

建築内装用艶消し水性塗料の 粘性制御技術に関する研究と 「アレス水性ネクスト」への応用

Study on Rheology Control Technology in Non-Gloss Water-borne Architectural Paint for Interior Use and Its Application to the Development of a New Product “ALES SUISEI NEXT”



関西ペイント販売㈱
開発技術部 建築 G
平田文彦
Fumihiko
Hirata



関西ペイント販売㈱
開発技術部 建築 G
中尾忠広
Tadahiro
Nakao



分析センター
第1部
杉浦一俊
Kazutoshi
Sugiura

SUMMARY

In recent years, the type of architectural coating has been shifted rapidly from solvent based oil paint to water-borne (emulsion) paint due to the increasing environmental concern. For the steel doors where a smooth and flat finishing is required, a general type of emulsion paint has been merely applied, because of its inferior finishing appearance and poor coating workability while it can dry faster than solvent based oil paint.

In this research, it was studied to improve these disadvantages of the emulsion paint to develop a new type of emulsion paint “ALES SUISEI NEXT” for interior use with minimum TVOC (less than 1 %), better finishing appearance and most suitable workability, by the investigation on the viscoelastic behavior of the emulsion paint.

要 旨

近年、環境問題が注目されるなかで建築用塗料は、溶剤形塗料から水性（エマルジョン）塗料へ急速に切り替わっている。一般のエマルジョン塗料は、溶剤形塗料と比較して乾燥性に優れているが、仕上がりに・塗装作業性に劣ることから、平滑で艶消し仕上げが要求される鉄扉への適応は困難であった。

本研究では、これらの課題を克服すべく塗料の乾燥過程での粘弾性挙動の解析と、これに基づく粘性制御技術の確立を図り、TVOCが極力少なく（1%未満）かつ仕上がりに・塗装作業性の優れた新規な内装用水性塗料「アレス水性ネクスト」の開発を行なった。

1. はじめに

シックハウス症候群¹⁾が社会問題として注視されるようになってから久しい。汚染源の一要因として挙げられている揮発性有機化合物（VOC）削減への対応として、国・各省庁による室内VOC濃度規制への動きが活発化している。塗料業界においてもこの動向への対応は責務であり、環境への配慮を抜きにして塗料は成り立たない時代となっている。

昨年7月施行の改正建築基準法は、特定の化学物質を初めて法律で規制したものである。その中で特に塗料に関係するのはホルムアルデヒドであり、塗膜からのホルムアルデヒド放散速度が速い、または放散量が多い塗料は、一定面積以上の塗装が制限（もしくは使用禁止）されることとなった。このような環境対応・安全志向の理由から、建築内装用塗料²⁾の市場はホルムアルデヒドが放散されない（使用面積の制限がない）タイプの塗料へ切り替えが急速に進んでおり、特に都市部では、ホルムアルデヒド規

制とVOC規制を先取りして、すべての溶剤形塗料を水性塗料へと変更する動きもある。

当社におけるシックハウス対応製品の一覧を表1に挙げる。この製品群が使用される部位とは別に、鉄あるいは木製の扉、窓枠や中木といった、塗布面積としては比較的小さいものの、キメの細かい仕上げが要求される建築内装用塗料の品揃えも必要である。これらの塗料に特に要求される項目を下記に示す。

- ①平滑性（肌感）に優れる
- ②質感に優れ、キメが細かい
- ③塗膜の粘着性がない
- ④隠ぺい性が良い
- ⑤艶調整が可能である（艶あり～3分艶程度まで）

従来、上記項目を満足する塗料として合成樹脂調合ペイントやフタル酸樹脂ペイントに代表される油性系の溶剤形塗料がある。当社ではフタル酸樹脂エナメル系高仕上がり塗料「アレスネクスト」を上市しており、その肌感の良さ、キメの細かさ等の理由で

好評を得ている。しかしながら本品は、その塗膜乾燥過程で微量ながらもホルムアルデヒドを放散するため、使用者・消費者に敬遠される傾向にある。これらの市場要求に対し、既存の製品群の中で代替できる品質を持つ塗料は少なく、特に一般の水性塗料は表面平滑化特性（レベリング性）に欠けるため、刷毛やローラーによる塗装を行なった際、刷毛目やローラーマークといった凹凸状の仕上がりを表面をもたらす。そのため、平滑な仕上がりが求められる部位には要求性能適性が不十分であった。

