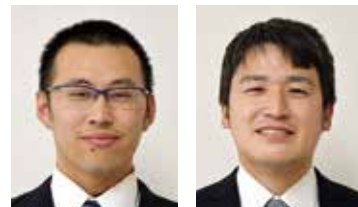


ホルムアルデヒド放散量を抑制した環境配慮型アルキド樹脂の開発



宮崎祐樹

奥村欣也

Development of Environment-Conscious Alkyd Resin with Reduced Formaldehyde Emission

宮崎祐樹 奥村欣也 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 樹脂・化成品開発室
Yuki Miyazaki Kinya Okumura Resins & Tall Oil Products Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

住宅やマンションなどの建築物、あるいは家具や住宅部材などに用いられている金属部品および木工品は、その使用環境下において雨、風、日光、気温、湿気の影響を受け、腐食・劣化していく。これを抑制し、建築物や木工品を長寿命化させるとともに、被塗物に対して美観と特殊な機能を付与することが塗料の役割である。

塗料は樹脂・顔料・分散剤や増粘剤などの添加剤・溶剤で構成されている。樹脂はこれらの中でも塗料の中核を担い、その性能を大きく左右する。20世紀における高分子化学や石油化学の発展に伴って、フタル酸を油成分で変性したアルキド樹脂が開発され、それをを用いた塗料は「合成樹脂調合ペイント」と呼ばれている。その特徴は、優れた塗装作業性・乾燥性・光沢・耐久性であり、かつ安価に製造可能なことである。そのため、工業用途に留まらず、DIY用としても多く用いられており、私たちの暮らしにも密接にかかわっている。

そんな中、2000年代に入り新築住宅への入居後や住宅を改修した後に体調不良に陥ったり、皮膚障害、自律神経失調症などを発症したりする事例が目目されるようになった。これらは、住宅建材や家具の部品等に用いられている化学物質から発生するホルムアルデヒドを主な原因物質として引き起こされる過敏症やアレルギー症状であり、総称して「シックハウス症候群」と呼ばれている⁽¹⁾。ホルムアルデヒドは、建材、家具等に塗装されている内装用合成樹脂調合ペイントや接着剤等から発生している。これを規制するため、2003年7月に改正建築基準法が施行され、塗装後7日養生した塗膜から放散されるホルムアルデヒドの量によって分類される放散等級を塗料や接着剤などに表示することが定められた(表1)。第3種以下の等級では使用面積に制限がかけられているのに対し、最上位等級であるF☆☆☆☆では使用制限がなく、規制対象外となっている。

アルキド樹脂は、合成樹脂調合ペイントの優れた機能・特性に対し重要な役割を担っており、ハリマ化成においても古くから製造・販売を行ってきた。優れた特性を持つ一方で、硬化過程におけるホルムアルデヒドの発生は避けられず、合成樹脂調合ペイントにおけるホルムアルデヒド発

生の要因と考えられている。内装用合成樹脂調合ペイントにおいて、F☆☆☆☆を取得することは、厳しくなっていく有害物質の排出削減、環境規制に対応してだけでなく、消費者の安全を守るという点からも意義深いものである。そのため、ホルムアルデヒドの発生を抑制することは建築内装業界においても非常に重要な課題である。

表1 ホルムアルデヒドの放散等級

区分	規制対象外	第3種	第2種	第1種
放散等級 (区分記号)	F☆☆☆☆	F☆☆☆	F☆☆	記号なし
使用制限	使用制限なし	使用面積に制限あり	使用面積に制限あり	使用禁止
ホルムアルデヒド放散量	少ない ←	→		多い

2 ホルムアルデヒドの発生について

アルキド樹脂には、フタル酸等の多塩基酸および脂肪酸に代表される酸成分と、グリセリン、ペンタエリスリトールに代表されるアルコール成分との脱水縮合反応によって合成される。その性能は下記因子によって決定される。

①油長 (%)

