

# 金属焼付用塗料のホルムアルデヒド規制対応 およびトルエン・キシレンの削減について

Reduction of Formaldehyde and Toluene・Xylene in  
 Stoving Paints for Metal Sheet

開発本部 工業塗料部 金属機械塗料グループ  
 Metallic & Machinery Coating Group



寺尾 修  
 Osamu TERAO



武石 睦  
 Mutsumi TAKEISHI

## 1. はじめに

地球規模で環境保全が唱えられる中、我が国でもPRTR法(特定化学物質の排出量把握および管理改善促進法)の施行、グリーン購入法や各種リサイクル法の施行、さらに2003年7月には改正建築基準法が施行されたことによりホルムアルデヒド等室内環境汚染に関わる規制も始まった。その関連でシックハウス症候群に関する研究会が医療、建築、化学3分野の専門家集団で発足する動きも出るなど、素材供給企業の環境保護、改善に対する取り組みは必須となってきた。とりわけ塗料に関しては、「避けて通れない」といった消極姿勢からいかに「社会貢献できるか」を問われる時代になっており、弊社のコンプライアンスでも環境との共生をうたっている。それを受けて全社的に環境対応型商品の研究開発を続け、ゼロVOCをコンセプトにした独創的な商品を発売するに至っている。また建築塗料分野で環境対応塗料のJISも制定されており、弊社も種々の対応塗料を販売している。一方金属焼付分野では部材に関連する業界がそれぞれに改正建築基準法に対応していくという状況の中、より環境に「優しい」塗料を望まれているのはいうまでもない。

そこで本報では金属焼付塗料分野での環境対応塗料の開発状況を解説する。

## 2. 地球環境保護規制概要と我が国の環境関連法

図-1に大気汚染、土壌汚染、水質汚染に関わる主な海外法規制と日本国内法規制の位置付けを簡単に図示したが、米国は大気汚染:CAA(Clean Air Act)、HAPs(Hazardous Air Pollutants:特定有害物質規制)、水質汚染:CWA(Clean Water Act)、土壌汚染:LBA(Land Ban Act)等さまざまな規制がEPA(Environment Protection Agency)の一括管理下に存在し、同様に我が国も環境基本法下にそれぞれに対応する規制が行われており各国間の条約や議定書により世界的協調が図られようとしている。さらに各種の有害物への規制も年々増加する傾向にあり、我が国に於いても1991、1997年の廃棄物処理法改正、2000年のPRTR法施行、グリーン購入法制定、さらには改正建築法の施行等々枚挙にいとまがない(図-2、図-3)。これらの法規制は塗料の製造・販売に大きな影響を与え、金属焼付塗料分野においても、常温乾燥の建築塗料のように明確な規制や日本塗料工業会の目標基準がないとはいえ、室内に設置された部材からのVOCを頻りに論議されるようになった。やがて部材に関わる各種業界からの目標基準が明確になると考えられるが、グリーン購入法に関わる鉛、クロム等の有害重金属の規制(環境省)、VOCの室内環境基準(厚生労働省)への適合はいうまでも

ないことである。

本来焼付塗料はそのVOCを塗装及び焼付工程で分散し、塗膜からのVOCはほとんど無視できると考えがちであるが測定結果は必ずしもそうではない。とくにシックハウス症候群に対応した建築基準法の改正に関連するホルムアルデヒドの室内環境への分散については、積極的な対処を行わなければ基準値をクリアできない可能性もあることも判明した(表-1)。また仮にトルエン、キシレン等塗膜からの分散

はほぼ無視できたとしても、PRTR法での排出量、移動量の報告義務は塗料そのものに含まれる有害物質の削減、除去を促すことになるのは間違いのない事実である。これらの規制そのものが労働安全衛生法(厚生労働省)にみられるMSDSのように取り扱う人の健康に留意した視点から地球規模の環境保護(人類だけでなく全ての生命体)を対象にしているものである以上「責任回避ではなく如何にそれに貢献できるか」という姿勢が重要と考える。

