

大気汚染物質(オゾン)の発生が低減された溶剤形塗料の開発

Development of Solvent-Borne Coatings with Occurrence Reduced Air Pollutants (Ozone)



日塗化学株式会社
技術部 塗料技術グループ
NITTO CHEMICAL CO., LTD.
Technical Department, Paint Technical Group

堀 隆典
Takanori HORI

要 旨

高度経済成長期の日本では華やかな経済成長の裏で、大気汚染物質の増加といった社会問題が発生した。このような大気汚染物質から国民の健康を守り、地球環境を保全することを目的として大気汚染防止法が打ち出され、塗料業界においては、従来の溶剤形塗料から低VOC塗料、水性塗料といった、大気中に揮発するVOCの排出量に着目した環境対応形塗料の開発が進められてきた。ここでは、VOC毎の大気汚染物質(オゾン)の生成効率を数値化したMIR (Maximum Incremental Reactivity)に着目し、水性塗料と同等の環境対応が可能となった溶剤形塗料を開発したので報告する。

Abstract

In Japan during the period of high economic growth, behind the high economic growth, social problems such as an increase in air pollutants occurred. The Air Pollution Control Law was enforced with the aim of protecting both global environment and the health of the people from such air pollutants. In the paint industry, the development of environmentally friendly coatings focused on the emissions of VOC volatilized in atmosphere, such as conventional solvent-borne coatings to low VOC coatings and water-borne coatings has been promoted.

This reports the development of a solvent-borne coatings materials that enables comparable adapted to the environment to water-borne coatings, focusing on a Maximum Incremental Reactivity that quantifies the production efficiency of air pollutants (ozone) for each VOC.

1. はじめに

18世紀より始まった産業革命以降、目覚ましい勢いで人類の文明は発達してきた。しかしその陰で、人類存続に脅威となりうる環境問題も生じている。その問題の一つが大気汚染である。

大気汚染の中でも、「光化学スモッグ」の原因物質であるVOC(Volatile Organic Compounds 揮発性有機化合物)を削減する取り組みについては、2006年の改正大気汚染防止法施行以降、継続的に実施されており、徐々に削減傾向にある。しかしながら排出量として「塗料」の占める割合は未だ高い(図1)¹⁾。

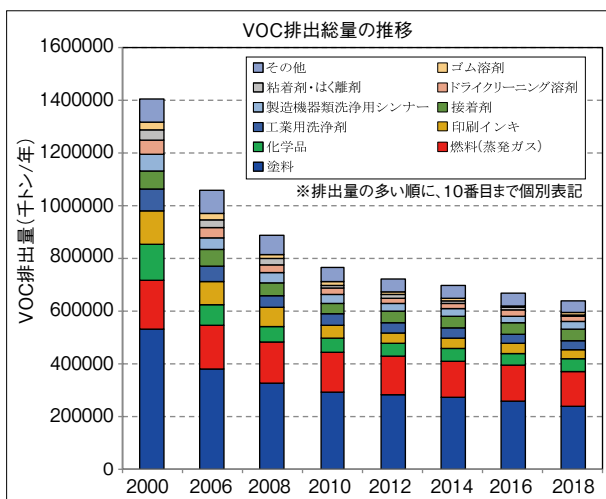


図1 VOC総排出量の推移

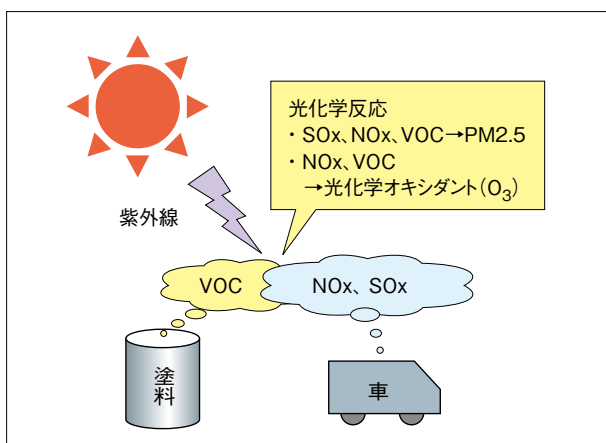


図2 VOCの大気汚染メカニズム

光化学スモッグ発生のメカニズムを図2に示す。塗料などに含まれるVOCは空气中に放出されると太陽光に含まれる紫外線により、空气中の窒素酸化物などとラジカル反応を起こし、オゾンやパーオキシアセチルナイトレート(PAN)などの光化学オキシダントを発生させる。この光化学オキシダントが溜まることで白く霧(もや)がかかった状態を「光化学スモッグ」と呼ぶ(図3)。



