

透明度の高い高付加価値塗装の研究開発

Research of the high transparency and high added value painting

住友将洋*，山田順治*，安永真也*

Masahiro Sumitomo, Nobuharu Yamada and Shinya Yasunaga

抄 録

現在、家具塗装に使用されているポリエステル樹脂塗料は硬化促進剤のため、やや着色しており、淡色系着色面に塗装する場合は問題がある。そのため、透明度が高く、現状の塗装工程で使用可能な樹脂製品及び揮発性有機化合物（VOC）のスチレンを除いたポリエステル樹脂塗料（エコポリ）について着色を少なくする方法を検討した。エコポリで着色の少ない硬化方法は今回試験した5種類の硬化促進剤の中には見つけられなかった。

しかし、硬化促進剤の濃度を下げても硬化することが明らかになったため、今後、気温の変化に対応した調合技術を習熟する必要がある。

また、注型用のポリエステル樹脂は、スチレンを含むため VOC 発生量は低減しないが、現行のポリエステル樹脂塗料よりも透明度が高く仕上がり、着色の少ない塗料として利用可能である。

1 はじめに

徳島県の家具産業は、塗装の色合わせ技術やポリエステル磨き塗装といった高い技術を必要とする塗装技術によって支えられてきた。淡色系の色が消費者に好まれる傾向にあるが、従来使用してきたポリエステル塗料には若干であるが色が付いているため、淡色系の着色の上に塗装する場合はこの点が問題となることがある。ポリウレタン樹脂塗料等の比較的膜厚の薄い塗料では問題となることは少ないが、ポリエステル樹脂塗装では塗膜が厚く樹脂自身や添加剤の色が下地に重なるため下地の着色とは違った色に見える。また、塗料の硬化時の気温に対して、添加剤の配合割合が変わっており、色合わせを難しくしている。このため、白や淡い色合いの表現に問題を生じている。

また、最近ではシックハウス問題に代表されるように、室内で発生する揮発性有機化合物（以下、VOC）が問題になっている。そのため、家具・インテリア製品に使用される塗料から発生する VOC についても今後、使用制限や規制を受ける可能性がある。特に、厚生労働省の化学物質の室内濃度指針値に含まれている 13 物質を含まないものが求めら

れ、ポリウレタン樹脂塗料では溶剤にトルエン、キシレンを含まない塗料やポリエステル樹脂塗料ではスチレンモノマーが別のモノマーに置き換わったものが発売されている。

こういった情勢をふまえ、VOC 放散が少ない（無溶剤が望ましい）塗料でありながら、透明度の高い塗料を選択するため、ポリエステル樹脂に代わる樹脂を検討した。

2 試験方法

2・1 樹脂硬化試験

エコポリ（サンユーペイント（株）製 EP-SK-01-336）、アクリル樹脂（武藤商事製 プラリペアクリア）、（株）エポック製 SS101 スーパークリア）、注型用ポリエステル樹脂（日本特殊塗料（株）製）を用い、添加剤の配合などを変え、樹脂の硬化試験を行った。エコポリは、アゾビス化合物で最も低温で反応する 2,2'-アゾビス 4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル（以下、V-70）を用いた硬化試験、通常の反応系では金属促進剤（オクテン酸コバルト（8%Co））を用いるが、ナフテン酸鉄（5%Fe）やナフテン酸バナジウム（3%V）などの金属化合物を用いた硬化、および、ベンゾイル（3メチルベン

*生活科学課

ゾイル)パーオキサイド(日本油脂(株)製 ナイパー BMT-M)とジメチルアニリン(DMA)を用いた硬化試験を行った。

アクリル樹脂では、プラリペアの粉末に液を過剰に添加し硬化および SS101 スーパークリアに DMA とベンゾイルパーオキサイド(ナイパー BO)またはナイパー BMT-M による硬化を行った。

注型用ポリエステル樹脂にパラフィン 10%のスチ

レン溶液を加えパーメックNで硬化させた。約 5mm の厚みになるようポリエチレン容器またはポリエチレンフィルムを敷いた木枠中で硬化させた。これらの配合割合を表 1 に示す。

