

室内空気汚染対策用 水性塗料

Aqueous Coatings Preventive for Disrupting
Indoor Air Quality



技術開発本部
第5部
高野亮
Ryo
TAKANO



技術開発本部
第5部
繁谷純
Jun
SHIGETANI

新
技
術

SUMMARY

Sick building syndrome and multiple chemical sensitivity caused by indoor air pollutants such as formaldehyde and volatile organic compounds (VOCs) have raised a grave problem.

We have developed new aqueous coatings with two functions to clean up these problems. First, VOCs and other pollutants are not emitted from them. Second, formaldehyde is adsorbed and decomposed by them. Coalescent and antifreezing agents can be reduced by controlling the stability and coalescing of the base emulsion without spoiling the good coating performance. Formaldehyde in the air can be harmless with a chemical adsorbate and a photocatalytic TiO_2 in the coatings.

要 旨

近年、ホルムアルデヒドや揮発性有機化合物(VOC)による室内空気汚染が原因でシックハウス症候群、化学物質過敏症などになる人が増え社会問題となっている。

その対策として、汚染源となりうる物質を含まず、さらに汚染物質を吸着・分解によって抑制する効果のある水性塗料を開発した。基体樹脂のエマルジョンの造膜性および安定性を制御することで造膜助剤、凍結防止剤を削減することができた。化学吸着剤および光活性二酸化チタンによりホルムアルデヒドの抑制が可能で、その持続性も確認できた。

1. はじめに

私たちの住んでいる環境には様々な汚染物質がある。大気は自動車の排気ガスや工場煤煙などで汚染されており、特に都会ほど建物の外壁は汚染物質により汚れ、美観が低下している。室内居住空間においても黴、細菌などによる生物汚染またはたばこ等による人的汚染が、美観の低下のみならず人間の健康を害することもある。

ところで、最近の住宅は戸建住宅、集合住宅ともに、便利で快適性に優れた住空間を目指し、高气密化、高断熱化が進んできた。反面、壁内、屋根裏およびスラブ結合部などは内部結露により、カビやダニが発生しやすくなっている。さらに、工程の省力化、コストダウンから、新築の場合には合板やフローリング、サイディング、クロス等の工業製建材が多く使われている。その建材および施工時に用いられる接着剤から揮発性の化学物質が発生することがある。また、塗替え、リフォーム時には、塗料が使われることが多く、使用する塗料によっては臭気が残る。このように居住環境空気が汚染を受けやすい状況にあり、揮発性の化学物質が原因と思われるアレルギーおよびシックハウス症候群にかかる住民が増え、大きな社会問題となっている。¹⁾

これらの症状の原因となる物質のひとつとしてホルムアル

デヒドが挙げられているが、その他の物質の有害性およびアレルギーの原因が何かは特定されていない。今のところ、具体的な対策としては、住宅内のホルムアルデヒドや揮発性有機化合物の室内濃度を下げていくことであろう。室内では汚染物質発生の少ない材料を使い、換気・通風をしっかりとすることが先決である。そのため、塗料においても揮発性物質の少ないものが必要とされる。

本稿では、このような問題に対応した塗料の開発を行ってきたので、その概要について述べる。

2. 国内の動き

2.1 健康住宅研究会

(財)住宅・建築 省エネルギー機構が中心となって組織した「健康住宅研究会」は、平成9年度活動報告書の中に室内空気汚染低減のためのユーザーズ・マニュアルと設計・施工ガイドラインを示した。^{2,3)}その中で、安全な居住空間を提供するために当面優先的に配慮されるべき物質として、表1の3物質および3薬品を選定し、低減する方法が示された。

表1 優先取組物質とその主な用途²⁾

優先取組物質	主な用途についての説明
ホルムアルデヒド	合板・パーティクルボードなどに使われている接着剤の原料として利用されているものがあります。壁紙、壁紙用接着剤の防腐剤としても利用されているものがあります。
トルエン	施工用の接着剤や塗料の溶剤などで利用されます。
キシレン	施工用の接着剤や塗料の溶剤などで利用されます。
木材保存剤	木材の防腐・防蟻・防虫および防かびを目的とした薬剤で、土台などの木材の処理に利用されます。
可塑剤	プラスチック(ポリ塩化ビニルなど)の材料に柔軟性を与えたり、加工をしやすくするために添加する薬剤です。ビニルクロスや合成樹脂系のフローリングなどに利用されます。
防蟻剤	白蟻などによる建物などの被害を防ぐために用いられる薬剤で、土台などの木部の処理や土壌処理に利用されます。

