

# グリーンポリマー塗料の開発と応用

Development and Practical Application of a Coating Based on a so-called Green Polymer



工業塗料本部  
第1技術部  
藤林俊生  
Toshio  
Fujibayashi



工業塗料本部  
第1技術部  
大西和彦  
Kazuhiko  
Ohnishi

## 1. はじめに

石油資源を原料とするプラスチックは価格が安く幅広い特性を持たせることができるため、さまざまな用途の素材として利用され現代社会に不可欠なものとなっている反面、オゾン層の破壊、ヒートアイランド現象、酸性雨、廃棄物増加、環境ホルモンなど、地球温暖化、環境汚染に関する多くの問題点が発生している。

1997年、京都議定書が議決されて以来、日本国内でも容器包装リサイクル法、自動車リサイクル法、改正VOC規制などが施行され地球環境保全に関する意識が高まっている現在、植物由来(天然原料由来)のグリーンポリマーがこれらの問題を解決する手法のひとつとして注目を浴びてきている。

最近の状況として、容器包装、文具日用品、園芸用品分野だけでなく家電製品などにもグリーンポリマーが使用されるようになってきており、この傾向は環境意識の高まりとともに今後、ますます増大していくことが予想される。

以上のような背景をもとに、地球環境に優しく循環型社会への貢献を目指す植物由来のグリーンポリマー塗料の開発と応用に関する研究を行い、シャープ株式会社殿との共同開発により世界で初めてグリーンポリマー塗料を家電製品のプラスチック部品(液晶TVスタンド)に適用できる技術を実用化し上市した。以下、グリーンポリマー塗料の開発と応用に関して報告する。また、本研究内容は2006年7月に環境に優しい技術として第56回工業技術賞(大阪工業研究所主催)を受賞した。<sup>1)</sup>

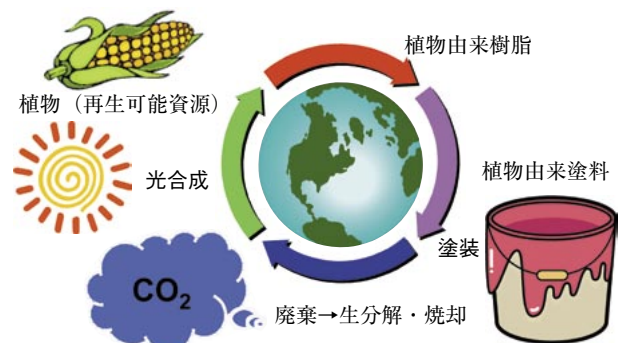
## 2. グリーンポリマー塗料の開発

### 2.1 コンセプト

石油資源を原料とする塗料は、焼却されると石油資源に含まれている炭素が二酸化炭素となって放出されるため大気中の二酸化炭素総量が増加する。

一方、図1に示すように植物資源を由来とする塗料は植物が成長過程で吸収した二酸化炭素を塗膜焼却時に放出するだけであり大気中の二酸化炭素の総量は変化せず、環境に優しく循環社会への貢献を果すことになる。このように炭

酸ガス循環で地球温暖化を防止し、石油資源の節約を目指すシステムをカーボンニュートラル(炭酸ガス循環型)と呼ぶ。そこでカーボンニュートラルの環境に優しい塗料を作るべく植物由来原料を用いたグリーンポリマー塗料の開発に着手した。



炭酸ガス循環(カーボンニュートラル)  
・CO<sub>2</sub>の増加抑制による地球温暖化防止・石油資源の節約

図1 グリーンポリマー塗料

### 2.2 グリーンポリマー塗料について

各種の植物由来のグリーンポリマーを検討した結果、図2に示すようにトウモロコシから得られる澱粉を素原料としたエステル化澱粉樹脂をグリーンポリマー塗料の基体樹脂として選定した。

#### 2.2.1 エステル化澱粉樹脂の特長

エステル化澱粉樹脂の特長は

- 澱粉をエステル化するだけの簡便な製造工程で合成でき収率が良い。
- 官能基として水酸基を持つため架橋及び変性が可能である。
- 溶剤選択性の幅が広い。
- 分解されにくい。

