

# 綠色塗料用機能性樹脂 在3C相關產品之應用發展趨勢

Development Trends of “Green” Coatings and their Binding Resins for 3C-Related Products

陳治貞

工研院材化所(MCL/ITRI) 研究員

從永續性發展及綠色塗料應用的觀點來看，未來化工、樹脂及塗料產業將面臨：(1)環保法規更加嚴苛；(2)石化產品價格攀升，且由於環保考量而限制製造、儲運、使用等，將對石化及樹脂原料供應造成衝擊；(3)原有下游應用功能品質不打折、必須附加額外功能、不得提高價格等新原料基本要求的問題。針對前述第二項的問題，使用生質材或可再生材製造「環保型」新原料，可獲得部分解決。有關第三項新原料性能要求所衍生許多挑戰性的問題，已帶動相關業者一些創新突破。其中包括可控制自由基聚合、樹狀高分子及高分枝狀高分子縮合聚合、奈米混成等技術，以及一種利用具有表面改質奈米silica sol與矽烷所構成環保型sol-gel的水性金屬前處理劑。

During the last decade, most resin suppliers had focused their R&D to allow their customers to formulate coatings to meet the requirements of the European 2010 VOC directive. New markets will open up and new technologies will emerge to meet their demands, but environmental pressures and regulations will remain the main drivers of the developments of coatings beyond 2010. In this overview, some important topics in the recent resin technology development were outlined, and the preparations of the sustainable raw materials for resin production were reviewed, including a novel sol-gel system for environmental friendly metal pre-treatment.

關鍵字/Key Words

綠色塗料(green coatings)、塗料用樹脂(resin for coatings)、永續性的(sustainable)  
研發趨勢(development trends)、金屬前處理劑(metal pre-treatment)、概觀(overview)

## 一、綠色塗料<sup>(1)(2)</sup>

塗料塗裝主要是為了增進產品的美觀與防護性。早在西元前6000年，中國人就已使用漆樹製成的天然漆，美化及保護木器或竹器傢俱。工業革命後，市場愈來愈要求品質均一、性能提升的產品，常因產地差異導致產品品質與性能不穩定的天然漆，迄今幾乎已被合成樹脂塗料所完全取代。然而近三十年來，全球性環保及節能減碳意識日益高漲，環保法規日趨嚴格，業者再回頭找尋較具環保性的原材料，其中就包括了天然生質材料與可再生材料。

一般認為，天然物質材料是無毒、環保及安全的。而利用生質材料降低CO<sub>2</sub>排放量的範例，包括PU樹脂所使用polyol被生質材料取代。近期，工業技術研究院亦投入bio-polyol開發研究，其中包括將木質素裂解成液態低分子量多官能基polyol，以及將纖維素裂解成sorbitol及其衍生物。最近十年，樹脂業

者將研發主力投注於配合下游塗料配料業，提供可符合「歐盟2010 VOC指令」<sup>(3)</sup>塗料規格之樹脂。歐盟於2004年4月修正公布的Directive 200442CE，規定17類主要塗料於2007及2010年不同的VOC上限含量，茲摘錄其中5類列於表一<sup>(3)</sup>。

事實上，近十年來歐盟繼續規範更嚴苛的法令，其中包括RoHS(restriction of hazardous substances directive)及REACH(registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals)。雖然如此，以全球環保觀點來看，目前嚴苛的法令還不足以抑止環境劣化的趨勢。從環保法規增修趨勢來看，未來法令規範的重點尚包括：(1)CO<sub>2</sub>的降低；(2)從基礎原料種植或開採、單體製造、聚合、塗料製造到塗裝產品使用、廢棄的生命週期(life cycles)考量。

