

粉体塗料の低温焼き付け化を目的とした包接触媒技術

Technology of Inclusion Compound Catalyst for Low Temperature Curing Powder Coating



製品開発研究所
粉体塗料部
高林勇
Isamu
TAKABAYASHI



製品開発研究所
粉体塗料部
大西和彦
Kazuhiko
OHNISHI

Summary

Powder coating does not contain any solvent in it. Because of the nature, the demand of powder coating is increasing rapidly in European and North American countries where they have high consciousness and strict laws on environment protection. On the other hand, production quantity of powder coating in domestic market is only about 1% of total paints though the demand is expected to increase rapidly in the near future. Powder coating has large advantage to cut VOC. However, the curing temperature of powder coating is fairly high in general and the high curing temperature is large disadvantage in the view of CO₂ emission reduction, therefore it is necessary to develop low temperature curing powder coating. It is possible to get low temperature curing powder coatings by selecting highly active catalysts or hardeners, but these coatings show poor storage stability and are difficult to use practically. We found that the highly active curing catalysts could be stabilized in the room temperature by including them in some specialized compound and that the stabilized catalysts show high activities at the low curing temperature like 130 . We developed a novel low temperature curing powder coating with excellent storage stability by using the inclusion compound catalysts.

要 旨

環境問題に対する意識が高く、かつ法規制が厳しい欧米諸国では、近年、溶剤を全く含まない粉体塗料の需要がきわめて高まっているということは周知の事実である。日本国内においては、現在その生産量は、全塗料の約1%に過ぎないが、今後確実に伸びることが期待されている。

粉体塗料は、VOC削減の観点からは大変メリットがあるものの、二酸化炭素削減という点では、一般的に焼き付け硬化温度が高く、その低温化の開発は急務であるといえる。高活性な触媒や硬化剤を用いれば粉体塗料の低温焼き付け硬化は充分可能であるが、貯蔵性(ブロッキング性)が犠牲になってしまう。

当社では、高活性な触媒を包接化して、これをエポキシ粉体塗料に適用することにより、「低温焼き付け硬化」と「貯蔵性」を両立しうる技術を見出した。

1. はじめに

表1に当社の汎用熱硬化型粉体塗料「エパクラッドシリーズ」の標準焼き付け硬化温度 また、表2に汎用熱硬化型溶剤塗料の標準焼き付け硬化温度を示す。

このように、汎用熱硬化型粉体塗料は焼き付け硬化温度が、170 から180 と高温であり、汎用熱硬化型溶剤塗料より、20 から50 程度高くなる。溶剤塗料から粉体塗料へラインサイドで置き換えることを考えた場合、どうしても既存の焼き付け硬化条件より炉の温度を高く設定しなくてはならない。

国内における粉体塗料の伸びが欧米と比較して低い理由として、このような高温焼付型であるといった点もあると考えられる。これは、粉体塗料の硬化形式が溶剤型ほどバリエーションがなく、また配合上、使用される材料が固形に限られるといった理由によるものである。当社では、通常では粉体塗料に使用できない高活性で半固形状のイミダゾールを包

接化させて、粉体塗料へ適用する検討を行ったので報告する。

表1 エバクラッドシリーズの標準焼き付け

エバクラッド品番	塗料系	標準焼き付け温度
3520	エポキシ	180 × 20分
4600	エポキシ ポリエステル	170 × 20分
4800	ポリエステル	180 × 20分
4500	アクリル ポリエステル	180 × 20分
5400	アクリル	170 × 20分

表2 汎用溶剤型焼き付け塗料の標準焼き付け

塗料名	塗料系	標準焼き付け温度
アマラック 1000	アルキッド系	130 × 20分
マジクロン 1000	アクリル系	150 × 20分

2. 低温化の手法

一般にエポキシ粉体塗料の低温焼き付け硬化を達成する手法としては、

- (1) 樹脂の官能基を増量させる
- (2) 多官能 高活性硬化剤を配合する
- (3) 高活性触媒を配合する

等の要因が考えられるが、いずれも粉体塗料の貯蔵時に固相反応を助長させてしまうといった問題があり、実用性が無い。また、使用できる原材料が基本的に固形でなくてはならないといった制約条件も粉体塗料にはある。

図1にエポキシ樹脂にイミダゾール触媒(2-エチル-4-メチルイミダゾール:以下、2E4MZと記す)を配合したときのアニオン重合の機構を示す^{1),2),3)}。実際に、この硬化形式で粉体塗料を作成してみると、現行標準焼き付け硬化温度より40 から50 低い130 で20分間の焼き付けで充分硬化する。しかしながらこの場合、固相反応が進みやすく、貯蔵性が著しく劣る。