などであり塗料用樹脂に要求される条件を満たしている。以下エステル化澱粉樹脂の塗料用樹脂としての特長についてより詳しく述べる。図2

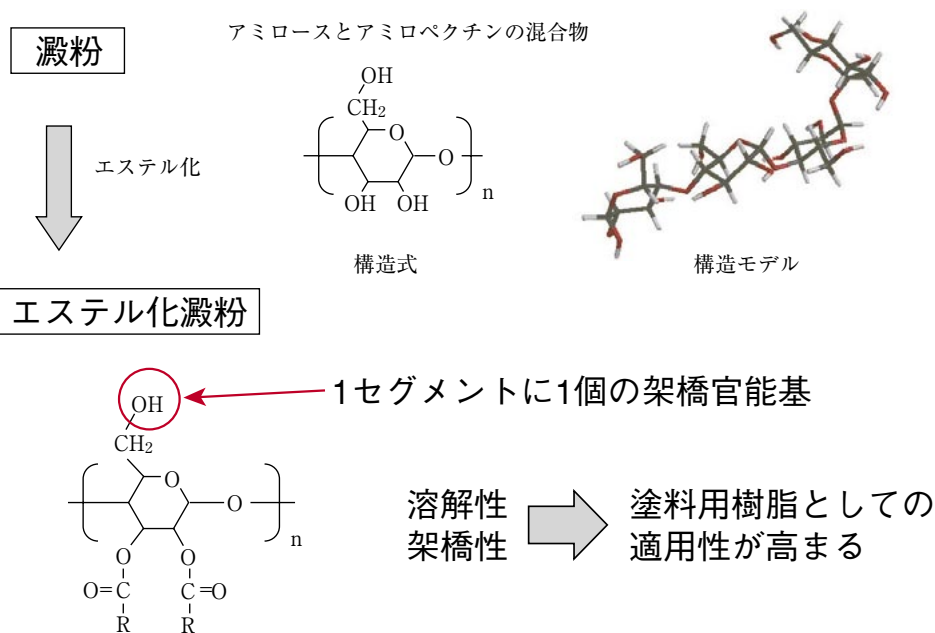


図2 エステル化澱粉樹脂の特長

### 2.2.2 エステル化澱粉の樹脂合成

図3に一例としてエステル化澱粉樹脂合成例を示す。澱粉を溶媒に溶解し、澱粉中の水酸基と酢酸ビニルをエステル交換反応させて合成し、溶媒を除去して粉末状態で取り出した。合成サンプルを赤外分光分析(IR)したところ水

酸基が減少し、カルボニル基が生成していることが確認できた。又澱粉樹脂は水溶性でありケトン系溶剤には不溶だが、合成された樹脂はケトン系溶剤に溶解することから澱粉がエステル化されていることを確認した。

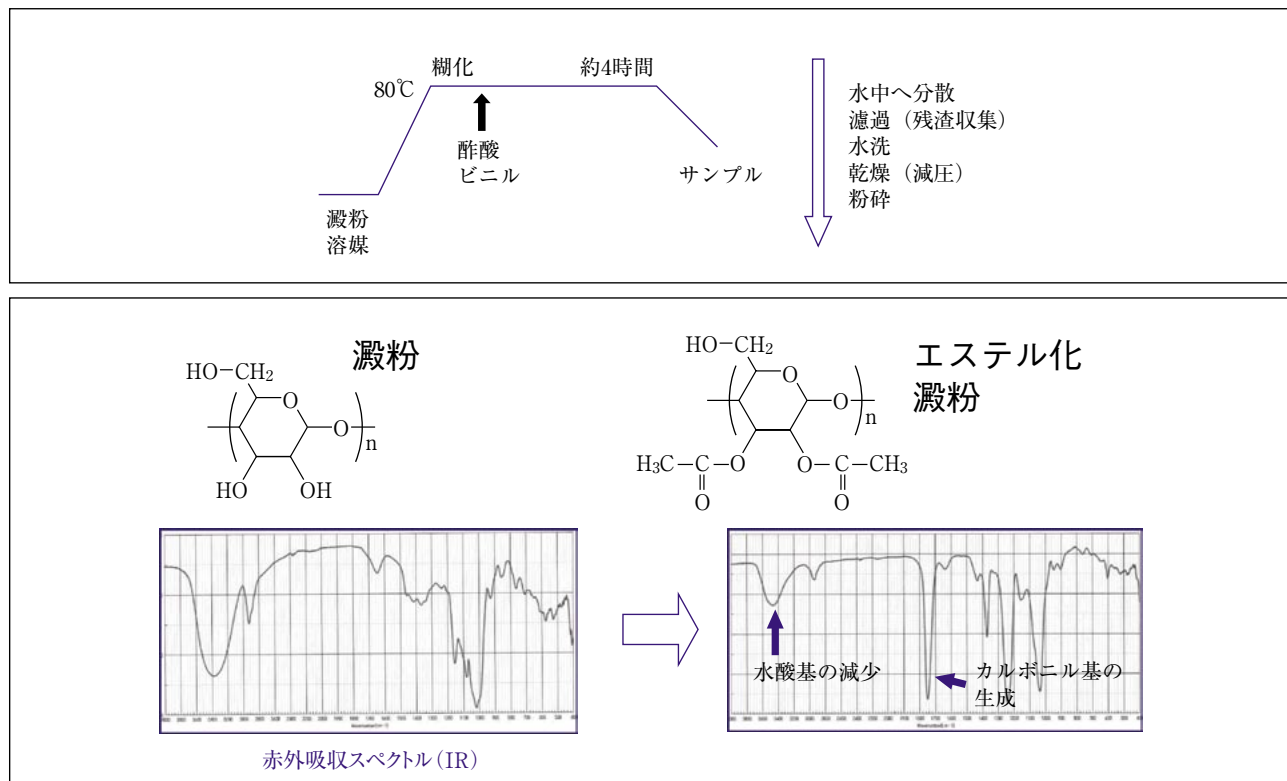
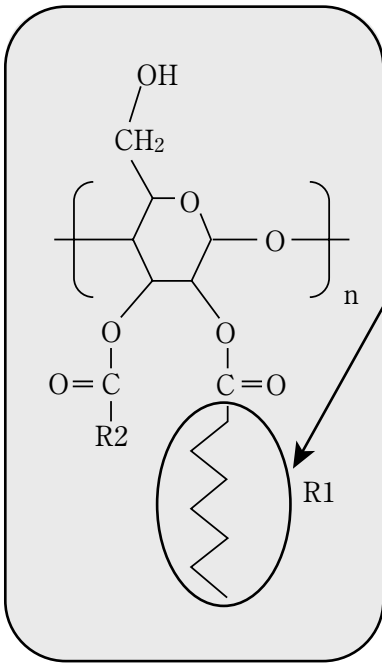