硬化中および硬化後の様子の観察を行った。また、樹脂の色を白色ポリ合板を下敷きとし、分光測色計(ミノルタ(株)製 CM-3700d)で色を測定し、元のポリ合板との色差を樹脂の着色度合いとした。

表 1 樹脂硬化試験における樹脂の配合割合

記号	樹脂	シンナー	配合割合 ()	添加剤1	配合割合 ()	添加剤2	配合割合 ()	硬化剤	配合割合 ()
N	通常のポリエステル	-	-	ナフテン酸コバルト	配合済み	-	-	パーメックN	1.5
V-5	エコポリ	-	-	-	-	-	-	2%V-70酢酸エチル	11
V-10	エコポリ	-	-	-	-	-	-	2%V-70酢酸エチル	22
V-15	エコポリ	-	-	-	-	-	-	2%V-70酢酸エチル	33
E-N	エコポリ	酢酸エチル	10	オクテン酸コバルト(8%Co)	0.5	P-100	5	パーメックN	1.5
E-02	エコポリ	酢酸エチル	5	オクテン酸コバルト(8%Co)	0.2	P-100	5	パーメックN	2.5
E-V	エコポリ	酢酸エチル	5	ナフテン酸バナジウム(3%V)	0.5	P-100	5	パーメックN	1.5
E-F	エコポリ	酢酸エチル	10	ナフテン酸鉄(5%Fe)	0.5	P-100	5	パーメックN	1.5
E-PB	エコポリ	酢酸エチル	5	DMA	2	P-100	5	ナイパー-BMT-M	2
E-B	エコポリ	酢酸エチル	5	DMA	1	-	-	ナイパー-BMT-M	2
A-R	プラリペア粉末	プラリペア液体	333	-	-	-	-	-	-
A-1	SS101スーパークリア	-	-	DMA	0.5	-	-	ナイパー-BO	1
A-05	SS102スーパークリア	-	-	DMA	0.2	-	-	ナイパー-BMT-M	0.5
A-03	SS103スーパークリア	-	-	DMA	0.1	-	-	ナイパー-BO	0.3
C-0	注型用ポリエステル	-	-	-	-	-	-	パーメックN	2
C-01	注型用ポリエステル	スチレン	1	パラフィン	0.1	-	-	パーメックN	1.5
C-02	注型用ポリエステル	スチレン	2	パラフィン	0.2	-	-	パーメックN	1.5
C-05	注型用ポリエステル	スチレン	5	パラフィン	0.5	-	-	パーメックN	1.5
C-1	注型用ポリエステル	スチレン	10	パラフィン	1	-	-	パーメックN	1.5

() 樹脂100に対する配合割合

2・2 塗装試験

試験塗装の塗料は、通常のポリエステル樹脂、注型用ポリエステル樹脂（スチレン 2%、パラフィン 0.2%添加）を用いた。

塗装板には、#400 のサンドペーパーで研磨した白色ポリ合板（600 × 300 × 12mm）を用いた。密着を高めるため、下塗りに NTX ポリウレタン樹脂ヤニ止めシーラー（大阪塗料工業（株）製）をスプレーで塗布した。ポリエステル塗装は、縁に 0.5mm ほど表面に出るようにマスキングテープを貼り、刷毛を用いて樹脂をマスキングテープとほぼ同じ高さになるよう塗布した。このときの、刷毛塗りした感触を通常のポリエステル樹脂と比較した。

樹脂硬化後、研磨し（#320,#400,#600）、コンパウンドを用いてバフ研磨したものを分光測色計（ミノルタ（株）製 CM-3700d）で色彩値を、光沢計（ミノルタ（株）製 GM-268）で 20° および 60° の光沢を測定した。また、鉛筆硬度を手かき法で求めた。

磨いた後の塗装板から 110 × 60mm の耐光性試験片を作成した。UV カーボンアーク型フェードメータ（スガ試験機（株）製 U48S 型、使用カーボン：スガ試験機（株）製 UVL-S,UVL-C）をブラックパネル温度 63℃、相対湿度 50% に設定し、40 時間紫外線照射した。照射 20 時間及び 40 時間後の試験片の変色を分光測色計により測定し照射前後の色差を求めた。