2.2 厚生省による室内濃度指針

厚生省で組織された「快適で健康的な住宅に関する検討会議 / 住宅関連基準策定部会 / 化学物質小委員会」は、平成9年6月にホルムアルデヒドについて室内濃度指針値を提案した。⁴⁾その値は、30分平均値が0.1mg/m³以下で、0.08ppm(室温23℃)に相当する。規制値ではないが、今後のひとつの目安として考えることができる。

2.3 健康的居住環境開発委員会

建設省建築研究所の共同研究「健康的居住環境開発委員会」が平成9年度末に発足した。当社も参加しており、建築材料および実際の居住環境から発生する揮発性成分の測定方法を整備し、最終的には健康的な居住空間形成に貢献する設計計画、施工法を確立する予定である。

2.4 日本塗料工業会による室内用塗料の目標基準

表2⁵⁾に日本塗料工業会で設定した目標基準を示す。ここでいうVOCとはVolatile Organic Compounds(揮発性有機化合物)の略であり、WHO(世界保健機関)に基づく分類(表3⁶⁾)では沸点50℃から260℃までの有機性物質のこ

表2 健康リスクに対する建築塗料の目標基準⁵⁾

塗料設計条件	エマルジョン塗料	溶剤型塗料
T V O C	1%以下	—
芳香族系溶剤	0.1%以下	1%以下
アルデヒド類	0.01%以下	0.01%以下
重金属類 (鉛、クロム等)	0.05%以下	0.05%以下
発がん性物質 生殖毒性物質 変異原性物質	0.1%以下	0.1%以下
感作性物質	0.1%以下	0.1%以下

注

- 1) 重金属は鉛、クロム、カドミウム、ヒ素、水銀とする。
- 2) アルデヒド類はホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを対象とする。
- 3) 各項目に対する物質の濃度は塗料重量に対する物質の重量%とする。また、この場合の塗料とは塗装状態(たとえば、シンナーで希釈したもの)とする。したがって、シンナーを使用する場合はその組成も特定する必要がある。
- 4) VOCは標準圧力で、沸点又は開始点が250℃以下の化学物質とする。
- 5) TVOCは組成中のすべてのVOCの合計値とする。
- 6) 芳香族系溶剤はVOC対象でその骨格中に芳香族環を1つ以上含有する溶剤。

表3 有機性室内汚染物質の分類⁶⁾

分類	略記	沸点範囲()
超揮発性有機化合物	VVOC	< 50 - 100
揮発性有機化合物	VOC	50 - 100 ~ 240 - 260
半揮発性有機化合物	SVOC	240 - 260 ~ 380 - 400
粒子状物質	POM	> 380

極性化合物の場合、沸点範囲は高い側とする。
 (例えば、通常の物質のVOCは50 ~ 240、極性化合物は100 ~ 260)

とをさす。現在、室内用途に使用されている塗料の主体はエマルジョン塗料であり、希釈剤は水で、有機溶剤の使用も非常に少なく有害性のレベルは低いと推定される。しかし更にリスクを低減させることを目標に、VOC量はかなり低い値に設定されている。これらは、あくまでも目標値であり規制ではないが、今後、リスク低減のためにこの目標基準が実現化に進むと予測される。

3. 開発コンセプト

これらの背景から、塗料および塗膜自身から汚染源となりうる物質を出さず、さらに他の建材から発生する揮発性汚染物質をも吸着・分解によって抑制する機能を有する塗料の開発を行ってきた。その重点目標レベルを ~ に掲げた。

- VOC(50 ~ 260)の含有量が塗料中に1%以下であること
- 塗料中の残存モノマーが0.1%以下であること
- 発ガン性、変異原性物質等を含まないこと
- 居住空間に放出されるホルムアルデヒドおよびその他の揮発性汚染物質の抑制能を有すること

4. 塗料の開発

4.1 基体樹脂

4.1.1 VOCフリー用のエマルジョン

「揮発性有機化合物を削減するにはどうしたらよいか?」という問題を考えるために「どうい揮発性有機化合物が何のために使われているか?」ということを説明する。表4に現行水性塗料の揮発性有機化合物組成を示す。溶剤としては、先程の規制対象優先取組物質のトルエン、キシレンは含まれていないもののVOCに分類される造膜助剤、凍結防止剤等が配合されている。また、エマルジョンポリマーの原料であるモノマーが微量ながら未反応のまま残っていることがある。

