

室内環境配慮型焼付塗料 「アシム(ASHIM*)」 の開発

“ASHIM*”, a New Thermosetting Coating giving
Intensive Care for Indoor Environment

*Anti-Sick-House-Ideal-Materials



工業塗料本部
グローバル技術部
高見誠司
Seiji
Takami



工業塗料本部
機能材料技術部(尼崎)
早瀬 徹
Toru
Hayase



工業塗料本部
(現 Thai Kansai Paint)
菅野賢一
Kenichi
Sugano

1. はじめに

近年、家屋などの建設や家具製造の際に接着剤や塗料が使用されるが、それらに含有する揮発性化学物質が原因とされるシックハウス症候群が問題となっている。特に、1990年代より室内空気の汚染が問題視されるようになってきた。住宅が冷暖房効率を向上させるため機密性に優れ、換気が不十分になりやすくなっていること、また1955年前後から始まった高度経済成長期の住宅建材の大量需要に併せてプリント合板に代表される新建材等が盛んに現代建築に用いられるようになったこと等が影響している。

このような状況の中、2003年に建築基準法が改正¹⁾され、建築材料をホルムアルデヒドの発散速度によって区分し使用が制限されるようになった。内装塗装仕上げ材については、表1に示す基準により第2種(F☆☆)～規制対象外(F☆☆☆☆)に区分され、表2に示すような使用面積制限が設けられている。改正建築基準法の施行に伴い、建築内装向け現場施工タイプの塗料は、ホルムアルデヒドの放散量が多いと使用面積の制限を受けることとなり、放散値が極めて少ないF☆☆☆☆レベルの基準をクリアするのが主流となっている²⁾。

この改正建築基準法を受けて、(社)日本塗料工業会ではJIS登録製品以外についてホルムアルデヒド自主管理登録を受け付けている。しかし、適用対象塗料が「居室において現場塗装する塗料」に限定されており、工場塗装用塗料

については適用除外とされている。メラミン樹脂が入った塗料は建築基準法でも除外対象になっているので、この考えに沿ったものと思われる。

一方、現実には施工・設計・ゼネコンから鋼製家具等に使用される焼付塗料でも、その塗膜はF☆☆☆☆が指定される場合が多くなっている(特に、学校・病院等の公共施設で使用される場合)。以前は塗装品を公共機関で検査してデータのみを提示していたが、現在はこの救済策として日本塗料検査協会が国交省指定性能評価機関としてF☆☆☆☆相当の証明書を発行するようになった。「アシム」は既に証明書受理済みである。図1に証明書を示す。

2. 機能目標とコンセプト

メラミン樹脂を硬化剤として使用した焼付塗料(弊社品:「アミラック」、「マジクロン」等)は、メラミン樹脂の合成構成成分がホルムアルデヒドであるため、従来の常識ではホルムアルデヒド放散量F☆☆☆☆レベルを達成する事は難しいと考えられていた。このため、F☆☆☆☆指定の工場塗装塗料としては、メラミン樹脂を使用しない高価なウレタン塗料や、高温焼付型(160℃以上)のアクリル塗料が用いられてきた。また、屋内内装用で主流となる艶消し塗膜においては、アクリル塗料系では安定してF☆☆☆☆レベルを達成することは困難であった。この理由は、同一塗料系でも艶消し塗面の方が、艶有り塗面よりも微細な塗膜表

表1 それぞれの試験方法における放散区分での規制値

	チャンバー法 28℃ ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) ^{※1)}	デシケート法 23℃ (mg/ℓ) ^{※2)}
規制対象外 (F☆☆☆☆)	5以下	0.12以下
第3種 (F☆☆☆)	5~20	0.12~0.35
第2種 (F☆☆)	20~120	0.35~1.80

※1)ホルムアルデヒドの放散速度

※2)同じく放散量

表2 ホルムアルデヒド放散区分と使用面積規制例

	第2種 F☆☆	第3種 F☆☆☆	対象外 F☆☆☆☆
使用 面積 ㎡	0	200	制限なく 使用可能
	10	144	
	20	88	
	30	32	
	36	0	