此外，化工產業將面臨：(1)石化產品價格攀升，且由於環保考量而限制製造、儲

▼表一 Directive 200442CE規定塗料2007年及2010年的VOC上限含量(摘錄)<sup>(3)</sup>

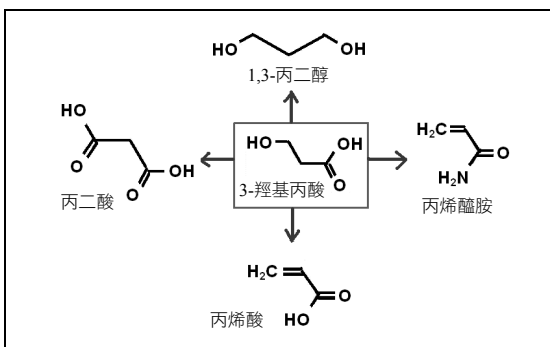
	Product Subcategory	Type	Phase I (g/l (*)) (from 1.1 2007)	Phase II (g/l (*)) (from 1.1 2010)
a	Interior matt walls and ceilings (Gloss < 25@60°)	WB	75	30
		SB	400	30
b	Interior glossy walls and ceilings (Gloss < 25@60°)	WB	150	100
		SB	400	100
c	Exterior walls of mineral substrate	WB	75	40
		SB	450	430
d	Interior/exterior trim and cladding paints for wood and metal	WB	150	130
		SB	400	300
e	Interior/exterior trim varnishes and woodstains, including opaque woodstains	WB	150	130
		SB	500	400

運、使用等，將對石化原料供應問題造成衝擊；(2)不降低原有下游應用功能品質、不增加售價等樹脂新原料之基本要求。使用生質材或可再生材製造「環保型」樹脂新原料，或可部分解決第一項問題，而由第二項有關新原料性能要求所衍生的許多挑戰，已帶動化工業者一些創新突破，例如：以往常用壓克力單體甲基丙烯酸(MAA)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)的製程，乃使用丙酮、甲醇、氰酸(HCN)、濃硫酸的acetone cyanohydrin (ACH)製程生產。其中氰酸是劇毒性及高危險性原料，且該製程會產生甚多硫酸銨副產品廢料。後來開發的製程有：(1)Mitsubishi Rayon製程：使用異丁烯、空氣、甲醇、金屬氧化物觸媒的C4-氧化製程；(2)其它製程(如丙酸酯-甲醛製程、丙酸甲酯觸媒氧化製程、丙炔觸媒羰化製程等)：使用丙酸甲酯、甲醛的觸媒氧化製程。然而，這些製程雖未使用毒性

或危險性原料，但顯然不屬於永續性(sustainable)的製程。

根據1987年Brundtland報告，所謂「永續性開發(sustainable development)」係指「合乎目前需求的開發，不會損及未來世代的開發能力」。2008年春，丹麥Novozymes公司與Cargill公司合作，宣稱已開發出可以利用蔗糖發酵製造丙烯酸(AA)的製程，該技術可以把不同的糖發酵分解成各種基本原料，其中包括3-羥基丙酸。從而可用3-羥基丙酸脫水製造丙烯酸、丙烯醯胺以及丙二酸、丙二醇，這是利用生質/再生材料、具永續性製程的範例(圖一)。

由利用bio-polyol減碳及節省原油之推估：全球PU材料市場有700萬噸，其中60%為polyol成分，需使用3,400萬桶原油生產。每公斤polyol可產生5.5公斤的CO<sub>2</sub>排放。若全球PU材料有5%屬於生質材料，以bio-polyol之CO<sub>2</sub>排放量統計，則700×0.05×0.6×5.5=116，共可減少116萬噸CO<sub>2</sub>的排放；若5%一般polyol被bio-polyol取代，則3,400×0.05=170，共可節省原油170萬桶。因此，日本大豆協會建議添加大豆胺基酸，以應用於吸臭、抗菌建築內牆塗料。由包括天然生質材料或可再生材料等製備的塗料，遂以「綠色塗料」概括，目前塗料添加劑成分可被生質材料或可再生材料取代的技術程度如表二。