図3 エステル化澱粉樹脂の合成例



R1は長鎖脂肪酸かアセチル基  
R2はアセチル基

図4 エステル化澱粉

表1 脂肪酸付加量と溶剤溶解性と融点（モデル例）

長鎖脂肪酸付加量(*)	融解開始温度(**)	溶剤溶解性(***)	
		酢酸エチル	MEK
0.00	165	×	○
0.05	150	×	○
0.10	145	×	△
0.15	130	○	△
0.20	125	○	△
0.30	111	○	○
0.60	89	○	○

(\*) 澱粉1セグメントに対する付加量

(\*\*) 示差走査熱量測定 (DSC)

(\*\*\*) 図3のモデル樹脂/溶剤=20/80wt%

溶解性： ○：良好 △：部分溶解 ×：不溶

### 2.2.3 エステル化澱粉樹脂の溶剤溶解性について

エステル化の一部をアセチル化ではなく図4に示すように長鎖脂肪酸に置き換えることができる。澱粉の水酸基3モルに対して2モルのエステル化を行い、そのエステル化の一部を長鎖脂肪酸に置換した場合、表1に示すように長鎖脂肪酸変性量が増加するに伴ってエステル化澱粉樹脂の融解開始温度が下がり、溶剤溶解性が変化する。

従って長鎖脂肪酸エステル変性量を調整することにより、エステル化澱粉樹脂の可塑性や溶剤溶解性を調整することが可能である。

### 2.2.4 分子量の影響

澱粉は本来分子量(MW) 400,000以上の高分子材料であるが、酵素により主鎖を切断することで容易に分子量を調整することができる。本法により分子量を調整した澱粉をエステル化すると分子量の異なったエステル化澱粉樹脂を合成することができる。石油由来樹脂は粘度と造膜性を分子量で調整しており、表2に示すようにエステル化澱粉樹脂も石油由来樹脂と同様に分子量を調整することで粘度と造膜性の調整が可能である。

### 2.2.5 各種グリーンポリマーとの相溶性

塗料は塗装される材料、用途、塗装方法などによって耐食性、耐候性、硬度、塗面平滑性など要求される性能が異なる。一般の塗料系ではその塗料系と相溶性の良い材料との複合・混合または改質剤を用いて防食性や耐候性付与、高硬度化、可塑性、高固形分化などの塗料性能調整を行う。エステル化澱粉樹脂系についても同様に相溶性の良い改質剤が