例えば、床面積100㎡の住宅居室で、換気回数0.5回/hの条件下では全て第2種で仕上げた場合→36㎡までの面積制限(床面積の約0.3倍)
全て第3種で仕上げた場合→200㎡までの面積制限(床面積の2倍)

新技術



図1 日塗検証明書第08030号F☆☆☆☆相当 (0.12 mg/l 以下)

面の凹凸による表面積の増加により、ホルムアルデヒド放散量が高い数値を示すことになるからである。

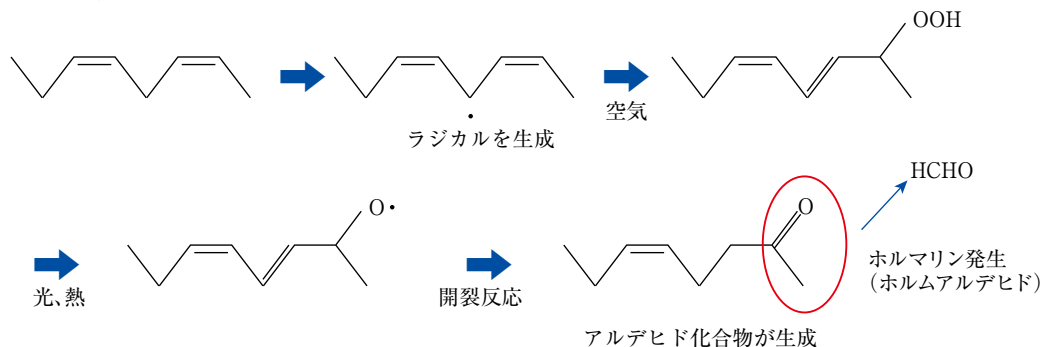
本開発品の機能目標は、高価なブロックイソシアネート等を使用せず、140℃以下の焼付条件にて、艶消塗膜においても安定してF☆☆☆☆レベルを達成することである。

3. ホルムアルデヒド発生機構

焼付塗膜からのホルムアルデヒド発生機構について述べる。そのメカニズムを図2に示す³⁾。屋内焼付塗料として最も汎用的に使用されるアミノアルキド樹脂塗料 (焼付メラミン塗料) は、アルキド樹脂 (基体樹脂) とメラミン樹脂 (架橋樹脂) から構成されており、それぞれの樹脂成分よりホルムアルデヒドは発生する。汎用建築用塗料と同じくアルキド樹脂からは樹脂中の不飽和脂肪酸の酸化により焼付乾燥後にも徐々に発生する。また、メラミン樹脂からは、焼付時の脱ホルマリン化や自己縮合反応で発生し、未反応残存物からも徐々に発生する。メラミン樹脂は自動車用外板塗料を含めて焼付塗料に世界中で幅広く使用されており、一液での安定性や、架橋性、汎用性 (コスト面) より、汎用焼付塗料分野では欠く事のできない構成成分となっている。

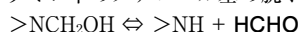
新技術

①アルキド樹脂の脂肪酸成分の酸化重合により、アルデヒドなどが徐々に生成される。

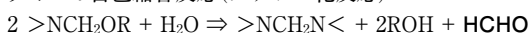


②焼付時にメラミン樹脂由来のホルムアルデヒドが発生する。

(1) メラミン中のメチロール基の脱ホルマリン反応 (残存すると徐々に生成する)

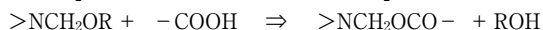
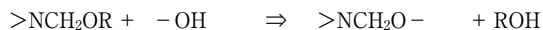
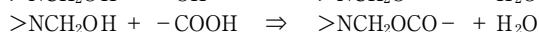
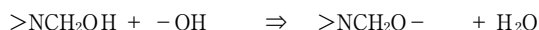


(2) メラミンの自己縮合反応 (メチレン化反応)