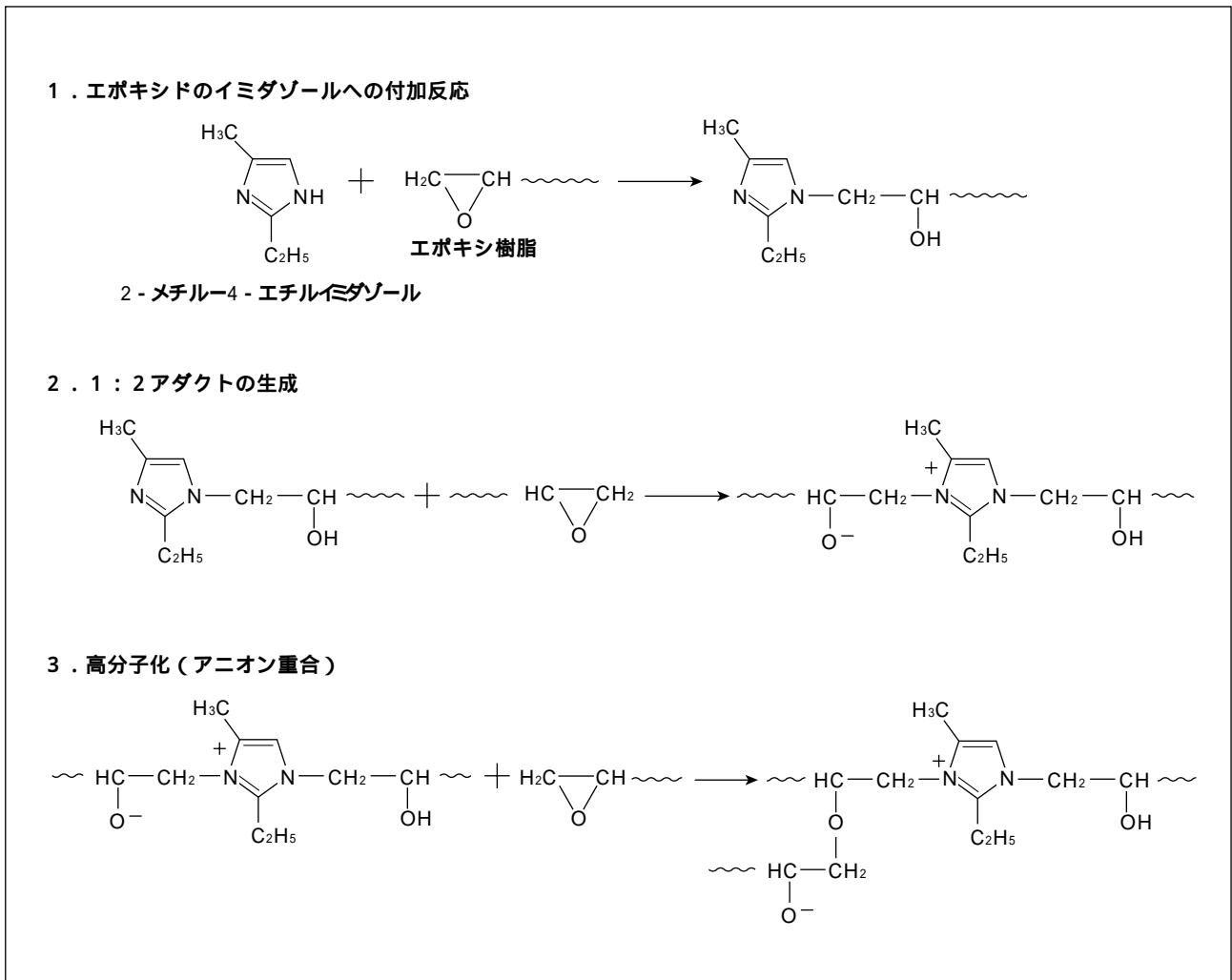


図1 エポキシ樹脂のアニオン重合反応モデル

3. 包接化合物

3.1 - サイクロデキストリン

食品や化粧品分野では、**図2**に示すような環状化合物である、**- サイクロデキストリン**分子の空間内に香料などを取り込んだ複合化合物を使用する例が多くみられる。この場合、時間とともに香料が放出されて、**香り**を保持させる効果がある。このような物質を一般に、**包接化合物**と称している。