▲圖一 以3-羥基丙酸為基本原料的合成應用

▼表二 目前塗料添加劑可被生質材料或可再生材料取代的技術程度

塗料添加劑	凝集劑	流變改質劑	濕潤分散劑	消泡劑
生質材料或可再生材料取代的程度(不包括水)	80~100 %	20~30 %	40~80 %	90~95 %

## 二、2010年以後塗料用樹脂技術之展望<sup>(1)</sup>

如上述，樹脂及塗料產業將面臨：

(1)石化產品價格攀升，以及由於環保考量而限制製造、儲運、使用等，對樹脂原料供應問題造成衝擊；(2)原有防護與美觀要求不得打折，必需附加額外功能(例如防霉性、自修復性等)，最好還能減少膜厚、減低塗料用量等要求提高塗料性能的問題。前者，使用生質材或可再生材製造「環保型樹脂」，或可部分得到解決。後者有關性能要求提高所衍生許多挑戰性的問題，已帶動樹脂業者一些創新突破的合成技術產出及應用。其中包括可控制自由基聚合、樹狀高分子及高分枝狀高分子縮合聚合、奈米混成等技術，分別概述如下：

### (一)可控制自由基聚合技術

(controlled radical polymerization；CRP)

自由基聚合技術已發展至少80年，傳統的自由基聚合，自由基引發緩慢，但其鏈增長快速、自由基偶合反應不可逆，導致聚合物分子量大小難以控制，分子量分佈很寬，分子中化學官能基分佈也難以控制。直至1982年有Iniferter(引發-轉移-終止劑)法的提出，才實現自由基聚合的可控性，亦即活性自由基聚合。

其實，活性聚合技術包括自由基、陰離子、陽離子、原子轉移、基團轉移等，其中陰離子活性聚合技術最早問世。由於每種活性聚合方法適用的單體有限，研發

方向傾向於兩種以上聚合方法組合應用。近十年來，可控制自由基聚合技術的發展，確定其已達到可量產的商業化應用階段，主要是基於自由基聚合化學的突破，不必遷就實驗室可行而廠化困難的製程條件。其中有三種代表性技術最引人注意，其主要的差異在於聚合反應之可逆終止劑的不同，分述如下。

### (1) Nitroxide mediated radical polymerization (NMP)

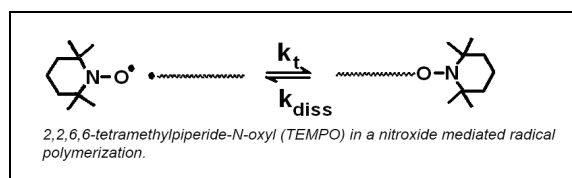
NMP用氮氧化物如2,2,6,6-tetramethylpiperide-N-oxyl(TEMPO)，是用作成長鏈的 counter radical(圖二)。其NMP製法目前只適用於苯乙烯及其衍生物單體的聚合，但最近法國Akzo Nobel公司宣稱其氮氧化物也適用於壓克力單體。

### (2) Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization(RAFT)

RAFT一向使用二硫代羧酸酯(dithiocarboxylate)衍生物當做鏈轉移劑，代表性的鏈轉移劑及其聚合控制機制(圖三)。RAFT製法的缺點是其產品顯著變色；且含有相當可觀硫成分的壓克力樹脂，其耐候性大受影響。最近，Akzo Nobel公司已有不含硫的鏈轉移劑問世，且已應用於溶劑型及水性系統。

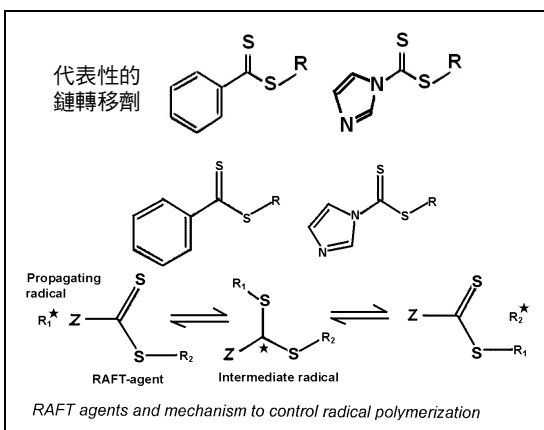
### (3) Atom transfer radical polymerization (ATRP)

