

技術ノ - ト

ウレタン樹脂塗料の防かび処理

Antifugus processing for polyurethane resin paints

宮崎 巖* 茨田正孝* 横澤佑治*

1. はじめに

ウレタン樹脂を主成分とした塗料は木材製品, 金属製品およびプラスチック製品等の多くの分野で使用されている。しかし, ウレタン樹脂塗料は他の樹脂の塗料に比べ, かびがきわめて生えやすく, 塗装膜の劣化はもとより, 人の健康にも影響を及ぼしている。

また, 塗料に使用されるウレタン樹脂は化学構造の異なる多くの種類があり, そのほとんどがかびによる劣化を受けている。

そこで, 一液形, 二液形の数種のウレタン樹脂塗料についてかび発生度合の相違の検証および各ウレタン塗料に対応した薬剤添加による防かび処理方法を検討した。

2. 実験方法

本研究では(1)ウレタン樹脂塗料自身のかびに対する抵抗性(2)防かび処理後の効果についての2項目について検討した。ウレタン樹脂塗料は全てクリア塗料で, 下記に示す塗料を選定した。

一液形塗料 a 湿気硬化形 b 油変性形 c 水系エマルジョン形

二液形塗料はウレタン樹脂塗料の中で日本で一番使用量が多いアクリルウレタン形塗料を対象とした。

a 主剤・硬化剤比【8 : 1】.....一般系

b 主剤・硬化剤比【4 : 1】.....耐候性向上形

2.1 ウレタン樹脂塗料自身のかび抵抗性

一液形塗料はそのまま, 二液形塗料は主剤, 硬化剤の混合比率になるよう各主剤, 硬化剤を一定量秤り, ディスコカップの中でガラス棒により混合して調製した。

No.2のろ紙を短冊状に切り, ろ紙の両面に各一液, 二液形塗料を刷毛塗りした。塗装後実験台側面に7日間吊して自然乾燥した。7日後乾燥したろ紙を径が4cm程の円形に切り試験片とした。

また, 対比する塗料としてアクリルエマルジョン塗料(一液形)を同様な方法により処理して試験片を作製した。これらの試験片はかび抵抗性試験方法「JIS Z 2911の一般工業製品の試験方法」でかびの種類のみJIS Z 2911の塗料の試験の5種のかびを使用し, 塗料のかび抵抗性を検証した。

2.2 防かび処理後の効果

添加する防かび剤として下記の薬剤(試薬および原体で純度90%以上)を選択した。

2-(4-チアゾリル)-ベンツイミダゾ-ル[チアヘンダゾ-ル](TBZ)

ベンツイミダゾリルカルバミン酸メチル(BCM)
2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル(TPN)

N,N-ジメチル-N'-フェニル-N'-(フルオロジクロロメチルチオ)-スルファミド(ジクロフルアニド)
ヒノキチオ-ル

2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)-ピリジン

エチルフェニルチオカルバミン酸亜鉛

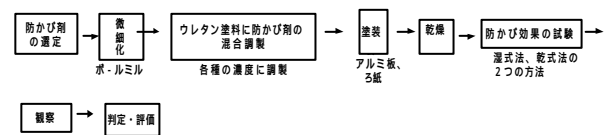
BCMと2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)-ピリジンの等量混合物

薬剤の各塗料への混合調製方法および塗装法は図1に示した行程により処理した。

試験片はろ紙(No.2)とアルミニウム板JIS H 4000(A1050P)で大きさが76×26×1mmのものを使用し, アルミ板は片面のみ塗装した。試験片は乾式法と湿式法で防かび効果を評価した。

乾式法は無機塩類+ぶどう糖の水溶液を試験片に噴霧する完全栄養液添加法, 湿式法はペプトン+ぶどう糖寒天培地で平板培地を作製し, その上に試験片のせる方法で, ともにかびが生えやすい環境をシャーレ内に設定する方法である。試験片の培養期間は前者が乾式法の標準的期間である28日間, 後者は湿式法であり14日間とした。