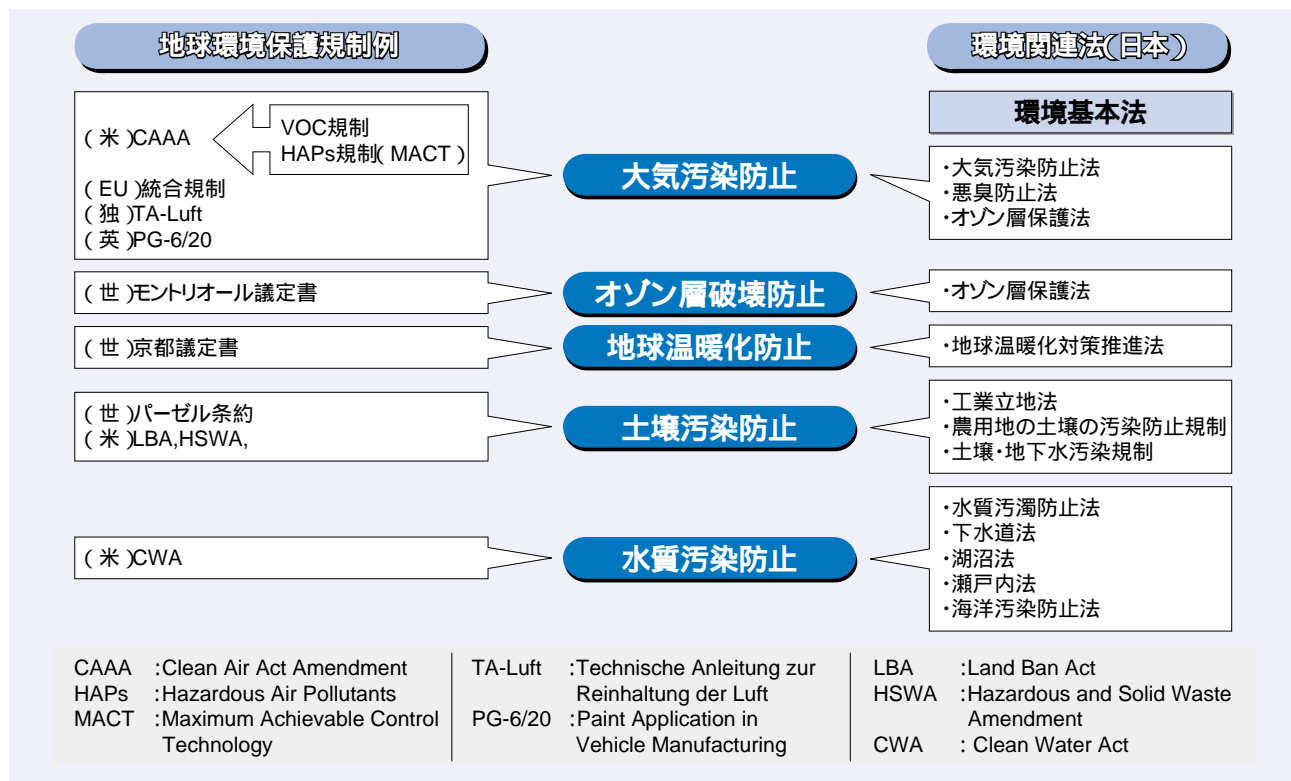


図-1 大気関連、土壌、水質汚染防止法概要

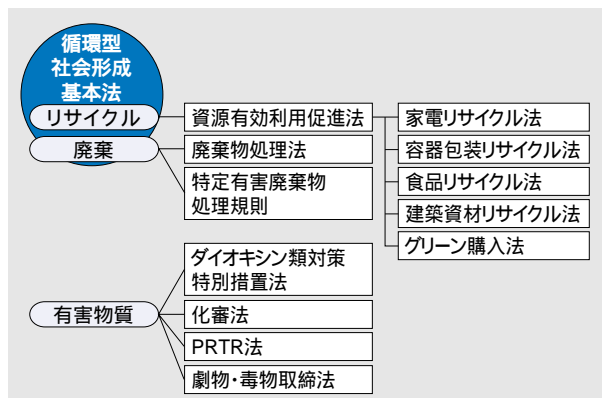


図-2 環境基準法に関わる主な有害物規制

表-1 アミノアルキド塗膜のホルムアルデヒド放散量

測定条件	塗料	デリコン#300
塗膜放置1日吸着1日		0.39
塗膜放置1日吸着3日		0.91
塗膜放置3日吸着1日		0.35
塗膜放置3日吸着3日		0.40

デシケーター法(m/L:1800m換算後)

関係省庁	規制概要
厚生労働省	揮発性有機化合物(VOC)の室内環境濃度基準 指針案を含め14品目対象 TVOC(Total Volatile Organic Compounds) 暫定目標値 400 $\mu$ /m <sup>3</sup>
文部科学省	学校環境衛生の基準(VOC濃度厚生労働省と連動) 定期環境衛生検査(著しく低濃度であれば次回から省略可) ホルムアルデヒド・トルエン 1回/1学年