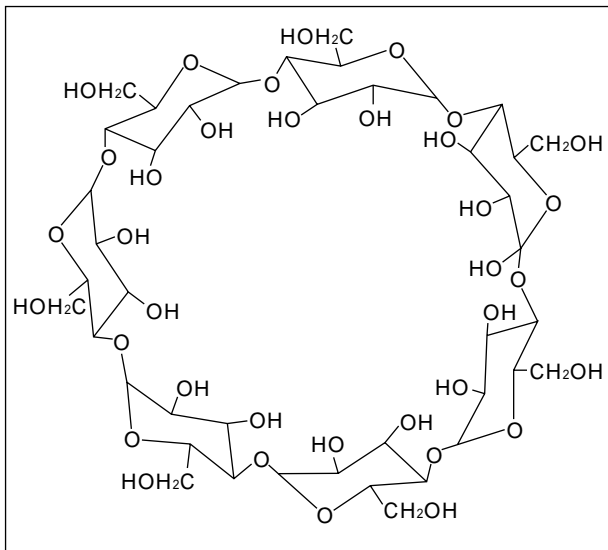


図2 - サイクロデキストリン分子

この包接化合物は、上記のような包接を形成しうる分子（**ホスト分子**）と包接される分子（**ゲスト分子**）間の van der Waals力等により形成されているものであり、通常ホスト1分子に対して、**ゲスト1分子**の割合で包接される単分子包接化合物である。

ここで、**- サイクロデキストリン**と**2E4MZ**の包接化合物を考えた場合、包接により活性が抑えられ、貯蔵性が保持される。そして、焼き付け硬化時に包接が外れれば、低温硬化も可能であると考えられる。しかし、**- サイクロデキストリン**では、ホスト分子の分子量が**2E4MZ**に対して大きいことから、触媒の有効成分量が低く、添加量が多くなるという問題がある。

