

表面・層界面の機能を制御するビツケミー添加剤 撥水性・超親水性・耐スリキズ性の向上

2021年3月22日

ビツケミー・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

1. はじめに

添加剤により各種表面の機能をさらに高めることができる。塗り重ねや基材・下地への濡れ性や密着性、トップコートの親水性・撥水性や耐スリキズ性など、添加剤による機能付加を紹介する。

2. 表面の極性を上げ超親水性を実現する添加剤: **BYK-3560, 3565, 3566**

アクリル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で変性した分岐構造の表面調整剤である。従来の表面調整剤とは異なり、膜の表面張力を高くする添加剤である(図1)。

有機変性ポリシロキサンはコーティング液の表面張力を下げ、下地への濡れ性やハジキ防止の効果をもたらす。同時に塗膜の表面自由エネルギーも下がりスリップ性が発現する。アクリル系表面調整剤は表面張力を下げることとはできず、レベリング効果を示す。それら既存技術に対して、アクリル骨格にマクロマー鎖を付加させることで、塗膜の表面自由エネルギーを大きくする、すなわち親水性をもたらす表面調整剤が BYK-3560 のシリーズである。

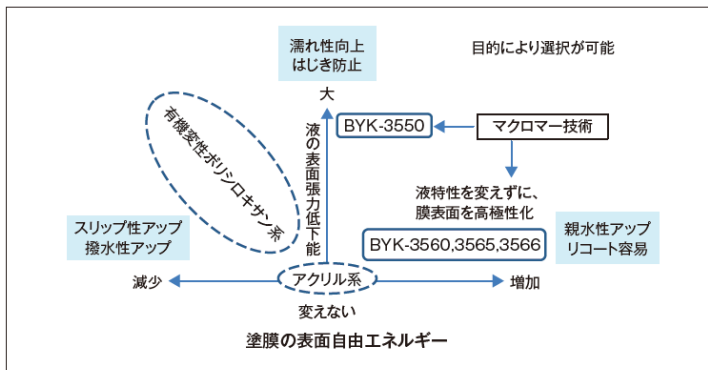


図1 表面調整剤の機能的位置づけ

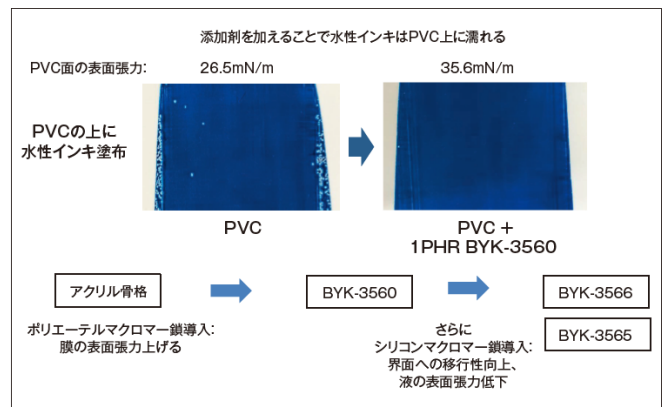


図2 表面張力を上げるBYK-3560シリーズ

図2に壁紙や床材に用いられる塩ビ(PVC)基材に添加して、膜の表面張力を上げ、その上に塗布する印刷インキの濡れ性を向上させた例を示す。未添加のPVC上では、水性インキは濡れ広がらずハジキが見られるが、BYK-3560を添加した系では、この濡れ不良が解消されている。アクリル骨格にポリエーテルマクロマー分岐鎖で多くのOH基を持たせたのがBYK-3560。さらにシロキサンマクロマーを導入することでより表面へ局在化しやすくしているのがBYK-3565および同3566である。従来は印刷インキやコーティング液の表面張力を下げることで濡れ性を確保していたが、これは基材側に添加し表面張力を上げる。塗布する側の液の選択の幅が広がり、濡れ性が問題となる水性インキにも対応できるようになる。

塗料系でも超親水性表面を得ることができる。図3に3つの代表的な塗料系での水接触角の結果を示す。添加量は5PHR(樹脂固形分に対して5%)である。写真でも分かるように、どの系でもBYK-3565、同3566を添加することで、水は濡れ広がり親水性表面となっている。リコートが想定される際には、2層目が薄膜で成膜でき、コスト面でも有利となる。