国土交通省	建築基準法改正(VOC濃度厚生労働省と連動) クロルピリホス・ホルムアルデヒドに関する規制 公営住宅の室内濃度測定:ホルムアルデヒド・トルエン・キシレン・エチルベンゼン・スチレン 【ホルムアルデヒド放散量に関する等級分類:デンケーター法換算】
環境省	グリーン購入法(公共工事分野で適用) 下塗り塗料で鉛、クロムなどの有害重金属を配合してなくて公的機関(JIS、JH等)の塗料規格に適合する塗料

図-3 塗料に関する主な規制概要と関係省庁

金属焼付用塗料の低VOC対応は自ずと粉体になることは自明の原理ではあるが、図-4のように現状では大勢をしめる各種溶剤型塗料の改善を無視していきなり粉体化というのは現実的ではない。

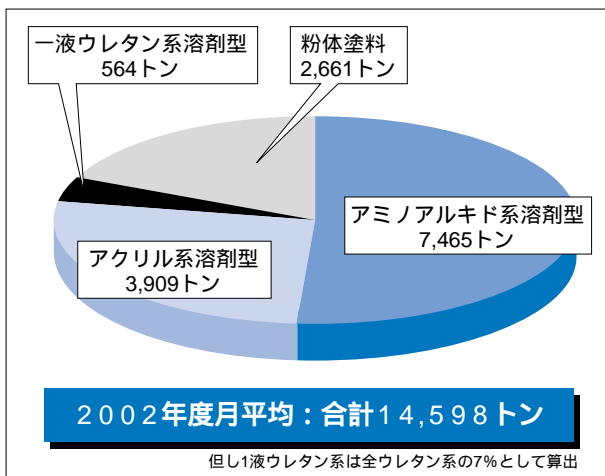


図-4 焼付用塗料の生産量(2002年度経済産業省統計)

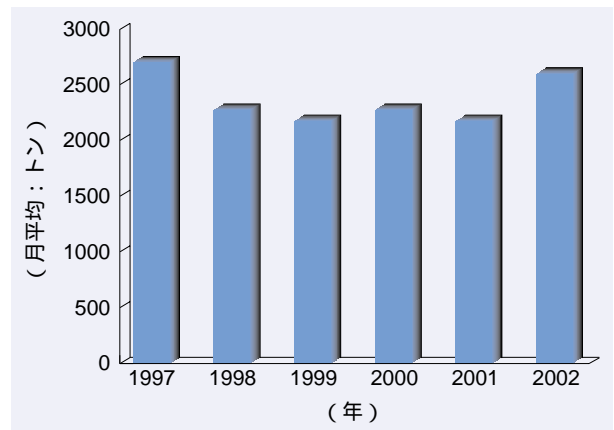


図-5 粉体塗料の生産量推移(2002年日塗工統計)

