

環境に優しいPCM塗料

(PCM塗料の塗膜から放出されるホルムアルデヒドの削減とフリー化について)

Environment Friendly. PCM Paints

(Formaldehyde Radiation- Reduction and Free Technology
from Lacquering Film of the PCM Paints)

工業塗料部門
金属焼付塗料事業部
Industrial Coating Division
Metal Coating Dept.



谷田 修
Osamu TANIDA



南 和男
Kazuo MINAMI

1. はじめに

我が国では、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)の制定、化学物質排出把握管理促進法(PRTR法)の制定、建築基準法等の一部改定、改正大気汚染防止法の施行およびGHSの導入等により化学物質を管理している。近年の化学物質の規制は環境保護が目的であり、素材供給企業は環境保護に対する取り組みが必須となっている。シックハウス、シックスクール症候群が社会問題として顕在化し、表1に示したシックハウス対策にかかる建材の測定方法JISの制定、公示¹が本年2月に行われた。住宅産業では、表2に示した改正建築基準法の等級分類により、有害化学物質が出にくい建材への切り替えが図られている。焼付塗料の場合、VOC(Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)は塗装及び焼付工程で放散されるため、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。

本報ではより環境に“優しい”PCM塗料として、PRTR対象物質であるホルムアルデヒドに着目し、塗膜中から放散するホルムアルデヒドの削減とホルムアルデヒドフリー化したPCM塗料について解説する。

表1 シックハウス対策にかかる建材の測定方法JISの制定について

	ホルムアルデヒド	VOC
測定方法	JIS A 1901 (小形チャンバー法) JIS A 1911 (大形チャンバー法) JIS A 1460 (デンケーター法)	JIS A 1901 (小形チャンバー法) JIS A 1912 (大形チャンバー法) JIS A 1903(パッシブ法) JIS A 1904 (マイクロチャンバー法)
サンプリング、試験条件等	JIS A 1902-1 (ボード類、壁紙及び床材) JIS A 1902-2(接着剤) JIS A 1902-3 (塗料及び建築用仕上塗材) JIS A 1902-4(断熱材)	JIS A 1902-1 (ボード類、壁紙及び床材) JIS A 1902-2(接着剤) JIS A 1902-3 (塗料及び建築用仕上塗材) JIS A 1902-4(断熱材)
その他 (低減材の低減性能試験法)	JIS A 1905-1 JIS A 1905-2	JIS A 1906

経済産業省産業技術環境局資料

表2 改正建築基準法の等級分類

放散量 (デンケーター法) (mg/L)	放散速度 (スモールチャンバー法) ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 以下)	使用制限 (換気率0.5)	等級区分	表示
0.12以下	5以下	無制限に 使用可能	規制対象外	F
0.12 ~ 0.35以下	5 ~ 20以下	床面積の2倍 の面積まで可	3種ホルム アルデヒド 発散建築材料	F
0.35 ~ 1.8以下	20 ~ 120 以下	床面積の 0.3倍まで可	2種ホルム アルデヒド 発散建築材料	F
1.8超	120超	使用不可	1種ホルム アルデヒド 発散建築材料	

2. PCMについて

2.1 PCMの特長

プレコートメタル(以下PCM)とは、前もって(Pre)塗装した(Coat)金属素材(Metal)の略で、プレコートされた薄い鋼板(コイル又はシート)を成型加工し、屋根材等の建築材料や家電製品等に採用されている。プレコート方式の特長については表3に記載したが、ポストコート方式と比較すると、「塗着効率が良い、高粘度塗装のためシンナー使用量が少ない、塗料から発生するVOCを回収しオープン内で燃焼分解させる燃焼脱臭(インシネーション)装置が設置されたクローズドシステムである、焼付炉の容積が小さいので焼付時のエネルギー消費が少ない、平板に塗装するので高速塗装が可能で生産効率が高い、均一に塗装されるので仕上がりが良く高品質である、」等のメリットがある。ユーザーでの作業環境面の合理化が可能ためユーザー側の環境対応策の一つとして注目されている。