一般的に造膜助剤はエマルジョン粒子界面を柔らかくして造膜時に粒子間の融合を手助けするために使われている。塗膜性能とのバランスをとりながら造膜助剤を排除するためには、低温で造膜し、且つ、形成された塗膜がある程度の硬さを有しているエマルジョンが必要となる。

図1に造膜助剤を必要としないエマルジョンの模式図を挙げた。大きく分けると2つに分類される。1つは、樹脂全体のTg(ガラス転移温度)を0以下に下げ、造膜性を確保するタイプである。塗膜の硬さは、造膜後の架橋もしくは、粒子の外側のTgを高くすること等で確保する。表5に架橋剤を入れたときの塗膜物性の向上例を示す。もう1つは、エマルジョン粒子同士をつなげる部分のポリマーのTgを0以下にするタイプである。粒子内をコアシェルにして柔らかい部分を外側に持っていく方法と、小さく柔らかい粒子を混在させる方法とがある。図2に低Tgエマルジョンをブレンドした時のMFT(最低造膜温度)低下の例を示す。ある一定量以上混合すると樹脂全体の計算Tgに比べて、MFTがかなり低くなること

表4 現行水性塗料の揮発性有機化合物の一例

種類	沸点	配合量	使用目的
グリコール系有機溶剤	180 - 200	1.6 ~ 1.9%	凍結防止
アルコール系有機溶剤	240 - 260	1.5 ~ 2.0%	造膜性付与
フタル酸系有機化合物	330 - 350	1.5 ~ 2.0%	可塑性付与
合計		4.6 ~ 5.9%	

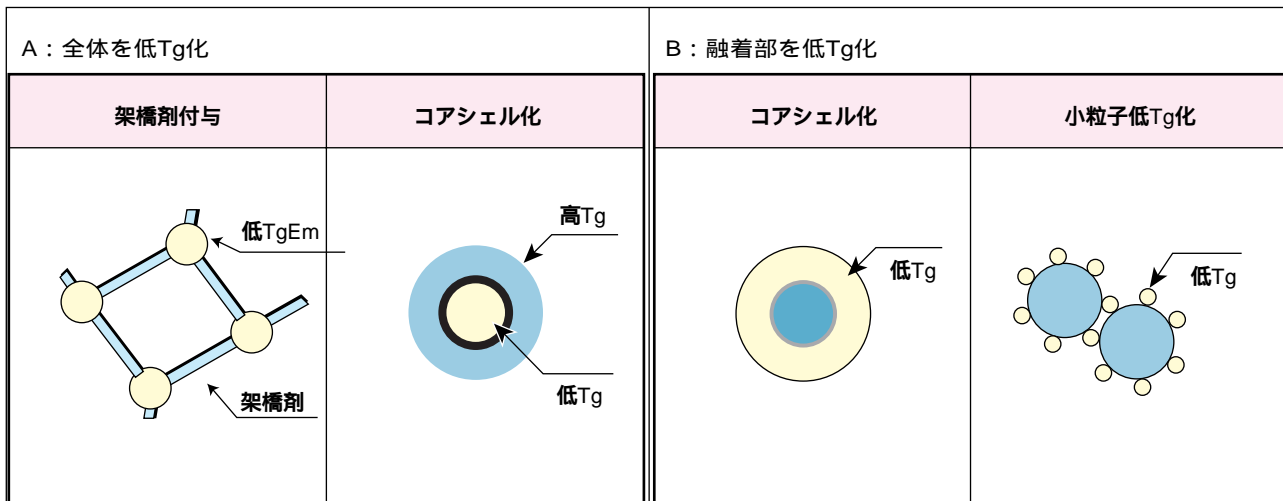


図1 VOCフリー用エマルジョンの模式図

表5 架橋剤付与による塗膜物性向上

	架橋剤あり	架橋剤なし
樹脂計算Tg()	-10	
最低造膜温度	0 以下	0 以下
振り子硬度	6回	3回
アセトン抽出残分	88%	0%

(クリアー塗膜で評価)