ATRP則利用有機鹵化物與鹵化亞銅所形成錯合物當作鏈轉移劑。代表性的有機鹵化物，例

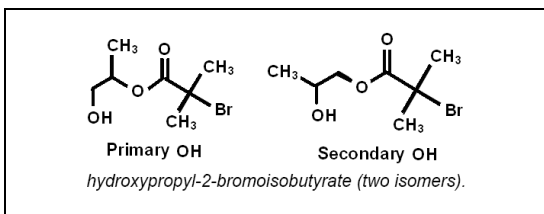


▲圖二 用於NMP之氮氧化物TEMPO成為成長鏈的 counter radical

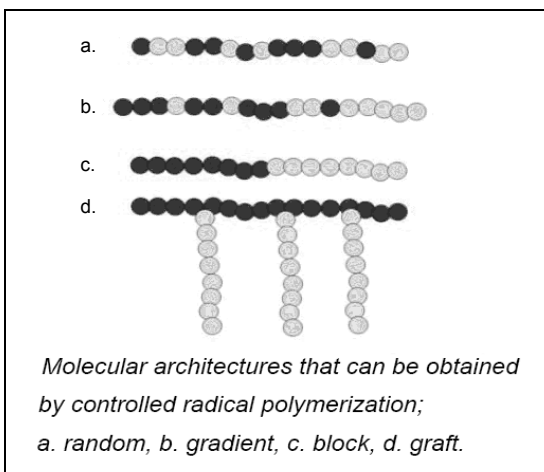
如hydroxypropyl-2-bromoisobutyrate(圖四)。此方法雖然使用有色的聚合觸媒，但它可被定量去除，製造出無色的聚合物。



▲圖三 用於RAFT之代表性鏈轉移劑，及其控制自由基聚合的機制



▲圖四 用於ATRP之代表性有機鹵化物鏈轉移劑



▲圖五 可分子設計控制的自由基聚合技術

可控制自由基聚合技術的優點，包括：  
 (1)可製造分子量分佈甚低的單聚物或共聚物；  
 (2)可製造官能基<2，或甚至無官能基聚合物分子，使聚合物耐劣化性提升；  
 (3)可製造各種分子排列結構的聚合物(圖五)。

## (二)樹狀高分子、高分枝狀高分子縮合聚合技術(dendrimeric & hyperbranched polycondensation polymers；DCP及HCP)

樹狀高分子、高分枝狀高分子(圖六)與傳統習知的高分子在性質上有許多不同，差異處分述如下。

- (1)真正的樹狀高分子呈球狀分子結構，分子結構係一層一層建構，分子量大小相同；
- (2)與相同分子量的線性高分子相比，樹狀高分子的黏度顯著偏低；
- (3)分子表面有許多活性基，可視需要賦予兩種以上、至少一個不同的官能基團。例如：賦予親水性基與疏水性基，作為界面活性劑；或者賦予可交聯基，或增進接著性基；
- (4)球狀分子結構亦可構成獨立的內部空間，而可供捕捉原子或分子用；
- (5)樹狀高分子一層一層建構(two-step)的合成成本太高，商業化應用困難(圖七)<sup>(4)</sup>。所幸有高分枝狀高分子可提供差強人意的特性，故被用來取代樹狀高分子；
- (6)高分枝狀高分子沒有樹狀高分子的高度對稱性，高分枝狀高分子有不同的分子量及不同的分枝；
- (7)高分枝狀高分子可以有顯然較低的黏度。最重要的是高分枝狀高分子可以單一步驟

