

一液型グリーンポリマー塗料の開発

Development of One-Package Green Polymer Coatings

新技術

1. はじめに

近年、産業活動が活発になり石油・石炭・天然ガスなどの化石原料を大量に使用したことで、温室効果ガスのひとつである二酸化炭素の大气中の濃度が増大している。それに伴い地球温暖化が急激に進んでおり、二酸化炭素の排出量の削減が急務となっている。

資源に限りある石油資源を原料とする従来からの塗料に比べ、地球温暖化を抑止し環境への負担が小さい植物資源の活用に期待が高まっている。

石油資源を原料とする従来からの塗料では、焼却時に石油資源由来の炭素が二酸化炭素となって大气中に放出され大气中の二酸化炭素濃度が増加していく。一方、植物資源を原料に用いた塗料の場合は、植物が成長する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、大气中の二酸化炭素の濃度は変化しない。このため、二酸化炭素の新たな排出を抑制できる植物系塗料「グリーンポリマー塗料」が注目されている。

こういった状況のもと、地球環境にやさしく循環型社会への貢献を目指し、シャープ株式会社殿との共同開発により植物由来原料を用いた一液型グリーンポリマー塗料を実用化したので、その開発について報告する。

2. 開発コンセプト

図1に示すように植物資源を由来とする塗料は、その塗膜焼却時には植物が成長する過程で吸収した二酸化炭素のみを大气中に放出するだけであり、大气中の総量は変化しない。このように大气中への二酸化炭素の増減に影響を与えないサイクルをカーボンニュートラル（二酸化炭素循環）と呼ぶ。

我々は、カーボンニュートラルの環境にやさしい植物由来原料を用いたグリーンポリマー塗料をシャープ株式会社殿と共同開発し、液晶テレビ（製品名:AQUOS）のスタンド部品にいち早く展開した。しかし、この開発した塗料は塗装直前に硬化剤を混合する二液型塗料であったため、一液型ラッカー塗料が主流である家電プラスチック市場では採用



自動車塗料本部
機能材料技術部
(平塚)
梅澤憲一
Kenichi
Umezawa

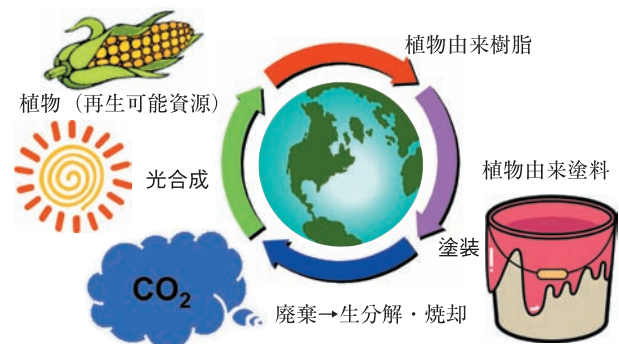


自動車塗料本部
機能材料技術部
(平塚)
石野隆造
Ryuzo
Ishino



SR 研究所
第1 研究部
川村 力
Chikara
Kawamura

が限定された。そこで、更にグリーンポリマー塗料を普及させるために、一液型塗料が必須と考え開発に着手した。



植物から植物へ二酸化炭素循環：カーボンニュートラル・CO₂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

3. 機能目標

3.1 二液型グリーンポリマー塗料について

最初に開発した塗料では、種々植物由来のグリーンポリマーの検討を行い、トウモロコシから得られる澱粉を原料としたエステル化澱粉を基体樹脂として選定した。そして、塗装直前にイソシアネート系硬化剤と混ぜ合わせ硬化させるウレタン硬化型の二液型塗料であった。その主な特長を以下に示した。

- 一般の二液型ウレタン系塗料と同等の耐溶剤性・耐薬品性を有する
- 硬化剤を使用する二液型塗料であり、60℃×30分の乾燥工程が必要である
- 家電用プラスチック素材向けであるが、適用素材種が少ない

一般的に家電向けプラスチック素材の塗装ラインでは、素材の耐熱性から乾燥炉温度が自動車部品向け塗装ラインの乾燥炉温度（60～80℃）より低く設定されている。その結果、二液型グリーンポリマー塗料が使用できるラインは限定されてしまう。

3.2 一液型グリーンポリマー塗料の機能目標

一液型グリーンポリマー塗料の開発機能目標は、現在、家電用プラスチック素材向けに主に使用されている溶剤系ラッカー塗料と同等の性能(図2)および作業性を得ることとした。以下に開発のポイントを示した。

