耐熱塗料用バインダー向けシリコーン樹脂エマルジョン SILRES® MPF 52 E

SILRES® MPF 52 E：　Silicone resin emulsion for heat-resistant paint binder

はじめに

昨今、国や業界団体では、環境規制の強化やリスクアセスメントに関する規制が施行され、地球環境や職場環境への化学物質の排出量削減に対して求められる基準が厳しくなっている。今回紹介する、耐熱塗料用バインダー向けメチルフェニルシリコーンレジンエマルジョン SILRES® MPF 52 E は、従来の耐熱塗料用シリコーンレジン製品と異なり、トルエン、キシレン、エチルベンゼンを含まないため、VOC の低減効果などによる環境対応型塗料への適用が期待できる。また、シリコーンレジンの骨格中にアルコキシ基を有するため、アルキッド、アクリル、ポリエステル等の有機樹脂の変性が可能である。

1. シリコーンの耐熱塗料への使用

シリコーンレジンは分岐度の高い三次元ポリマーからなり、加熱により硬化して硬い皮膜を形成する。シリコーンレジンは、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、耐薬品性、耐水性など優れた特徴を有する。また、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤によく溶け、無機物質との親和性も高いことから、有機溶剤に溶解させて使用するのが一般的である。

図 1.　シリコーンレジンの用途例

2. シリコーンレジンによる有機樹脂の変性

シリコーンレジンは、耐熱性、耐候性などに優れた特性を持つものの、機械的強度や密着性などが劣るため、適用範囲には限界がある。そのため、様々な有機樹脂と組み合わせて変性し、変性シリコーンレジンとして用いられることが多い。有機樹脂との変性により、シリコーンレジンの欠点を補うだけでなく、シリコーンの持つ耐熱性、耐候性など種々の特性を有機樹脂に付与し、新しい機能を発現させることが可能になる。

最近では変性に用いられるシリコーン及び有機樹脂の種類も多様化し、変性シリコーンレジンの種類や用途も多岐に渡っている。シリコーンレジンと有機樹脂の変性には、これら 2 つを化学的に結合させる方法と、機械的に混合して分散させる方法の 2 つがあるが、一般に化学的に結合させた変性シリコーンレジンの方が、性能が優れている。

化学的結合による変性方法としては、アルコキシ基等の反応性基を分子中にもつ有機樹脂とシリコーンレジンの官能基を触媒未添加、または有機チタネートなどの触媒存在下で加熱し脱水縮合反応、あるいは脱アルコール縮合反応により変性する方法が一般的に使用される。

3. エマルジョンのメリットと課題

環境保全、作業安全性の確保、VOC(揮発性有機化合物)規制といった観点から、溶剤の一部または全部を水に置き代えた水系塗料の需要が増えている。脱溶剤という市場の流れから、バインダーとして使用されるシリコーンレジンにおいても、従来のトルエン、キシレンなどの有機溶剤に溶解させた溶剤系の製品の低 VOC 化や、または水系へ切り替えたエマルジョン化が提案されている。

その中でも、エマルジョン系は全ての溶剤を水に置き換えることができるため溶剤削減効果は大きいが、アルコキシ基等の反応性基で変性されたシリコーンレジンを乳化する際に、シリコーンレジンの溶剤含有量が少ないと、乳化性が悪くなり、安定なエマルジョンを得るのが難しいという課題があった。

4. メチルフェニルシリコーンレジンエマルジョン SILRES® MPF 52 E

ドイツ Wacker 社は適切なノニオン性界面活性剤とシリコーンレジンの選択により、トルエン、キシレン、エチルベンゼンを一切含まないアルコキシ基含有メチルフェニル系シリコーンレジンエマルジョン SILRES® MPF 52 E を新規に開発した。

SILRES® MPF 52 E　は固形分が約 60%と高いが、粘度が 50-300　mPa･s と低粘度であるため、従来の溶剤系と同様に容易に塗工できる。また、トルエン、キシレン、エチルベンゼンを一切含まないため、労働安全衛生法の特定化学物質障害予防規則（特化則）の適用を受けない。また FDA(米国食品医薬品局)や BfR(ドイツ連邦リスク評価研究所)の基準にも準拠しており、食品接触用途への展開も期待できる。

5. SILRES® MPF 52 E の使用による有機樹脂変性工程の削減

SILRES® MPF 52 E はアルコキシ基含有シリコーンレジンをベースオイルとしたエマルジョンであるため、アルキッド、アクリル、ポリエステルなどの樹脂の変性が可能である。