アルキド樹脂固形分中の脂肪酸(油)の含有率。塗装作業性や光沢、硬化性に影響する。

②ヨウ素価

樹脂中の脂肪酸不飽和結合の量をヨウ素の重量に換算した値。脂肪酸不飽和結合量が多ければ高い値となる。ヨウ素価の高い樹脂は、一般的に硬化性に優れる。

③脂肪酸の種類

アルキド樹脂は、一般に天然由来の脂肪酸が原料として用いられる。脂肪酸とは脂肪酸モノカルボン酸の総称であり、天然由来のものは主に炭素数8~24、脂肪酸不飽和結合0~3個の構造を持つ多種類の脂肪酸モノカルボン酸の混合物である。そのため、天然脂肪酸は由来原料によってヨウ素価が大きく異なり、樹脂の要求性能に合わせて脂肪酸を選定することが重要である。各脂肪酸モノカルボン酸は、例えばオレイン酸であれば炭素数18、脂肪酸不飽和結合1個を有しており、(18:1)のように表記されることもある。

アルキド樹脂の設計は、求められる性能に応じて上記因子をコントロールすることが基本である。各性能の中でも特に硬化性については、上記因子の全てが密接に関係する。硬化機構は、脂肪酸が有する脂肪族不飽和結合に起因する酸化重合である。通常の酸化重合では脂肪族不飽和結合に隣接するメチレン基を起点に脂肪族鎖間で架橋を形成する。一方で酸化重合の副反応として、架橋を形成せず脂肪族鎖の開裂反応が生じた場合にホルムアルデヒドが発生すると考えられている⁽²⁾。これがアルキド樹脂にとってホルムアルデヒドの発生が避けられない理由である。

3 本検討のコンセプト

アルキド樹脂から放散されるホルムアルデヒドの量は、その発生機構から、ヨウ素価に対する依存度が高いことが一般に知られている。しかし実際には、塗料化処方によってもホルムアルデヒドの放散挙動は大きく変化する可能性がある。そのため、各塗料系で個別に挙動を確認していく必要があり、これまで詳細な検討はできていなかった。ハリマ化成では、長年培ってきた樹脂合成技術を活用し、ホルムアルデヒド放散量の最上位等級であるF☆☆☆☆を獲得しうる塗料用アルキド樹脂を開発した。本稿では、その開発の過程で検討したホルムアルデヒドの放散量と油長、ヨウ素価、および脂肪酸種との関係性に関する結果と考察、そしてそれに基づいた開発について報告する。

4 検討結果と考察

4-1 ホルムアルデヒド放散量の経時変化

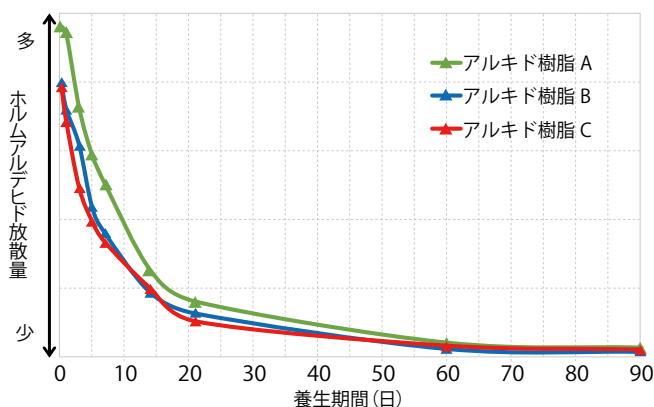


図1 ホルムアルデヒド放散量の経時変化

塗膜から放散するホルムアルデヒドの経時変化挙動を確認した(図1)。検討した樹脂の特性については、「5-1 検討樹脂の特性値(表2)」にまとめた。油長、ヨウ素価の異なるアルキド樹脂A、B、Cを調査したところ、いずれも塗装後最初の測定点である養生6時間が最大となり、経時で徐々に減少した。各樹脂を比較すると、放散量は最終A>B>Cの順となった。ヨウ素価はA<B<Cであるため、