- ① エステル化澱粉の変性による塗膜性能(硬度・耐薬品性・耐水性等)の確保
- ② プラスチック素材向けシンナー組成の最適化

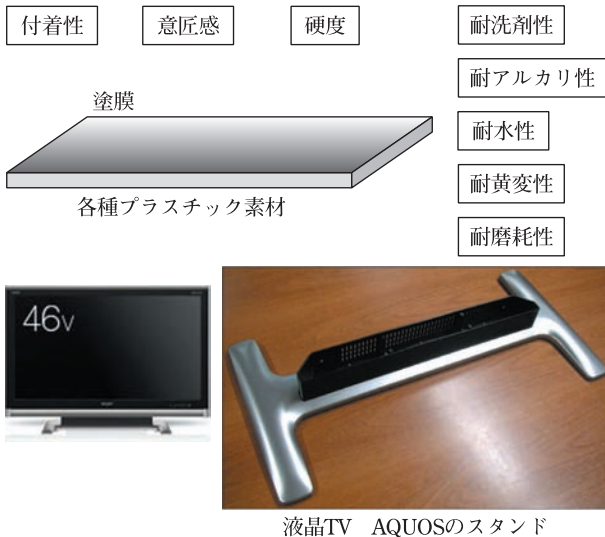


図2 家電プラスチック用塗膜への要求性能

4. 開発経過

4.1 エステル化澱粉の変性

エステル化澱粉の植物由来樹脂だけでは、機能目標を達成するのが困難であったため、変性を行うこととした。

4.1.1 エステル化澱粉とは

一液型グリーンポリマー塗料では、トウモロコシから約70%の収率で得られるコーンスターチ(澱粉)をエステル化したエステル化澱粉を原料として利用した。

二液型グリーンポリマー塗料では、図3に示す様にエステル化度(澱粉の構造単位であるピラン環に含まれる3個の水酸基のエステル変性量)、分子量(エステル化澱粉)等を調整することでエステル化澱粉の溶剤溶解性、造膜性、硬化剤や

他の改質剤等との相溶性を最適化し、要求硬化塗膜性能を満たすことができた。即ち、二液型塗料では、澱粉樹脂の塗料安定化(溶剤溶解性)を澱粉のエステル化と低分子量化で適性化し、硬化塗膜性能を硬化反応による基体樹脂(エステル化澱粉等)の3次元化と他の添加樹脂との相溶化(均一塗膜の形成)で向上させた。

しかし、一液型塗料では、硬化反応に伴う基体樹脂の3次元化はなく、また高分子量化が必須であるエステル化澱粉と他の添加成分との相溶性が期待できないため、エステル化澱粉自体に塗料安定性と塗膜性能を付与する必要があった。

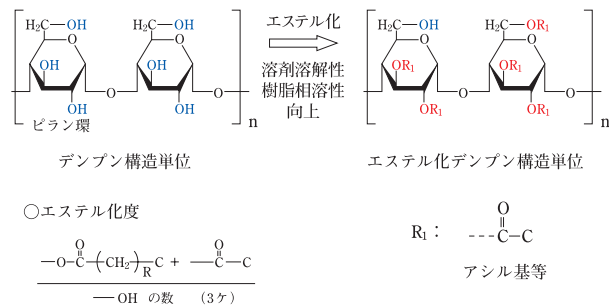


図3 エステル化澱粉の構造式

4.1.2 エステル化澱粉の化学変性

一液型塗料用樹脂として、エステル化度、分子量等を調整したエステル化澱粉に化学的変性を行い、要求される塗料安定性、塗装作業性、塗膜性能を満たす基体樹脂を設計した。

表1にエステル化澱粉への変性量と付着性、硬度、塗料安定性(顔料分散樹脂との相溶性等)との関係を示した。変性をしていないエステル化澱粉では付着性、塗料安定性のレベルは低いが、変性量を増加させると、いずれのレベルも向上した。

図4に変性エステル化澱粉のクリアー塗膜の光透過性、耐アルカリ性の関係を示した。化学変性量が増加するとクリアー塗膜の光透過性が向上し、塗膜の耐アルカリ性試験前後での変色度(ΔE値)が小さくなった。