一液形ウレタン塗料



二液形ウレタン塗料

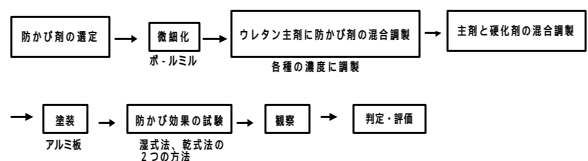


図1 ウレタン樹脂塗料の防かび処理行程

* 資源環境技術グル - プ

表1 ウレタン塗料とアクリル塗料のかび抵抗性

かび発生度合	塗料の種類										
	ウレタン一液湿気	ウレタン一液油変	ウレタン一液水系	ウレタン二液2:1	ウレタン二液4:1	ウレタン二液8:1	ウレタン二液硬化剤	ウレタン二液硬化剤	ウレタン二液硬化剤	アクリルA	アクリルB
	5	5	1	5	5	5	5	5	5	0	0

注 かび発生程度の表示

- 0：試験表面にかびの発生は認められなかった。
- 1：試験表面に発生したかびは試験表面の1%未満であった。
- 2：試験表面に発生したかびは試験表面の1~10%であった。
- 3：試験表面に発生したかびは試験表面の10~30%であった。
- 4：試験表面に発生したかびは試験表面の30~70%であった。
- 5：試験表面に発生したかびは試験表面の70~100%であった。

表2 一液形（湿気硬化形）の防かび効果

添加防かび剤の名称 略称も含む	防かびの効果	
	サブロー培地下敷き法 (湿式法) ろ紙	完全栄養液添加法 (乾式法) アルミ板
チアベンタゾール (TBZ)	添加濃度1.0%で、少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.0%では、中程度のかびが発生したが、1.5%で少量のかび発生にとどめた。
ベンツイミダゾリルカルバミン酸メチル (BCM)	添加濃度0.1%のきわめて低濃度でかび発生を防止できた。	添加濃度1.0%で、かびの発生を防止でき、添加濃度0.25%で少量の発生に抑制できた。
テトラクロロイソフタロニトリル (TPN)	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。
ジクロルアノド	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。
ヒノキチオール	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.5%で少量のかび発生にとどめることができた。

表3 一液形（油変性形）の防かび効果

添加防かび剤の名称 略称も含む	防かびの効果	
	サブロー培地下敷き法 (湿式法) ろ紙	完全栄養液添加法 (乾式法) アルミ板
チアベンタゾール (TBZ)	添加濃度1.0%で、少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.0%では、中程度のかびが発生したが、1.5%で少量のかび発生にとどめた。
ベンツイミダゾリルカルバミン酸メチル (BCM)	添加濃度0.1%のきわめて低濃度でかび発生を防止できた。	添加濃度1.0%で、かびの発生を防止でき、添加濃度0.25%で少量の発生に抑制できた。
テトラクロロイソフタロニトリル (TPN)	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。
ジクロルアノド	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。
ヒノキチオール	添加濃度1.0%で少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.5%で少量のかび発生にとどめることができた。

表4 二液形（主剤：硬化剤比 8：1）の防かび効果

添加防かび剤の名称 略称も含む	防かびの効果	
	サブロー培地下敷き法 (湿式法) ろ紙	完全栄養液添加法 (乾式法) アルミ板
チアベンタゾール (TBZ)	添加濃度1.5%で、少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.0%で、少量のかび発生にとどめることができた。
ベンツイミダゾリルカルバミン酸メチル (BCM)	添加濃度0.5%でかびの発生を防止でき、添加濃度0.25%で、微量の発生に抑制した。	添加濃度0.5%で、かびの発生を防止できた。
テトラクロロイソフタロニトリル (TPN)	添加濃度2.0%でも中量のかびが発生した。	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。
ジクロルアノド	添加濃度2.0%でも中量のかびが発生した。	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。
ヒノキチオール	添加濃度1.5%で、少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度2.0%で、かびの発生を防止できた。
エチルフェニルチオカルバミン酸亜鉛	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。
BCMとテトラクロロメチルスルホニルピリジンの複合剤 混合比(1:1)	添加濃度1.0%で、少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.0%で、微量のかび発生に、1.5%で、かび発生を防止できた。