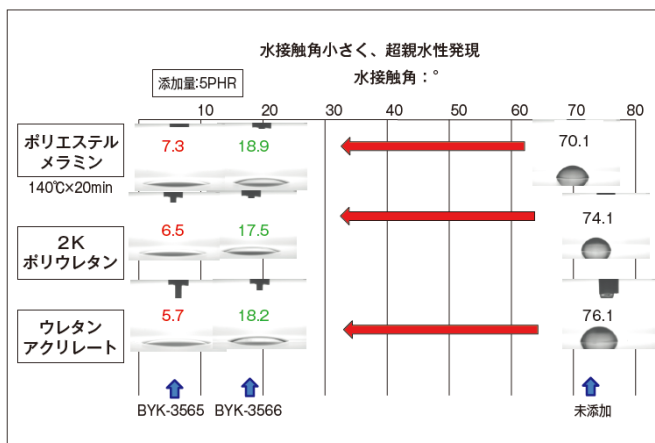


図3 超親水性:各系での水接触角

3. 密着性・付着性付与剤 BYK-4500, 4509, 4510, 4512, 4513

濡れ性に加え、2層間の密着性・付着性も界面制御の大きな課題である。BYKでは役割の異なるパーツ、すなわち極性基や相溶性鎖の配列を制御する高分子技術により、密着性・付着性付与剤を開発している。図4にBYK-4513の付着メカニズムを示す。分子中に並んだ極性基が、下地である金属や金属酸化物に吸着する。マトリクスを形成するエポキシ樹脂と相溶することで、下地との間の密着性を確保する。水系コーティングでは建築塗料向けで、旧塗膜への密着性付与を目的としたBYK-4500、焼き付け塗料・2液ウレタン塗料の金属素地・ガラスへの密着のBYK-4509、水系2液エポキシ樹脂系向け、金属素地へのBYK-4513がある。溶剤系コーティング液向けには、焼き付け塗料向けのBYK-4510、メラミン樹脂・イソシアネートとも架橋反応するBYK-4512を品揃えしている。

なお、熱可塑性樹脂向けでの密着性付与では、無水マレイン酸で変性した高分子量 SEEPS ポリマーである SCONA TPKD 5103 PCS を上市している。ポリカーボネートやポリアミド、ABSなどの硬質樹脂上への接着性を向上させ、圧縮永久ひずみを低減する。配合は SEEPS もしくは SEBS 樹脂の約 50% を置換する。

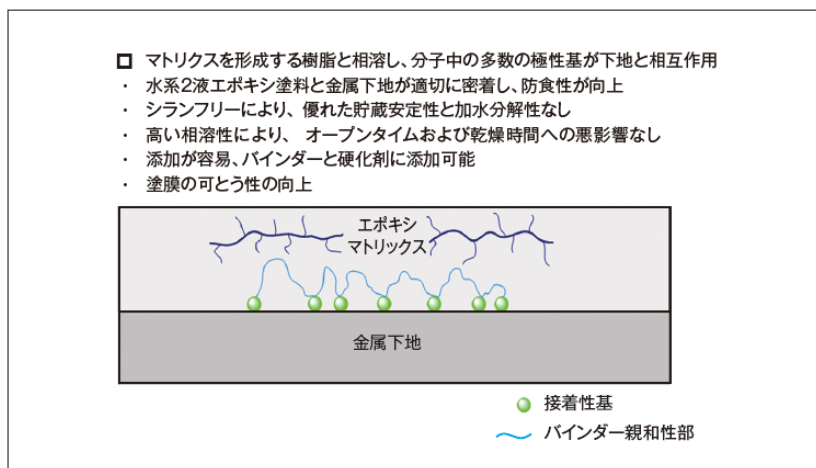


図4 密着性付与剤 BYK-4513の構造、作用機構および特徴

4. ナノ粒子ディスパージョンによる耐スリキズ性向上 **NANOBYK-3605, 3650, 3652**

他の特性とのバランスを取りながら、耐スリキズ性を大きく向上させるのに使われるのがナノ粒子ディスパージョンである。2液ウレタン系やUV架橋系など広く用いられる。ナノシリカを溶剤中に分散させた**NANOBYK-3650**、同**3652**はウレタン系や焼き付け系および溶剤UV系向けである。アクリルモノマー中に分散させたのが**NANOBYK-3605**である。ナノ粒子ディスパージョン中のシリカ粒子(20~25nm)は有機変性ポリシロキサン他で表面が修飾されている。これにより液中で安定した微分散安定性が図られるほか、塗膜・フィルム中でも表層に浮くことなく、厚み方向でも均一に分布する。マトリクスを形成する樹脂とは修飾鎖を介して相互作用する。傷をつけるような負荷がかかると、回転の自由度の高いポリシロキサン鎖は容易に変形して、樹脂切断が起こるのを抑制する。これにより傷が修復されることになる。

