

# 耐皮脂軟化塗料の開発

Development of Anti Softening Coatings by Human Sebum

塗料事業部門 建築塗料事業部  
テクニカルサポートグループ  
Coating Business Div.  
Decorative Coatings Dept.  
Technical Support Group



常盤 勇斗  
Hayato TOKIWA

技術開発部門 研究部  
研究第二グループ 樹脂合成チーム  
Technical Development Div.  
Research Dept.  
Research Group 2  
Resin Synthesis Team



齋藤 磨美  
Mami SAITO

## 要 旨

建築分野においては環境対応や工期短縮などを理由に、水性エマルジョン塗料が多く使用されている。しかしながら、水性エマルジョン塗料は溶剤系二液ウレタン塗料などに比べると塗膜性能で及ばない部分がある。例えばドアノブ周辺や手すりなどの人が触れる機会の多い部分では、人体から分泌される皮脂が塗膜に付着することにより、塗膜の軟化(皮脂軟化)が起こり、黒ずみなどの汚れや塗膜はく離が生じることがある。今般、塗料中の水性エマルジョン樹脂の溶解性パラメーター、樹脂構造およびガラス転移点を最適化することにより、塗膜の皮脂軟化を抑制できることを見出し、耐皮脂軟化性を有する水性エマルジョン塗料を開発したので報告する。

## Abstract

In the construction field, water-based emulsion paints are typically used because of environmental measures and/or construction period shortening. However, the water-based emulsion paint has a portion which is inferior in coating film performance to the solvent-based two-component urethane paint or the like. For example, sebum that is secreted from the human body adheres to the coating film in areas around the doorknob, handrails, and the others where people are likely to touch. As a result, It may occurred darken and/or peeling as a become softening of the coating (softening of the sebum). We find that the sebum softening of the coating can be suppressed by optimizing the solubility parameters, resin structure and glass transition temperature of the emulsion resin in the paint. We report this by developing the anti softening coatings by human sebum.

## 1. はじめに

建築塗料分野の屋内鉄部塗り替え市場においては、従来より弱溶剤合成樹脂調合ペイント、弱溶剤一液ウレタン樹脂塗料、強溶剤二液ウレタン樹脂塗料、水性エマルジョン塗料が使用されている。水性エマルジョン塗料はVOC (Volatile Organic Compounds：揮発性有機化合物)が少なく環境に優しいことや乾燥が速いなどのメリットがあり、環境対応や工期短縮を目的にその使用量が増加傾向にある。しかしながら図1に示すように、ドアノブ周辺や手すりなどの人が触れる機会の多い箇所では、人体から分泌される皮脂が塗膜に付着することにより、塗膜の軟化(皮脂軟化)が起こり、黒ずみなどの汚れや塗膜はく離が生じるなど、溶剤系塗料に比べると塗膜性能で及ばないため、鉄扉や手すりには溶剤系塗料が多く使用されている。

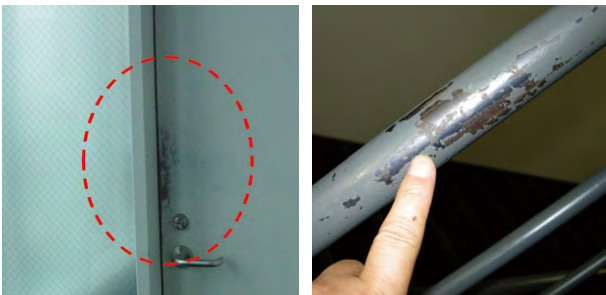


図1 皮脂軟化による塗膜の不具合

しかし、近年、鉄扉や手すりにおいても水性エマルジョン塗料を適用したいとのニーズが高まっていることから、当社では、溶剤系塗料と同等以上の耐皮脂軟化性を有する水性エマルジョン塗料を開発した。本報では、耐皮脂軟化について水性エマルジョン樹脂のガラス転移点、溶解性パラメーターおよび樹脂構造の観点から検討した結果を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 皮脂軟化現象