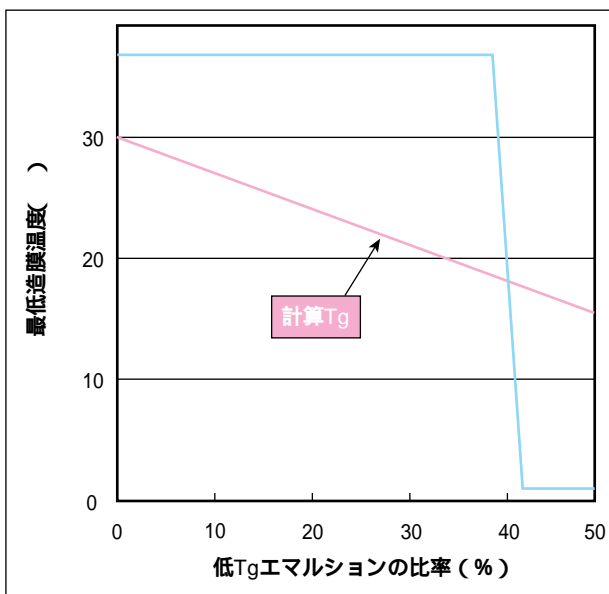


図2 低Tgエマルジョンブレンドによる造膜性向上

がわかる。

このような技術を組み合わせ、さらに凍結防止剤削減の為に特殊な界面活性剤を導入してエマルジョンの安定性を向上させた。さらに未反応のモノマー量を低減させるために重合時の触媒、温度、反応時間を制御し、基体樹脂として今までにないVOCフリーのエマルジョンを得た。

4.1.2 塗料中および塗膜からのVOC

図3に、得られたエマルジョンを用いて作成した塗料中のVOC量をGC ガスクロマトグラフィーで測定した結果を示す。塗料中のVOC量は、検出限界である0.01%以下であることが確認できた。

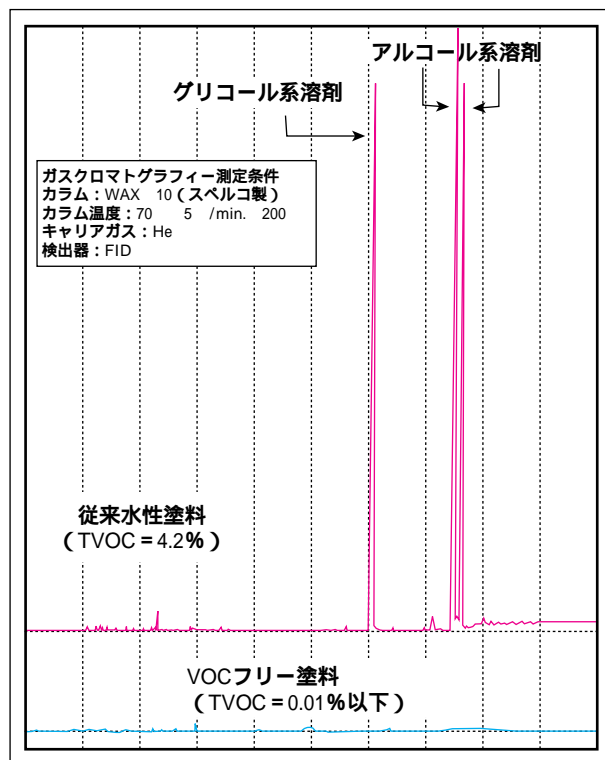


図3 塗料中のVOCのGC チャート

図4に塗膜から発生する微量VOCを測定する装置の概要を示す。一定時間空気を循環させ、発生する気体を捕集管に吸着させ、GCにて定量した。図5に示すように従来の水性塗料の塗膜からはVOCの発生が見られたが、今回のエマルジョンを用いた塗料の塗膜からは、1日乾燥後でもほとんどVOCは検出されなかった。