接種したかびの種類は2.1と同様にJIS Z 2911の塗料の試験方法の5種を用いた。

試験後の観察は目視と実体顕微鏡倍率×20を併用し、かびの発生度合の判定は表1の下部に示す基準で評価した。

3. 結果と考察

3.1 ウレタン樹脂塗料自身のかびに抵抗性

水系ウレタン塗料を除き、表1に示すようにほとんどの塗料でかびが試験片全面に発生し、かびに対する抵抗性がきわめて低いことが明確となった。対比のアクリル塗料ではかびの発生が全くなく抵抗性が認められた。

二液形系の主剤、硬化剤別のかび抵抗性も全ての試験片でかびが全面に発生し主剤、硬化剤ともにかびが生えやすいことがわかった。

表5 二液形（主剤：硬化剤比 4：1）の防かび効果

添加防かび剤の名称 略称も含む	防かびの効果	
	サブロー培地下敷き法 (湿式法) アルミ板	完全栄養液添加法 (乾式法) アルミ板
チアベンタゾール (TBZ)	添加濃度2.0%で、少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.5%で、少量のかび発生にとどめることができた。
ベンツイミダゾリルカルバミン酸メチル (BCM)	添加濃度1.0%でかびの発生を防止でき、添加濃度0.25%で、微量の発生に抑制した。	添加濃度1.0%で、かびの発生を防止できた。
テトラクロロイソフタロニトリル (TPN)	添加濃度2.0%でも中量のかびが発生した。	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。
ジクロルアノド	添加濃度2.0%でも中量のかびが発生した。	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。
ヒノキチオール	添加濃度2.0%でも中量のかびが発生した。	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。
テトラクロロメチルスルホニルピリジンの複合剤	添加濃度1.5%で、少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度2.0%で、かびの発生を防止できた。
エチルフェニルチオカルバミン酸亜鉛	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。	添加濃度2.0%でも多量のかびが発生した。
BCMとテトラクロロメチルスルホニルピリジンの複合剤 混合比(1:1)	添加濃度1.0%で、少量のかび発生にとどめることができた。	添加濃度1.5%で、微量のかび発生にとどめることができた。

3.2 防かび処理後の効果

薬剤添加処理した各ウレタン樹脂塗料の防かび効果試験では、防かび剤の種類により、効果に差があることが判明した。

一液形では湿気硬化形、油変性形ともベンツイミダゾリルカルバミン酸メチル (BCM) 添加品が表2, 3に示したように少量の添加でかびの発生を抑制できた。他の防かび剤でも1.0%以上添加することである程度の効果が得られた。

二液形では主剤・硬化剤比【8：1】および【4：1】品においてBCMのみ表4, 5のように0.25~0.5%の少量の添加でかびの発生を抑制できたが、他の防かび剤は2.0%以下の添加で、ある程度抑制できたものが2種(TBZとテトラクロロメチルスルホニルピリジン)で、2.0%添加でも全く効果が得られないものが4種あった。全般的に一液形に比べ防かび剤の添加の効果は弱かった。

BCMとテトラクロロメチルスルホニルピリジンの等量混合品はBCM単独品に比べ効果はやや劣るが1.0%添加でかびの発生を抑制でき、目視観察ではBCM単独品以上に塗装膜の光沢を無添加品並に保持することができた。

4. まとめ

ウレタン樹脂塗料はほとんどの種類でかびが多量に発生し、他の塗料比べきわめてかびに対する抵抗性が低かった。

一液形ウレタン樹脂塗料は二液形に比べ比較的小量の防かび剤添加で効果が得られた。

二液形ではベンツイミダゾール系のBCM, TBZとピリジン・ハロゲン系のテトラクロロメチルスルホニルピリジンで防かび効果が得られ、また複合剤 (BCM + テトラクロロメチルスルホニルピリジン) 添加品は防かび効果を有するとともに無添加品並に塗装膜面の光沢を保持することができた。

(原稿受付 平成12年7月31日)