一方、これまで汎用塗料設計における仕上がりに・塗装作業性の評価は、塗装者の感覚（多くは官能評価と呼ばれる）に頼ることが多かった。この評価手法では、塗装者の体調や気分、被塗装部の状態、天候等の影響を大きく受け、評価のばらつきが大きい。

そこで、本報文では、仕上がりに・塗装作業性の官能評価を数値化する試みとして、塗料及び塗膜乾燥過程における粘弾性挙動の解析を行った。そして、粘弾性挙動の解析から得られた知見を用いて、既存の塗料では成し得なかった、高仕上がりに性を有する新規な建築内装用水性塗料を開発したので報告する。

表1 代表的なシックハウス対応塗料

適用部位	工程	製品名
コンクリート モルタル面	下塗り	エコカチオンシーラー
		エコデラックスII *高機能形EP
	上塗り	ビニデラックス300・500 *汎用EP
		アレスエコクリングロス *高機能形GP
一般鉄部	下塗り	アクアマックスII
	上塗り	アレスエコクリングロス、アスカII
一般木部	下塗り	アクアグランドコート
	上塗り	エコデラックスII
		アレスエコクリングロス

2. 実験

2.1 試料

試料として用いた塗料を表2に示す。

試料A～Cは当社既存の建築用塗料である。「アレスアクアグロス5F」(試料A) および「アレスエコクリングロス5F」(試料B) は水性塗料で、「アレスネクスト」(試料C) は弱溶剤形塗料である。

表2 試料明細

試料	塗料名	ホルムアルデヒド放散等級	TVOC(%)
A	アクアグロス5F	F☆☆☆☆	4<
B	エコクリングロス5F	F☆☆☆☆	0.1≥
C	アレスネクスト	F☆☆☆	弱溶剤
D	改良品1	F☆☆☆☆ ^{注1}	0.3 ^{注1}
E	改良品2	F☆☆☆☆ ^{注1}	0.3 ^{注1}

注1) ラボ実測値

改良品1(試料D) および改良品2(試料E) は、本検討にて仕上がりに性の改良を行った水性建築内装用塗料である。

上記塗料は全て5分艶仕上がりにであり、上水(Cについてはミネラルスピリット)を用いて6%希釈を行い、粘弾性測定と仕上がりに性の評価を行った。(製品名中の5Fは5分艶の略称で60度鏡面光沢反射率の規格が35±5である。)

2.2 塗料の定常流粘度(フローカーブ)測定

粘弾性測定装置RS-150(HAAKE社製)を用い、ずり速度 $10^{-2} \sim 10^3 \text{sec}^{-1}$ 、温度25℃にて測定を行った。センサーには、二重円筒タイプのZ20DINを用いた。

2.3 塗膜乾燥過程の粘弾性測定

塗料に正弦振動変形を与え、その応答を観測することで動的粘弾性測定は行われる。図1に示すような正弦的に変化するひずみ(又は応力)を与え、その結果生じる応力(又はひずみ)を測定し、その位相差 δ と振幅の比から複素弾性率 G^* を求めることができる。その関係を式(1)および図2に示す。完全な弾性体では位相差が生じず、完全な粘性体では位相差が90°になるが、建築用塗料はその中間の粘弾性体となる。