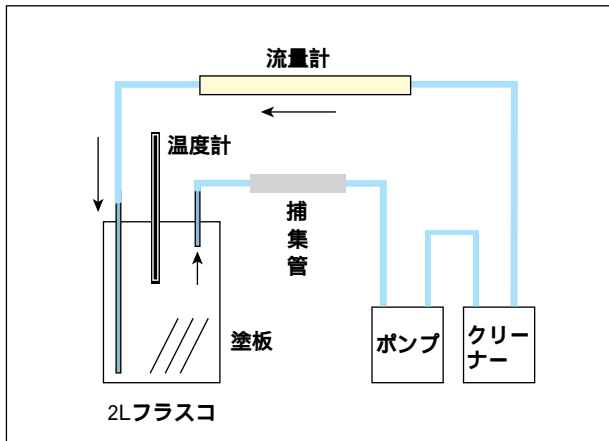


図4 塗膜から発生する微量揮発性有機化合物の捕集

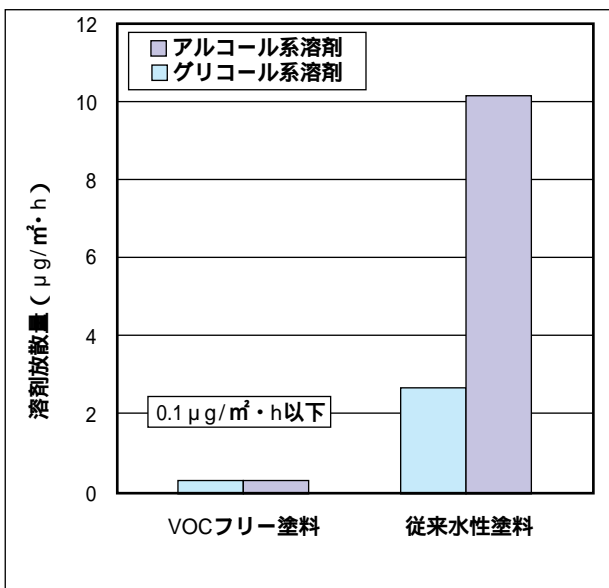


図5 塗膜からのVOCの放散量

条件：塗膜乾燥20 × 1日、捕集20 × 4時間

4.2 揮発性汚染物質の吸着、分解

揮発性汚染物質の抑制には以下の3つの方法がある。

- 1) 吸着顔料等による物理吸着
- 2) 化学反応を用いた化学吸着
- 3) 光触媒による分解

対象となる汚染物質が多岐にわたり、即効性と長期的な持続性を両立させるためには、図6に示すように、これらの3つの手法を組み合わせる構成となろう。揮発性汚染物質の中でホルムアルデヒドは、さまざまな建材または接着剤等から

発生するといわれ、有害性も高い。ここでは、揮発性汚染物質のひとつであるホルムアルデヒドへの抑制効果について示す。

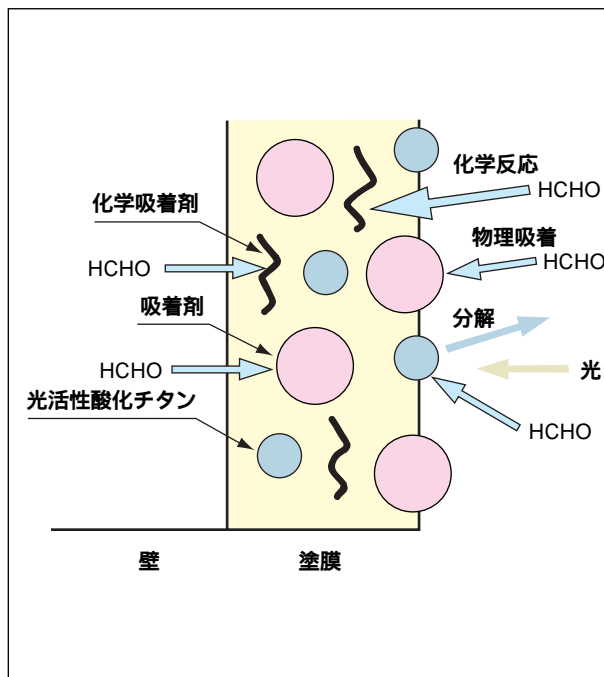


図6 汚染物質(ホルムアルデヒド)抑制機構モデル図

4.2.1 ホルムアルデヒドの定量方法

表6に気体中のホルムアルデヒドを各種試験方法により定量した結果を示す。AHMT法、⁷⁾光音響法、検知管法で行ったが、いずれもほぼ同じ値が得られたので、最も簡便な検知管法でホルムアルデヒド濃度を測定することとした。

表6 ホルムアルデヒド定量方法の比較

	AHMT法 (比色法)	マルチガスモニタ(B&K社) 赤外分光/光音響検出	検知管法 (乾式比色法)
測定に必要な空気量	1000ml	150ml × 3回	200ml
ホルムアルデヒド 気体 100ml	10	11	9
ホルムアルデヒド 気体 50ml	6	6	5

単位：ppm

試験方法：3L臭気袋にホルムアルデヒド気体を上記量入れて測定

図7にホルムアルデヒド除去能を調べるための実験装置を示す。一定時間後のホルムアルデヒド濃度を検知管で測定し、初期の値に対する変化率をホルムアルデヒド除去率とした。

