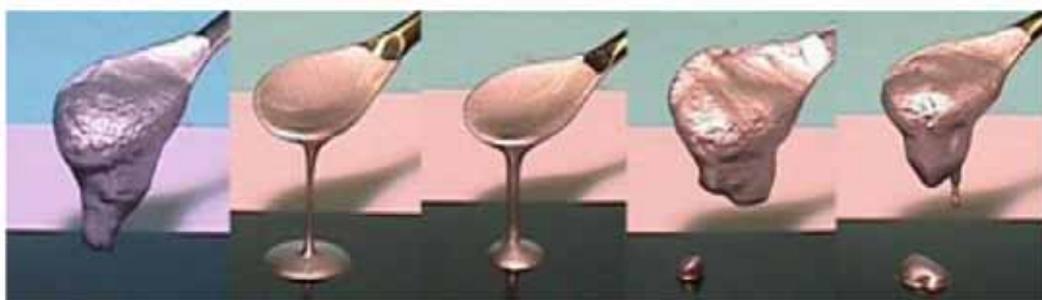


写真2 アルミニウム顔料スラリーの流動性



Blank

AQ-330

AQ-320

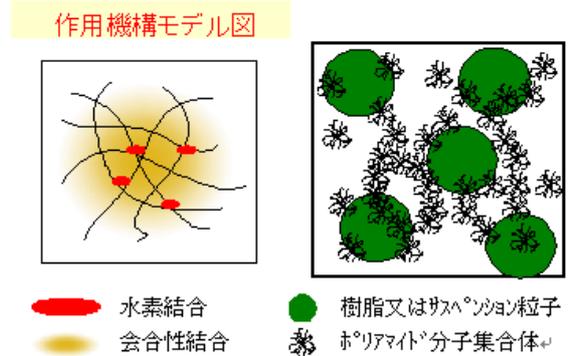
Additive A

Additive B

3. 水系塗料用レオロジーコントロール剤 作用機構

ディスポロンAQ-600シリーズはポリアマ
イドのアミン塩を主成分とするペースト状
沈降防止剤で塗料中に均一に分散し、樹脂等
との相互作用で系中に構造を形成します。
静置状態では強い構造により高い粘度を示
し、攪拌すると構造が壊れ、粘度が低下する
という流動特性を持ちます。この流動特性を
チクソトロピー性と呼びます。(図4)
この特性により塗装粘度の増加を伴わず
顔料の沈降を抑え、ハードケーキングを防止します。

図 4



水系メタリック塗料配合でのアルミニウム顔料の沈降防止及び配向性改良

AQ-600 シリーズの特異な構造粘性はアルミニウム
顔料の沈降防止効果に加え、スプレー塗装後の塗膜中で
アルミニウム顔料の動きを抑制し、その配向性を改良
する効果を持ちます。表 2 の水系メタリック塗料配合を
用いて、AQ-600 によるアルミニウム顔料の沈降防止と
配向性改良効果を示します。

表 2 水系メタリック塗料配合

Part A	
NeoCryl A-662	60.4
Butylglycol	7.8
Butyldiglycol	3.6
Methoxypropoxypropanol	3.6
Let down	
Water	11.0
Aluminum slurry	13.6
Thixotrope (solid 0.6%)	X
DMEA (pH=8.0)	Y
Total	100.0

図 5 に示したように AQ-600 はアクリル系の ASE や
ウレタン系シックナーに比べ、高剪断速度域粘度の増加
が少なく、低剪断速度域粘度を著しく増加するチクソト
ロピー性に優れた特徴を持ちます。この性質により
AQ-600 はアクリル系の ASE やウレタン系シックナーに
比べ、優れた沈降防止効果を示します(写真 3)。

一方、アルミニウム顔料スラリーには分散剤として
前述の AQ-330 を用いました。このスラリーを添加した
塗料は顔料の凝集がなく、良好な状態を得る事ができました。