(3) メラミン樹脂が基体樹脂と反応するとホルムアルデヒドは生成しない。

<基体樹脂反応基: -OH -COOH>



(4) メラミン樹脂合成後の残存ホルムアルデヒドはゼロにはできない。

図2 ホルムアルデヒド発生メカニズム

4. 要素技術・特徴・機能

基体樹脂としてアミノアルキド樹脂塗料の作業性、経済性とホルムアルデヒド放散量の削減を両立するために、オイルフリーポリエステル樹脂を選択した。従来、アルキド樹脂同等の性能と作業性を得るために弊社で開発した。ポリエステル樹脂を選択することにより、従来のアミノアルキド樹脂塗料と比較して、ホルムアルデヒド放散量以外にも、脂肪酸臭や刺激臭等の塗膜臭気、オーバークック時の熱黄変性等を大幅に改善することが可能となった。また、ポリエステル樹脂の溶媒は、トルエン、キシレンに代表されるP R T R 1種指定物質の使用を避け、P R T R 対応塗料の設計が可能なものとなった。

メラミン樹脂に関しては、遊離ホルムアルデヒドの少ないものを選定し、焼付反応時にホルムアルデヒドを発生させるメチロール基が少なく、焼付初期の低温での反応性の高いイミノ基型を選定した。

また、基体樹脂とメラミン樹脂の反応性を高めるため、ポリエステル樹脂組成、モノマー構造制御、反応触媒の併用等を実施した。膜中で発生したホルムアルデヒドを塗膜から放散させない、もしくは放散速度を遅延化するため、

膜の架橋密度や基体樹脂のTg (ガラス転移温度) の調整を行った。これらの要素技術を図3にまとめる。

こうして屋内用途で主流である、艶消し塗面でも安定してF☆☆☆☆の基準を満足する、変性ポリエステルアミノ樹脂系上塗塗料を開発した。

5. 性能・試験結果

アシム工場製造第一ロットについて、チャンバー法によるホルムアルデヒド放散量測定結果を表3に示す。「アシムホワイト G30」、「アシムホワイト G45」共にホルムアルデヒドの発生がほとんどないことを確認した。

デシケータ法によるホルムアルデヒド放散量から設定した「アシム」の焼付適用範囲を図4に示す。メラミン樹脂使用塗料であるため、焼付はキープ時間が短く焼付温度が低いほど焼付後の塗膜からのホルムアルデヒドの放散量が増える傾向にあるが、従来のアミノアルキド樹脂塗料の焼付条件に近い140℃で20分素材温度キープを標準として、比較的幅広い焼付適用範囲を有している。