表3 プレコート方式の特長について

項目	利点	欠点
経済性 生産性	省スペース化 (工程の短縮 省略) 集中生産 自動管理化 省人化 省エネルギー化 省資源化 塗料塗着効率 (100%) 表裏面同時塗装 多彩色塗装 現場施工の効率化 (長尺コイル)	金属平板 (切板 コイル) 溶接不可、 接合法の変更 取り扱い、 加工作業時の傷付 スクラップ処置
品質性能	仕上がり外観性 (平滑 均一 美麗) 性能安定(均一塗膜形成) 多彩な意匠性 (塗面の模様 形状)	塗面硬度(汚染性)、 耐擦り傷性と加工性 とのバランス 切断面(端面)の 耐食性
環境保全	クローズドシステム (塗料ミスト 臭気 溶剤) 危険物対策不要 公害対策不要	

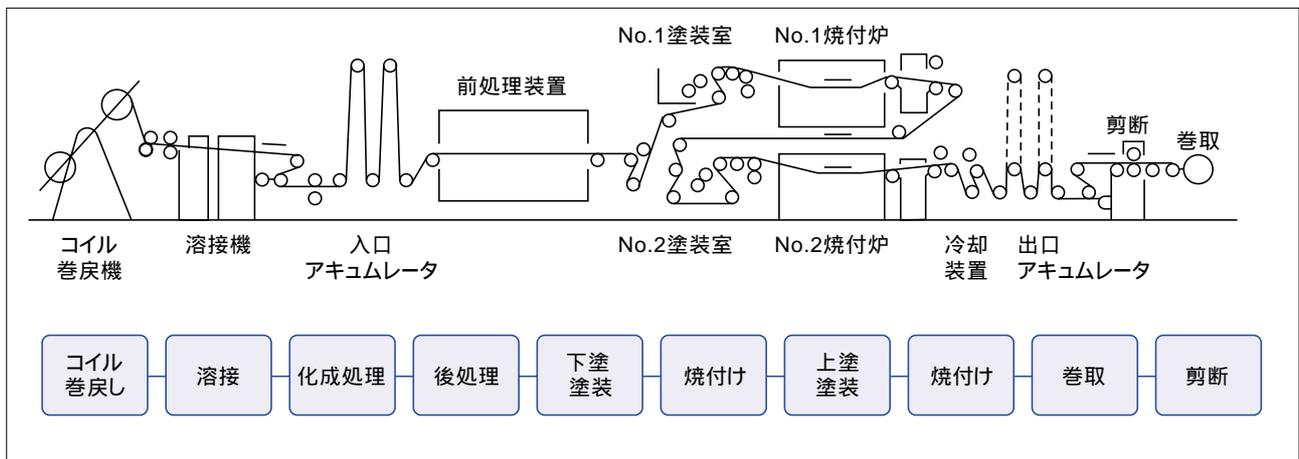


図1 コイルコーティングライン

PCMを製造するコイルコーティングライン例を図1に示す。PCM塗料の市場規模は、世界需要が約95万tで日本国内は約4万tである。そのうち建材分野が約3/4を占めており、残り約1/4が家電分野である。国内需要は近年横ばい状態で推移しているが、環境対策として今後PCMが増加していくものと考えられる。

2.2 RoHS指令対応

2006年7月にEUにおいてRoHS指令が施行された。家電製品は、RoHS指令やグリーン調達対応として、鉛や6価クロム等の重金属フリー化が必要になった。

家電用PCM塗料は、従来ストロンチウムクロメート等

の6価クロム含有防錆顔料を使用していたが、現在では家電メーカー規格に適合するノンクロム仕様の代替技術が確立し実用化されている。この技術確立には、耐食性支配因子である 素材への密着性、腐食因子(水、酸素、塩素)の遮断性、防錆材料の関与(電気化学的防錆、不動態皮膜による防錆)について充分に考慮することが必要不可欠であった。弊社は環境対応形家電用PCM ノンクロムプライマーとして表4に示した『Vニット#156Nプライマー』の商品名で既に上市対応している。