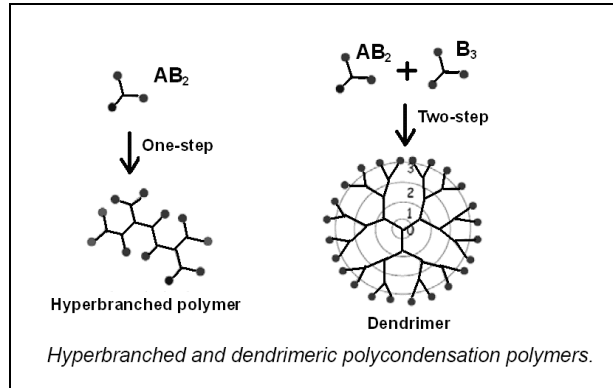
(one-step)合成，製造成本較低，適合商業化生產。近年，一種氧化乾燥型高分枝狀高分子已商業化生產，可取代醇酸樹脂，用於建築塗料。由於其黏度較低，故可在VOC相當低的狀況下快速乾燥。

(三)奈米混成技術(nano technology-hybridization ; NTH)

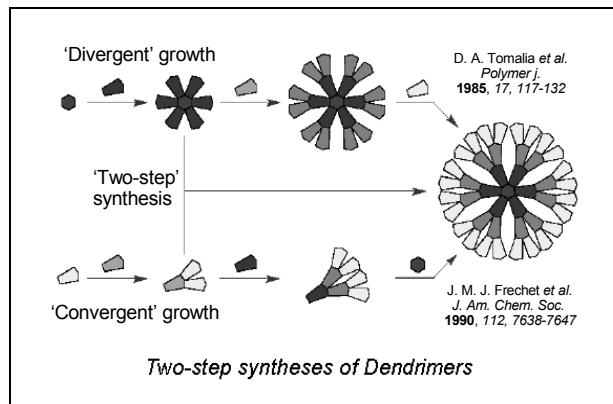
對於塗料界來說，奈米技術其實並不是新鮮事。例如矽溶膠(colloidal silica)多年前就已廣泛應用於溶劑型與水性塗料系統。其它包括core-shell、gradient之類樹脂系統，其實均涉及奈米領域。較熱門的有機-無機混成(hybrids)，依然持續發燒。原料成分奈米化，粒徑變小，表面積增加，反應速率大，反應效率高，塗膜性質強固。其塗料耐刮、耐磨、耐水、耐化學品、耐候。奈米化粉體的光散射力低，塗料呈透明性，因此相關應用將持續開發。

三、3C相關產品用塗料用樹脂技術之展望<sup>(5)(6)</sup>

1927年高強度鎂合金材料MgAl9Zn1問世，鎂合金的工業應用獲得實質性的進展。隨後鎂合金雖然大量應用於汽車與自行車零組件之壓鑄，但過去鎂合金結構材料主要用於航空領域；在其它領域，全球鎂的主要用途是生產鋁合金，其次用於鋼的脫硫和球墨鑄鐵的生產。



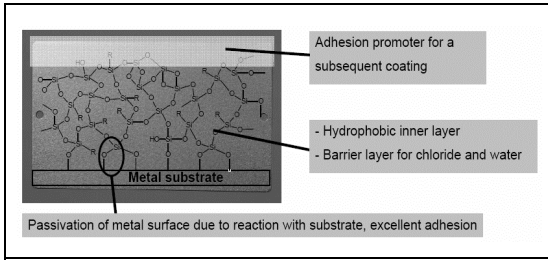
▲圖六 樹狀高分子、高分枝狀高分子之分子結構



▲圖七 樹狀高分子一層一層建構(two-step)的合成

近年來，由於對汽車產品等輕量化的要求日益迫切，鎂合金性能不斷改善及壓鑄技術的顯著進步，壓鑄鎂合金的用量顯著增長，鎂合金壓鑄件並逐步擴大到其它領域。例如手提電腦外殼、行動電話機殼、錄影機殼、雷達機殼、手提電鋸機殼、魚鉤自動收線匣，以及其它家電器具等。