3 結果と考察

3・1 樹脂硬化試験結果

硬化剤にアゾビス化合物（V-70）を用いたエコポリの硬化試験結果を表 2 に示す。

硬化は、常温では進みにくかったため、40℃ に保温を行ったところ、約 1 時間でゲル化した。しかし、以後の硬化はあまり進まず樹脂は柔らかいままであった。また、V-70 の添加量が少ないほど粘着性も大きい傾向が見られた。

この硬化を用いた場合、樹脂をさらに硬化させるためには多くの硬化剤を使用する必要があり、現実的には使用できないと考えられた。

エコポリでの添加剤の違いによる硬化の様子を表 3 に示す。

表 2 エコポリのアゾビス化合物による硬化の様子

記号	配合物	配合割合(%)	ゲル化の様子	硬化物の性状
V-5	2%V-70酢酸エチル	11	40℃ 1時間でゲル化	軟質の樹脂、粘着性がある
V-10	2%V-70酢酸エチル	22	40℃ 1時間でゲル化	軟質の樹脂、粘着性がある
V-15	2%V-70酢酸エチル	33	40℃ 1時間でゲル化	軟質の樹脂、粘着性がある

() 樹脂100に対する配合割合

エコポリに対して、塗料メーカーでは、オクテン酸コバルトを 0.5 加えることを推奨しているが、これを 0.2 に下げても十分に硬化することが確認できた。しかし、他の添加剤に変えた場合、ナフテン酸バナジウムでは硬化したが、かえって着色が大きくなってしまった。その他の添加剤、硬化剤では着色、硬化ともに満足できる状態にはならなかった。

表 3 エコポリの添加剤の違いによる硬化試験

記号	配合物	配合割合(%)	ゲル化の様子	硬化物の性状
E-N	オクテン酸コバルト(8%Co)	0.5	約20分で粘度上昇、40分後ゲル化	硬質の樹脂、たわみがある。
E-02	オクテン酸コバルト(8%Co)	0.2	約20分で粘度上昇、40分後ゲル化	硬質の樹脂、たわみがある。
E-V	ナフテン酸バナジウム(3%V)	0.5	約2時間でゲル化	硬質の樹脂、たわみがある。
E-F	ナフテン酸鉄(5%Fe)	0.5	1日で粘度は上昇するが、未硬化	硬化しない
E-PB	P-100	5	約15分でゲル化	たわみのある樹脂、粘着性の浸み出しがある。
E-B	ナイロン-BMT-M	2	約15分でゲル化	たわみのある樹脂、粘着性の浸み出しがある。

() 樹脂100に対する配合割合

エコポリを使用する場合は、温度（季節）にあわせ添加剤の量を増減して、着色を少なくする手法が実現しやすいと考えられる。

アクリル樹脂の硬化試験結果を表4に示す。ブラリペアのは標準使用法は、過剰量の粉体に液を垂らし、液が粉体と一体となった部分のみをヘラ等によりパテのように使用することが推奨されている。この方法は粉体に対して最小量の液体で飽和となる。

このため、今回のような液が過剰な場合は十分に硬化せず、液体のモノマー分が揮発し、収縮、目やせとなったと考えられる。

表4 アクリル樹脂の硬化試験

記号	樹脂	配合物	配合割合(%)	ゲル化の様子	硬化物の性状
A-R	ブラリペア粉体	ブラリペア液体	333	1時間で表面に膜張り	硬質の樹脂、収縮が大きい。やせた、内部に泡が発生した。
A-1	SS101スーパークリア	ナイパー-BO	1	すぐに表面に膜が張る	硬質の樹脂、収縮がある、内部に泡が発生した
A-05	SS102スーパークリア	ナイパー-BMT-M	0.5	すぐに表面に膜が張る	柔らかい樹脂、内部に泡が発生した
A-03	SS103スーパークリア	ナイパー-BO	0.3	すぐに表面に膜が張る	柔らかい樹脂、内部に泡が発生した