表1 エステル化澱粉の変性効果

試験項目	試験条件	変性無し	変性有り (変性量:少)	変性有り (変性量:多)
付着性	1mm碁盤目セロテープ剥離 (残塗膜/100)	0/100	0/100	100/100
硬度(20℃)	三菱鉛筆ユニ45°	F	F	F
顔料分散樹脂との相溶性	初期(目視)	×	○	○
	40℃×1week(目視)	×	○	○

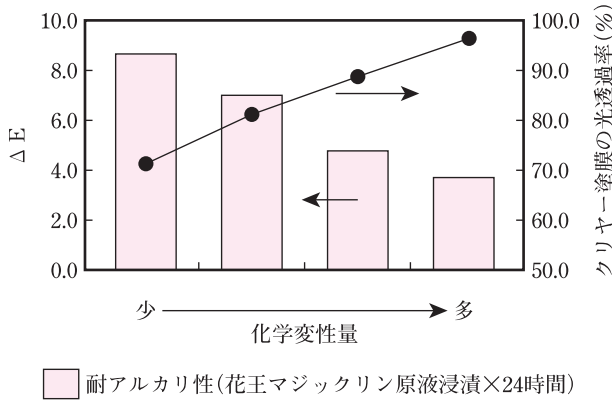


図4 エステル化澱粉における化学変性量の効果

以上、変性エステル化澱粉の変性量と変性剤種を調整することにより、塗料安定性（エステル化澱粉の溶剤溶解性、顔料分散樹脂との相溶性等）が得られ、耐薬品性、基材に対する付着性、塗膜硬度等要求性能を満たす変性樹脂を得た。さらに変性量を最低必要量に抑えることで、最終的に石油資源由来のイソシアネート系硬化剤を塗装直前に混合する二液型塗料と比較して、植物由来成分の比率を高めることが出来た。

4.1.3 変性エステル化澱粉樹脂

表2に今回設計した一液型塗料用樹脂である変性エステル化澱粉樹脂溶液と、二液型塗料用エステル化澱粉と変性剤との混合溶液の20℃での1週間貯蔵後の溶液状態を比較した結果を示した。一液型塗料用樹脂溶液では均一であるが、二液型塗料用樹脂と変性剤との混合溶液では樹脂が二層に分離した。

表2 エステル化澱粉の化学変性による安定性

	一液型塗料用樹脂溶液	二液型塗料用樹脂溶液 + 変性剤
貯蔵 温度：20℃ 期間：1週間		
光透過率 (%) (375nm)	59.5	5.9

測定条件：溶液で測定(10mm石英セル)

表3に上記のそれぞれの系に添加樹脂を配合し、50℃で15分乾燥後の塗膜状態を示した。一液型の方の塗膜は透明で光透過率、光沢共に高い値を示したのに対し、二液型の方の塗膜では白濁し、光透過率、光沢共に低くなった。

以上、一液型塗料用樹脂として設計した変性エステル化澱粉樹脂は塗料安定性、他の添加樹脂との相溶性共に良好であり、均一で透明性の高い乾燥塗膜が得られた。

表3 乾燥塗膜の光学特性

	一液タイプ	二液タイプ
乾燥 温度：50℃ 時間：15分		
光透過率 (%) (375nm)	95.1	11.9
光沢 (20度グロス)	75.0	2.7

測定条件：ガラス板に塗布して測定

4.2 プラスチック素材に対するシンナーの溶解性

プラスチック素材の塗装においては、塗料の稀釈剤に使用するシンナーの溶解性の調整が重要である。一般的に塗料の粘度をスプレー塗装に適した粘度まで低下させるには、溶解力が強く、なるべく比重の低いシンナーを稀釈剤に使用すれば良いが、溶解力の強いシンナーは、塗装時にプラスチック素材そのものを溶解させる。その結果、素材の割れ・塗膜のツヤ低下、そして塗膜硬度の低下等の不具合を引き起こし、逆に溶解力の弱いシンナーでは、時に素材と塗膜間の付着性不良を発生させている。

従って、強い付着性と良好な塗膜外観を得るには、一液型グリーンポリマー塗料の基体樹脂である変性エステル化澱粉を溶解させ、且つ、被塗物であるプラスチック素材をあまり溶解させないシンナー組成とすることが必要であった。表4に各溶剤に対する変性エステル化澱粉と家電向けで使用される一般的なプラスチック素材の溶解性を示した。これらの溶剤を、各素材向けにバランス良く組み合わせたシンナーによって、色々なプラスチック素材に対して、付着性を確保しつつ外観不良のない塗膜が得られている。