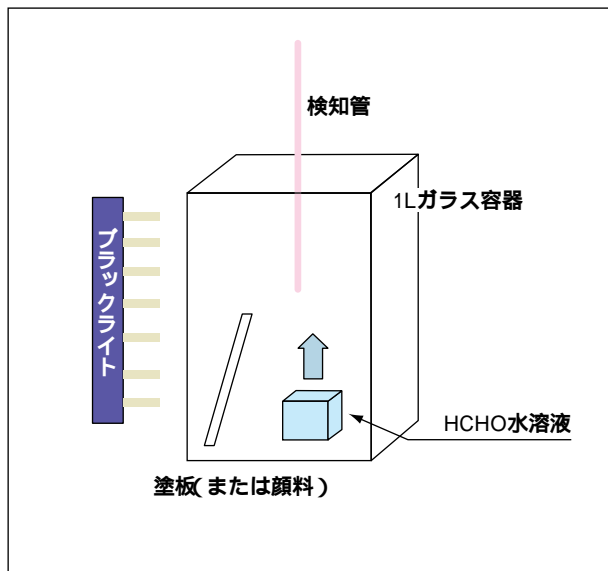


図7 ホルムアルデヒド除去能測定方法

4.2.2 物理的吸着

通常塗料に使われているチタン白顔料および体質顔料、さらに一般に吸着効果があるといわれている珪酸塩系顔料のホルムアルデヒド吸着効果を調べた。図8に示すように、珪酸塩系顔料に吸着効果があることがわかる。また、この顔料は可塑剤等も吸着する能力を有し、図9には壁紙等に使用されていた難燃性可塑剤の揮発抑制能を示した。

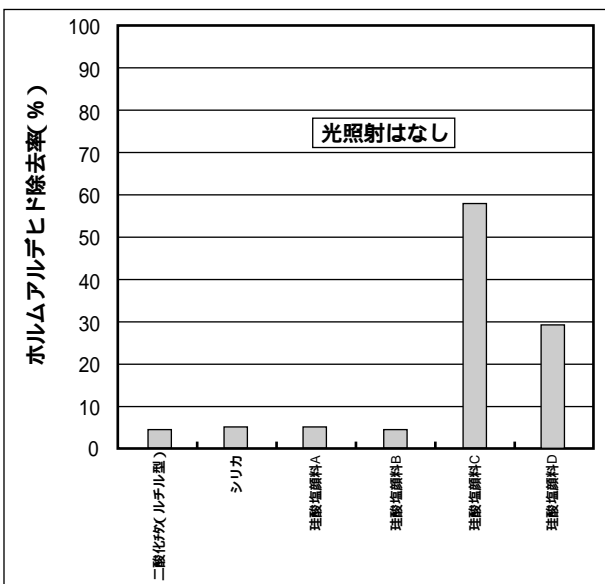


図8 各種顔料のホルムアルデヒド吸着能

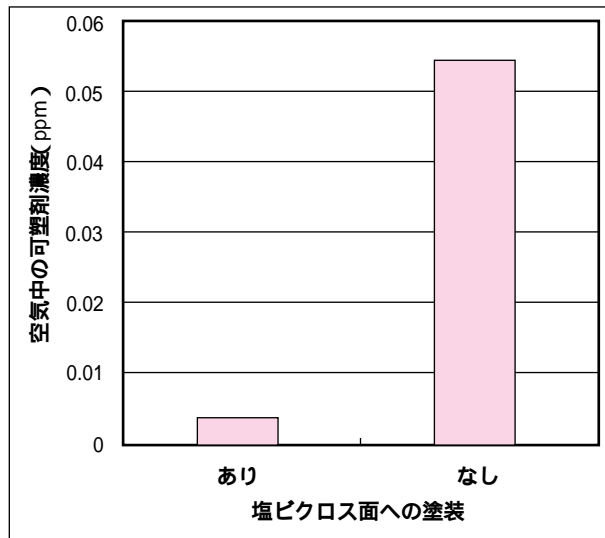


図9 珪酸塩顔料含有塗膜の難燃性可塑剤揮散防止効果

測定条件
 GC/MS法 測定対象：TCEP
 捕集管：有機リン用カートリッジ
 クロス面積/空気の比率：1.1m²/m³

4.2.3 化学的吸着

ホルムアルデヒドは構造もわかっているので、化学的な反応を利用して封じ込めることができる。図10にホルムアルデヒド中のカルボニル基と反応するアミン系化合物を用いたときのホルムアルデヒド除去能を示す。図11には繰り返しホルムアルデヒドを0.5mgずつ追加したときの除去能を示す。このようにアミン系化合物は優れたホルムアルデヒド除去能を示し、繰り返ししてもその効果が持続することが確認できた。しかし、このタイプは、最終的には飽和によって効果がなくなっており、消耗型といえる。