人体の皮膚や体毛の表面には皮脂腺から分泌された皮脂が薄くコーティングされており、保護や保湿の役割を果たしている。皮脂の成分を表1に示す。皮脂成分のうち、遊離脂肪酸(特にオレイン酸)が樹脂に対して高い溶解性を示す傾向がある。また、図2に皮脂軟化現象のモデル図を示す。図2に示すように、人体が塗膜に触れることで体表の皮脂が塗膜に付着し、塗膜に徐々に浸透する。ドアノブ周辺や手すりなどの人が触れる機会が多い部分では、皮脂の付着・浸透が繰り返され、やがて浸透した皮脂により塗膜が軟化する。塗膜が軟化すると皮脂を含む汚れが付着・浸透し易くなり、黒ずみや塗膜の摩耗・はく離が発生する。

表1 皮脂組成

成分	比率
グリセリド系 (トリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド)	30~40%
遊離脂肪酸 (オレイン酸、パルミチン酸)	20~30%
脂肪族アルコールの脂肪酸エステル	約20%
スクワレン	約10%
コレステロールなどのステロール類	数%
脂肪族炭化水素	約10%

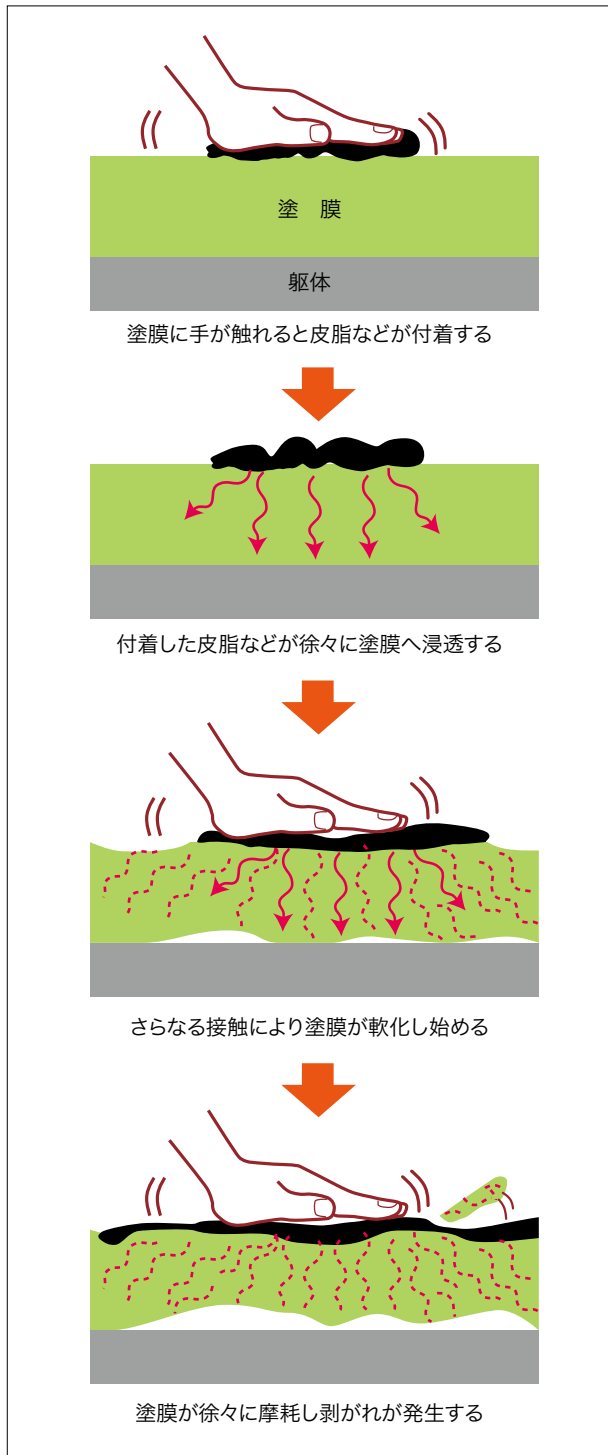


図2 皮脂軟化のメカニズム

## 2.2 開発目標

目標とする塗料性能を表2に示す。図2より、皮脂軟化を防止するためには塗膜への皮脂の浸透と軟化を防ぐことが重要であることが分かる。塗膜への皮脂の浸透は、塗膜が傷付きやすい場合や、塗膜が皮脂に溶解しやすい場合に起こると考えられるため、塗膜硬度や皮脂と塗膜の溶解性パラメーターの影響を受けると推測される。また、塗膜の軟化は塗膜構造(樹脂の架橋構造)の影響を受けると推測される。