図5は2液ウレタンクリアーに**NANOBYK-3650**を添加し、ナノインデント試験を行った結果である。写真下の方から針を塗膜に突き刺していき、同時に塗膜を一定速度で移動させると、写真のような針の貫入の履歴が得られる。ナノ粒子ディスパージョンの添加量が増えるに従い、傷が目立たなくなっているのが分かる。また修飾鎖にUV架橋性の二重結合を有するものを用いれば、UV架橋系でマトリクスと架橋反応することができる。

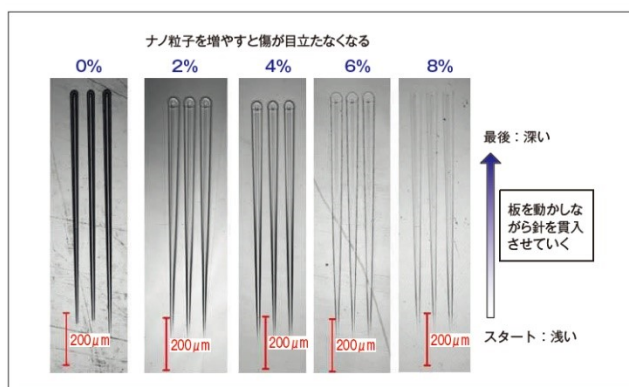


図5 ナノ粒子ディスパージョンの効果: NANOBYK-3650ナノインデント試験結果

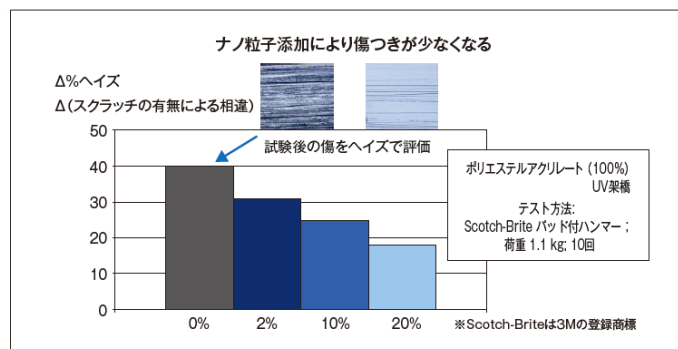


図6 ナノ粒子ディスパージョンの効果: NANOBYK-3605 耐スクラッチ性 (Scotch Briteテスト)

図6はUV硬化のウレタンアクリレート系で**NANOBYK-3605**を添加して、スリキズ試験を行った結果である。評価は塗膜のヘイズ値で示し、数字の大きいほうが表面が荒れている、すなわち傷がついていることを示す。ナノ粒子が増えるに従い傷の程度は良くなっている。ナノ粒子は重量%で配合されるが、膜中の個数は非常に大きなものになる。すなわち無数のナノ粒子の周りに、たくさんの架橋点ができることになる。これにより架橋密度が大きなものとなる。自由に変形する修飾鎖の存在により、内部応力の緩和がなされるので、架橋密度が上がっても収縮や反りが抑制される。モノマーの選択等での鉛筆硬度アップでは、硬さと内部応力のバランスが困難である。それに対して、ナノ粒子ディスパージョンは物性バランスがとれた配合となる。

5. 熱可塑性樹脂に耐スリキズ性を付与する添加剤 **BYK-MAX ASC 4181, MAX ASC 4182**

自動車内装ポリオレフィンなどの耐スリキズ性を向上させる添加剤が **BYK-MAX ASC 4181** および **BYK-MAX ASC 4182** である。**4181** は熔融温度が 60~70°C のブロックコーポリマー（有効成分 100% 品）である。**4182** は有機変性ポリシロキサンをポリプロピレンに吸着させ添加剤としている。キャリアの融点は 160°C 以上で、有効成分である有機変性ポリシロキサン含有量は 66% である。図 7 で傷の深さが添加剤を加えた系の方が浅く、傷もなめらかなのが分かる。有機変性ポリシロキサンは傷負荷物を表面で滑らせることで傷がつくのを防止する。