これは今後急増の可能性はあるにせよ粉体塗料生産量の推移をみても容易に推察し得る(図-5)。以下に現実的な対応、即ち各種溶剤型塗料のホルムアルデヒド削減、およびキシレン、トルエン削減について述べる。

### 3. ホルムアルデヒドの削減について

焼付用溶剤型塗料は一般にOH基を有する高分子樹脂(アルキド、アクリル等:以下ポリオールという)にアミノ樹脂(メラミン誘導体、尿素誘導体等)やイソシアネート樹脂を組み合わせ、焼き付けることにより両者の架橋反応を完結させ耐久性のある塗膜を形成させる。この場合、イソシアネート樹脂での架橋であればホルムアルデヒドを塗料中に含まないが、アミノ樹脂の場合は図-6のようにホルムアルデヒドを反応させメチロール化を行う。このホルムアルデヒドが反応後も遊離ホルムアルデヒドとして残存する(アルコール溶液中でアミノモノマーに対しホルムアルデヒド過剰の状態でもメチロール化を促進するため)。アルキド系塗料もアクリル系塗料もポリオールとの反応性および相溶性を調和させることにより適性なメラミン樹脂タイプが選定

されるが、よりメチロール化度の小さいアミノ樹脂の方が遊離ホルムアルデヒド量も一般的には少ない。但し、塗膜としての物性(可撓性、耐候性、耐薬品性等)のバランスを考慮すると必ずしも遊離ホルムアルデヒド量の少ないイミノ基型のみを選択することはできない。図-7に機能分類を図示する。

さて、この遊離ホルムアルデヒドを削減する一般的な手法としては下記のことが考えられる。

- A 過剰ホルムアルデヒドの減圧除去
- B 過剰ホルムアルデヒドへのホルムアルデヒドキャッチャー剤の投入

Aでは同時に減圧蒸留されるアルコール系溶剤の処理が必要であるし、Bでは性能への影響も無視できない。結論的にはこれらの処方を中心に遊離ホルムアルデヒド量の極めて少ないメラミン樹脂(表-2)を見出し、低ホルムアルデヒド塗料「デリコンECO」、  
「アクローゼECO」を開発した。(表-3)

