

# 建築塗料用弱溶剤1液架橋型 アクリル樹脂の開発

Development of Weak Solvent Soluble One-Pack Cross-Linking Acrylic Resin for Architecture Exterior Top Coat



大橋祐紀 / 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  
Oohashi Yuki Resin & tall Oil Products Development, R&D Center, R&D Company

## 1 はじめに

国内の塗料需要は、大震災による復興需要や2020年の東京オリンピック・パラリンピック開催にともなうインフラ整備などの好材料はあるものの、塗料業界として大きな飛躍策を模索中である。これを受けて塗料の生命線ともいえる塗料用樹脂を開発している当社も、国内需要先への供給責任を果たしながら、新たな収益市場の取り組み、高付加価値化などの戦略に乗り出している。

現在、当社では全社一丸となって省エネルギーの推進、廃棄物の削減、大気汚染の軽減、有害化学物質の適正管理、排水環境負荷の削減に努めている。また、以前から加古川製造所では、地球温暖化の原因となっている炭酸ガスの削減について、炭酸ガス排出量を換算しなくてもよい再生可能なトール油由来のバイオマス燃料を使用している。これをさらに有効活用するためバイオマス発電を開始するなど、製造部門では環境保全活動のレベルを高めている。そこで、我々開発部門としては、新たな収益市場の取り組み、高付加価値化などの戦略に基づいた商品開発はもちろんのこと、環境配慮型商品の開発も最重点課題として鋭意検討を行っている。すでに開発した、環境配慮型商品である弱溶剤に可溶性1液架橋型アクリル樹脂は、建築塗料用樹脂として各塗料メーカーに納入し、好評をいただいている。

今回は、建築塗り替え塗料市場に、汎用性の高い塗料用樹脂を提供することを目的として開発した「環境にやさしい」弱溶剤に可溶性樹脂のうち、建築塗料用弱溶剤1液架橋型アクリル樹脂について、2012年に関東塗料工業会で発表した「最新の塗料用樹脂について」の内容に一部加筆して報告する。

## 2 日本の建築塗り替え塗料の市場

建物の現場塗装で使われる建築塗料は、全塗料の出荷数量の25%前後を占め、塗料の需要区分別では最も多い用途となっている。中でも、世帯数の減少という要因から、縮小していく新設需要に対して、政府がストック重視の政策

を打ち出しているように建物のリフォーム・リニューアル需要は堅調に推移しており、建築塗装工事の需要は、今や約8割を塗り替え塗装工事(改修工事)が占めている<sup>1)</sup>(図1)。

この塗り替え塗装工事に使用される塗料は、環境負荷低減、周辺地域への臭気対策が今まで以上に求められるようになってきている。そのため、環境にやさしい塗り替え塗料として、比較的毒性の低いミネラルスピリット等の第3種有機溶剤を使用した通称「弱溶剤塗料」が、市場でシェアを伸ばしてきた。さらに、主剤と硬化剤に分かれる2液形塗料は、産業廃棄物の問題から1液形塗料に移行しつつある。



図1 完成工事高推移(塗料・塗装白書-2013年度版-より)

## 3 開発コンセプト

当社は「汎用性が高く、環境にやさしい塗り替え塗料用樹脂を開発すること」を開発コンセプトとして、建築塗料用樹脂を開発してきた。具体的には、アルキド樹脂並の肉持ち感ある光沢を発現しながらも、リフティング現象が発生しにくく、2液形塗料用樹脂相当の塗膜性能を発揮できる、弱溶剤1液架橋型アクリル樹脂の開発を目標としてきた。

### 3-1 弱溶剤塗料の特徴

塗料、塗装にはVOC (Volatile Organic Compounds : 揮発性有機化合物)、産業廃棄物、臭気、鉛・クロム等の重金属などの問題がある。塗料業界では長年にわたって、これらを重点テーマとして取り組んできた。特にVOC対策として、ハイソリッド塗料・水系塗料・粉体塗料などの開発・上市が、以前より各塗料メーカーで活発に行われてきた。2001年よりPRTR (Pollutant Release and Transfer Register : 化学物質排出移動量届出) 制度が運用され、2003年の改正建築基準法の施行、2006年の改正大気汚染防止法の施行、2012年の特定化学物質障害予防規則の改