図 5 水系メタリック塗料粘度

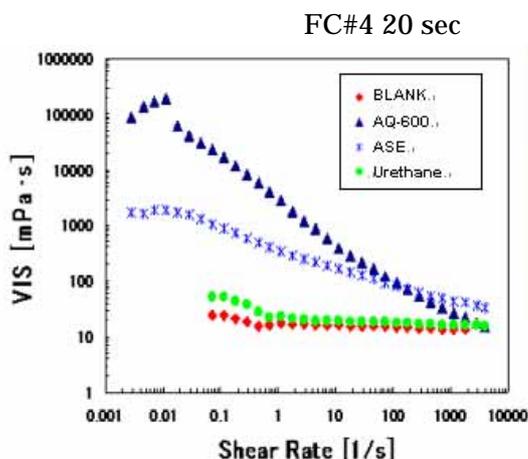
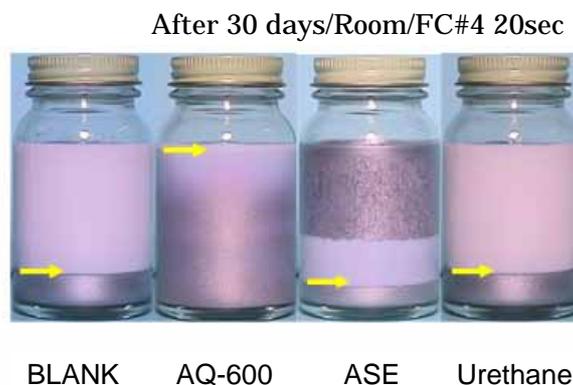


写真 3 アルミニウム顔料の沈降防止



次にアルミニウム顔料の配向性改良効果を多角度分光測色計で測定した Flop index (=FI)
で評価しました。FI 測定は図 6 に示したようにランプの反射光を利用し、正反射側 (15°)
垂直方向 (45°) 光源側 (110°) の各反射光量から求められます。

図6 Flop index の測定

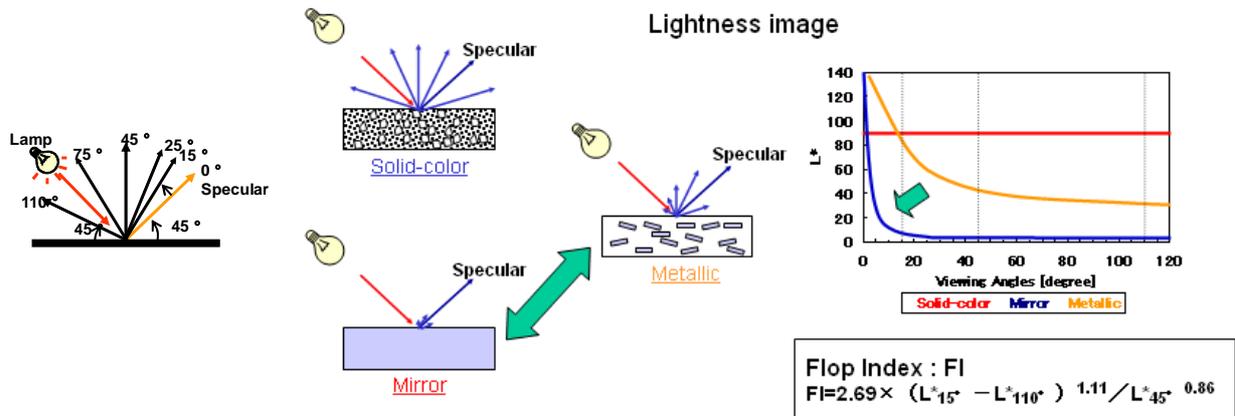


図6のように顔料の詰った塗膜 (Solid color) では光は散乱し、どの角度においても一定の反射光量となります。一方、鏡の場合、正反射側 (15°) では反射光が正規反射し散乱光は少なく、垂直方向 (45°) 光源側 (110°) では反射光が存在しません。メタリック塗料の場合、鏡には及びませんが、鏡に近い反射光量の角度分布を示します。アルミニウム顔料の配向性が優れる場合は、散乱光が少なく、鏡に近い反射光量の角度分布を示し、FIは大きな値となります。一方、配向性の劣る場合は散乱光が多くなりFIは小さな値となります。(図7)

図7 顔料の配向とFI

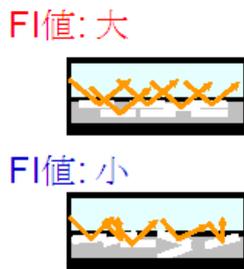


図8 メタリック塗膜のFI

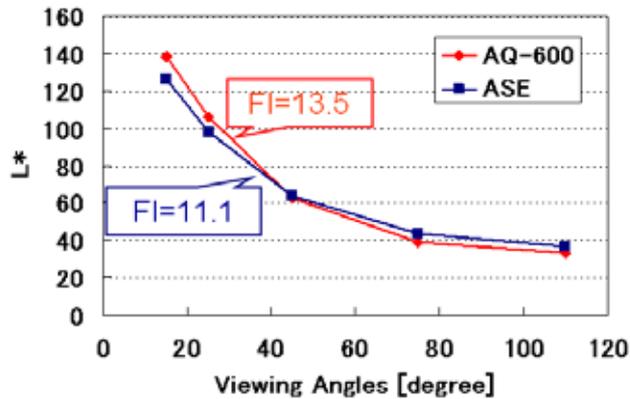


写真4 メタリック塗膜の比較



AQ-600

ASE

図8にFI測定結果を示しましたが、AQ-600はその特異なチクソトロピー性によりアルミニウム顔料の配向性が向上し、ASEに比べ、FIは2.0以上大きな値となります。通常、FIの差が2.0以上の場合、明らかにその差を感じることができます。