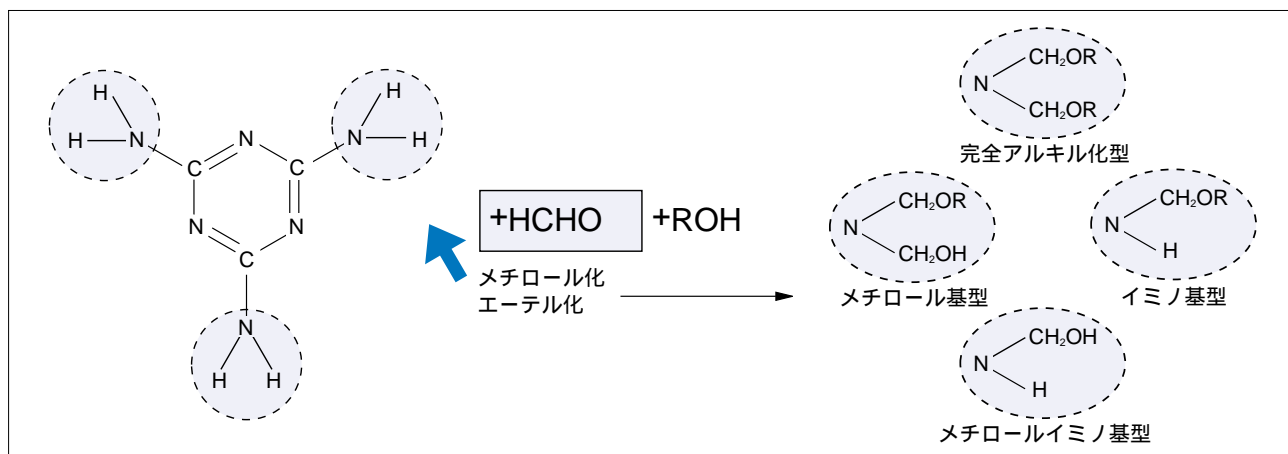


図-6 塗料用メラミン樹脂ワニスの合成

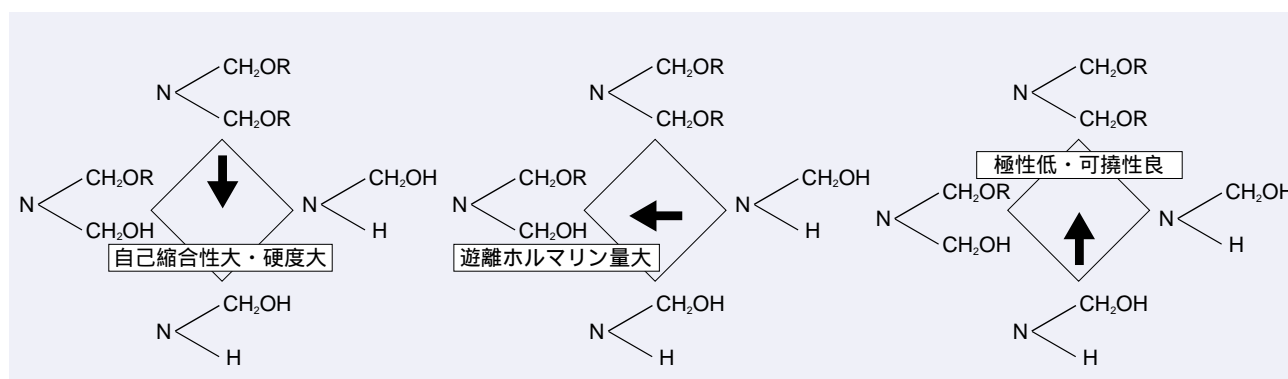


図-7 各反応性基の特性傾向

表-2 メラミン樹脂ワニス(加熱残分:60%)の遊離ホルムアルデヒド量

	開発樹脂	市販メラミン-1	市販メラミン-2
遊離ホルムアルデヒド量(%)	0.8	3.8	2.1

表-3 塗料のホルムアルデヒド含有量と塗膜からのホルムアルデヒド発生量

	塗料中遊離ホルムアルデヒド量(%)	塗膜からのホルムアルデヒド発生量(デシケター法:m/L)	標準焼付条件
デリコンECO	0.1以下	0.2以下	130 20分
アクローゼECO	0.1以下	0.2以下	150 20分
デリコン#300	0.4以下	0.4以下	130 20分
アクローゼ#6000	0.4以下	0.4以下	150 20分
(Vクロゴールド*)	配合せず	0.1以下	160 20分

\*後述のウレタン系ホルムアルデヒドレス塗料

#### 4. キシレン・トルエンの削減について

上記芳香族溶剤の代替は水素添加組成のものが現在市販されているが、すべてを代替するにはまだコスト的な問題があり、安価なアルコール類あるいはエステル類を併用することにより蒸発速度と溶解性さらにはコストのバランスを維持している。塗料用ワニスと希釈溶剤ではこの対策が容易にとれるものの、一部の添加剤等では未だに配合されている。従って焼付型塗料の場合トルエン、キシレンは完全には除去されていないのが現状である。これらの材料から開発したメラミンアルキド系塗料“デリコンECO”と従来品である“デリコン#300”の組成比較を図-8に示す。デリコンECOの当該芳香族溶剤量は従来塗料の28%から1%まで削減されている。これは塗料を10トン使用した場合に当該芳香族溶剤の排出が2.8トンから0.1トンに減少することを意味する。但し、ともにトルエン・キシレンを含まない希釈溶剤“ECOシンナー”で希釈した場合の比較であり、従来品の場合トルエン・キシレンを含む希釈溶剤で希釈することが一般的でありトルエン・キシレン量が2.8トンより多くなる傾向にある。PRTR法関連で述べるなら、同法規制に該当しない比較的環境への影響が小さい上記のような溶剤を使用することにより、結果的に報告の必要がなくなることになる。この点において“デリコンECO”は優位にあ