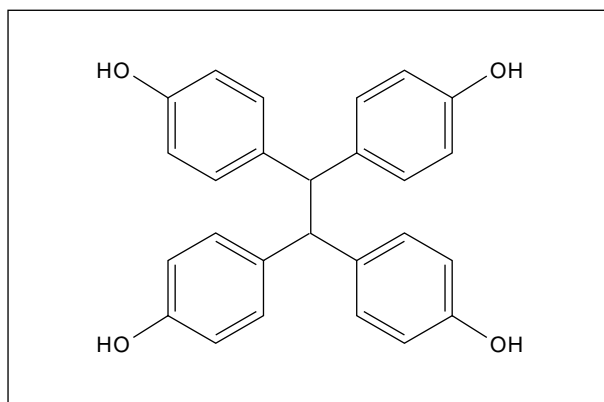


図3 TEP分子の構造式

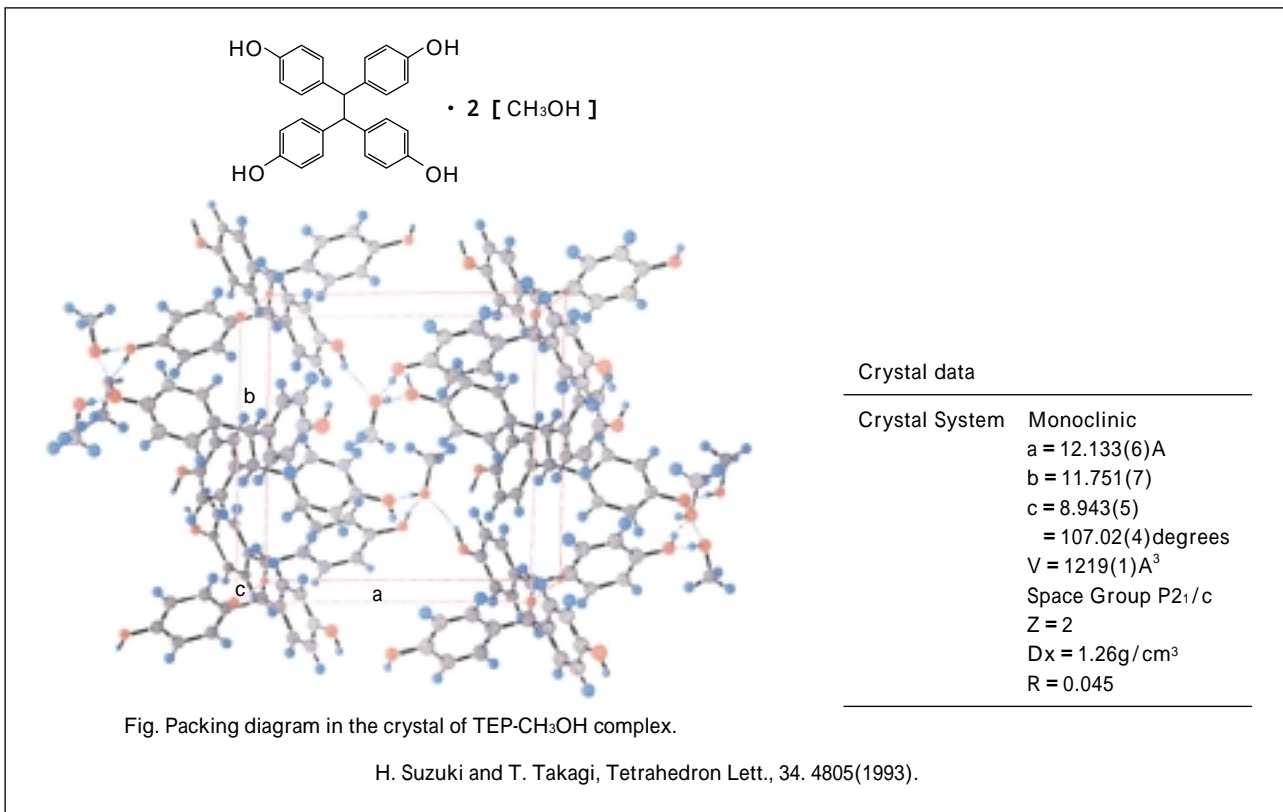


図4 TEPとメタノールによる包接化合物の分子構造

3.2 テトラキスフェノール

- サイクロデキストリンに対して、日本曹達株式会社で製造されているテトラキスフェノール類⁴⁾は分子量が比較的小さく、2E4MZのようなイミダゾールとの包接化合物を考えた場合、有効成分量が高い。

図3に、テトラキスフェノール類の一つである1,1,2,2,-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(以下、TEPと記す)の構造を示す。また図4に、このTEPとメタノールとの包接化合物のX線結晶構造解析による分子構造を示す⁵⁾。このようにメタノールの2分子のOH基が、TEP2分子で囲む空間のOH基とにより、互い違いに包接されていることがわかる。

- サイクロデキストリンは、基本的に単分子同士の包接であるが、TEPのようなホストでは、このように複数の分子を包接する多分子包接化合物を形成する。なおこのTEPは、これから述べる硬化触媒類以外に、香料や有機溶剤、天然油脂類等、幅広く包接が可能である。また、TEP1分子中にゲスト分子を2~4の割合で包接できる。よって、-サイクロデキストリンと比較すると、分子量の差からだけでなく、包接効率が良いこととなる。

3.3 TEP - 2E4MZ

本稿では、このTEPのOH基と2E4MZの5位の水素原子との水素結合による包接化合物(以下、TEP - 2E4MZと記す)をエポキシ樹脂に適用した検討例について述べる。ここでTEP - 2E4MZは、包接により常温では解離しないため、2E4MZの活性は抑えられて、貯蔵時の固相反応は進行しない。そして、低温焼き付け硬化時に水素結合が切れて2E4MZがエポキシ樹脂と反応すれば、低温硬化性と貯蔵性を満足しうる塗料が得られるのではないかと考えられる。

また、2E4MZは常温で液状から半固形状の物質であり、固形材料との混合に難が有るが、TEPと包接させることにより、完全な固体となることから取り扱い上の利点もある。

なお、今回検討したTEP - 2E4MZは、日本曹達株式会社で合成した試料を用いた。

3.4 溶剤系での包接効果の確認⁶⁾

粉体塗料を作成する前に、溶剤系でその包接効果を確認した。液状のエポキシ樹脂(UVR-6410:ユニオンカーバイド社)にTEP - 2E4MZと2E4MZ単独を配合し、25に放置したときの粘度変化及びDSCの測定結果をそれぞれ、図5、図6に示す。

図5より、2E4MZはTEPにより包接されることによって、粘度の変化が著しく小さく、エポキシ樹脂とのアニオン重合は進行しにくくなっていることが確認された。また図6より、未包接の2E4MZが79 付近から触媒が作用しているのに対し