定など、塗料業界を取り巻く環境問題も法制化の動きが明確となり、現在はVOC対策商品への移行が加速されている。

VOC対策前の建築塗料に使用されていた塗料には、第2種有機溶剤（キシレン、トルエン、アルコール類、ケトン類など）に分類される溶剤を多く含有していた。これらの溶剤は溶解力が強く、有害性および引火性が高い。そのため、これらの第2種有機溶剤に溶解していた塗料用樹脂を改良することにより、溶解力は弱い有害性および引火性のより低い第3種有機溶剤（ミネラルスピリット、脂肪族炭化水素系溶媒など）でも溶解し、希釈が可能な弱溶剤塗料が開発されてきた。第3種有機溶剤を使用する利点としては、以下の4点が考えられる（表1）。

表1 ミネラルスピリットの利点

溶剤名	MIR値 <sup>2)</sup>	沸点（℃）	引火点（℃）	有機溶剤中毒予防規則	PRTR法
キシレン※1	7.45	140	25	第2種	第1種
トルエン	3.97	111	5		
ミネラルスピリット※2	0.78~1.27	150<	45<	第3種	指定なし

※1：3種の異性体の平均値 ※2：混合物の組成で異なる

#### ① 塗り替え塗装時のリフティング現象の防止

図2に示す第2種有機溶剤と第3種有機溶剤の違いによるリフティング現象の試験結果からも、ミネラルスピリットに代表される第3種有機溶剤は、旧塗膜を侵しにくく、リフティング現象などの塗膜欠陥を引き起こす心配が少ないと考えられる。

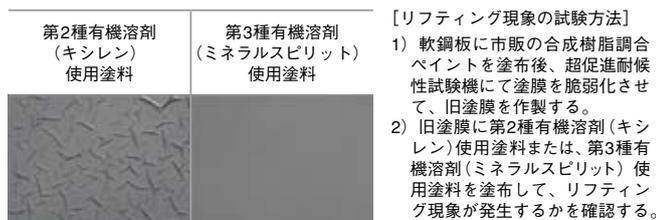


図2 旧塗膜に対するリフティング現象の試験結果

#### ② MIR値の削減

VOCのオゾン生成能評価のひとつとして用いられるMIR（Maximum Incremental Reactivity）の値からも、従来用いていた第2種有機溶剤よりも第3種有機溶剤の方が、オゾン生成能が低いことが分かる。そのため、光化学スモッグの発生や大気酸性化を防ぐことができる。

#### ③ 悪臭の防止

キシレンやトルエンのような溶剤独特の臭気がミネラルスピリットにはなく、塗装作業時の溶剤の臭気が少なく感じられる。そのため、塗装作業者や近隣住民にも配慮できる。

#### ④ 火災危険性の軽減

ミネラルスピリットの引火点は45℃以上であり、キシ

レン（25℃）やトルエン（5℃）と比較して高く、施工中の火災による危険性を軽減できる。

その他、有害性および引火性がなく、MIR値の削減効果が高い水系塗料と比較しても、水系塗料は冬場の造膜性に問題があるが、弱溶剤塗料は気温を気にせず使用できるなどの利点がある。

### 3-2 1液形塗料の意義

建築塗料では、弱溶剤に可溶なアクリル樹脂系塗料から、弱溶剤に可溶なアクリルポリオールを主剤とした2液形塗料へと進化してきた。耐候性・耐水性・耐アルカリ性に優れた塗膜が得られるが、2液形塗料では、どうしても回避できない次のような欠点がある。

- ① 使用する直前に2液（主剤と硬化剤）を混合する手間があり煩わしい。
- ② 決められた配合比を正確に遵守しないと目的の塗膜性能が得られない。
- ③ 配合直後から反応するので、ポットライフの制限時間内で塗装を終えなければならず、作業時間に制約がある。
- ④ 配合した使用残の塗料は、廃棄しなければならない。特に、産業廃棄物の削減という時代の要請に全く逆行するという観点からは、2液形塗料は非常に不利な塗料系である。

## 4

### 弱溶剤に可溶な建築塗料用樹脂の従来技術

#### 4-1 アルキド樹脂

建築塗料には、上塗り、下塗り用塗料を問わず、アルキド樹脂（Alkyd Resin）が使用される。アルキド樹脂はポリエステル樹脂の一種であり、狭義には油、脂肪酸を用いた塗料用ポリエステル樹脂をアルキド樹脂といい、アルコール（Alcohol）のアル（al）とアシド（Acid）のキド（cid=kyd）とから組み合わせた名前であり、Kineleによって作り出された言葉である。上塗り塗料用としては、肉持ち感ある光沢が得られ、塗装作業性が優れることから、合成樹脂調合ペイント用として広く使用されている。

当社は、粗トール油精留プラントを有した国内唯一の企業であり、年間2万トンのトール脂肪酸の自社生産が可能である。そのため、トール脂肪酸は、供給面においても安定的に使用できる当社のコア原料であり<sup>3)</sup>、当社のアルキド樹脂にも使用されている。