表4 Vニット#156Nプライマーの概要

Vニット#156Nプライマーの特長		
アニオン種として素材の金属イオンとキレート力の強いりん酸系成分を含有(強固な不動態被膜を形成) 金属種としてOH ⁻ イオンと結合し易いMg成分を含有(強固な不動態被膜を形成) pHが弱アルカリ性の領域(pH8~10)にある (腐食の初期に起こる亜鉛素地からのZnイオンの溶出を抑制)		
Vニット#156Nプライマーの塗料性状		
粘度(FC#4/20)	140 ± 15秒	
加熱残分	40 ± 3%	
塗料比重	1.10 ± 0.05	
塗膜比重	1.56 ± 0.1	
Vニット#156Nプライマーの塗膜性能		
	Vニット#156Nプライマー	従来のクロム系プライマー
光沢[60°60°]	80	79
加工性[20ノークラック]	3T	3T
耐沸水性[2Hrs]	異常なし	異常なし
耐アルカリ[5%NaOH 48Hrs]	異常なし	異常なし
耐酸性[5%H ₂ SO ₄ 48Hrs]	異常なし	異常なし
耐塩水噴霧性		
255Hrs クロスカット部	0mm	0mm
バリ有	5mm	7mm
バリ無	2mm	3mm
480Hrs クロスカット部	1mm以下	1mm以下
バリ有	7mm	13mm
バリ無	5mm	9mm

(上塗り：ポリエステルメラミン塗料)

3. ホルムアルデヒドの削減について

3.1 アミノ樹脂

PCM塗料は、成型加工の必要性から一般にポリエステル樹脂とアミノ樹脂(メラミン誘導体、尿素誘導体等)を組み合わせている。アミノ樹脂の焼付硬化における特長は、アミノ樹脂の自己硬化機構よりメラミン成分が表面に濃化され表面の架橋密度が大きくなることで加工性と汚染性を両立した耐久性のある塗膜を形成させる。

ポリエステルメラミン樹脂の塗膜イメージを図2に示す。

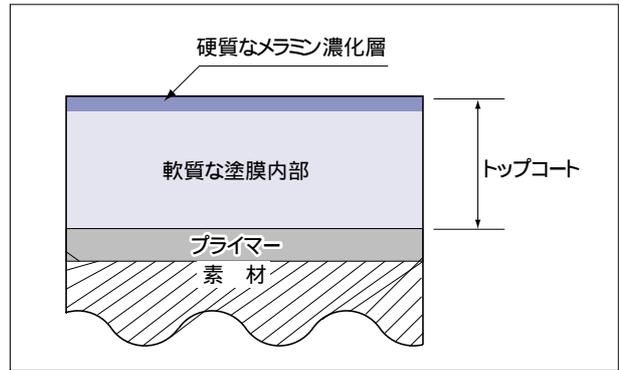


図2 ポリエステルメラミン樹脂の塗膜イメージ

アミノ樹脂は図3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。図4は機能分類を示しているが、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少ない¹²⁾。