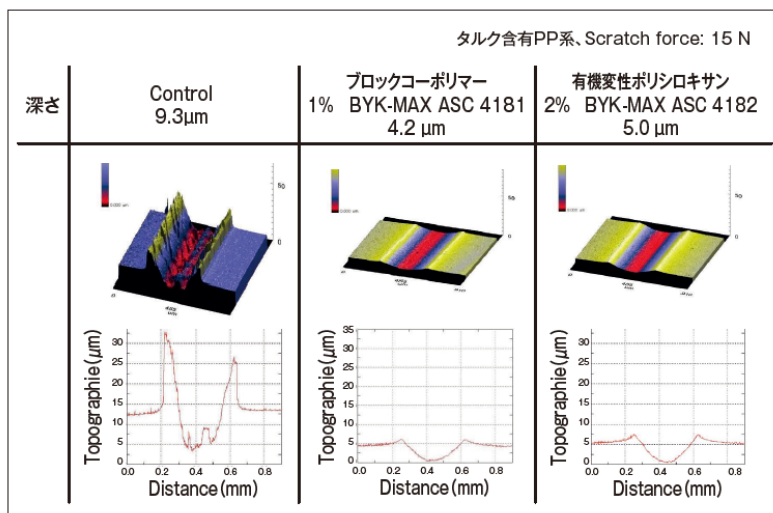


図7 プラスチック材料での耐スリキズ性向上

6. 環状シロキサンを 0.1%未満に減らした表面調整剤

最後に環境への汚染が懸念される環状シロキサン (D4, D5, D6) を、0.1%未満に削減した有機変性ポリシロキサン系表面調整剤の製品群を紹介したい(図 8)。表面張力を下げ、下地への濡れ性や膜のスリップ性の向上などの機能は保持しているので、従来の環状シロキサンを含有したシリコン系添加剤からの置き換えが容易である。低極性溶剤系・高極性溶剤系から水系向けまで、幅広くカバーしている。またよく表面張力を下げるタイプから、比較的 surface tension 低下がマイルドなタイプまで、目的と使い勝手に応じて品揃えをしている。

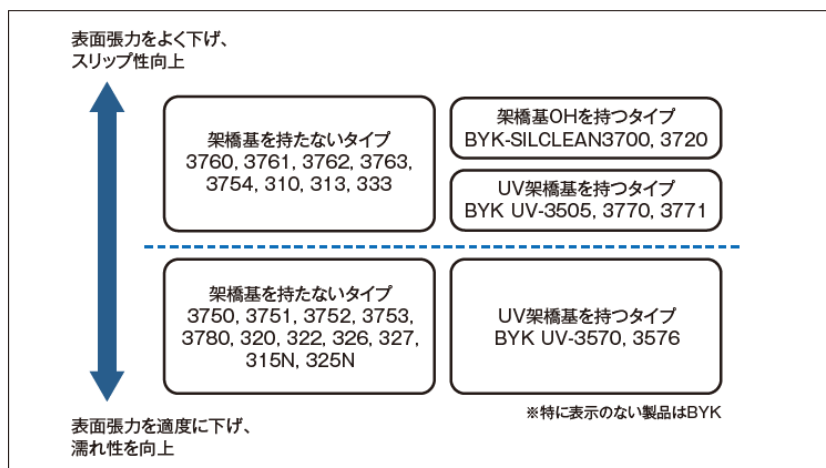


図8 環状シロキサンを低減 (0.1%未満) した表面調整剤

7. まとめ

表面機能の向上には添加剤が有用である。水系や溶剤系、UV 架橋系向けなど、様々な系に適用できるよう品揃えが充実している。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、添加剤の効果を分かりやすく示す動画もホームページで公開しているので、参考にしていただければ幸いです。

本内容は、「コンバーテック」誌様 2021 年 3 月号の表面機能化特集に掲載していただきました。
<https://www.ctiweb.co.jp/jp/>

[表面調整剤 – BYK](#)

[WEB 塗料添加剤講座「表面調整について」 - YouTube](#)

◎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