ヨウ素価の高い樹脂の方が放散量は少ない結果であった。ヨウ素価の高い樹脂の方が酸化重合は起こりやすく、ホルムアルデヒドが放散されやすいと一般的に考えられている。しかし、本結果はそれとは逆の関係である。ホルムアルデヒド放散量を低減した樹脂を開発するため、このような結果となった要因について詳細に調査することとした。

4-2 油長、ヨウ素価との関連性について

樹脂Aを基本として、脂肪酸種を変えず、油長を変えた場合のホルムアルデヒドの放散量について調査した(図2)。放散量は7日間の養生後に測定した。脂肪酸種が同じであるため、樹脂のヨウ素価は油長に比例して高くなる。結果、検討4-1とは逆に、ヨウ素価が高くなるにつれて放散量は多くなった。これに対し、油長を一定にしつつ脂肪酸種を変えることでヨウ素価を変化させた樹脂を合成し、放散量を調査した(図3)。結果、ヨウ素価が高くなるにつれて放散量は低くなった。つまり両者の実験を比較すると、ヨウ素価の変化に対して放散量は逆の挙動をとったといえる。樹脂Aはオレイン酸(18:1)を多く含む天然脂肪酸を主に用いており、油長を変えた検討ではこの脂肪酸組成を変えていない。一方の脂肪酸種を変えてヨウ素価を変化させた検討では、リノール酸(18:2)を多く含む天然脂肪酸の混合比を調整することでヨウ素価を上下させている。すなわち両者の検討では、オレイン酸(18:1)とリノール酸(18:2)の脂肪酸組成比が主な違いといえる。このことから、ホルムアルデヒドの放散量に対しては、ヨウ素価の値そのものよりも脂肪酸組成やそれに伴って変化する硬化性の方が、より重要な因子ではないかと考えた。

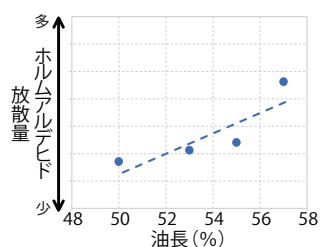


図2 ホルムアルデヒド放散量と油長の関係

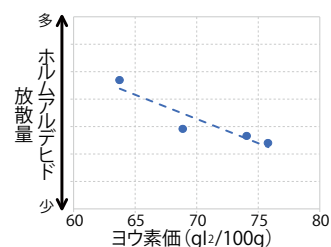


図3 ホルムアルデヒド放散量とヨウ素価の関係

4-3 脂肪酸種の影響について

油長を一定にし、樹脂の脂肪酸種としてヤシ油脂脂肪酸、米ヌカ油脂脂肪酸、ダイズ油脂脂肪酸、トール油脂脂肪酸、アマニ油脂脂肪酸をそれぞれ単独で用いた樹脂を合成し、ホルムアルデヒド放散量を調査した(図4)。放散量は7日間の養生後に測定した。結果、米ヌカ油脂脂肪酸を用いた樹脂で放散量は最大となった。

これらの塗膜の硬化性を確認した。ヤシ油脂脂肪酸を用いた樹脂では、酸化重合がほとんど起こっていないためか、硬化の状態は著しく悪かった。脂肪酸種ごとに見ると、ヨウ素価が高いほど硬化性が高くなる結果であった。すなわち、ヨウ素価の高いものほど酸化重合による架橋形成が進行しやすいことを確認できたといえる。しかし、酸化重合

が最も活発に起こっているはずのアマニ油脂肪酸を用いた樹脂で、ホルムアルデヒドの放散量が予想に反して低かった。アマニ油脂肪酸はリノール酸 (18:2)、リノレン酸 (18:3) を豊富に含む脂肪酸であるのに対し、米ヌカ脂肪酸はヨウ素価の多くがオレイン酸 (18:1) に由来する脂肪酸である。この結果についても、ホルムアルデヒドの放散量は、ヨウ素価よりも樹脂の脂肪酸種あるいはそれに付随して変化する硬化性に強く依存していることを示唆するものであった。