表2 分子量と粘度と造膜性（モデル例）

ピーク分子量(MW)	粘度(*) (mPa・s)	造膜性(**)
35000	20	○
90000	220	○
430000	1650	△

エステル化澱粉樹脂/酢酸ブチル/MIBK = 50wt%/35wt%/15wt%

(\*) B型粘度計 60rpm

(\*\*) 目視による平滑性評価

平滑性評価： ○：均一 △：やや波肌

必要のため、各種グリーンポリマーとエステル化澱粉樹脂との相溶性について確認した。結果を表3に示す。ロジン系やエステル化セルロース系が良好な相溶性を示し改質剤として適用できることが確認できた。

### 2.2.6 硬化剤種及び硬化条件検討

表1で示すようにエステル化澱粉樹脂には水酸基が存在するため、この水酸基と反応できる硬化剤と組み合わせて架橋型塗料を作成することができる。

図3で示した合成条件で作成したモデル樹脂と各種硬化剤とを組み合わせ、硬化性を評価した結果を表4に示す。評価方法には耐メチルエチルケトン(MEK)ラビング試験法を用いた。この結果からエステル化澱粉樹脂を用いたグリーンポリマー塗料は常温硬化から焼付け硬化まで各種硬化条件に対応することがわかる。

3. グリーンポリマー塗料の応用

以上、述べてきたように従来の石油由来の塗料用樹脂と同様にさまざまな種類の硬化剤と組み合わせた硬化反応が選択できること、その他のグリーンポリマーによる改質が出来ることから自由度の高い塗料設計が可能であることが確認できた<sup>2), 3)</sup>。

以下、グリーンポリマー塗料の開発事例について報告する。

表3 各種グリーンポリマーとの相溶性

グリーンポリマー種	エステル化澱粉との相溶性(*)
水酸基含有ロジン	○
特殊ロジン	○
エステル化セルロース	○
テルペン樹脂	×
ポリ乳酸	×
アセチル化プルラン	×
低分子トレハロース	×

(\*) 混合比 50/50wt比  
相溶性： ○：透明 ×：白濁

3.1 グリーンポリマー塗料の適用事例

グリーンポリマー塗料を家電用プラスチックに適用すべく、液晶テレビ（製品名:AQUOS）のテレビスタンドへの塗装を目的にシャープ株式会社と共同で開発検討を行った。

図5に示すようにテレビスタンドの主な要求機能は意匠性、光沢、素材プラスチックへの強固な付着性、それと梱包時及び使用時のキズがつかないための硬さが重要な機能である。またその他の要求性能として耐洗剤性、耐水性、耐アルカリ性、耐黄変性等の性能も重要視される。

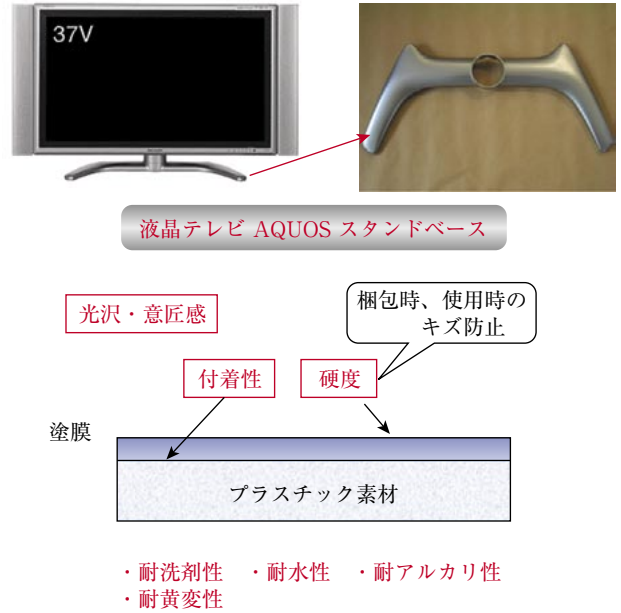


図5 家電プラスチック用塗膜の要求性能

表4 硬化剤の種類とその硬化性

硬化剤種(*)		硬化条件	耐溶剤性(**)
ブチル化メラミン	<chem>BtO-C(=O)-NH-C1=NC(=NC(=N1)N-C(=O)-OBt</chem>	160℃×30分	○
MEKオキシムブロックドHMDI	<chem>C6H12-NH-C(=O)-N(C)C(C)C(=O)-NH-C6H12</chem>	160℃×30分	○
HMDI	<chem>C6H12-N=C=O</chem>	80℃×30分	○
		20℃×7日	○
なし		160℃×30分	×