過熱黄変性試験結果を表4に示す。先にも述べたとおり焼付黄変が懸念される白系塗料にも適性があることが確認

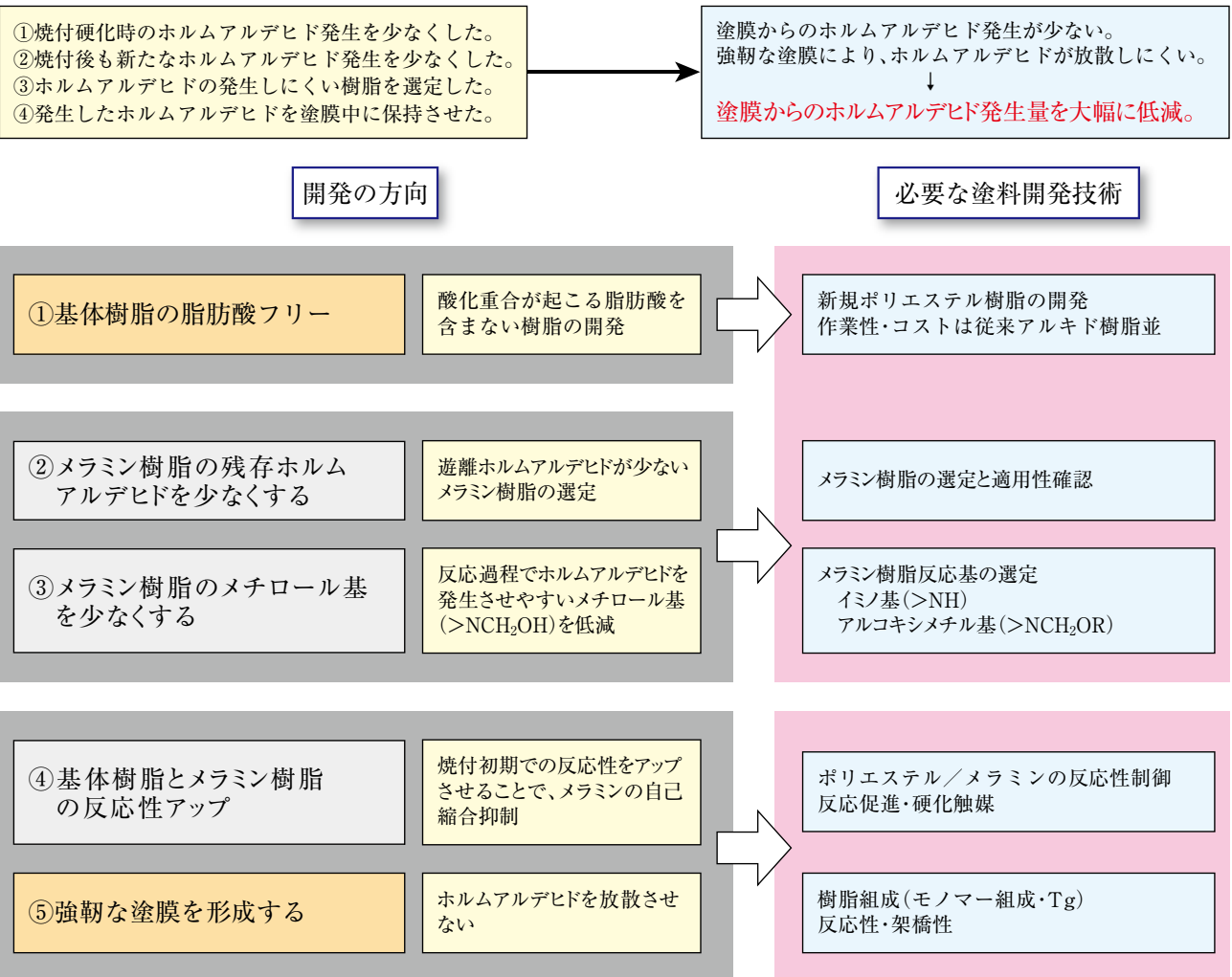


図3 アシム開発の要素技術

表3 チャンバー法によるホルムアルデヒド放出量の測定結果

	放出量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)
ブランク	1.53
アシムホワイトG30	1.48
アシムホワイトG45	1.47

チャンバー法ではブランク値を引かない数値を採用。
膜厚: $50 \pm 3 \mu\text{m}$ 焼付け: $140^\circ\text{C} \times 20\text{分}$