() 樹脂100に対する配合割合

注型用のアクリル樹脂 SS101 スーパークリアに対する標準添加量はナイパー BO で 0.3 であるが、5mm の厚みでは十分に硬化しなかった。また、ナイパー BO を 1 部添加したところ硬質の樹脂となったが、アクリル樹脂の場合、いずれも泡の発生があり、表面の皮張りと相まって泡が消滅しなかった。このため、塗装に利用することは難しいと考えられた。

通常のポリエステルおよび注型用のポリエステルは、いずれも硬質の樹脂となった(表5)。パラフィンを追加しない場合および 0.1 % 以下のパラフィン配合では、十分にパラフィン膜が広がらず、表面にべたつきを生ずる結果となった。0.2% 以上のパラフィンを配合すると空気を遮断し、表面まで硬化した。ただ、パラフィン 0.2% では硬化の途中で、パラフィン膜が見えなくなる場合があり、濃度が不足する可能性がある。また、パラフィンを 1 % 入れた場合、樹脂内部に曇りを生じた。

表5 スチレン入りポリエステル樹脂の硬化試験

記号	樹脂	配合物	配合割合(%)	ゲル化の様子	硬化物の性状
N	通常のポリエステル	ナフテン酸コバルト	配合済み	約30分で粘度上昇、1時間後ゲル化	硬質の樹脂
C-0	注型用ポリエステル	-	-	約1時間後ゲル化	硬質の樹脂、表面が未硬化で若干べたつく
C-01	注型用ポリエステル	パラフィン	0.1	約1時間後ゲル化	硬質の樹脂、表面が未硬化で若干べたつく
C-02	注型用ポリエステル	パラフィン	0.2	約30分で粘度上昇、1時間後ゲル化	硬質の樹脂
C-05	注型用ポリエステル	パラフィン	0.5	約30分で粘度上昇、1時間後ゲル化	硬質の樹脂
C-1	注型用ポリエステル	パラフィン	1	約30分で粘度上昇、1時間後ゲル化	硬質の樹脂、樹脂内部に曇りがある。

() 樹脂100に対する配合割合

樹脂の着色の測定結果を表6に示す。通常の塗装用ポリエステル(N)では、着色(白ポリ合板との色差)が 19.16 となっている。これより低いものは、エコポリを V-70 で硬化させた硬化物(V-5,V-10,V-15)、アクリル樹脂系の硬化物(A-R,A-1,A-05-A-03)および注型用ポリエステル(C-0,C-01,C-02,C-05,C-1)である。

表6 樹脂の着色度合い

記号	色彩値			差			色差 E
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
白ポリ合板	93.31	-0.43	2.93	-	-	-	-
N	78.36	11.55	3.43	-14.95	11.98	0.50	19.16
V-5	78.75	-1.37	11.89	-14.56	-0.94	8.95	17.12
V-10	78.53	-1.73	13.84	-14.78	-1.30	10.91	18.42
V-15	76.52	-1.44	13.41	-16.80	-1.01	10.48	19.82
E-N	66.51	2.77	34.32	-26.80	3.20	31.38	41.39
E-02	76.71	0.69	30.44	-16.60	1.13	27.51	32.15
E-V	47.66	9.42	30.85	-45.65	9.85	27.92	54.41
E-F	75.28	6.96	34.14	-18.04	7.39	31.21	36.79
E-PB	64.61	18.79	57.13	-28.70	19.22	54.20	64.27
E-B	71.84	9.26	61.87	-21.47	9.69	58.93	63.47
A-R	81.60	-0.50	3.50	-11.71	-0.07	0.56	11.72
A-1	85.61	-0.67	5.64	-7.71	-0.24	2.71	8.17
A-05	89.00	-1.04	7.18	-4.31	-0.61	4.24	6.08
A-03	86.98	-0.87	5.40	-6.34	-0.44	2.47	6.81
C-0	89.11	-1.16	4.79	-4.20	-0.73	1.85	4.65
C-01	89.80	-1.05	3.94	-3.52	-0.62	1.01	3.71
C-02	87.89	-0.97	3.62	-5.42	-0.54	0.68	5.49
C-05	88.52	-1.01	3.28	-4.80	-0.58	0.34	4.84
C-1	84.86	-0.92	3.48	-8.45	-0.49	0.55	8.48