て、包接化したTEP - 2E4MZは、113 と約30 高い温度で、硬化を開始していることがわかる。

これをもとに粉体塗料で検討した例について、以下に述べる。

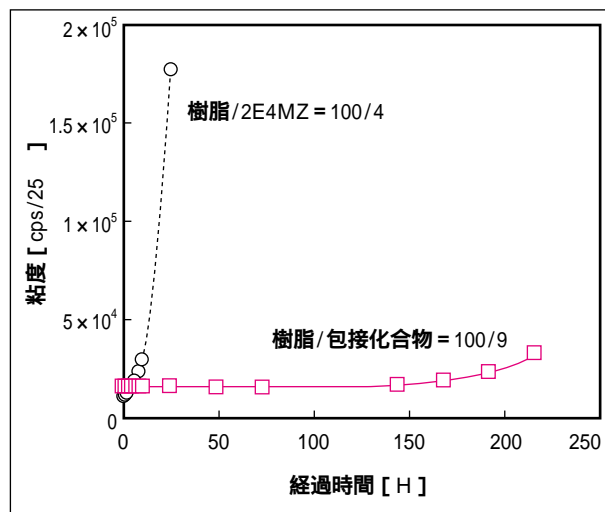


図5 貯蔵粘度変化の比較

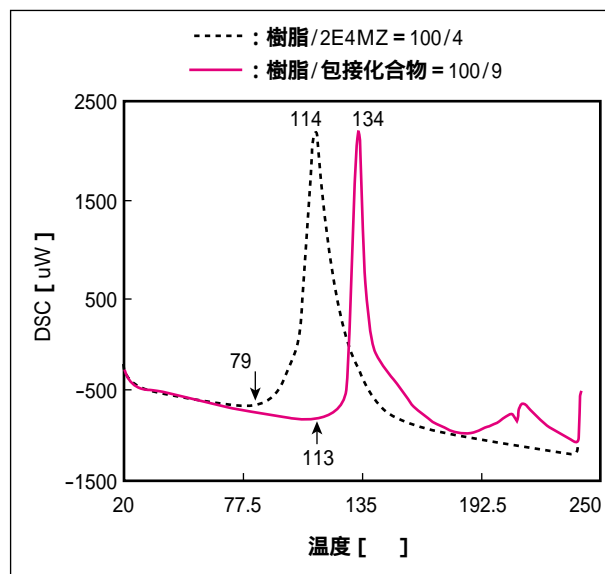


図6 DSC測定による硬化温度の比較

4. 実験

4.1 エポキシ粉体塗料の作成

固形のエポキシ樹脂(エポキシ当量:900~920g/eq)に所定量のTEP - 2E4MZおよび顔料、添加剤等を配合してヘンシェルミキサーにて前混合を行う。これを、エクストルーダーを用いて熔融混練⁷⁾を行い、冷却する。そして、粗粉碎、微粉碎、分級を行い試料Aを得た。

また、エポキシ粉体塗料A中に添加したのと同量の未包接の2E4MZを加えた試料を同様に作成し、これを試料Bとした。

4.2 試験塗板の作成

リン酸亜鉛処理を施した鋼板(0.8mm厚)に4.1で作成した試料A、Bを静電塗装ガン(GEMA社製、PG-1)を用い、それぞれ帯電圧-70KVで、膜厚が50~60μmになるように塗装した。そしてこれを130の電気炉で20分間、素材温度を保持するように焼き付け硬化させて試験板を得た。

4.3 塗膜の評価

それぞれ、JISの試験方法に準じて行った。

4.4 貯蔵性の評価

40の恒温室に粉体塗料を所定期間放置して、ゲル化時間の変化を調べた。

4.5 ゲル化時間

所定の温度にセットしたホットプレート上に、粉体塗料を約0.05~0.10gのせて、溶融した状態から鉛筆の芯先を軽く円を描くように動かす。そして、芯先を持ち上げたとき、塗料がゲル化して糸が引かなくなった時間をその粉体塗料のゲル化時間とした。

5. 結果

5.1 貯蔵性

前述3.4のように、溶剤系ではTEP-2E4MZを配合することにより、1液型溶剤エポキシ硬化系の可使用時間を大幅に延長させることがわかった。粉体塗料でも同様に40に貯蔵させて、各日数で4.5の方法にてゲル化時間を測定した。そのゲル化時間を各日数において、貯蔵前のゲル化時間で割った値(%)を貯蔵性指数とし、その経時における変化を図7に示す。