試験条件

塗板面積: 450 cm^2
捕集時間: 1時間
捕集量: 10ℓ
養生期間: 焼付け後7日
温度: 28°C

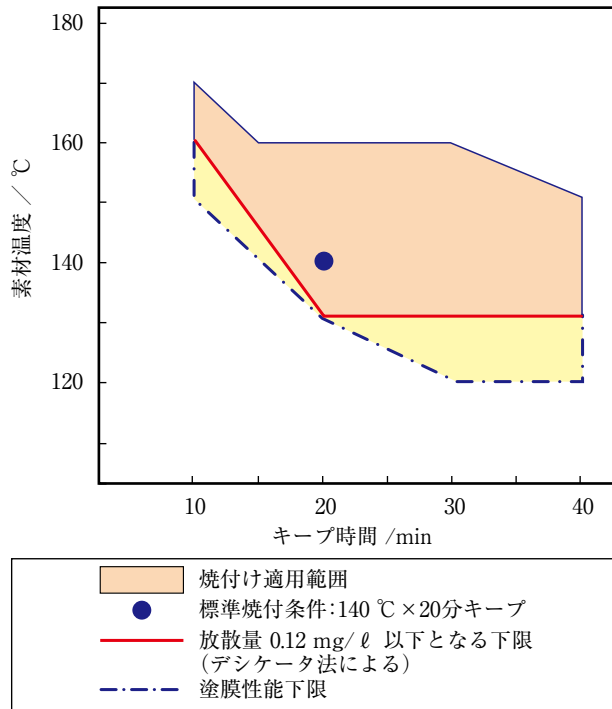


図4 「アシム」の焼付適用範囲

表4 「アシム」の過熱黄変性(白塗色 $L^* = 94$)での比較

焼付条件 (キープ)	開発品 アシム (ASHIM)		従来型 アミノアルキド樹脂塗料 アマラック1000	
	Δb^*	ΔE^*	Δb^*	ΔE^*
$130^\circ\text{C} \times 20\text{分}$	0.00(基準)	0.00(基準)	0.00(基準)	0.00(基準)
$170^\circ\text{C} \times 40\text{分}$	0.43	0.48	1.85	1.88

L^* : 明度、 b^* : 色相(黄味)、 ΔE^* : 色差

された。表中の数値は標準焼付時とオーバーベイク時の色差を表しており、数値が大きい程、黄変が激しいことを表している。

表5には、ノンサンドリコート性の試験結果を示す。炉内滞留品(オーバーベイク塗膜上)でもサンディング無しでのリコートが可能である。

また、表6に弊社の他の汎用焼付塗料との比較を示す。「アシム」は通常の焼付塗料用シンナーの使用により従来塗料と同様の塗装が可能であり、比較的低コストで室内環境対応が可能となっている。

表5 「アシム」のノンサンドリコート性

色1 焼付	色2 焼付	密着性 ^{*)}
$120^\circ\text{C} \times 20\text{分}$	$120^\circ\text{C} \times 20\text{分}$	○ 100/100
$140^\circ\text{C} \times 20\text{分}$		○ 100/100
$140^\circ\text{C} \times 60\text{分}$		○ 100/100
$170^\circ\text{C} \times 10\text{分}$		○ 100/100
$170^\circ\text{C} \times 40\text{分}$		○ 100/100

*) 基盤目試験
100/100: 100個のマスが剥離せず全て残存

6. おわりに

「アシム」は各種試験モニターを終了し、現在淡彩色系の調色品として市場展開中である。グロスは30、45の2種類を設定しており、全国カラーセンターにて調色対応されている。今後、店舗什器等・銅製家具・パーテーションなどの室内金属製品での幅広い展開が期待される。

本報で述べた室内環境対応以外にも、2006年に施行された改正大気汚染防止法、欧州におけるRoHS、ELV指令の有害物質使用制限等、塗料・塗装においても地球に優しく、人にも優しい商品、システムが求められており、環境対応型塗料に対する要望も年々高まっている。今後も、地球環境保全が人類共通の最重要課題と認識し、顧客満足の得られる塗料の製造、販売を通じて社会の発展に貢献したいと考える。

参考文献

- 1) "建築基準法に基づくシックハウス対策", 国土交通省ホームページ,
<http://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/build/sickhouse.html>
(参照 2009/4/17)
- 2) 中尾忠広: 塗料の研究、141、21-26 (2003)
- 3) 大西和彦: 塗料の研究、151、34-44 (2009)

表6 既存塗料との比較評価

評価項目 \ 塗料	アシム	アミラック 1000	マジクロン 1000	粉体塗料 エバクラッド 4800
系 統	ポリエステルアミノ	アミノアルキド	アクリル	ポリエステル
膜 厚 (μm)	30	30	30	60
標準焼付条件 *1)	140℃×20分	130℃×20分	160℃×20分	180℃×20分
ホルム放散レベル *2)	F☆☆☆☆相当	F☆☆相当	F☆☆☆相当	F☆☆☆☆相当
乾燥塗膜の臭気	○	△	○	○
過熱黄変性	○	△	○	△
P R T R 対応	○	×	×	○
コスト(指数) *3)	130	100	160	200

※塗料は淡彩色の3分艶光沢想定

- *1) 素材温度×キープ時間
- *2) 建築基準法による区分準拠。放散レベルの評価はあくまでも目安であり、焼付条件・光沢値により変動する。
- *3) 膜厚と塗着効率を加味した定価ベースでの指数比較(アミラック1000を100とする)
塗着効率は、溶剤型塗料40%、粉体塗料80%(回収なし)として計算