ると言えよう。

以上ではPRTR法関連での説明を行ったが、これだけの方策ではTVOC(Total Volatile Organic compounds)の削減には繋がらない。以下にこの点を詳述したい。

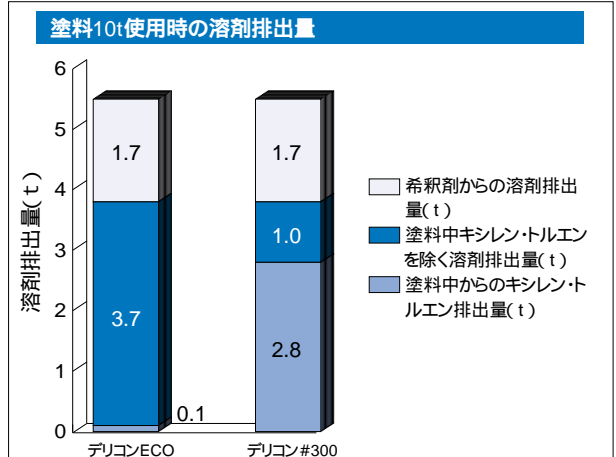
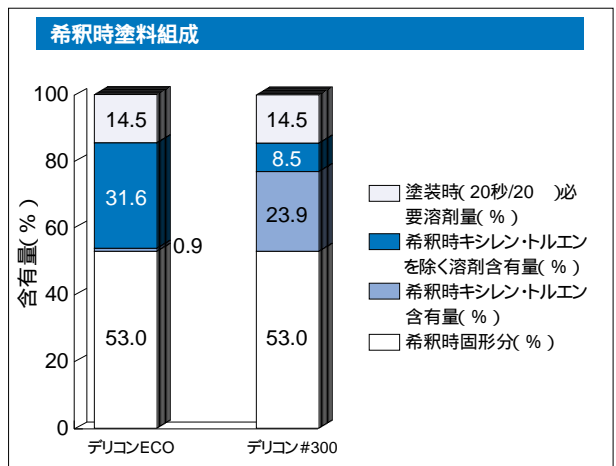
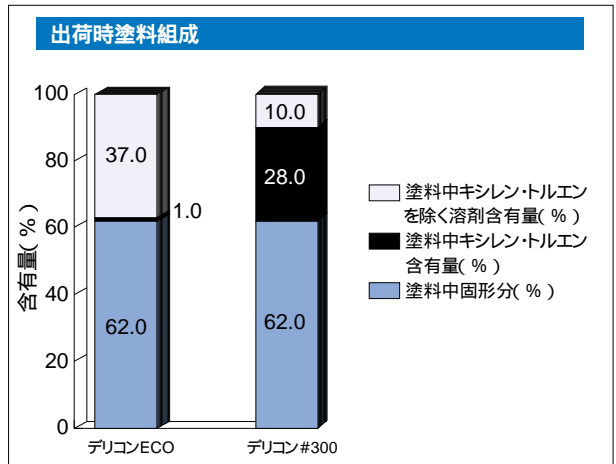


図-8 デリコンのトルエン・キシレン量比較



## 5. TVOCの削減について

溶剤型塗料においてVOCを減らすことはとりもなおさず塗料の加熱残分を増加せしめることすなわちハイソリッド化を意味するが、一般にハイソリッド化(HNV化)は樹脂の平均分子量を下げ、溶剤に解け易くすることによって達成される。但し、この方法のみでは塗膜物性に与える悪影響は無視できず、水あるいは塩水に対する耐久性や耐薬品性が劣る場合が多い。本項では数平均分子量をほぼ維持しながら重量平均分子量を下げる(分子量の平準化)やトルエン・キシレンを含まない溶剤への溶解性を上げるべく極性バランスの調整、さらにはモノマーの選定による耐久性の向上を狙ったハイソリッドアクリル樹脂塗料“アクローゼECO”について説明する。