表2 目標とする塗料性能

試験項目	目標性能
耐水性*	脱イオン水に96時間浸漬し異常が無い事。
耐アルカリ性*	飽和消石灰水溶液に7日間浸漬し異常が無い事。
耐洗浄性*	1000往復で異常が無い事。
耐湿潤冷熱繰り返し性*	(浸漬18時間 → -20°C3時間 → 50°C3時間)を7サイクル実施し異常が無い事。
促進耐候性*	キセノンランプ法で480時間照射し、光沢保持率が60%以上である事。
耐皮脂軟化性	比較試験において溶剤系塗料と同等以上である事。

\* JIS K 5660 : 2008 つや有り合成樹脂エマルジョンペイントに準ずる。

塗膜における硬度、溶解性パラメーターおよび塗膜構造は、それぞれ、塗料に用いている水性エマルジョン樹脂のガラス転移点、溶解性パラメーター、および樹脂構造に起因するため、以下の①～③に着目して水性エマルジョン樹脂を開発した。

- ①塗膜の傷付き防止: ガラス転移点
- ②塗膜への浸透防止: 溶解性パラメーター
- ③塗膜の軟化防止 : 樹脂構造

### 2.2.1 塗膜の傷付き防止: ガラス転移点

ガラス転移点とは、樹脂がガラス状態からゴム状態へと変化する温度であり、一般的にガラス転移点が高い程、得られる塗膜の硬度は高くなり、塗膜の傷付き防止に寄与するが、水性エマルジョン樹脂においては塗料から塗膜へと成膜する過程に大きく影響する。

図3に水性エマルジョン樹脂の成膜過程を示す。水性エマルジョン樹脂は水の中に樹脂粒子が分散した状

態であり、水が揮発することで樹脂粒子が最密充填状態となり、樹脂粒子同士が融着して均一な塗膜を形成する。このような均一な塗膜が得られる最低限の温度を最低成膜温度と言ひ、樹脂のガラス転移点によって異なる。一般に最低成膜温度はガラス転移点よりもやや高い温度であることが知られている。水性エマルジョン樹脂の場合、成膜助剤と呼ばれる有機溶剤を添加することで樹脂粒子同士の融着を補助し、最低成膜温度を下げる事が可能であるが、環境対応の観点から必要最小限の添加量とすることが望ましい。特に、建築

野においては、成膜性の観点から最低成膜温度を5℃以下に設定することが求められている。

したがって、塗膜の傷付き防止のためにはガラス転移点を高くすることが望ましいが、一方で最低成膜温度を5℃以下になるよう調整する必要がある。そこで、水性エマルジョン樹脂のガラス転移温度および成膜助剤量が及ぼす最低成膜温度への影響を評価した。

### 2.2.2 塗膜への浸透防止：溶解性パラメーター

溶解性パラメーターとは、凝集エネルギー密度の平方根で定義される物性値であり、物質の溶解性を示す数値である。図2より、塗膜への皮脂の浸透は、水性エマルジョン樹脂が皮脂に溶解しやすい場合に起こると考え、両者の溶解性パラメーターの関係に着目し、両者が近い場合に塗膜は溶解し、離れた場合に溶解しない塗膜が得られると考えた。皮脂の成分の中で、特に樹脂に対する溶解力が大きいオレイン酸の溶解性パラメーターは9.2であることから、水性エマルジョン樹脂の溶解性パラメーターを9.25～9.75とした場合の耐皮脂軟化性を評価した<sup>1)</sup>。