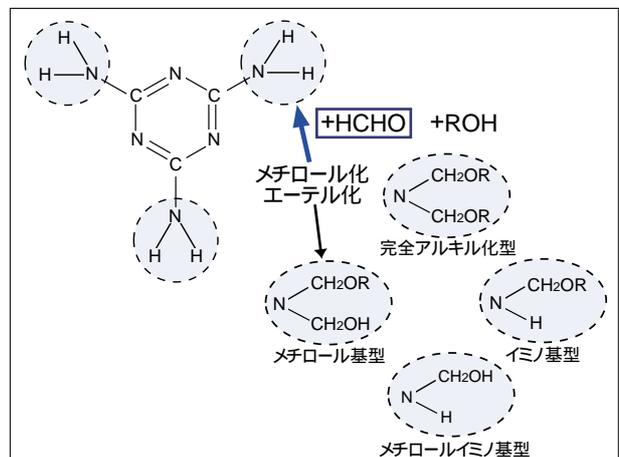


図3 塗料用メラミン樹脂ワニス

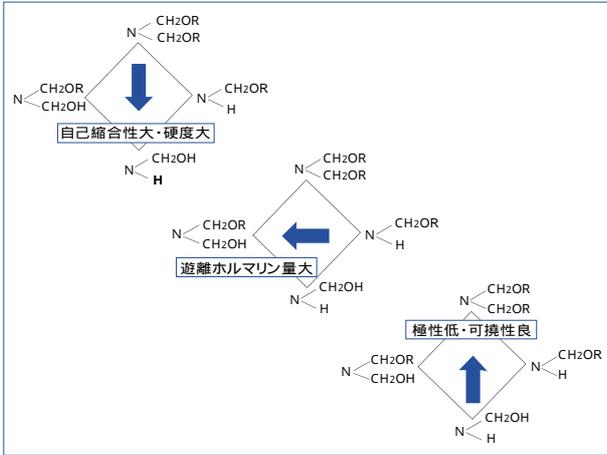
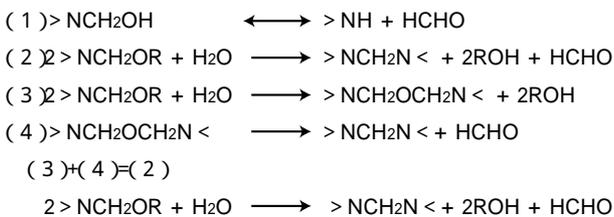


図4 各反応性基の特性傾向

3.2 PCM塗料のホルムアルデヒド

アミノ樹脂硬化形PCM塗料より発生するホルムアルデヒドは、アミノ樹脂合成時に残存する遊離ホルムアルデヒドと架橋時に発生するホルムアルデヒド及び自己縮合アミノ樹脂の解離によるホルムアルデヒドに分けられる。塗膜形成時に発生するホルムアルデヒドのほとんどは乾燥炉中で放出されるが、その一部は放出されずに塗膜中に保持される。このホルムアルデヒドの多くは塗膜形成後に放出され、JIS A 1460に規定されたホルムアルデヒド測定までの期間(7日中)に無くなるものと考えられていたが、測定結果は必ずしもそうではなく、塗膜に残存したホルムアルデヒドと自己縮合アミノ樹脂の解離から生じるホルムアルデヒドが測定で検出される。

アミノ樹脂のホルムアルデヒド解離反応



アミノ樹脂硬化塗膜の場合、塗膜に残存したホルムアルデヒドと自己縮合アミノ樹脂の解離から生じるホルムアルデヒドが、多少なりとも発生することは避けられないと考える。したがって、塗膜としての物性(加工性、耐汚染

性、耐薬品性等)を考慮しながら、ホルムアルデヒドを削減するには、アミノ樹脂中の遊離ホルムアルデヒドが少ない原料を選択すること及び自己縮合アミノ樹脂の解離から生じるホルムアルデヒド対策が有用となる。またPCM塗料は高速塗装より高温短時間で焼付けるため、焼付温度は最高到達板温(Peak Metal Temperature)で管理されている。表5に示した様に焼付条件がホルムアルデヒド発生量に影響を与えているので、使用されるライン条件の把握も重要である。

表5 ポリエステルメラミン樹脂系PCM塗料のホルムアルデヒド放散量について

塗料		オイルフリーポリエステルメラミン樹脂塗料			
焼付条件(PMT)		216	224	249	260
ホルムアルデヒド測定	放散量 (mg/デシケーター)	0.34	0.14	0.10	0.08
	表示	F相当	F相当	F相当	F相当

膜厚 Dry15μm

表6は、家電用途高加工PCM仕様による硬化剤種によるホルムアルデヒド発生量についての結果を示す。ホルムアルデヒド放散量は、複層膜の最上層の影響をもっとも受け、塗装仕様においては上塗塗料の影響が大きいたことが判明している。これは、ホルムアルデヒド放散量は焼付条件の影響を受けることのほか、最上層は空気層に面していることが原因している。

表6 家電用途高加工PCM仕様における硬化剤種によるホルムアルデヒド発生量について

塗装仕様(3C3B)						
トップコート硬化剤		アミノA	アミノB	アミノB	アミノB	イソシアネート
グランドコート硬化剤		アミノA	アミノA	アミノB	イソシアネート	イソシアネート
プライマー硬化剤		アミノA	アミノA	アミノA	アミノA	アミノA
ホルムアルデヒド測定	放散量 (mg/デシケーター)	0.30	0.23	0.18	0.22	0.09
	表示	F相当	F相当	F相当	F相当	F相当