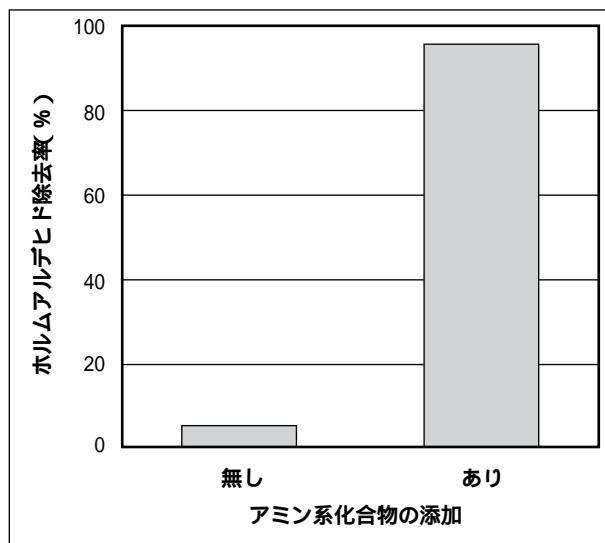
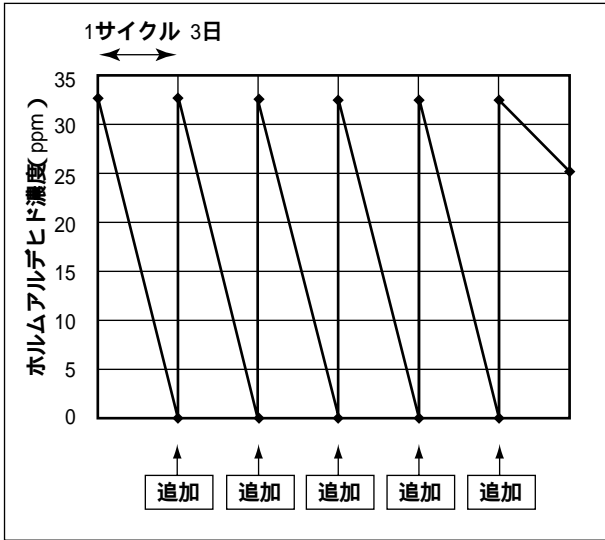


図10 アミン系化合物によるホルムアルデヒド化学吸着



追加：1%ホルムアルデヒド水溶液50mg

図 11 アミン系化合物のホルムアルデヒド除去能の持続性

4.2.4 光触媒による分解

昨今、光活性二酸化チタンを用いた研究が盛んに行われ、磁器タイル面やガラス面などに用いられ、有機化合物分解能、表面親水性能、抗菌性等が注目されている。図12に光活性二酸化チタンを塗膜に入れたときの分解能の結果を示す。光未照射時ではホルムアルデヒド濃度に変化は見られないものの、光を照射すると減少することがわかる。しかし、塗膜自身も有機物であるために分解を受ける可能性があるため、光活性二酸化チタンが配合された塗膜を促進耐候性試験機にかけて劣化の進行を調べた。

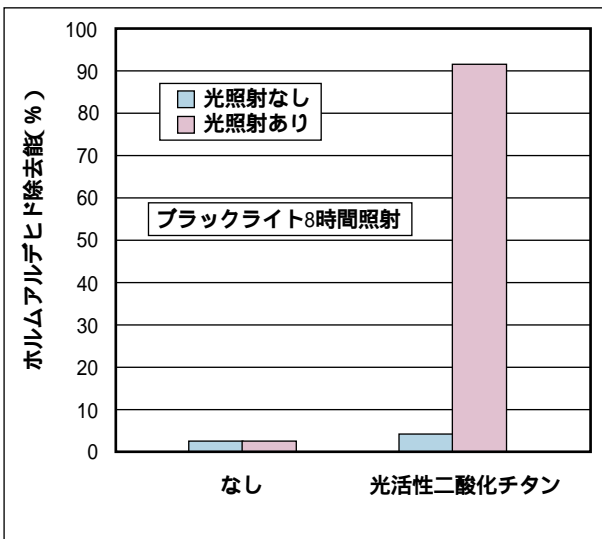


図 12 光活性二酸化チタンのホルムアルデヒド除去能

図13に示すように添加量が多いと、サンシャインウェザーメータ SWOM 200時間で劣化が始まるが、ある一定量以下であれば、劣化がなかつ分解効果もあることが確認できた。