(\*) エステル化澱粉樹脂100部に対して硬化剤20部添加  
(\*\*) メチルエチルケトン (MEK) ラビング20回

評価： ○：不溶 ×：溶解

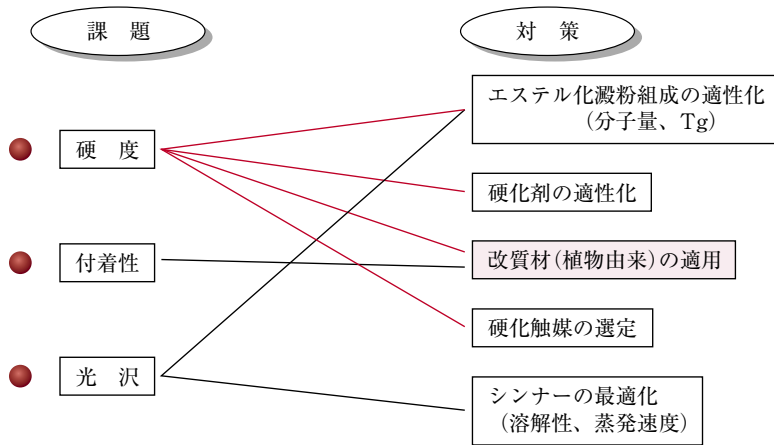


図6 塗料設計のコンセプト

このような塗膜要求性能を従来の植物由来塗料で達成するのは困難であるが、エステル化澱粉樹脂を基体樹脂に用い塗料化の制御技術を適用して始めて達成することが可能になった。

図6に主要要求性能に関する塗料設計のコンセプトを示す。

開発ポイントは

- エステル化澱粉樹脂組成の分子量、樹脂Tgの適性化
- 硬化剤の適性化
- 硬化触媒の適切な選択
- 植物由来の改質材の適用
- シンナーの最適化(溶解性、蒸発速度)

である。

これらを組み合わせて要求性能と実ライン塗装作業性とを両立させる塗料配合を設計した。得られたグリーンポリマー塗料は耐久性(付着性、硬さ)、光沢、外観などが従来の石油由来塗料と同等もしくはそれ以上の性能を有している。表5にその基本性能を示す。

表5 グリーンポリマー塗料の実用性能 (従来品との比較)

試験項目	試験条件	開発品 (植物由来)	従来品 (石油由来)
硬 度	三菱鉛筆ユニ 45°	H	H
爪引っ搔きキズ	塗膜面をツメで擦る	傷付き無し	傷付き無し
付 着 性	1mm幅クロスカット	(100/100)	(100/100)
耐 黄 変 性	15w 殺菌灯 20cm 6hr	変化無し	変化無し
耐 洗 剤 性	市販中性洗剤 (10%) 40℃×6hr	変化無し	変化無し
	マジックリン原液 23℃×24hr	変化無し	やや黄変
耐 摩 耗 性	加圧300g/cm <sup>2</sup> 400回 (移動距離20mm 速度30回/min)	傷付き無し	傷付き無し

#### 4. 循環型社会への貢献

図7で示すように「AQUOS」に適用されたグリーンポリマー塗料はカーボンニュートラルな塗料であり、循環型社会に貢献する特徴を有する。例えば、本開発品を用いて「AQUOS」400万台に塗装した場合、二酸化炭素の削減効果は96t、すなわちガソリン42000Lの削減に相当し、森林29ha分の二酸化炭素吸収量に相当(東京ドーム6.5個分の広さ)することになり地球環境に優しい塗料であることが理解できる。

今後は他の家電製品部品(エアコン、洗濯機などの白物家電)等への実用化を進めていく計画になっている<sup>4)</sup>。

#### 5. 最後に

最初は植物由来の材料のシーズ探索から始まり、その研究開発を行い、ついで実用化設計に進み、今回世界で始めてエステル化澱粉樹脂を使用した塗料が「AQUOS」のTVスタンドで実用化された。現在、初期の開発品の2液型だけでなく、さらにより扱いやすい1液化タイプの開発も終え、実用化されており、さらなる進化を遂げている。今後は家電だけでなく色々な製品に適用されることを期待したい。

#### 6. 謝 辞

本研究の遂行および製品化に向けて共同研究に多大な御尽力を戴いたシャープ株式会社殿、及びご協力いただいた関係諸氏の方々に感謝致します。



図7 エステル化澱粉塗料の循環

### 参考文献

- 1) 科学と工業、80[8]、402 (2006)
- 2) 特開2004-224887
- 3) 特開2006-282960
- 4) シャープ 環境・社会報告書2006  
[http://www.sharp.co.jp/corporate/eco/csr\\_report/2006pdf/sharp17-18.pdf](http://www.sharp.co.jp/corporate/eco/csr_report/2006pdf/sharp17-18.pdf)