このうち、十分な硬化を示すものは、注型用ポリエステルであるが、これにはスチレンが入っているため、VOC 対策においては不安がある。しかし、この点は現状のポリエステルと同等であり、透明度は現状のものより高いので、実用は可能であると考えられた。そこで、注型用ポリエステルを中心に塗装試験を行った。

3・2 塗装試験結果

刷毛により塗装を行ったが、注型用ポリエステルにおいても問題なく刷毛塗りが出来た。また、研磨、バフ掛け後の質感についても通常のものとは差は感じられなかった。

分光測色計により、塗装による着色の度合いを測定した結果を表7に示す。

表7 塗装による着色の度合い

	色彩値			無塗装との色差			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E
無塗装(白ポリ合板)	93.31	-0.43	2.93	-	-	-	-
通常ポリエステル	86.55	1.95	6.46	-6.76	2.38	3.53	7.99
注型用ポリエステル	90.88	-0.89	3.65	-2.44	-0.46	0.71	2.58

通常のパリエステルでは色差が 7.99 であった。これに対し注型用のポリエステルでは、2.58 と色の変化が少ないことが分かった。

光沢および樹脂の鉛筆硬度を表8に示す。磨いたあとの光沢は通常のパリエステル、注型用ポリエステルともにほぼ同じ値となっており、磨き仕上げができる樹脂であることが分かる。ただ、鉛筆硬度は若干小さくなっており、傷つきやすさの面では劣ると考えられる。

表8 光沢および鉛筆硬さ

樹脂	光沢				鉛筆硬度
	塗り放し		磨き		
	20°	60°	20°	60°	
通常ポリエステル	24.2	60.3	72.0	89.3	2H
注型用ポリエステル	8.0	37.4	71.5	88.3	H

フェードメータによる光照射後の試験片の変色を表9に示す。紫外線照射により、通常のパリエステル、注型用ポリエステルともに明度(L*)は低下し黄み(b*)が増しているが、注型用ポリエステルは赤み(a*)の変化が少なかった。

表9 フェードメータによる光照射後の試験片の変色

照射時間	樹脂	照射前色彩値			照射前後の色差			
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	E
20時間	通常ポリエステル	87.27	1.74	6.31	-1.58	2.58	2.45	3.90
	注型用ポリエステル	91.76	-0.85	3.72	-1.34	-0.34	2.75	3.08
40時間	通常ポリエステル	85.83	2.16	6.61	-2.30	3.07	5.57	6.76
	注型用ポリエステル	90.00	-0.93	3.57	-2.05	0.01	5.75	6.11

4 まとめ

エコポリは、塗料メーカーが提案しているもので、生産ラインへの適合性、価格といった点でも、VOC対策の面からは、十分に従来のポリエステル塗料に代替可能と考えられる。ただ、添加剤を変えることにより着色を少なくすることは、今回試験した添加剤中には見つからなかった。また、刷毛塗りの需要は非常に少ない状況になっているため、塗料メーカーでは、従来のポリエステル樹脂塗料の様に季節に合わせて調合した塗料を供給できず、木工企業の使用現場では、季節に合わせた調合のノウハウが蓄積されていない状況にある。エコポリ使用においては添加剤の使用を各企業で抑える技術を蓄積していく必要がある。

注型用のポリエステル樹脂は、目視で樹脂の色はほぼ無色・透明に仕上がった。硬化時間についても従来のものに近かった。しかし、表面の硬化が不十分でべと付くといった欠点も見られたため、パラフィンの添加を行ったところ、表面の硬化が不十分の問題は解消された。樹脂の価格は¥1,800/kg程度で、通常塗料の約2倍の価格である。しかし、色の淡い特別な高付加価値商品向けにはコスト的にも見合おうと考えられ、VOC規制が行われても、放散量を表示するなどの対策で対応できると考えられる。

参考文献

- 1) 滝山栄一郎：「ポリエステル樹脂」,日刊工業新聞社,(1970)