表-4 アクローゼECOの塗料性状値例(淡彩色)

	アクローゼECO	アクローゼ#6000
加熱残分(%)	72	60
密度(%)	1.34	1.24
塗装時標準希釈率(%) 20秒/20	20	28
ホルムアルデヒド含有量(%)	0.1	0.25
トルエン・キシレン含有量(%)	1.8	18

表-5 アクローゼECO塗膜性能

	アクローゼECO	アクローゼ#6000	備考
膜厚(μm)	30	30	JIS K5600 1.7
鏡面光沢度	85	85	JIS K5600 4.7
引っかき硬度(鉛筆法)	2H	2H	JIS K5600 5.4
付着性(クロスカット法)	0	0	JIS K5600 5.6
耐カッピング性	5mm合格	5mm合格	JIS K5600 5.2
耐液体性 100時間			JIS K5600 6.2
耐沸騰水性 2時間			97 以上
耐アルカリ性			JIS K5600 6.1
耐酸性			JIS K5600 6.1
耐湿性(連続結露法)			JIS K5600 7.2
耐中性塩水噴霧性 240時間	0~3mm	0~3mm	JIS K5600 7.1
促進耐候性 600時間 光沢保持率(%)	82	60	サンシャイン ウエザオメーター

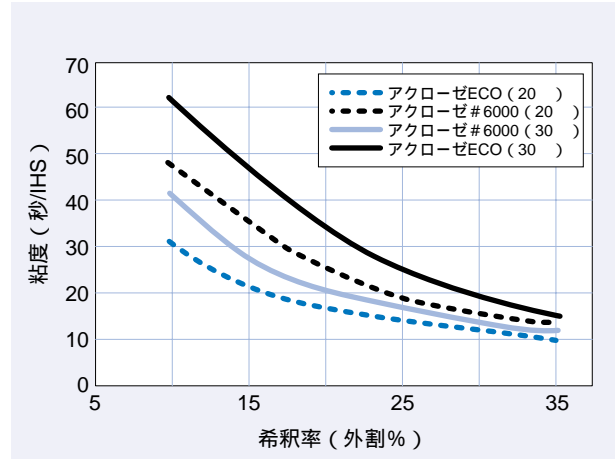


図-9 ECOシンナーによるアクローゼの希釈特性

表-4、5に従来アクリル系塗料“アクローゼ#6000”との性状と物性の比較を示す。“アクローゼECO”は従来系の物性を低下させることなくHNV化され、その良好な希釈性(図-9)からアプリケーションソリッドも極めて高いことが判る。このことは図-10のようにキシレン・トルエンの削減のみならず塗装時のTVOCが30%削減されることを意味する。

しかしながら、これらの“ECO”シリーズはあくまで削減であり“含まない”ものではない。すでに住宅産業では改正建築基準法の施行に伴い全商品で有害化学物質が出にくい建材への切り替えが図られており、ホルムアルデヒド規制に対しては使用面積制限のない最高等級(F)しか使用されない方向にある。また(財)ペタリーピングもこれを後押しするかたちで優良住宅部材の認定は(F)

を前提としている。われわれもこれらの動きに呼応して脱アミノ方式の架橋系の検討を行い、トルエン、キシレン、ホルムアルデヒドを使用しない“Vクロマゴールド”の開発に成功した。本商品はアクローゼECOを凌駕する物性を有し、表-3のようにデシケーター法(JIS法)に基づくホルムアルデヒド放散量も最高等級(0.12mg/L以下)のレベルにあることから、屋内用途向けの有益かつ有力な商品のひとつとして市場展開中である。