しかし、アルキド樹脂を使用した1液形塗料は、耐候性・耐水性・耐アルカリ性が、2液形塗料よりも大きく劣るため、使用領域が限られている。

外壁や屋根などの外的環境条件が厳しい部材には、アルキド樹脂の欠点を改善したアルキド変性アクリル樹脂が、広く使用されてきた。

#### 4-2 アルキド変性アクリル樹脂

弱溶剤に溶解させたアルキド樹脂とアクリル樹脂は、溶解パラメーターが大きく異なるため、互いに相溶しない。当社では、合成技術で培った変性技術を応用して、アルキド樹脂にアクリル系モノマーをグラフト重合させて、両方の樹脂の利点を合わせ持ったアルキド変性アクリル樹脂（図3）を開発してきた。

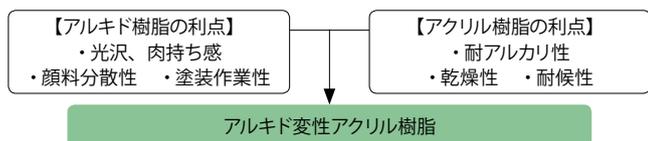


図3 アルキド変性アクリル樹脂

このアルキド変性アクリル樹脂は、アルキド樹脂部分に弱溶剤への溶解性と大気中の酸素と重合し硬化・乾燥していく架橋性を持たせている。樹脂構造は複雑で、アルキド樹脂にすべてのアクリル系モノマーがグラフト重合するわけではなく、①アルキド樹脂にアクリルモノマーがグラフト重合した目的の樹脂②アクリルモノマーのみが共重合した樹脂（アクリル樹脂）③アクリルモノマーがグラフトしていないアルキド樹脂単独の混合物になっていると考える。このうち、②のアクリル樹脂は自己架橋する成分を持たない、分子量の小さなアクリル樹脂であり、①と③が酸化重合した後も塗膜中で未架橋のまま存在し、塗膜に悪影響を与えてきた。そのため、アルキド変性アクリル樹脂を使用した1液形塗料は、硬化・乾燥後も網目状態が不十分で、耐候性・耐水性・耐アルカリ性が2液形塗料よりも劣る。この概念を図4に示した<sup>4)</sup>。

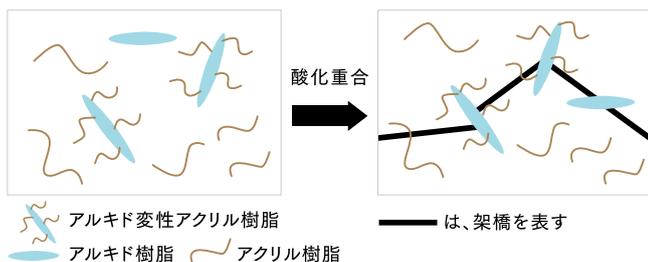


図4 アルキド変性アクリル樹脂の酸化重合による硬化

#### 4-3 1液架橋型アクリル樹脂

アルキド変性アクリル樹脂の上記の問題を解決するため、上記②のアクリル樹脂に架橋性を付与する方法として、アクリル樹脂の主鎖にも酸化重合成分を導入した。

その結果、図5に示したように空気乾燥後に三次元架橋した密な網目構造が期待でき、従来のアルキド変性アクリル樹脂を使用した1液形塗料よりも、耐候性・耐水性・耐アルカリ性等が向上し、2液形塗料に匹敵する塗膜性能を実現した。我々は開発に至ったアルキド変性アクリル樹脂を1液架橋型アクリル樹脂と命名し、建築塗料の市場に納めてきた。

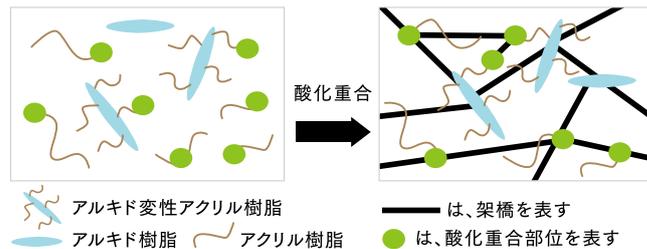


図5 1液架橋型アクリル樹脂の三次元架橋構造

### 5

#### 弱溶剤に可溶な建築塗料用樹脂の新技术

1液架橋型アクリル樹脂を使用した1液形塗料は、耐候性・耐水性・耐アルカリ性の面では、2液形塗料に匹敵する。

しかし、同一塗料を2回塗り重ねた場合、1層目の塗膜が2層目の塗料中の溶剤であるミネラルスピリットで再溶解し、塗膜の光沢の低下や、塗装時に刷毛が重くなり、刷毛捌き性が悪くなるなどの現象を引き起こすことがある。これらの現象は、図6に示すような機構により、リフティング現象が発生したことに起因している。