### 2.2.3 塗膜の軟化防止：樹脂構造

図3に示したように、水性エマルジョン樹脂の塗膜は樹脂粒子が融着して均一な塗膜を形成するが、粒子同士の接着面に化学的な結合は存在せず、皮脂の浸透により軟化する可能性がある。そこで、図4に示すように、樹脂粒子同士を化学的な結合で架橋することにより、皮脂の浸透と軟化を防ぐことができると考えた。

本報では、水性エマルジョン樹脂に特殊な官能基を導入し、塗料の成膜過程においてそれらの官能基が架橋する樹脂構造を採用し、粒子間架橋構造の必要量を検討した。

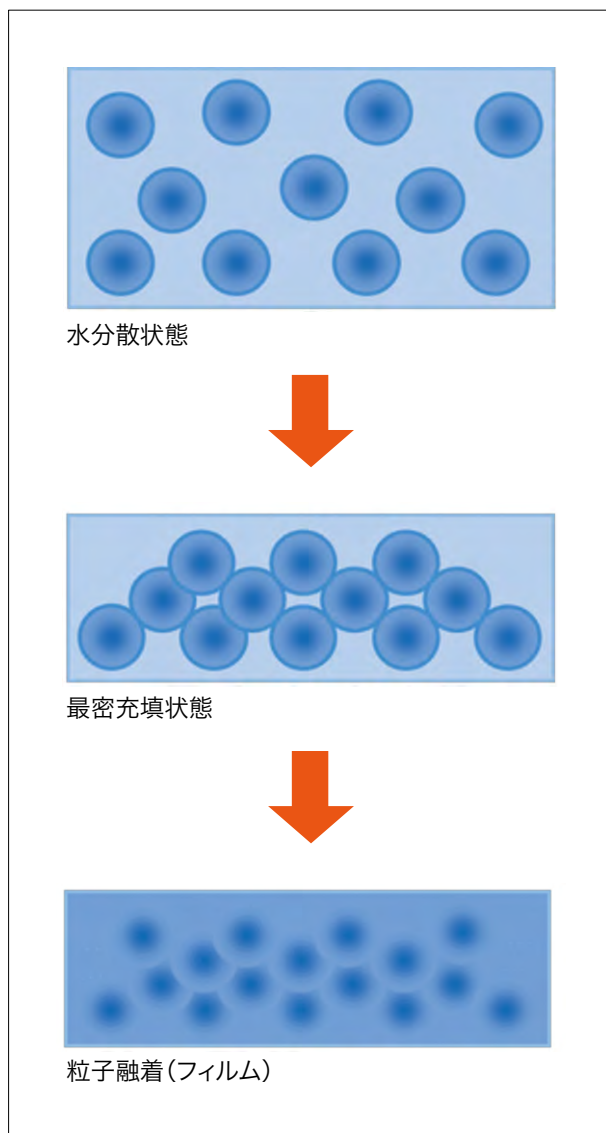


図3 水性エマルジョン樹脂の成膜過程

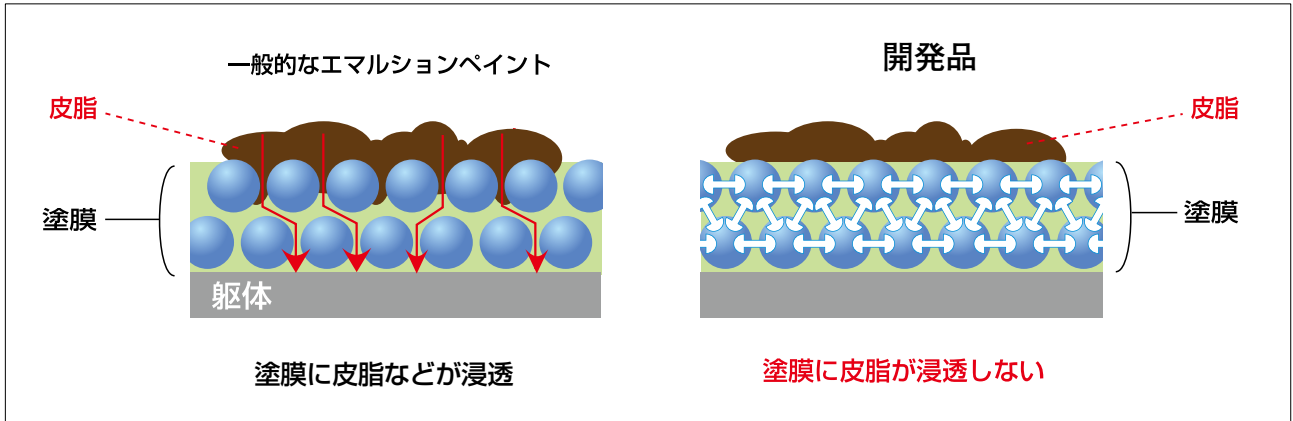


図4 樹脂構造

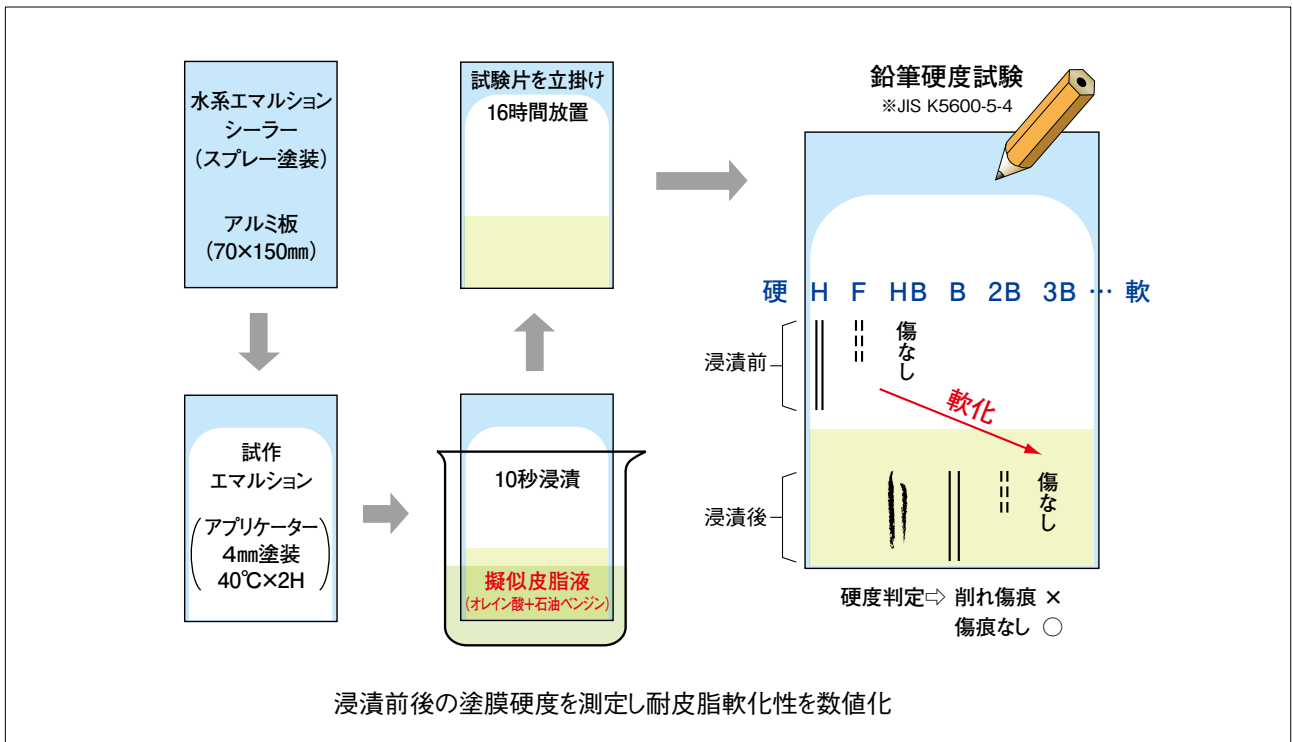


図5 耐皮脂軟化の評価方法