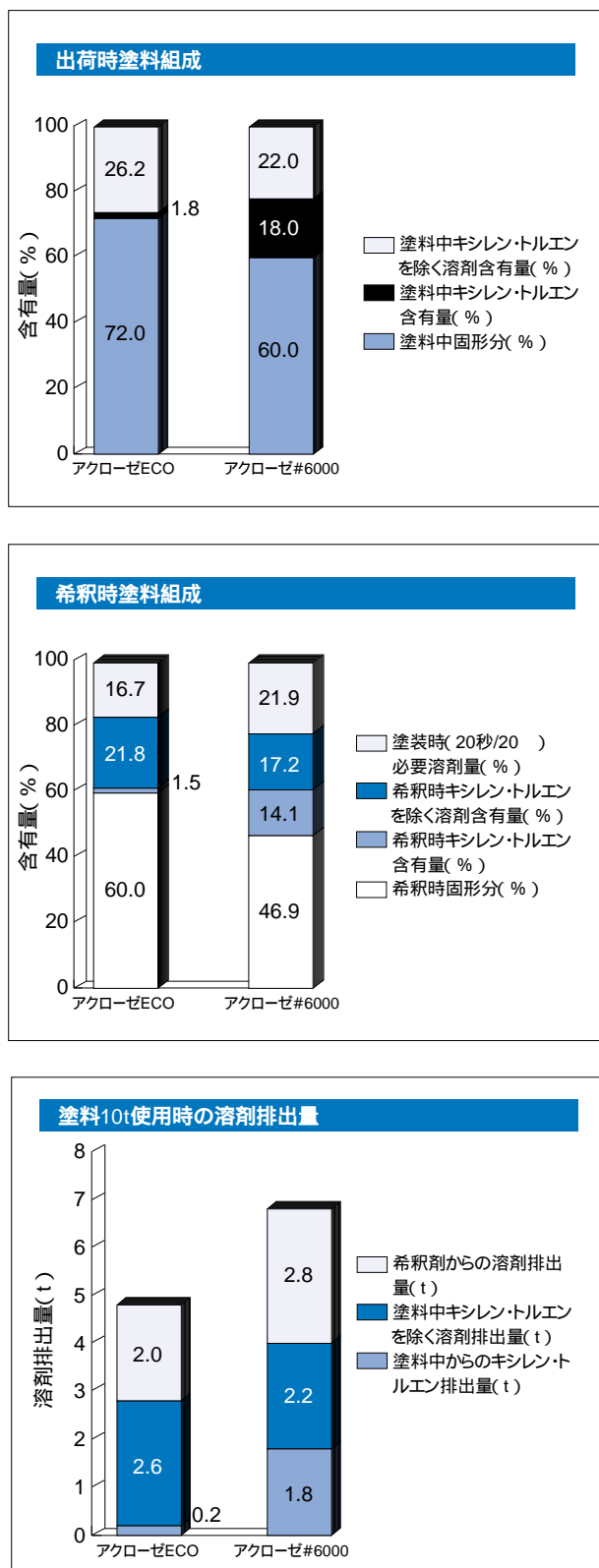


図-10 アクローゼのトルエン・キシレン量比較

## 6. あとがき

本報では焼付用溶剤型塗料の環境対応について述べたが、アミノ樹脂硬化方式での塗料を屋内仕様に適用することはホルムアルデヒド放散の点で不可能となろう。TVOCの削減そのものを考慮すれば粉体、水系への移行を当然語らずにはおけない。ただし、これにおいてもCO<sub>2</sub>の総量規制が実行に移された場合には十分な対処とはいえない。なぜなら、焼付型塗膜の硬化において必要なエネルギーは塗料そのものだけでなく、おもに被塗物の昇温に注がれていることを忘れてはならない。これは塗工剤への加熱のみで硬化する方式、すなわち熱可塑性材料への方向も示唆するものである。いずれにせよ、今後焼付用塗料は多岐にわたる硬化方式の開発を余儀なくされるであろう。われわれも今後“環境規制への対処”という姿勢ではなく“環境保護への積極的な貢献”という視点から商品開発を進めたい。