$$G^* = G' + iG'' \quad \dots \text{式(1)}$$

$$= |G^*| (\cos \delta + i \sin \delta)$$

G^* : 複素弾性率
 G' : 貯蔵弾性率
 G'' : 損失弾性率

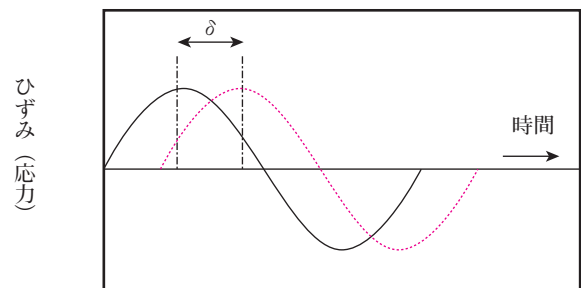


図1 ひずみと応力の位相関係

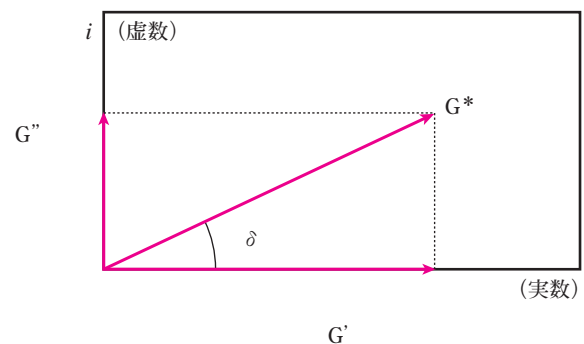


図2 複素弾性率の関係

乾燥過程の粘弾性評価は次のように行った。

塗料を No.70 のバーコーターを用いてブリキ板に塗装し、2分おきに 10 分まで採取したものを測定試料として用いた。

粘弾性測定として、上記測定装置 (RS-150、HAAKE 社製) を用い、応力掃引モード (周波数 0.1Hz、応力 $10^{-1} \sim 10^2$ Pa) における貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') の測定を行った。センサーには、コンプレートタイプの C35/2 を用いた。

図3に測定結果の一例を示す。貯蔵弾性率、損失弾性率ともに一定応力以下では線形性を示すが、ある応力を越えると急激に減少する。そこで、線形領域である 1Pa 時の G' 、 G'' を用いて乾燥過程の粘弾性評価を行った。また、塗装環境の差を評価するため、塗装および測定を常温 (25℃) と高温 (40℃) にて行った。

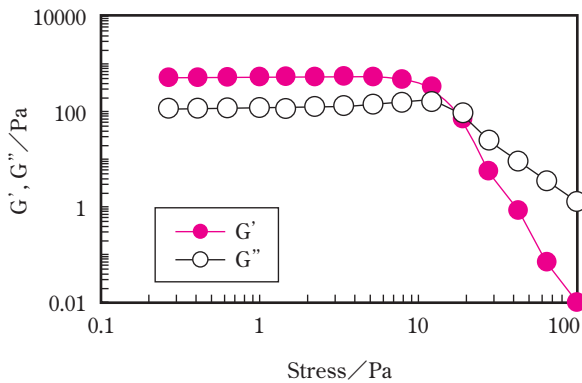


図3 応力掃引による動的粘弾性測定結果の一例

2.4 仕上がり性・塗装作業性評価

鉄板に錆止め塗料「ザウルス EX」(弱溶剤形塗料、関西ペイント社製) を塗付量約 120g/㎡ 塗装したものを下地として用い、室温約 20℃、湿度約 40% RH の室内雰囲気上で上記試料 A ~ E の塗料を塗付量約 120g/㎡ 塗装した時の仕上がり性と塗装作業性の評価を行った。塗装は水性刷毛「水星」、短毛ローラー「ウレタンくん (4 インチ)」(いずれも大塚刷毛製造社製) を用いて行った。

仕上がり性は、刷毛目及びローラーマークについて評価した。

評価基準を以下に示す。

- 5 : ローラー跡や刷毛目がない
- 4 : ローラー跡や刷毛目がほとんどない
- 3 : ローラー跡や刷毛目が少し目立つ
- 2 : ローラー跡や刷毛目がやや目立つ
- 1 : ローラー跡や刷毛目がかなり残る

塗装作業性は、刷毛さばき性について評価した。この評価は個人差が生じ易いため、10人に塗装作業性評価を行ってもらい、その平均値を評価結果とした。評価基準を以下に示す。

- 5 : かなり塗りやすい
- 4 : 塗りやすい
- 3 : 普通に塗れる
- 2 : やや抵抗感があり、やや塗りにくい
- 1 : かなり抵抗感があり、塗りにくい

3. 結果・考察

3.1 既存塗料の粘弾性と仕上がり性の関係

当社既存の水性塗料である試料 A および試料 B はホルムアルデヒド放散量や TVOC は低いが、キメの細かい仕上げが要求される建築内装用には不向きであることが判っている。一方、試料 C はホルムアルデヒド放散量がやや多く、弱溶剤形塗料であるため TVOC は高いが、仕上がり性は良好であることが判っている。そこで、試料 A ~ C の粘弾性挙動を確認し、仕上がり性と粘弾性の関係を調べた。