塗装条件 上塗り 膜厚 Dry18μm PMT232
 中塗り 膜厚 Dry18μm PMT224
 下塗り 膜厚 Dry 5μm PMT224

3.3 ホルムアルデヒドフリー化

アミノ樹脂は、その組成よりホルムアルデヒドを低減することはできるが、ホルムアルデヒドフリーにすることはできない。ホルムアルデヒドフリーにするには、ホルムアルデヒドを含有しない脱アミノ方式の架橋系となる。脱アミノ方式の架橋としては、塗膜物性より一般的にイソシアネート樹脂が使用される。架橋はイソシアネート樹脂のNCO基とポリエステル樹脂等の主要樹脂のOH基との反応である。低分子量のイソシアネートは非常に有害であるため高分子化したタイプを使用している。焼付塗料では取り扱い易いポリイソシアネート樹脂のNCO基をブロック剤でマスクしたブロックイソシアネート樹脂が使用されるが、ブロック剤による焼付黄変がアミノ樹脂に比べ大きいので注意が必要である。イソシアネート硬化系は硬化機構により、表7の様にアミノ樹脂硬化系に比べ塗膜物性は加工性が良好になるが、汚染性が低下する傾向がある。そのため、主要樹脂の分子量、Tg、水酸基化を最適化する必要がある。弊社ではこれらについて検討しホルムアルデヒドフリーのPCM塗料として“Vニット#500 F4”、“Vハード#501”を開発し上市した。

表7 高分子ポリエステルでの架橋剤と加工性、汚染性の関係

高分子ポリエステル 〔Mn=10000, Tg=32 水酸基価=20mg-KOH/g〕			
架橋剤	アミノ樹脂	HMDIヌレート 単量体	HMDIヌレート 2量体
マジック汚染性 〔エタノール拭き〕	僅かに痕跡	痕跡	痕跡
加工性 〔23 ノークラック〕	4T	0T	2T

3.4 Vニット#500 F4について

Vニット#500 F4は、ホルムアルデヒド放散量表示がF相当のホルムアルデヒドフリーポリエステル樹脂系PCM塗料である。Vニット#500 F4は、加工性能より室内用途に適している。Vニット#500 F4の塗料性状及び塗膜性能を表8に示す。

表8 Vニット#500 F4 白の概要

Vニット#500 F4 白の塗料性状			
粘度(FC#4 / 20)	140 ± 15秒		
加熱残分	42 ± 3%		
塗料比重	1.30 ± 0.05		
塗膜比重	1.88 ± 0.1		
Vニット#500 F4 白のホルムアルデヒド放散量			
ホルムアルデヒド 測定	放散量 (mg / デシケーター)	0.03	
	表示	F	相当
Vニット#500 F4 1分つや 白の塗膜性能			
	Vニット#500 F4	比較 ポリエステルメラミン	
光沢〔60°/60°〕	8	10	
鉛筆硬度	3H	3H	
加工性 〔23 ノークラック〕	4T	4T	
耐衝撃性 〔1/2 × 500g × 50cm〕	異常なし	異常なし	
密着性 〔基盤目セロテープ剥離〕	異常なし	異常なし	
耐沸騰水性〔2時間〕	異常なし	異常なし	
マジック汚染性 〔エタノール拭き〕	赤	僅かに痕跡	僅かに痕跡
	黒	異常なし	異常なし
耐湿性 〔50 × 98%RH × 240時間〕	異常なし	異常なし	
耐薬品性 〔5%酢酸 72時間〕	異常なし	異常なし	
促進耐候性 〔サンシャイン500時間〕	E*=0.8	E*=0.8	
	GR=96%	GR=96%	

3.5 Vハード#501について

Vハード#501は、有機無機複合塗料でありその特長は、高硬度、低汚染性、高耐候性である。塗膜構造・塗膜イメージは図5・図6に示した様に親水化の無機成分が塗膜表面に配向することで硬度と低汚染性を有し、有機成分と無機成分の複合化により高耐久性を実現した。