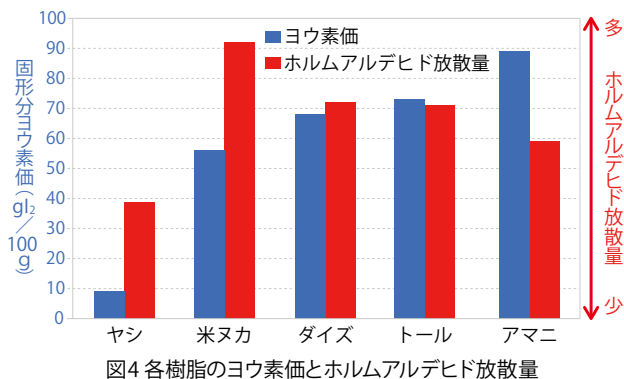


図4 各樹脂のヨウ素価とホルムアルデヒド放散量

4-4 塗膜の硬化挙動とホルムアルデヒドの放散量

ホルムアルデヒドの放散量とヨウ素価、脂肪酸種および硬化性との関連性をより詳細に検証することとした。天然由来の脂肪酸では脂肪酸組成の完全な制御は難しく、それによる不確定要素を除く必要がある。そこで、天然由来の脂肪酸ではなく、高純度のパルミチン酸 (16:0)、オレイン酸 (18:1)、リノール酸 (18:2) を単独あるいは混合したものを用いた樹脂を作成し検討した (表2)。塗膜の硬化挙動分析として、剛体振り子型物性試験機 (F-DOM) を用いた塗膜の粘弾性測定を行った (図5)。

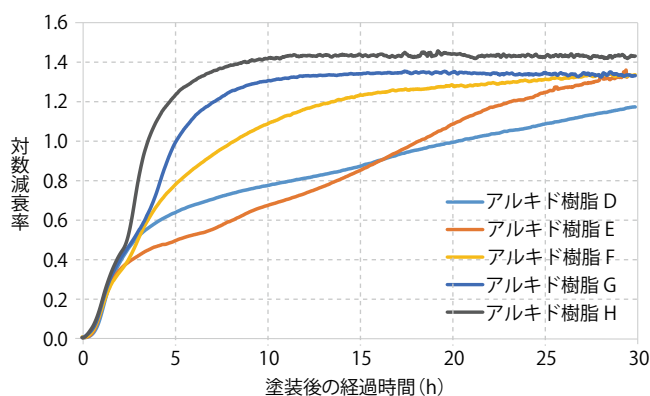


図5 F-DOMを用いた塗膜の硬化挙動の分析

F-DOMにおける粘弾性測定では、対数減衰率の増加速度が硬化速度に対応している。結果より、塗装後24時間までの硬化性はD<E<F<G<Hの順であり、ヨウ素価が高い樹脂ほど硬化が速いことを確認できた。ホルムアルデヒドの放散量と硬化性の関係を見ると、ヨウ素価と硬化性のいずれもが最も高い樹脂Hで放散量は最も少なかった (図6)。ヨウ素価が同程度の樹脂F、Gを比較すると、硬化の速い樹脂Gの方が放散量は少なかった。また、これらよりもヨウ素価の低い樹脂Eで放散量は最も多くなった。