図4に試料 A ~ C の 25℃における定常流粘度を示した。試料 A および試料 B は、ずり速度 (シェアレート: shear rate) に対する粘度変化が大きく、擬塑性が高いことが判る。一方、当社既存の弱溶剤形塗料である試料 C は擬塑性が低く、ニュートニアンに近い。

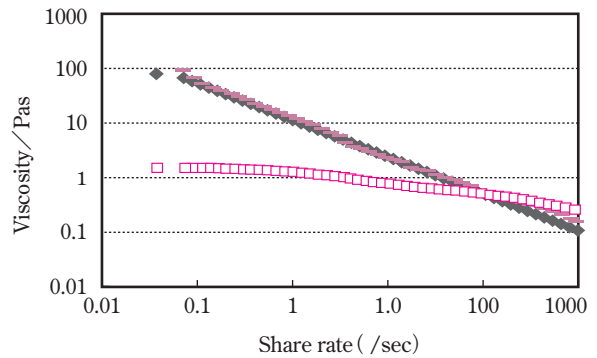


図4 既存塗料の定常流粘度 (25℃)

塗料の実作業とずり速度との関係を図5に示した。一般的に建築用塗料は塗装作業性を考え、高ずり速度側 (100sec⁻¹前後) で粘度を調節する。試料 A ~ C を高ずり速度側で粘度調節を行った時の、低シェア側 (0.01 ~ 0.1sec⁻¹) の粘度を比較すると、試料 A および試料 B に比べ試料 C は低い値を示し、レベリング性が良好であることが判る。このため、試料 C の仕上がり性が良好になったと考える。

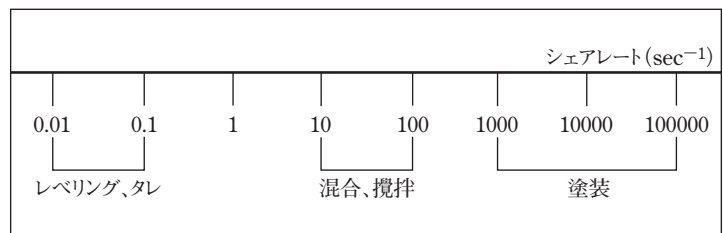


図5 シェアレート (ずり速度) と実作業との関係

次に試料 A と試料 C の乾燥過程における粘弾性の比較を行った。25℃雰囲気での塗装を行い、塗装後 2分おきに採取した塗料の粘弾性特徴値変化を図6-7に示した。これらの図は、1Paの低応力 (およそ垂直部に塗装された塗膜に加わる重力に相当) で測

定した貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が乾燥過程でどのように変化するかを表わしている。

一般的にマクスウェルモデルやフォークトモデル等の粘弾性力学モデルで示されるように、貯蔵弾性率 G' はバネを用い、損失弾性率 G'' はダッシュポットを用いてモデル化される。このイメージを塗料に当てはめると、貯蔵弾性率 G' は塗料がその状態に留まろうとする力や変形回復力であり、損失弾性率 G'' は流動（レベリング）時の抵抗力となる。このため、 G' および G'' のそれぞれの絶対値が低いほどレベリング性は良好になる。また、 G' が一定の時は G'' が低いほど塗料はレベリングし易くなると考える。

試料 C に比べ試料 A の G' 、 G'' は高い値となった。また、試料 A の場合、塗装後常温（25℃）2分で貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' よりも高くなるのに対し、試料 C は塗装後 10 分でも各弾性率は試料 A の 1/10 程度と低く、さらに図 4 に示すように、よりニュートニアン流動を示した。これより、乾燥過程において試料 A よりも試料 C の方がレベリングし易くなり、仕上がりが良好になったと考える。