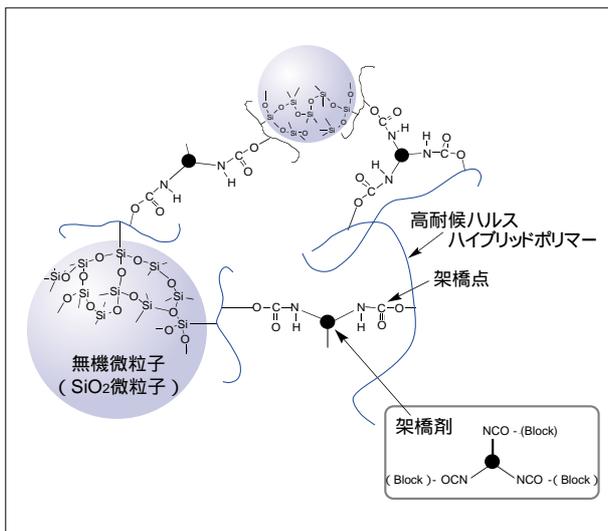


図5 Vハード#501の塗膜構造

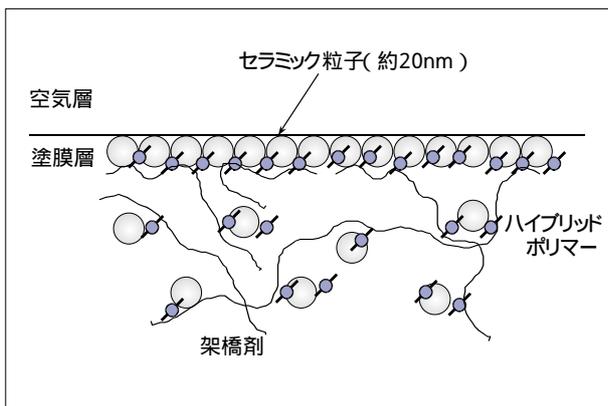


図6 Vハード#501の塗膜イメージ

Vハード#501は、屋外用途の金属建材や室内では間仕切り、机、ブラインド等の用途に適している。Vハード#501の塗料性状及び塗膜性能を表9に示す。

表9 Vハード#501 白の概要

Vハード#501 白の塗料性状			
粘度(FC#4 / 20)	150 ± 15秒		
加熱残分	68 ± 3%		
塗料比重	1.38 ± 0.05		
塗膜比重	1.82 ± 0.1		

Vハード#501 白のホルムアルデヒド放散量			
ホルムアルデヒド測定	放散量 (mg / デシケーター)	0.02	
	表示	F	相当

Vハード#501 白の塗膜性能		
光沢(60°/60°)	70	
鉛筆硬度	3H	
加工性(23 ノークラック)	3T	
耐衝撃性(1/2 × 500g × 30cm)	異常なし	
密着性(碁盤目セロテープ剥離)	異常なし	
耐沸騰水性(2時間)	異常なし	
マジック汚染性 〔エタノール拭き〕	赤	異常なし
	黒	異常なし
耐湿性(50 × 98%RH × 240時間)	異常なし	
耐薬品性(5%硫酸 48時間)	異常なし	
耐薬品性(5%NaOH 48時間)	異常なし	
	異常なし	
カーボン汚染性 〔1%カーボン、80 × 1時間後、水洗〕	E* = 0.2	

4. おわりに

本報では環境に優しいPCM塗料(PCM塗料の塗膜から放出されるホルムアルデヒドの削減とフリー化について)を述べた。焼付塗料は、環境保全対策として水性塗料や粉体塗料への転換が進んでいる。TVOCを考慮すれば粉体、水系、PCMへの移行となるが、今後CO₂の総量規制が実行に移された場合は十分な対処とはいえない。なぜなら焼付形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、主に被塗物の昇温に注がれているからである。焼付工程での熱エネルギーを如何に低減させるかが、CO₂の総量規制に対応するポイントと考える。今後は水資源を含めた原材料資源の枯渇を意識した資源の有効利用(リサイクル)や、稀少資源フリー化について考慮する必要がある。従って、PCM塗料を含めた焼付用塗料は多岐にわたる塗装硬化方式の開発が必要となるため、ユーザーと協同して新たなプレコートシステムを検討し環境との共生をめざした商品開発を進めていきたい。

引用文献

- 1)シックハウス対策にかかる建材の測定方法JISの制定について:経済産業省産業技術環境局資料
 - 2)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:DNTコーティング技報No.3
-