図3 光化学スモッグ

周知の通り、光化学スモッグは人体に有害であるため、光化学オキシダントの空气中濃度には、「1時間値が0.06ppm以下であること」が環境基準として設けられている。しかし、VOCの削減は進むも、この環境基準の達成率は毎年1%に満たないのが現状である²⁾。

本報では、この問題解決の一助とすべく溶剤形塗料でありながら、水性塗料と同等の環境性能、つまり水性塗料と同程度まで大気汚染物質の発生が削減された低溶剤形塗料を新たに開発したので報告する。

2. 塗料業界の環境対応とそれらの課題

塗料には、製造上の制約や塗装作業性の調整を目的にVOCが含まれており、VOCを多く排出しうる製品である。このことから塗料業界では含有するVOC削減を目的とした様々な環境対応形塗料の開発が進められている。具体的には無溶剤化や水性化などが挙げられ、いずれも大気汚染物質の削減に寄与し、大気汚染状況の改善に効果を有する。しかしその反面、無溶剤

塗料は可使時間が短く、大掛かりな塗装機を必要とし、水性塗料は塗装時に厳しい温湿度コントロールを必要とするなどの課題がある(図4、5)。そのため、現場の補修塗装においては前記の塗料ではなく、塗料中の溶剤を減らした低溶剤形塗料が主に採用されることから、今回の開発品は低溶剤形塗料として設計した³⁾。



図4 無溶剤用二液エアレス塗装機



図5 水性塗料の外観異常(高湿度環境)

3. 開発塗料の環境性能

3.1. 環境性能指標MIR (Maximum Incremental Reactivity)

VOCの有害性はその構成物質の毒性のみならず、前述の通りオゾンやPANといった光化学オキシダントの生成にあり、VOC各種でその生成量が異なる。このオゾンの生成能はMIR(Maximum Incremental Reactivity)値で評価される⁴⁾。MIR値は1gのVOCから発生するオゾンのg数を表す値であり、オゾンは大気汚染の原因となる光化学オキシダントであることから、このMIR値が小さいほど環境に優しいVOCであるといえる。

代表的なVOCのMIR値を図6に示す^{5),6)}。脂肪族炭

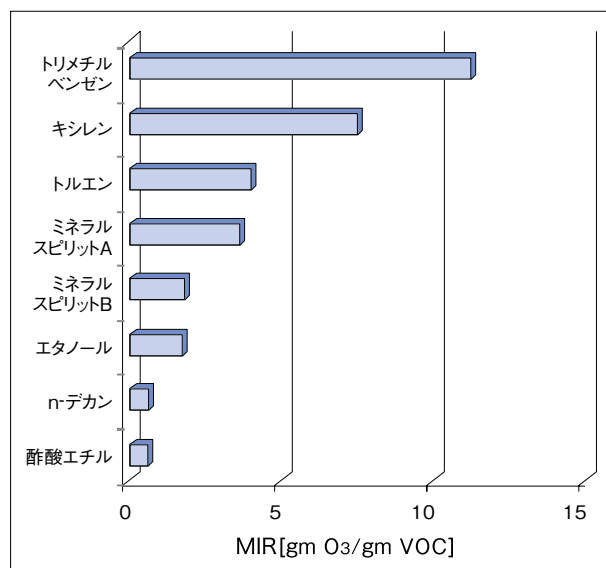


図6 主なVOCのMIR値

化水素系溶剤で主に構成されているミネラルスピリット(弱溶剤)は、強溶剤であるトルエンやキシレンよりもMIR値が小さい値となることが確認できる。このことが、弱溶剤形塗料が強溶剤形塗料よりも環境に良いとされる所以の一つである。しかしながら、ミネラルスピリットには芳香族炭化水素系溶剤であるトリメチルベンゼンを多く含む製品もあり、図6で示すように、ミネラルスピリットAのMIR値はミネラルスピリットBのMIR値よりも高く、トルエンと大差ない値となっている⁷⁾。このように、