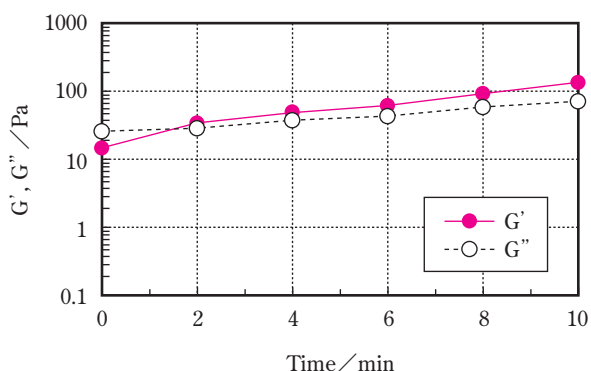


図6 乾燥過程（25℃）における粘弾性挙動（試料A）

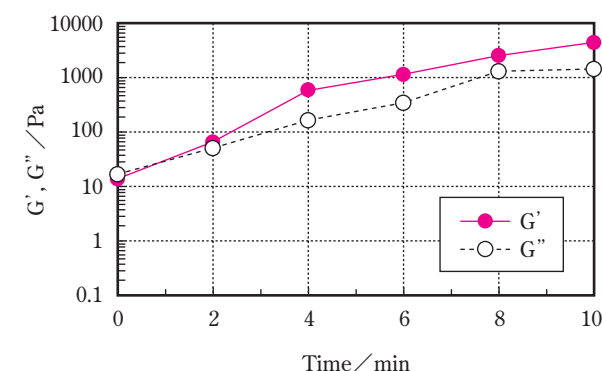


図8 乾燥過程（40℃）における粘弾性挙動（試料A）

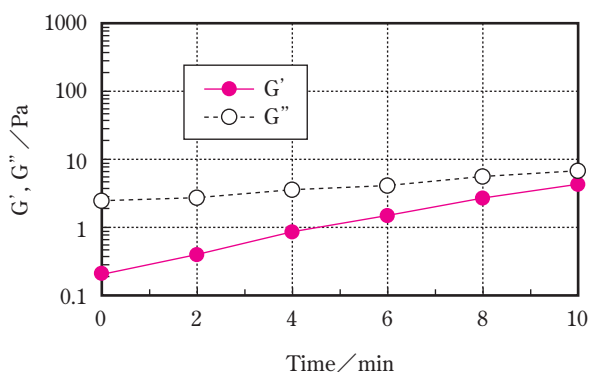


図7 乾燥過程（25℃）における粘弾性挙動（試料C）

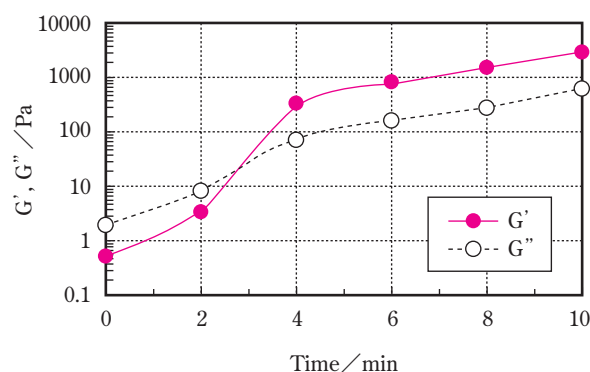


図9 乾燥過程（40℃）における粘弾性挙動（試料C）

さらに、夏期の塗装条件を想定し 40℃雰囲気中で塗装を行い、上記と同様の測定を行った。（測定温度：40℃）図 8-9 にその結果を示した。塗装 4 分後から、 G'' に比べ G' が非常に高くなっており、レベリングが終了し塗膜が固定化されていることが判る。レベリング領域である塗装 4 分後までの G' 、 G'' が試料 A よりも試料 C の方が低いことから、夏場における仕上がりに関しても試料 C の方が良好であると考え。一方、この測定は 25℃ の硬化促進挙動と考えることもでき、試料 C は粘性支配から弾性支配に変化することが判る。

ところで、水平面塗装のような静置状態における塗料の流動性は降伏値に依存するのに対し、垂直面塗装のように重力による応力を受ける場合、タレ性は動的弾性率 G' に依存し、 G' が高い塗料ほどタレにくい³⁾。

図 9 より、塗料 C の G' は急激に上昇しており、乾燥過程で耐タレ性が向上していることが判る。以上のことから、試料 C はレベリング性、耐タレ性ともに優れた塗料であると考え。

この様に、乾燥過程における粘弾性特数値の測定により、塗料のレベリング過程から塗膜の乾燥（硬化）過程にかけての評価ができることが判る。

表3 予備検討結果

内容	増粘剤*1	塗料N.V.	造膜助剤*2	仕上がり評価*3
予備検討1	増粘剤A	58	造膜助剤C	3
予備検討2	増粘剤B	58	造膜助剤C	4
予備検討3 (試料D)	増粘剤B	51	造膜助剤C	4.5
予備検討4 (試料E)	増粘剤B	50	造膜助剤D	5