### 2.3 評価方法

図5に耐皮脂軟化性の評価方法を示す。予め水性エマルジョンシーラー（大日本塗料株式会社製「マイティー万能水性シーラー」）をスプレー塗装（0.11kg/m<sup>2</sup>）し、20°C×24時間乾燥させたアルミ板に、4milアプリケーションを用いて試験塗料を塗布し、40°C×2時間強制乾燥することで試験板を作成した。この試験板を、

オレイン酸（遊離脂肪酸）と石油ベンジン（脂肪族炭化水素）の混合物である擬似皮脂液に一定時間浸漬した後乾燥することで、長期間皮脂が付着した状態を再現した。塗膜の硬度をJIS K 5600-5-4:1999に定められる鉛筆硬度試験方法で測定し、硬度の変化を数値化することで耐皮脂軟化性を評価した。



### 3. 結果と考察

#### 3.1 ガラス転移点

図6に水性エマルジョン樹脂のガラス転移温度および成膜助剤量が及ぼす最低成膜温度への影響を示す。環境対応の観点から、塗料中の成膜助剤を含む塗料中のVOC量を5%未満にすることが望ましい。図6より、塗料中のVOC量が5%未満であり、且つ最低成膜温度が5°C以下となる水性エマルジョン樹脂のガラス転移点は25°C以下であった。

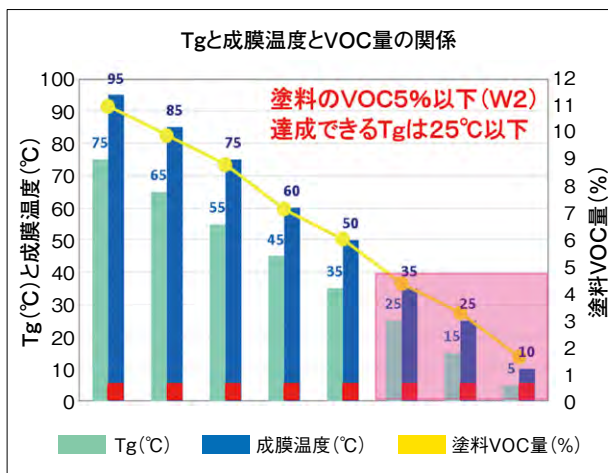


図6 ガラス転移点と最低成膜温度

ガラス転移点が25°Cの水性エマルジョン樹脂の耐皮脂軟化性評価試験前の鉛筆硬度はHBであったが、試験後の鉛筆硬度は4Bとなり、4段階も低下した。ガラス転移点の最適化だけでは耐皮脂軟化性が不十分であった。

#### 3.2 溶解性パラメーター

図7に溶解性パラメーターと耐皮脂軟化性の関係を示す。

オレイン酸の溶解性パラメーター9.2に近い溶解性パラメーター9.25の耐皮脂軟化性試験前後の鉛筆硬度の差は4段階であったが、より離れた溶解性パラメーター9.5および9.75の水性エマルジョン樹脂の鉛筆硬度の差は2段階であった。これは、本検討におけ