VOCのMIR値に着目することは環境対応において重要であり、MIR値が低い溶剤を選択することで環境に優しい塗料を作ることが可能となる。

3.2. 塗料の設計

以上のことに加えて、比較的人体に優しい塗料を開発することをコンセプトに、エタノールを主たる溶剤として選定した。さらに排出されるVOC量を可能な限り低減させられるよう、塗料の低溶剤化を行った。

開発塗料の組成と性状を表1に示す。溶剤含有量は

表1 開発品の組成と性状

組成	樹脂成分	エポキシ樹脂 アミン樹脂 自製特殊オリゴマー
	溶剤成分	エタノール他
加熱残分	90%以上	
標準膜厚 (wet/dry)	140/120 μ m	
最大付着量 (wet)	200 μ m	
労働安全衛生法 通知対象溶剤	エタノール イソプロピルアルコール	

10%未満とし、使用している溶剤の8割以上をエタノールとする変性エポキシ樹脂重防食塗料とした。また自製特殊オリゴマーを配合することで、塗膜の硬くて脆いという弱点を克服し、柔軟な塗膜の形成を可能とした(図7、8)。このような柔軟な塗膜では内部応力が低く、損傷

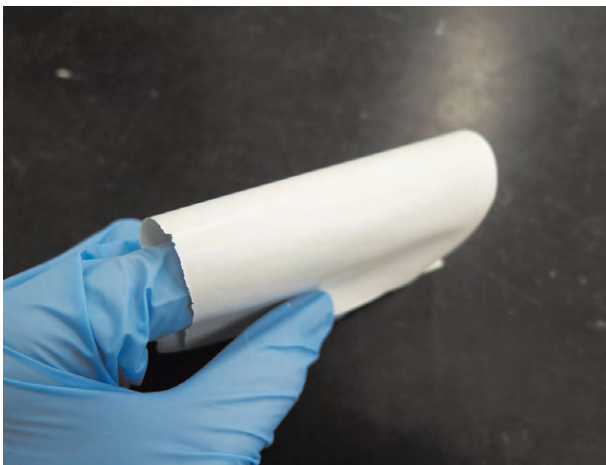


図7 開発品の塗膜(割れない)

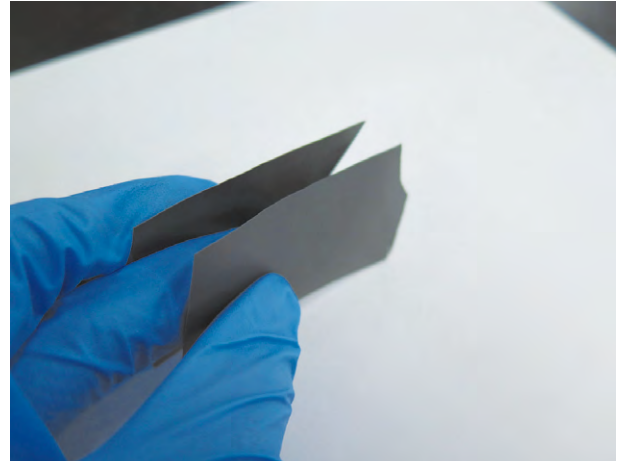


図8 一般的な塗膜(割れる)

部からの塗膜はく離が進行しにくいというメリットも得られる^{8),9)}。

開発に関して最も重視した環境性能について、市販の各種構造物向け重防食塗料と開発品のMIR値を、製品SDSの溶剤含有量をもとに算出した結果を表2に示す。溶剤のエタノールへの置き換えと低溶剤化によ

表2 主な市販構造物向け重防食塗料と開発品のMIR値

	含有溶剤	揮発分 %	塗料のMIR値 gmO ₃ /gm Paint
重防食塗料A (溶剤形塗料)	キシレンなど	37	1.6
重防食塗料B (弱溶剤形塗料)	ミネラルスピリット など	30	1.1
重防食塗料C (低溶剤形塗料)	トルエン、キシレン など	26	0.9
重防食塗料D (水性塗料)	水、ブチルセロ ソルブなど	38	0.2
重防食塗料E (開発品)	エタノールなど	8	0.2