写真4は正反射 (15°) 側から見たもので、AQ-600の場合、反射光が強く、ASEよりも塗膜が明るいことが分かります。

4. 水系塗料用レベリング剤

作用機構

レベリング剤は塗料表面に拡張し、その表面張力を下げ、塗料のレベリング、濡れを改良する添加剤です。レベリング剤として、従来のアクリル重合体では十分な平滑性や塗膜欠陥の改善を得られるとは言い難く変性シリコンではリコート時の層間密着性の低下やリコートした塗料の肌を荒らす問題点がありました。

それに対し、アクリルシリコン系レベリング剤である AQ-7120 は図 9 のようなグラフト構造を持ち 3 つの成分を適切に調整することにより、十分な平滑性や塗料欠陥の改善効果を持つだけでなく、リコート時の上塗り性や付着性を損なわない特性を持ちます。

一般に塗膜の水への接触角が大きいほど、水との表面張力の差が大きく、密着性を阻害すると考えられます。表 3 のように AQ-7120 を添加した塗膜の水との接触角は従来の変性シリコン(Additive C, Additive D)より小さい値となり密着性阻害が少ないことが分かります。

水系メタリック塗料配合での上塗り性改良 (ハジキ防止)

表 4 の水系メタリック塗料配合で AQ-7120 による上塗り性改良効果を示します。汚染物質としてハンドクリーム可塑剤 (DBP、DBA) を用い、それらを付着させた基材に塗料を塗布し、上塗り性 (ハジキ防止) を評価しました。

AQ-7120 は各汚染物質に対して良好なハジキ防止性を示すと共に、その優れた上塗り性から塗膜の色変化が少なく従来の変性シリコン (Additive C、Additive D) にはない効果を示します (写真 5)。

写真 5
上塗り性評価

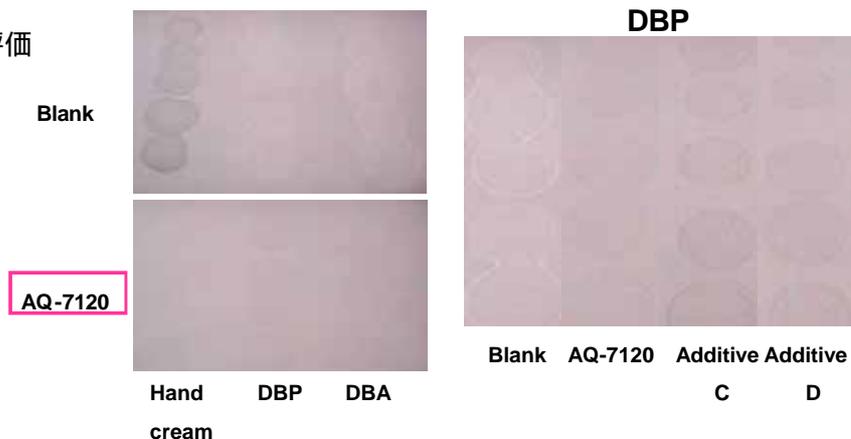


図 9 AQ-7120 の構造

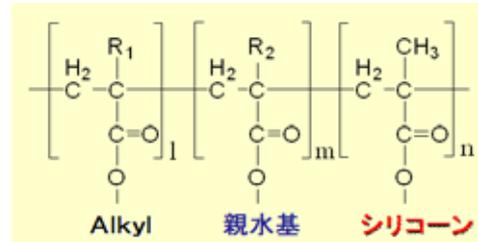


表 3 水の接触角

添加剤	水の接触角(°)
Blank	70
AQ-7120	71
Additive C	75
Additive D	79

表 4 水系メタリック塗料配合

Part A	
NeoCryl A-662	60.4
Butylglycol	7.8
Butyldiglycol	3.6
Methoxypropoxypropanol	3.6
Let down	
Water	4.0
Aluminum slurry	13.6
30% AQ-600 MB	10.0
DMEA (pH=8.0)	X
Wetting (Dosage : 0.6%)	Y
Total	103.0

以上、述べてきましたように、AQ-330、AQ-600 や AQ-7120 などの各種添加剤を使用することにより、水系プラスチック塗料、中でも特にメタリック塗料に要求されるアルミニウム顔料の分散、沈降防止、配向性、又は上塗り性 (ハジキ防止) を向上させることができます。