リフティング現象は、適性粘度を保つため、1液架橋型アクリル樹脂を溶解力の弱いミネラルスピリットへの溶解性を上げたことで、ミネラルスピリットとの親和性が増加したことが原因と考える。建築塗料用樹脂としての汎用性を追求するためには、これらのリフティング現象を回避する必要があると考え、コストとミネラルスピリットへの溶解性が許す範囲で、ガラス転移点（Tg）が高く、高極性な特殊モノマーを使用することでリフティング現象の発生を回避しようと試みた。

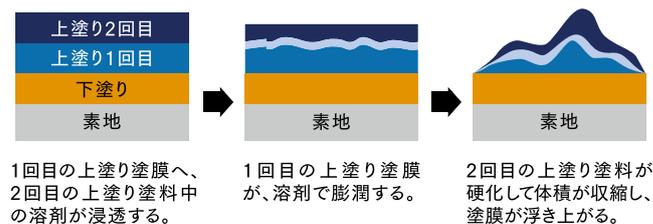


図6 塗り重ねによるリフティング現象の発生メカニズム

#### 5-1 特殊モノマー導入量の違いによるリフティング現象

表2には、特殊モノマーの導入量を変動させた際のリフティング現象の発生時間帯を示す。特殊モノマーの導入量が増加するにつれて、リフティング現象が発生する時間帯が短くなるのが解った。1液架橋型アクリル樹脂に導入する特殊モノマー量を工夫することにより、同一塗料を2回塗り重ねた際のリフティング現象を汎用的に使用可能なレベルまで制御することができた。

この新規開発した1液架橋型アクリル樹脂は、アクリル樹脂部分に特殊モノマーを導入している。新規開発した1液架橋型アクリル樹脂の模式図と各成分の塗割合を図7に示した。

表2 特殊モノマーの導入量とリフティング現象の発生時間帯

特殊モノマー含有率 (モノマー重量%)	1.0	3.0	5.0	0.0	
2回目塗料の塗装インターバル	2h後	×	×	×	×
	4h後	×	×	△	×
	6h後	×	×	□	×
	8h後	×	△	○	×
	10h後	△	□	○	×
	12h後	△	○	○	×
	14h後	□	○	○	×
	16h後	○	○	○	×
	18h後	○	○	○	×
	20h後	○	○	○	△
	22h後	○	○	○	□
	24h後	○	○	○	○

〔評価方法〕  
 ・「○」は、リフティング現象が発生していないことを表す。  
 ・「×」は4mil以上、「△」は6mil以上、「□」は8mil以上において、リフティング現象が発生したことを表す。  
 〔試験条件〕  
 ・23℃、50%RH条件下でサグテスター（4.6,8mil）を使用して、ポリプロピレン板に上塗り1回目を塗装後、上塗り2回目を各インターバルで4milのサイコロアプリケーターを使用して、リフティング現象の発生を観察した。

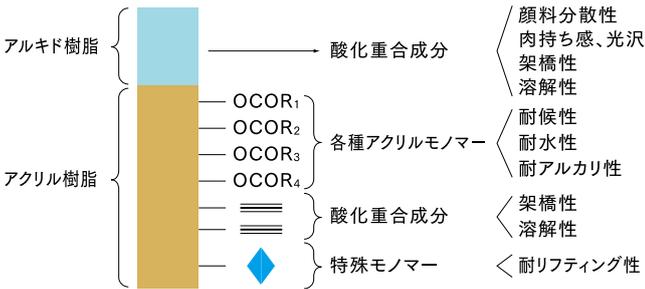


図7 新規開発した1液架橋型アクリル樹脂の模式図と各成分の役割

5-2 塗膜性能試験

新規開発した1液架橋型アクリル樹脂と従来のアルキド変性アクリル樹脂、2液形塗料の主剤となるアクリルポリオールの特数を表3に示した。また、塗膜性能試験をした際の塗料の配合と結果をそれぞれ表4、表5に示した。

新規開発した1液架橋型アクリル樹脂は、特殊モノマーを導入することで塗膜が強靱となり、従来の1液架橋型アクリル樹脂よりも少しではあるが、向上した塗膜性能がある。促進耐候性（光沢保持率）においては、2液形塗料に近い結果となった。