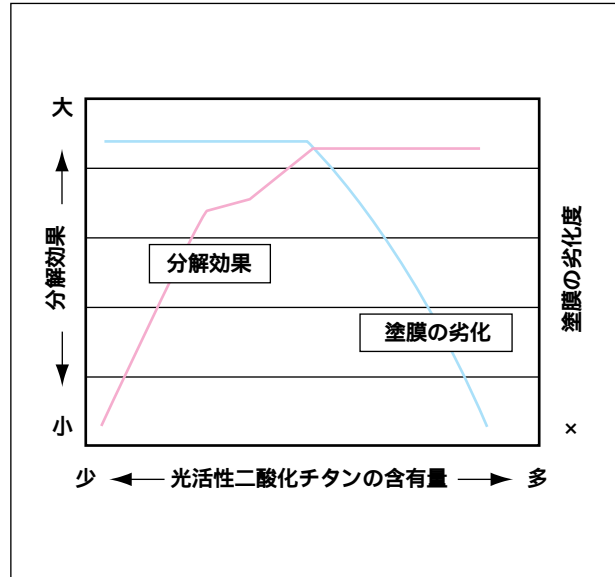


図 13 光活性二酸化チタン量と塗膜の劣化

塗膜の劣化度：
サンシャインウェザーメータ200時間での塗膜の黄変
チョーキング度合いで評価

5. 塗膜性能

表7に水性つや消し塗料配合でのJIS K 5663に準じた塗膜性能試験結果を示す。内装用塗料としての性能をほぼ満足していることが確認できた。

表 7 つや消し塗料配合での塗膜性能試験結果

		試験結果	要求項目
塗装作業性			2回塗りで塗装作業性に支障がないこと
低温安定性			-5℃に冷やしたとき変質しないこと
乾燥時間	20		2時間以内
	5		4時間以内
塗膜の外観			塗膜の外観が正常であること
隠蔽率			0.95以上
耐アルカリ性			18時間浸漬
耐洗浄性			100回の洗浄に耐えること

試験方法は、JIS K 5663 合成樹脂エマルジョンペイントに準拠

6. 終わりに

社会問題となっている室内空気汚染の現状への対策の一つとして、揮発性物質を殆ど含有せず、揮発性汚染物質を抑制するという機能を持った塗料の技術を確立することができた。

実際の居住室内空間での持続的効果の確認、ユーザーの望む色への調色方法、さらにホルムアルデヒド以外の揮発性汚染物質に対する効果を見ていかなければならない等課題はまだ多く残されている。また、最近では環境ホルモン(内分泌攪乱物質)の問題も騒がれ、現時点では対象となっていない原料でも、いずれは、規制されてくる場合もあると思われる。そのためにも少しでも人体、環境に優しい原料を用いて、塗料を作っていく努力が必要である。

今後、居住環境への関心がさらに高まっていけば、近い将来、内装に使う塗料はすべて、このようなVOCフリータイプになることも考えられる。このような流れに対応していくためにも単に環境に優しいということだけでなく、塗料でなければならないといわれるような魅力ある製品の開発を進めていきたいと思う。

引用文献

- 1) 特集健康建築:化学物質室内空気汚染、建築雑誌、113 [1421]、p.015 - 057(1998)
- 2) 健康住宅研究会:ユーザーズ・マニュアル 1998年3月
- 3) 健康住宅研究会:設計・施工ガイドライン 1998年3月
- 4) 厚生省・快適で健康的な住居に関する検討会議:「健康住宅関連基準策定専門部会化学物質小委員会報告書」, 1997
- 5) 〔社〕日本塗料工業会:塗料・塗装に関する第一次室内環境対策 - 室内用建築塗料の目標基準設定 -、塗装と塗料、45 [6]、p.45-47(1997)
- 6) WHO, Air quality guidelines for Europe, Regional Publications European Series No.23,1987
- 7) 〔大気汚染物質測定法指針()環境庁大気保全局〕「公害と対策」.16 [11]、p.1037-1053 (1980)