由於鎂與鎂合金的電化學活性高，對腐蝕十分敏感，特別是有鹽(例如鹽霧試驗)的環境，因而大大限制鎂與鎂合金的應用。為此，在鎂與鎂合金基材上包括電鍍、化成處理、陽極處理、氣相沉積、雷射表面合金鍍、有機塗料塗裝等表面處理，均提供必要的防蝕性。



▲圖八 水性金屬前處理劑在金屬表面防蝕的機制

鎂合金組件主要以壓鑄或射出成型，成型時的加工條件，經常影響成型品之品質。鎂合金基材常見的缺陷包括：熔合紋、針孔、凹穴、鑄疵等。而離型劑殘留或其它污物造成之孔穴、針孔、熱水紋斑、熱水流痕等，是表面處理後常見的缺陷。

為確保鎂合金組件成品之耐蝕性、耐刮性、密著性、外觀完整性等功能，各階段的表面處理製程均很重要。通常有機塗料塗裝是金屬表面處理最後階段的製程，並且利用多層塗裝，來解決塗膜針孔、凹陷等問題。然而，每道表面處理都要耗費成本，在這市場競爭劇烈的時代，節省成本又不犧牲功能，是業者亟待爭取的材料與技術。

針對此項需求，Evonik Degussa公司利用具有表面改質奈米silica sol與矽烷，構成環保型sol-gel的水性金屬前處理劑。然後搭配二劑型PU塗料，賦予2,000hrs的耐鹽霧性。該水性金屬前處理劑在金屬表面防蝕的機制如圖八<sup>(6)</sup>，其中包括(1)金屬表面鈍化；(2)處理膜疏水區阻水、阻氯離子；(3)處理膜與PU塗料層間接著性優異等特性。因此，處理膜中與有機樹脂鍵結的有機無機混成結構，可增加鎂合金組件塗膜的密著性、硬度、耐磨性及防蝕性。

## 四、結論

在未來化工、樹脂及塗料產業將面臨環保法規更加嚴苛、石化產品價格攀升，以及由於環保考量而限制製造、儲運及使用等所造成石化及樹脂原料供應問題的衝擊。此外，對於新原料基本的要求還會包括原有下游應用功能品質不打折，額外功能必需附加，價格不得提高等問題。

前者，使用生質材或可再生材製造「環保型」新原料，或可部分解決。後者有關新原料性能要求所衍生許多挑戰性的問題，已帶動相關業者一些創新突破。其中包括可控制自由基聚合、樹狀高分子及高分枝狀高分子縮合聚合、奈米混成等技術，以及利用具有表面改質奈米silica sol與矽烷所構成的環保型sol-gel水性金屬前處理劑等。

由於吾人對各種工業產品輕量化的要求日益殷切，鎂合金成型及應用性能不斷提升，產品應用範圍不斷擴張。先進的技術包括利用具有表面改質奈米silica sol與矽烷，構成環保型sol-gel的水性金屬前處理劑，搭配二劑型PU塗料，可賦予2,000 hrs的耐鹽霧性。

## 參考資料

1. D. Mestach, "Resin technology challenges beyond 2010", European Coatings Show-2009 Conference (Nürnberg, Mar 30, 2009)
2. H.-G. Schulte, "Renewable raw materials in high-performance coatings today-and tomorrow.", European Coatings Conference--Biobased Coatings (Berlin, May 28-9, 2009)
3. "Directive 200442CE of the European Parliament and of the Council", <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:143:0087:0096:EN:PDF>
4. <http://www.ninger.com/dendrimer/index.htm>
5. 中國冶金裝備網，「鎂合金壓鑄技術的幾個主要問題及其應用前景」，[http://www.lm.cn/miningmarket/miningtechnology/200706/t20070626\\_125529.htm](http://www.lm.cn/miningmarket/miningtechnology/200706/t20070626_125529.htm)
6. B. Borup, "A Novel Low-Temperature Sol-Gel System for Environmental Friendly Metal Pre-Treatment", European Coatings Show-2009 Conference (Nürnberg, Apr 1, 2009)