表3 開発品と従来品の特数（代表値）

項目	新規開発品	1液架橋型アクリル樹脂	アルキド変性アクリル樹脂	アクリルポリオール	
恒数	色数（ガードナー）	2.5	1.5	1.0	1.0
	酸価（mgKOH/g）	3.4	1.6	1.0	1.3
	粘度（ガードナー/25℃）	Y	W	Z	Z
	不揮発分（%）	50.1	50.3	50.8	50.0
	水酸基価（mgKOH/g）	-	-	-	25
アクリル樹脂部のTg（℃）	44	35	33	31	
重量平均分子量	51,000	78,000	91,000	110,000	
溶剤種	ミネラルスピリット				

表4 試験塗料の配合

	新規開発品	1液架橋型アクリル樹脂	アルキド変性アクリル樹脂	アクリルポリオール
ワニス（g）	59.55	59.55	59.55	51.63
チタン白顔料※3（g）	20.00	20.00	20.00	20.03
ミネラルスピリット（g）	19.73	19.73	19.73	24.16
ヘキソエートCO-8※4（g）	0.21	0.21	0.21	硬化剤※5 = 4.18
ヘキソエートZr-12※4（g）	0.27	0.27	0.27	
MEKオキシム（g）	0.24	0.24	0.24	
合計（g）	100.00	100.00	100.00	100.00
PWC（%）	40.0	40.0	40.0	40.0
塗料不揮発分（%）	50.0	50.0	50.0	50.0

※3：チタン白顔料は、テイカ株式会社製のJR-603を使用した。  
 ※4：ドライヤーは、東栄化工株式会社製のオクチル酸金属石鹸を使用した。  
 ※5：アクリルポリオールは、硬化剤として旭化成ケミカルズ株式会社製のデュラネットTSA-100をNCO/OH=1/1の配合比で使用した。

表5 塗膜性能試験の結果

項目	新規開発品	1液架橋型アクリル樹脂	アルキド変性アクリル樹脂	アクリルポリオール
膜厚	約30 μm	約30 μm	約30 μm	約30 μm
乾燥性/指触※6	20min	28min	29min	40min
乾燥性/半硬化※6	37min	43min	51min	270min
乾燥性/硬化※6	24h以内	24h以内	24h以内	24h以内
付着性※7	100/100	100/100	100/100	100/100
硬度※7	H	F	F	H
光沢値（60°G）※7	93	92	91	93
耐衝撃性（500g、1/2inch）※7	45cm	40cm	25cm	50cm以上
エリクセン※7	7mm以上	7mm以上	5mm	7mm以上
ミネラルスピリットラビング性※7	30回以上	18回	10回	30回以上
耐水性※8	良い	良い	普通	良い
耐アルカリ性※8	良い	良い	悪い	良い
促進耐候性（光沢保持率）※9	83%	78%	35%	82%

※6：軟鋼板に塗装後、23℃×50%RH条件下で試験を行った。  
 ※7：軟鋼板に塗装後、23℃×50%RH条件下で7日間乾燥後に試験を行った。  
 ※8：スレート板に塗装後、23℃×50%RH条件下で7日間乾燥後に試験を行った。  
 ※9：軟鋼板に塗装後、23℃×50%RH条件下で7日間乾燥後にサンシャインウェザオメーター（1500時間）にて試験を行った。

6 おわりに

本樹脂の開発により、弱溶剤に可溶性1液形塗料用樹脂でありながら、2液形塗料用樹脂に近い塗膜性能を発現することができた。特に末端で大きなクレームに繋がりにくいリフティング現象の発生を抑制できる樹脂を開発できたことは、建築塗料の市場で、より汎用性の高い商品として販売することが可能となったと考える。しかし、弱溶剤樹脂は毒性の低い溶剤を使用しているために環境対応樹脂とされているが、VOC削減対策に直結するわけではなく、真の環境にやさしい塗料用樹脂とは言い難い。

今後は既存の弱溶剤樹脂が、新規開発した1液架橋型アクリル樹脂に集約されることを期待しながらも、「自然の恵みを、くらしに活かす」当社の理念を全うするため、真に環境にやさしい塗料用樹脂の開発検討を行っていく。

<参考文献>

- 1) 塗料・塗装白書 2013年度版 株式会社コーティングメディア
- 2) Documentation of The SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment Volume 1 of 2 Documentation Text. By William P.L.Carter, May 8, 2000
- 3) 岩佐哲、HARIMA Quarterly No109 2011 ハリマ化成株式会社
- 4) 藤原機、HARIMA Quarterly No83 2005 ハリマ化成株式会社