一般に有機樹脂変性シリコーンレジンは、有機溶剤中で

シリコーンレジンと有機樹脂を混合して合成された後、塗料中に組み込まれる。一方、エマルジョン系であるSILRES® MPF 52 E は有機樹脂エマルジョンと塗料中で直接混合させても、有機樹脂の変性が可能であるため、シリコーンレジン変性有機樹脂をバインダーとする耐熱塗料を製造する際の工程短縮を可能にする。

6. SILRES® MPF 52 E によるアクリル樹脂変性

表 1 に塗料処方中でアクリル樹脂を変性し、シリコーンレジン変性アクリル樹脂をバインダーとする耐熱塗料の処方例を示す。

表 2 に作製した塗工膜の評価結果を示す。いずれの評価結果も非水系シリコーンレジンを使用し、アクリル樹脂変性と塗料製造の二段階の工程で製造された耐熱塗料と同程度の値を示すことが確認された。

表 1. アクリル樹脂変性の処方例

・分散方法

1~3 ビーズミル　周速度 7.07m/s で 30 分間混合

4~6 ディゾルバー　周速度 1.57m/s で 5 分間混合

No.	数量(%)	成分
1	10~15	水
2	4~8	界面活性(分散)剤、分散剤 水系消泡剤　等
3	22~38	滑剤、エクステンダー、 黒色顔料　等
4	20~40	**SILRES® MPF 52 E**
5	12~24	アクリル樹脂エマルジョン
6	1~3	増粘剤　等

表 2.　SILRES® MPF 52 E によるアクリル樹脂変性の塗工膜の物性値

タックフリー時間　30 分 (DIN EN ISO 9117-5)

基材	焼き付け条件	乾燥膜厚 (μm)	ペンデュラム硬度 (Koening)	鉛筆硬度	付着性 クロスカット (テープなし)	付着性 クロスカット (テープ)	耐溶剤性 MEK[1] (Double rubs)	チョーキング	硬度 (4min/200℃)	⊿E (Lab の差)
		-	-	JIS K 5600-5-4	JIS K 5600-5-6		-	JIS K 5600-8-6	-	JIS K 8741
		DIN EN 13523-1	DIN ISO 1522	DIN EN ISO 15184	DIN EN ISO2409		DIN EN ISO 13523-11	DIN EN ISO 4628-6	-	DIN EN ISO 2813
ステンレス鋼	45 分/250℃	17	74	2H	0	0	88	0	HB	-
	10 分/280℃	16	77	2H	0	0	140	0	B	-
	45 分/250℃ +1hr/300℃	19	68	HB	0	0	183	0 -1	HB	1.88
	10 分/280℃ +1hr/300℃	18	73	HB	0	0	>200	0 -1	HB	2.12
リン酸鉄	45 分/250℃	14	78	2H	0	0	171	0	HB	-
	10 分/280℃	20	79	2H	0	0	>200	0	B	-
	45 分/250℃ +1hr/300℃	15	71	HB	0	0	195	0 -1	HB	1.89
	10 分/280℃ +1hr/300℃	19	73	HB	2	4	185	0 -1	HB	2.14

1) JIS5600-5-11 で用いる耐洗浄性試験機のブラシ部位を、MEK を浸漬させたスポンジに置き換え、5N の荷重を加えて塗膜の摩擦試験を実施。塗膜が剥がれる(溶解する)までの往復摩擦回数を記載。150 往復以上で耐溶剤性があると判断。

7. おわりに

優れた耐熱塗料を与えるシリコーンレジン製品で、キシレン、エチルベンゼンを含まない製品は既存市場にはなかった。SILRES® MPF 52 E は、これらの溶剤を含まない上、アクリル、アルキッド、ポリエステル樹脂等と優れた相溶性を有し、容易に有機樹脂を変性することができるため、シリコーンレジン変性有機樹脂をバインダーとする耐熱塗料を簡便に製造することが可能である。環境規制の高まる中で、将来を見据えた塗料の開発が期待できる。

旭化成ワッカーシリコーン株式会社
技術本部　技術3部
武田　悠一郎
〒300-4522
茨城県筑西市向上野 1500-3 つくば明野工業団地

適用法令

化学物質管理促進法:　第 1 種指定化学物質第 407 号
ポリオキシエチレンアルキルエーテル

労働安全衛生法

施行令別表第 1　危険物:　引火性の物
施行令第 18 条(名称等を表示すべき有害物):　メタノール
有機溶剤中毒予防規則:　第二種有機溶剤　メタノール

消防法

危険物第 4 類(引火性液体)・第 2 石油類(水溶性液体)

参考文献

1) シリコーンハンドブック, 伊藤邦雄著, 日刊工業, p466-470