る溶解性パラメーターの考え方を裏付ける結果であると考えられる。

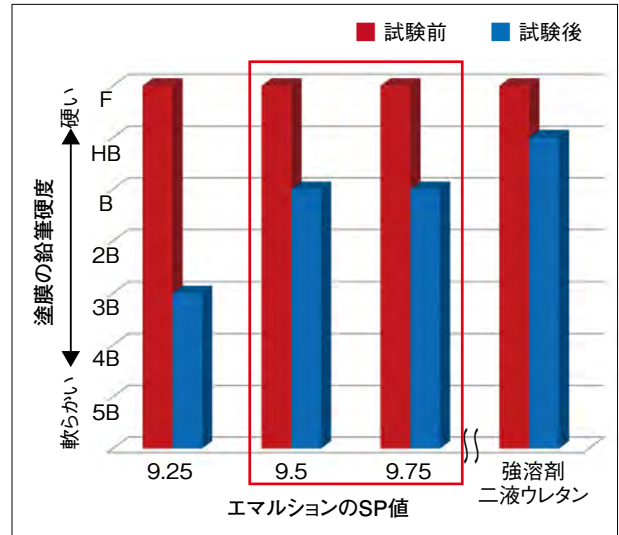


図7 SP値と耐皮脂軟化性評価

#### 3.3 樹脂構造

図8に粒子間架橋構造の量による耐皮脂軟化性の評価結果を示す。塗料中に粒子間架橋構造を2%導入することにより、耐皮脂軟化性試験前の鉛筆硬度がFからHに1段階向上し、試験前後の鉛筆硬度の差も2段階から1段階に低減され、強溶剤二液ウレタン樹脂塗料に匹敵する耐皮脂軟化性が得られた。

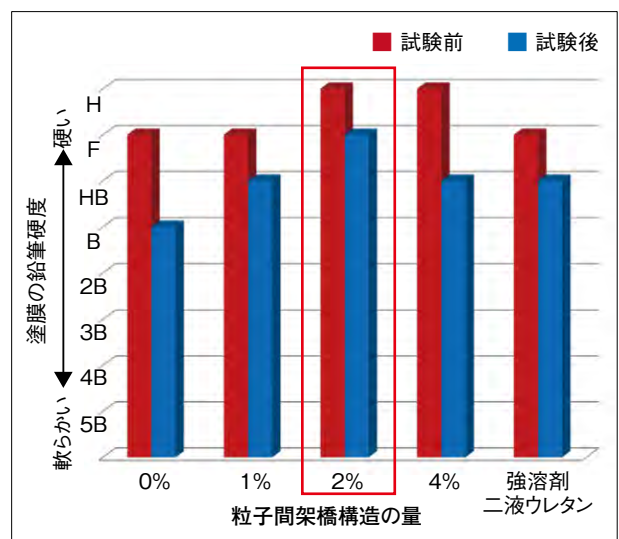


図8 粒子間架橋と耐皮脂軟化性評価

### 3.4 塗料性能

開発した水性エマルジョン樹脂を用いた塗料の性能を表3に示す。強溶剤二液ウレタン塗料と同等以上の塗膜硬度と耐皮脂軟化性を有し、JIS K 5660:2008の性能を有している。

表3 開発品の塗料性能

試験項目	条件	商品性能
耐水性*	脱イオン水に96時間浸漬し異常が無い事。	144時間異常なし
耐アルカリ性*	飽和消石灰水溶液に7日間浸漬し異常が無い事。	10日間異常なし
耐洗浄性*	1000往復で異常が無い事。	1500往復異常なし
耐湿潤冷熱繰り返し性*	(浸漬18時間 → -20°C3時間 → 50°C3時間)を7サイクル実施し異常が無い事。	10サイクル異常なし
促進耐候性*	キセノンランプ法で480時間照射し、光沢保持率が60%以上である事。	800時間異常なし
耐皮脂軟化性	比較試験において溶剤系塗料と同等以上である事。	強溶剤二液ウレタン同等

\* JIS K 5660 : 2008 つや有り合成樹脂エマルジョンペイントに準ずる。

## 4. まとめ

水性エマルジョン樹脂のガラス転移点、溶解性パラメーター、樹脂構造を最適化することにより、強溶剤二液ウレタン塗料と同等以上の塗膜硬度と耐皮脂軟化性を有する水性エマルジョン塗料を開発した。本塗料はVOCが少ない環境に優しい塗料であることから、地球環境と塗装環境に配慮した塗装が可能である。また、良好な耐皮脂軟化性を有することからドアノブ周辺や手すりなどの人が触れる機会の多い部分においても美観を保つことができ、建築物の所有者と使用者にとって有用であると考えられる。

## 参考文献

- 1) K.L.Hoy, J.Paint Technology, 42, [541], 76(1970)