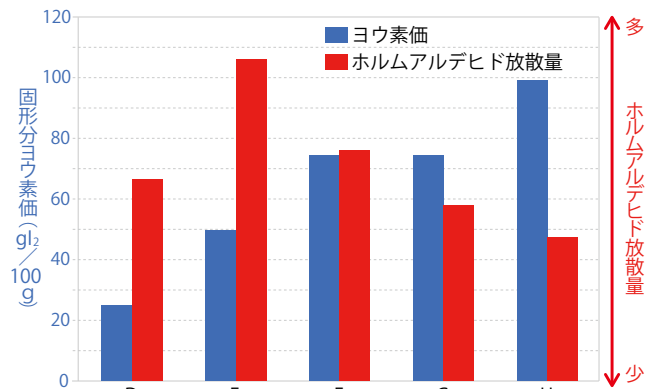


図6 各樹脂のヨウ素価とホルムアルデヒド放散量2

基本的にはヨウ素価の高い樹脂の方が低い樹脂よりも放散量は高くなりやすいのは間違いないと考える。ただし本結果から、硬化速度の速い脂肪酸組成を持つ樹脂では酸化重合がごく短時間に完了しほとんど放散しなくなるのに対し、硬化速度の遅い脂肪酸組成では長期間にわたって放散し続けるものと予想される。すなわち、硬化速度の速い樹脂系であれば、例えヨウ素価が高くてもF☆☆☆☆を獲得しうることが明らかとなった。一方の硬化速度の遅い樹脂系では、長期間にわたって微量ながらホルムアルデヒドを放散し続けることから、有害物質の排出に対して敏感な用途に対しては、不適切と考えられる。

上記のようなヨウ素価、硬化速度とホルムアルデヒド放散量の関係となるメカニズムについて、各樹脂を構成する脂肪酸種を基に以下のように考察した。今回の検討において、ヨウ素価が高いにもかかわらずホルムアルデヒド放散量が低くなる傾向にあった樹脂には、リノール酸 (18:2)、リノレン酸 (18:3) が比較的多く含まれているのに対し、放散量の多い樹脂には、オレイン酸 (18:1) が比較的多く含まれている共通点を持っている。リノール酸 (18:2)、リノレン酸 (18:3) は酸化重合部位が同一の脂肪族鎖中に多数隣接しているのに対し、オレイン酸 (18:1) ではそれが少ない (図7)。リノール酸 (18:2)、リノレン酸 (18:3) では、脂肪族不飽和結合に挟まれた反応性の高い酸化重合部位を有しており、塗装後に速やかに酸化重合を開始すると思われる。しかし酸化重合部位が非常に近いため、1カ所で架橋を形成すると、立体障害の高まりにより隣接する複数の部位で反応性が著しく低下すると考えられる。それに対しオレイン酸 (18:1) では、架橋を形成しても同様の立体障害の影響を受ける酸化重合部位は少ないと考えられる。すなわち、リノール酸 (18:2)、リノレン酸 (18:3) を多く含む樹脂では、酸化重合の進行に伴ってホルムアルデヒド発生の原因となる反応性の高い酸化重合部位が大きく減少していくのに対し、オレイン酸 (18:1) を多く含む樹脂では減少しにくいものとする (図7)。これにより、オレイン酸 (18:1) を多く含む樹脂はホルムアルデヒドを発生しやすいと考える。