*1) 増粘剤A:標準的増粘剤
増粘剤B:増粘剤Aよりも
ニュートニアンな増粘剤
*2) 造膜助剤C:標準的造膜助剤
造膜助剤D:造膜助剤Cよりも高沸点
*3) 評価基準 5(優) ↔ 1(劣)

3.2 改良品の検討

3.1の結果から、塗料の粘性をニュートニアンに近づけ、乾燥中の粘弾性と特数値、特に貯蔵弾性率の上昇を抑えることが仕上がり性の改良には重要と考え、改良を行った。

一般的に水性塗料(エマルション塗料)は、溶剤形塗料と比較してTi値が高く、乾燥が速いため、種々の造膜助剤や可塑剤等を配合し、仕上がり性を調節している。しかし、これら添加剤を多く配合するとTVOC増加という環境面への問題があるため、原材料の選択には十分な注意が必要である。そこで、TVOCを極力押さえる(1%以下)ことを大前提に、次の五項目の改良手法を用いて仕上がり性向上を試みた。

- ① ニュートニアン系増粘剤の選択
- ② NV(加熱残分)調整
- ③ 造膜助剤の選択
- ④ 特殊合成樹脂エマルションの選択
- ⑤ 基材の塗れ性改良剤の選択

その評価結果を表3に示したが、これより①~③の手法が仕上がり性改良に効果のあることが判った。(④、⑤についてはここでは効果がなかったため省略する。)

3.3 改良品の粘弾性と仕上がり性

予備検討の結果から、既存の水性塗料の弱点である仕上がり性を改良することができたと考え、改良品の粘弾性挙動と実際に仕上がり性・塗装作業性の確認を行った。

塗料の定常流粘度を図10に、乾燥過程の粘弾性挙動を図11-14に、仕上がり性、塗装作業性の結果を表4にそれぞれ示した。これより、試料D、試料Eになるにつれ塗料および乾燥過程の粘弾性挙動が仕上がり性の良好な試料Cの挙動に近くなり、その結果、仕上がり性、塗装作業性が良好になることを確認した。

試料Eに関しては、各地におけるモニター塗装を行い、『仕上がり性・塗装作業性共に良好である』との評価を得た。(写真1)

表4 仕上がり性・塗装作業性評価

試料	仕上がり性	塗装作業性
A	3.5	3.8
B	4	4.1
C	5	5
D	4.5	4.4
E	5	5

*) 評価基準 5(優) ↔ 1(劣)

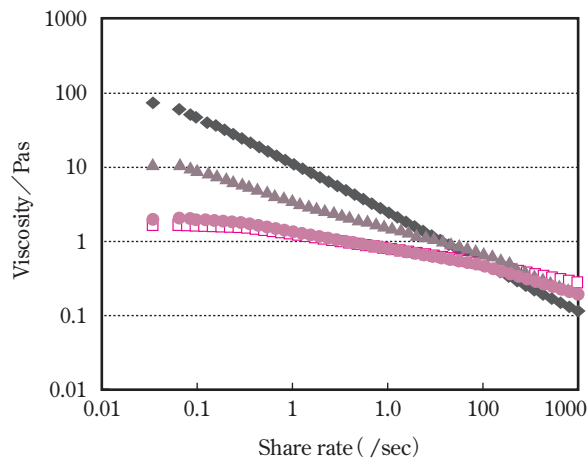


図10 改良品の定常流粘度(25°C)



写真1 モニター風景
(平成16年1月 材料技術研究会登録店にて)

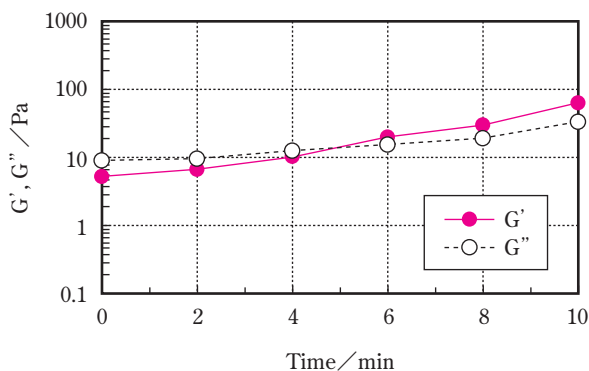


図11 乾燥過程 (25°C) における粘弾性挙動 (試料D)