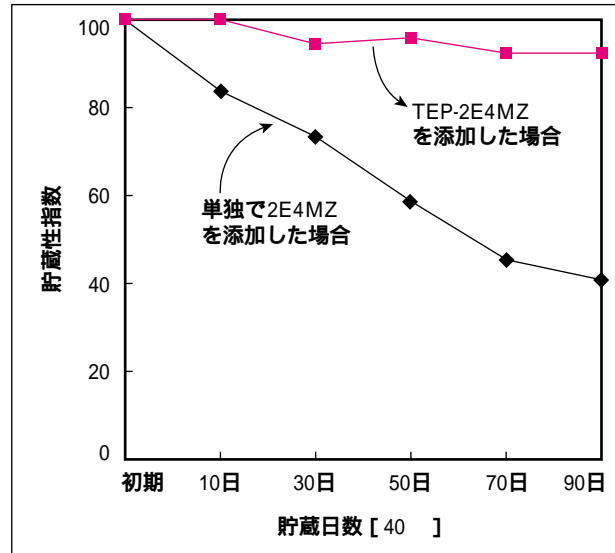


図7 低温硬化エポキシ粉体塗料の貯蔵性

これより、TEP-2E4MZを添加したエポキシ粉体塗料は、未包装の2E4MZと比較すると、40で3ヶ月の貯蔵において良好なレベルにあることが確認された。これは、常温で活性な2E4MZが、TEPとの包接により40という比較的高い温度領域でも、安定に存在しているためであるといえる。

5.2 塗膜性能

5.1で、TEP-2E4MZを配合したエポキシ粉体塗料は、貯蔵性が良好であることを確認した。ここでは、130における機械物性を表3に示す。これより今回検討した、エポキシ粉体塗料は、現行汎用エポキシ粉体塗料(アジピン酸シヒドラジド硬化系粉体塗料)の標準焼き付け硬化温度(180)より先50低い130において、充分硬化した塗膜が得られる。このように、包接化合物を用いることにより、従来の粉体塗料では困難であった、溶剤塗料並みの硬化温度で充分性能を発揮する手法が得られたことになる。

表3 低温硬化エポキシ粉体塗料の塗膜性能

系 統		新規低温エポキシ粉体塗料	汎用エポキシ粉体塗料	汎用溶剤型塗料	試験方法
塗料		エバクラッド 3800LW	エバクラッド 3520	アミラック 1000	
項目					
焼付条件		130	180	130	素材温度 × 時 間
	分	20	20	20	
膜 厚 (μ m)		50 ~ 60	50 ~ 60	30 ~ 40	JIS K 5400 3.5
表 面 光 沢 度		85 <	85 <	85 <	JIS K 5400 7.6 60度鏡面反射率
鉛 筆 硬 度		F ~ H	F ~ H	H	JIS K 5400 8.4 三菱ユニ
密 着 性		100/100	100/100	100/100	JIS K 5400 8.5.2 ゼロテープ剥離
エリクセン (mm)		7 <	7 <	5	JIS K 5400 8.2.1 エリクセン試験機
耐衝撃性 (cm)		50	50	50	JIS K 5400 8.3.2 1/2 × 500g

素材：SPCC (リン酸亜鉛系処理)

6. おわりに

今回検討した包接化技術は、塗料への適用例はまだ少ないものの、近年、様々な分野で注目されており、今後も新しい化合物が出てくるものと思われる。今回は、エポキシ粉体塗料への検討例について述べたが、その他の粉体塗料の硬化系 ハイブリッド(エポキシ - ポリエステル)系やポリエステル系等についても検討中である。

欧米では、UV硬化の粉体塗料なども市場に出てきており、今後も適用できる被塗物を拡大するためにも、低温硬化型の粉体塗料の開発は重要な課題である。

7. 参考文献

- 1) Adalbert Farkas, Paul F.Strohm:J. of Applied Polym.Sci., 12,p.159(1968)
- 2) Fiore Ricciardi, William A.Romanchick,Madeleine M.Joullie : J. of Applied Polym.Sci.Polymer Chem. Edit., 21,p.1475(1983)
- 3) John M.Barton, Peter M.Shepherd:Die Makromolekulare Chemie., 176, p.919(1975)
- 4) Hiroshi Suzuki :Tetrahedron Letters., 33, p.6319(1992)
- 5) Hiroshi Suzuki :Tetrahedron Letters., 34,p.4805(1993)
- 6) 大西和彦、高林 勇、竹村英二:塗装と塗料、595 [9], p.18(1999)