検討4-2において、オレイン酸 (18:1) を多く含む樹脂Aを用いて油長を変更した検討では、油長の調整のみでヨ

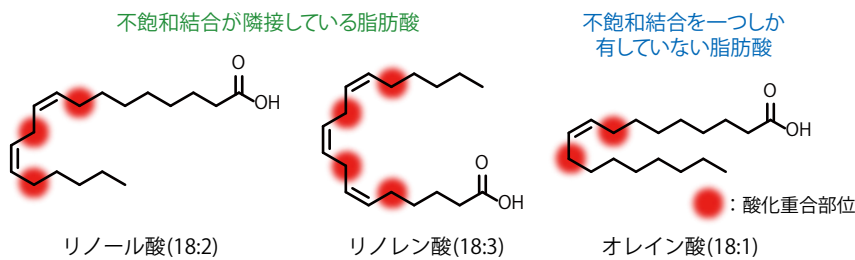


図7 脂肪酸ごとの酸化重合部位の密集度

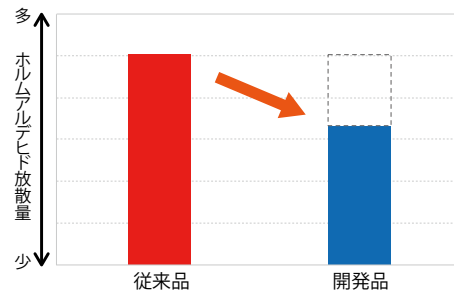


図8 開発品のホルムアルデヒド放散量

ウ素価を高めた結果、そのほかの検討と異なり、放散量は多くなった。一方で樹脂Aからオレイン酸(18:1)を減らし、リノール酸(18:2)、リノレン酸(18:3)を多くした際には、ヨウ素価が高いほど放散量は低下した。この結果は、前述した脂肪酸種の違いによる立体障害の違いによって引き起こされたと考える。

4-5 F☆☆☆☆獲得に向けた製品開発

ここまでで得られた結果を基に、F☆☆☆☆を獲得できる樹脂設計を行った。硬化性の高さを重視した脂肪酸組成と油長の検討をはじめ、塗料としての性状、性能を鑑みた樹脂分子量やそのほかの変性を検討した。結果、アルキド樹脂としての優れた性能を維持したまま、従来品と比べてホルムアルデヒド放散量を大きく削減したアルキド樹脂を開発することができた(図8)。さらに、本製品が採用された合成樹脂調合ペイントにおいて、F☆☆☆☆の獲得に至った。

5 実験

5-1 検討樹脂の特性値

表2 検討樹脂詳細

樹脂名	油長(%)	固形分 ヨウ素価 (glz/100g)	主な脂肪酸種
A	55	70	トール油・ダイズ油・米ヌカ
B	53	74	トール油・ダイズ油・アマニ油
C	55	78	トール油・ダイズ油・アマニ油
D	55	25	パルミチン酸(16:0) オレイン酸(18:1)
E	55	50	オレイン酸(18:1)
F	55	74	オレイン酸(18:1) リノール酸(18:2)
G	55	74	パルミチン酸(16:0) オレイン酸(18:1) リノール酸(18:2)
H	55	99	リノール酸(18:2)

5-2 塗料組成

表3 塗料化処方

アルキド樹脂	27.6%
顔料(酸化チタン)	38.0%
添加剤(分散剤、増粘剤、消泡剤等)	1.6%
金属(金属ドライヤー由来)	1.8%
溶剤	31.0%
合計	100.0%
塗料固形中の顔料量	55.0%
塗料不揮発分	69.0%

5-3 標準塗装仕様

基材：アルミ板150 mm × 150 mm × 0.2 mm

塗装用具：はけ

塗布量：1.56 ± 0.05 g を2回塗り。

塗装間隔：16時間

5-4 ホルムアルデヒド放散量試験・分析法

試験は全てJIS K 5601-4-1に準拠し実施した⁽³⁾。

試験方法：デシケータ法

測定方法：吸光光度法

6 おわりに

塗膜中からのホルムアルデヒドの放散は、現象こそ一般に認識されているものの、その発生を抑制するための根本的な手段は見出されていない。本検討では、ホルムアルデヒドの放散メカニズムに対し新たな知見を与えたことで、必要とされる塗膜性能を維持しつつ、F☆☆☆☆を獲得可能なアルキド樹脂の開発に至ったと考えている。今後、市場においてはF☆☆☆☆が当然のものとして求められるようになることは想像に容易い。得られた知見をさらに発展させ、有害物質の排出削減ならびに環境負荷の低減といった、より高度化する社会の需要に応えられる高付加価値製品の開発に結び付けられるよう、不断の努力を惜しまない所存である。

<参考文献>

- 1) 社団法人 日本塗料工業会「塗料と塗装 基礎知識(改訂第3版)」
- 2) 関西ペイント 高見誠司 早瀬徹 菅野賢一「塗料の研究」No.153、47-50(2011)
- 3) JIS K 5601-4-1(2003)「塗料成分試験方法 第4部；塗膜からの放散成分分析」第1節 ホルムアルデヒド(解説)