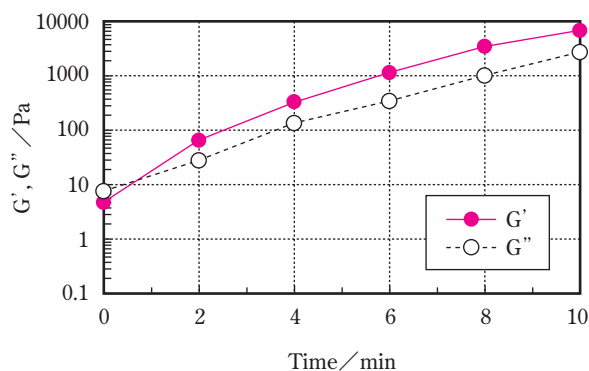


図13 乾燥過程 (40°C) における粘弾性挙動 (試料D)

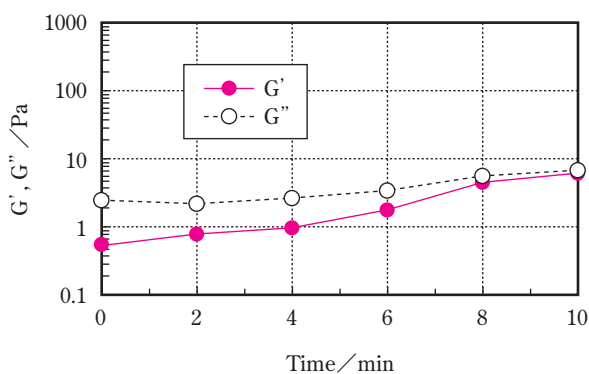


図12 乾燥過程 (25°C) における粘弾性挙動 (試料E)

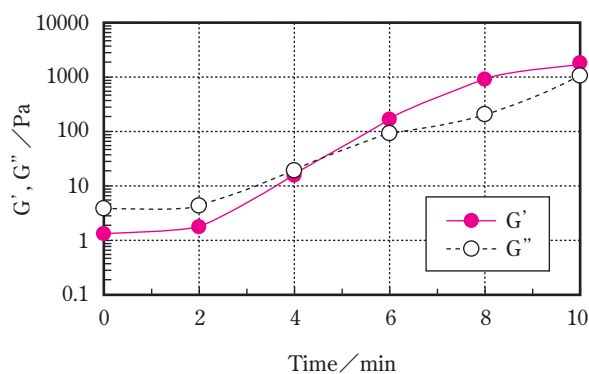


図14 乾燥過程 (40°C) における粘弾性挙動 (試料E)

表5 「アレス水性ネクスト」の特長

①環境適合性
1. 低VOCタイプ(1%以下)
2. F☆☆☆☆
3. 低臭
4. 無鉛
5. 抗菌性・防黴性
②塗膜性能
1. 易汚染除去性
2. 耐水性
③仕上がり性
1. キメ細かい肌感
2. 肉持ち感
④作業性
1. 抜群のローラー適性・刷毛塗り適性
2. 隠蔽性抜群
3. 速乾性

4. まとめ

水性上塗り塗料について各種粘弾性測定を行い、仕上がり性・塗装作業性との関連性を調べた。特に、乾燥過程を追跡した粘弾性特数値の測定から、官能評価による塗装仕上がり性を数値的に評価することができた。これにより既存水性塗料の弱点を克服し、仕上がり性・塗装作業性の良好な内装用水性上塗り塗料の設計が可能となった。

なお本研究によって得た粘弾性調整技術を用いて、表5に示す特長を持ち合わせた (TVOC 1%以下を達成) 高仕上がり水性速乾形塗料「アレス水性ネクスト」の開発を行い上市した。

参考文献

- 1) 中尾忠広：塗料の研究, No.141, p.21-26(2003)
- 2) 関西ペイント編：「水性塗料技術動向」、日本塗料新聞社 (1994)
- 3) 藤谷俊英：1995年塗料講座テキスト p.50-59, 色材協会