り、開発品のMIR値は水性塗料と同程度あることが分かる。

続いて、大気汚染の直接の原因である光化学オキシダント(O₃)の発生量はMIR値だけではなく、塗料の使用量によっても左右されることから、塗布量を考慮し、120 μ mの膜厚で1万m²の塗装を各種塗料で行った場合に発生するオゾンの量を算出した(図9)。

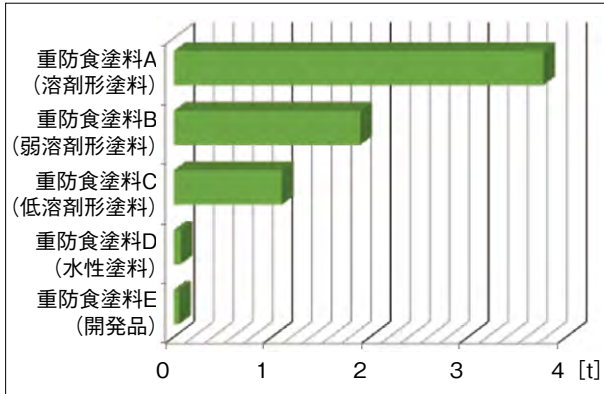


図9 各種塗料の1万m²塗装時のオゾン発生量

水性塗料は溶剤形塗料と比較して顕著にO₃発生量が少ないが、開発品も水性塗料と同様にO₃の発生を低減できていることが分かる。このことから、開発品は水性塗料と同等の環境性能を有していると言える。

また、エタノールの使用による人体有害性への影響について、数値的に確認するために代表的ないくつかの溶剤について急性毒性(吸入)を表3に示す。急性毒性

表3 主なVOCの急性毒性(吸入)

溶剤名	LC50 ラット(4H) [mg/L]
トルエン	18.06
キシレン	12.08
エチルベンゼン	17.34
エタノール	63.00

の指標として他に経口や経皮が存在するが、人体への侵入経路として最も一般的と考えられる蒸気の吸入毒性を示した。急性毒性(吸入)の値を比較するとエタノールのラット半数致死量はトルエンなどの溶剤よりも優位に大きく、塗料で用いる溶剤の中でエタノールは比較的毒性が低い溶剤である。よって開発品はエタノールを主たる溶剤とすることで一般の溶剤形塗料と比較して、人体への有害性を低減できたと言える。

4. 開発品の性能確認

4.1 耐食性

SPCC-SD 3.2×70×150mmにRzjis 40μmのブラスト処理を施し、膜厚がdry120μmとなるように各種塗料の塗装を行った。その後一定期間養生し、十字の人工傷を付与したものを耐食性試験に供した。耐食性の確認は耐中性塩水噴霧性試験とし、試験条件はJIS K 5600-7-1:1999に準拠した。また、試験時間は720時間とした。

試験後の試験片の人工傷からのハツリ幅を調べると、開発品の耐食性は溶剤形塗料や水性塗料と同程度であった(図10)。



図10開発品の耐食性試験結果

4.2. 塗装実績

4.2.1. タンク

タンクへの塗装は、比較的過酷な海浜地区に位置する日塗化学(株)戸畑工場内で行った。素地調整は手動工具による3種ケレンで行い、浮き錆や浮き塗膜は皮スキを用いて除去した。塗装は表4の仕様で行った。2021年5月現在、塗装より1年経過したが、塗膜に膨れ、さび、割れなどの外観不良は認められない(図11)。

表4 塗装仕様

1層目	開発品(120μm)
2層目	ウレタン樹脂系塗料(30μm)
総膜厚	150μm



図11 塗装1年後のタンク

4.2.2. 屋根

補修塗装を想定し、一液形瀝青質塗料の既存塗膜が残る箇所で塗装を行った。下地処理はタンク塗装時と同様の下地処理を行い、塗装には20mm長毛ローラーを用い、膜厚はdry120 μ mとなるよう、ウェットゲージで膜厚管理を行った。塗装は夏季と冬季それぞれで実施した。

夏季の直射日光が照射する50 $^{\circ}$ C以上になる鋼板の上では、可使時間が短い無溶剤塗料の塗装は一般的に困難であるが、開発品はそのような環境でも混合1時間後に良好な作業性を確保しながら塗装が可能であった。また、水性塗料ではこのような高温被塗物への塗装時にエマルションが壊れて増粘し、塗膜外観が悪くなることもあるが、開発品はそのような外観不良を生じることなく塗装が可能であった(図12)。