一般家電用プラスチック向けに、広く使用されている各種材料との付着性を確認した結果を表5に示した。何れのプラスチック素材に対しても、良好な付着性を有している。また、一液型は二液型に比べて塗料の樹脂固形分中の植物由来樹脂比率も増えており、より環境への負荷が少ない塗料となっている(図5)。

表4 各溶剤に対する変性エステル化澱粉と各種プラスチック素材に対するシンナーの溶解性と溶剤の沸点

	エステル化澱粉	ABS アクリロニトリル-ブタジエンスチレン	PC/ABS ポリカーボネート/ABS	ノリル 変性ポリフェニルエーテル	沸点 (°C)
酢酸エチル	○	○	○	○	77.1
酢酸ブチル	○	○	○	○	126
酢酸イソブチル	○	△	△	△	117
イソプロピルアルコール	×	×	×	×	82.4
N-ブチルアルコール	×	×	×	×	117.7
メチルエチルケトン	○	○	○	○	79.6
シクロヘキサノン	○	○	○	○	156
ジイソブチルケトン	○	△	△	△	168
メチルシクロヘキサノン	×	×	×	×	100.9

○：溶解する △：やや溶解する ×：溶解しない

表5 一液型グリーンポリマー塗料の各種プラスチック素材適性(付着性)

素 材	ABS	PC/ABS	PS	ノリル
	アクリロニトリル- ブタジエン-スチレン	ポリカーボネート /ABSの混合物	ポリスチレン	変性ポリフェニレン エーテル
付 着 性 1mm 基板目セロテープ剥離 (残塗膜/100)	100/100	100/100	100/100	100/100

家電向けに、低い乾燥温度でも硬化可能な二液型塗料や、更なる環境負荷の低減を目指し水性塗料も開発中である。

一方、被塗物であるプラスチック素材においても植物由来原料を使用する材料が増えてきており、将来的には成型品と塗料との一体化によるカーボンニュートラルを推進し、環境への負荷低減に寄与していきたい。

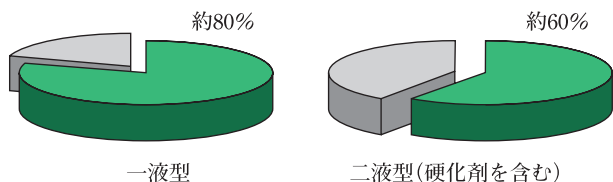


図5 塗料の樹脂固形分中の植物由来原料比率

5. 塗膜性能

本開発品である一液型グリーンポリマー塗料は、石油資源由来の溶剤系ラッカー塗料と同等の塗膜性能及び塗装作業性を有し、その塗膜性能は、表6に示したとおり、従来の石油資源由来の製品と同等の性能を有していた。

6. 最後に

今回、開発した塗料は、既に「AQUOS」のスタンド向けに実用化されており、今後は他の一般家電製品向けへの使用が予定されている。また、特に高い塗膜性能を必要とする

7. 謝 辞

本開発及び製品化に向けて多大な御尽力を戴いたシャープ株式会社殿、及び御協力いただいた関係諸氏の方々に感謝致します。

参考文献

- 1) 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
- 2) 藤林俊生、大西和彦：塗料の研究：147、45(2007)

表6 一液型グリーンポリマー塗料の塗膜性能(石油資源由来の溶剤型製品との比較)

試験項目	試験条件	開発品 (植物由来)	従来溶剤型製品 (石油由来)
硬 度	三菱ユニ45°キズ (20°C)	F	F
爪引っ掻き傷	塗膜面を爪で擦る	傷付き無し	傷付き無し
付 着 性	1mm幅基板目セロテープ剥離 (残塗膜/100)	100/100	100/100
耐黄変性	15w殺菌灯 ランプ距離20cm×6hrs	$\Delta E < 0.1$	$\Delta E < 0.1$
耐洗剤性	市販中性洗剤(10%) 40°C×6hrs浸漬	変化無し	変化無し
耐アルカリ性	花王マジックリン原液 20°C×24hrs浸漬	やや黒変	やや黒変
耐水性	40°C温水×24hrs浸漬	変化無し	変化無し
耐磨耗性	加圧300g/cm ² ネル400回 (移動距離20cm 速度30回/min)	傷付き無し	傷付き無し

塗色：シルバー色 乾燥条件：50°C×15分