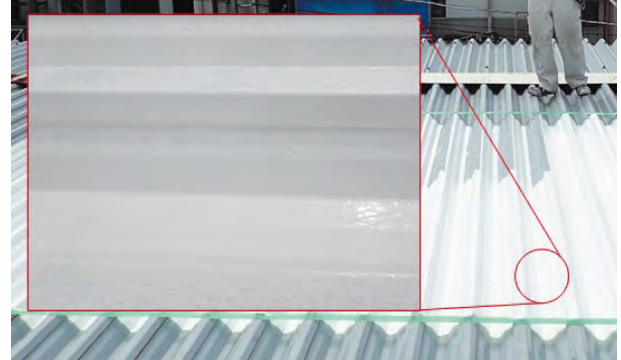


図12 夏季施工時の塗膜の状態

さらに冬季のように温度変化で結露が生じやすい条件では、水性塗料塗膜はタレなどの外観不良を生じることがあるが、開発品はそのような比較的厳しい環境でも外観不良を生じなかった(図13)。

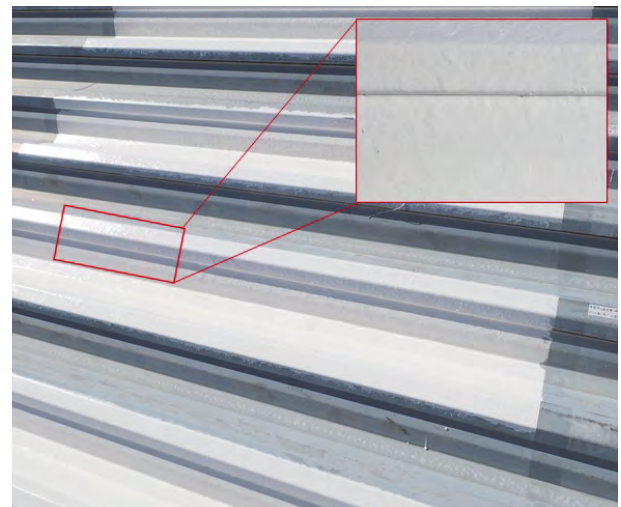


図13 冬季施工時の塗膜の状態

またいずれの塗装でも、一液形瀝青質塗料の既存塗膜を侵すことによる外観不良を生じなかった。このことから開発品は強溶剤形塗料よりも旧塗膜を侵しづらく、より多くの塗り重ね適合性を有している。

5. まとめ

低溶剤化とエタノールの使用により、水性塗料と同等の環境対応が可能で、かつ人体に比較的優しい塗料を開発した。また、この開発品は耐食性や塗装作業性にも問題はないことが確認された。

6. 謝辞

塗装試験場所の提供、性状面での塗料設計に適切な助言を頂いた三晃金属工業株式会社 富田部長、村山課長に深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 環境省 揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ検討会:揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリについて(2020)
- 2) 環境省:平成24年度 大気汚染状況について(一般環境大気測定局、自動車排出ガス測定局の測定結果報告)(お知らせ)(2014)
- 3) 富山禎仁:河川構造物管理研究セミナー, VOC(揮発性有機化合物)の排出量を抑えた河川鋼構造物用防食塗料, P11(2013)
- 4) 公益社団法人鉄道総合技術研究所:鋼構造物塗装設計施工指針, P参考-95,96(2013)
- 5) William P. L. Carter: REACTIVITY ESTIMATES FOR SELECTED CONSUMER PRODUCT COMPOUNDS (2008)
- 6) 一般社団法人日本塗料工業会:重防食塗料ガイドブック 第5版, P206 (2020)
- 7) 星 純也, 上野 広行, 飯村 文成, 天野 冴子: 東京都環境科学研究所年報, 石油系混合溶剤の成分組成調査 (2007)
- 8) 中嶋泰治: 傷からのはく離進行を抑制した新しい重防食塗料について, 防錆管理, Vol.46, No.2, p.41~45(2002)
- 9) 中嶋泰治、佐々木徹、藤本省吾: 安定した防食性能を発揮する塗料, 第17回評価・診断に関するシンポジウム(2018)