

自然塗料について

財団法人 日本塗料検査協会
性能評価部長 吉田 洋一

1. 自然塗料とは

塗料の起源はさわめて古く、太古の遺品にはすでに塗装物体などが多数発見されている。中世以降、油性塗料がヨーロッパ、次いでアメリカで発展した。このように塗料の始まりは油性塗料であるが、第1次世界大戦以後、ニトロセルロースの開発により塗料は画期的に変化し、さらに多くの合成樹脂が塗料原料として利用されると共に性能が飛躍的に進歩し高品質化が図られ、現在では合成樹脂塗料が主流となっている。「自然塗料」と称される塗料は植物性油脂を主原料とすることから、塗料の一般名称としては油性塗料に分類され、歴史的にみても古くから使用されているが、「自然塗料」と称することで新鮮なイメージを与えている。

「自然塗料」の明確な定義はないが、おおむね「石油資源や合成顔料等を含まない自然循環性又は再生産性のある天然素材を原料とした塗料」と言え、植物性油脂を主原料とし、天然樹脂、無機質着色材、無機質充填材、

植物アルコールと硬化触媒の有機金属塩等から構成される。ここでの自然循環性とは微生物により生分解して水と炭酸ガスになることをさす。いまは海外、特にドイツなどで木質系素材の木目を生かした塗料として広く使用されており、国内の自然塗料の多くはこれらの輸入品であるが、国内メーカーの一部も製造しており、正確な数字はないが国内塗料総生産量の1%以下であるのが実態である。

2. 自然塗料の成分

自然塗料の多くは「人と環境にやさしい」をコンセプトにしていることから、成分を積極的に開示して安全性をPRしている傾向がある。しかし、自然の原材料で製造されるから全て安全とは限らず、一部の成分について個人差はあるがアレルギー症状を示すことは周知の事実であり、使用に際して換気等にも十分注意することは合成樹脂塗料となんら変わりはない。

表1 自然塗料配合の一例

油性クリヤー	油性浸透ワックス	水性クリヤー
亜麻仁油スタンド油	亜麻仁油スタンド油	亜麻仁油スタンド油
亜麻仁油	亜麻仁油	トウゴマ油
ダンマル桐油	ひまし油スタンド油	密ロウ
桐油スタンド油	桐油スタンド油	桐油スタンド油
シトラール	シトラール	ひまわり油
ひまし油	密ロウ	カルナバロウ
ユーカリ油	ダンマル樹脂	オクテン酸ジルコン
珪土	カルナバロウ	珪酸
植物アルコール	亜鉛チョーク	無機質充填剤
オクテン酸ジルコン	オクテン酸ジルコン	界面活性剤（ひまし油、菜種油）
オクテン酸コバルト	オクテン酸コバルト	オクテン酸コバルト
	珪砂	レシチン・キサンタン・メチルセルロース
	植物アルコール	ほう酸塩 水

自然塗料は用途的には木質部の表面コーティングと表面に浸透させるワックスタイプに大別され、成分的には植物性油脂成分主体のものと、植物性油脂と天然樹脂を併用したものがある。また、着色剤は焼成酸化鉄など無機顔料が使用されているが、一部では微量の有機顔料を併用しているものもある。

自然塗料の成分についてメーカーあるいは輸入代理店の商品説明書から抜粋したものを表1に参考に示す。

自然塗料の主原料である植物性油脂はグリセリンと脂肪酸のエステル化合物であるが、グリセリンは3個の-OH基をもち、各々に脂肪酸が付加したトリグリセロール（又はトリグリセリド）が多い。

また、脂肪酸は不飽和結合（二重結合）のない飽和脂肪酸と、不飽和結合をもつ不飽和脂肪酸があり、また炭素数の違いにより多くの種類があるが、表2に飽和脂肪酸を、表3に不飽和脂肪酸の代表的なものを示す。

植物性油脂は脂肪酸の種類と比率により決まるが、表4に主な植物性油脂の構成脂肪酸を示す。

自然塗料には植物性油脂と共に天然樹脂が併用されることが多いが、天然樹脂は植物あるいは動物から分泌された樹脂状物質である。

天然樹脂には樹木の分泌物が地中で化石化した化石樹脂コーパル、樹木から分泌されて間もない樹脂状のダン

表2 代表的な飽和脂肪酸

脂肪酸名	炭素数	含油している油脂
カプロン酸	6	ヤシ油、パーム油
カプリル酸	8	ヤシ油、パーム油
カプリン酸	10	ヤシ油
ラウリン酸	12	ヤシ油、パーム油
ミリスチン酸	14	ヤシ油、パーム油
パルミチン酸	16	全ての動植物油
ステアリン酸	18	全ての動植物油
セロチン酸	26	密ロウ、カルナバロウ
メリシン酸	30	密ロウ

表3 代表的な不飽和脂肪酸

脂肪酸名	炭素数	不飽和結合数	含油している油脂
パルミトレイン酸	16	1	植物種子油
オレイン酸	18	1	ほとんど全ての油脂
エイコセン酸	20	1	菜種油
エルシン酸	22	1	菜種油
リノール酸	18	2	植物種子油
リノレン酸	18	3	亜麻仁油、他植物種子油
エレオステアリン酸	18	3	桐油

表4 主な植物性油脂の脂肪酸組成 (%)

脂肪酸	パルチミン酸	ステアリン酸	オレイン酸	リノール酸	リノレン酸	アラキジン酸	その他脂肪酸
亜麻仁油	4~9	2~5	20~35	5~20	35~58	0~1	0~2
サフラワ油	4~8	1~4	8~35	60~80	0~1	—	0~1
ひまわり油	3~8	2~5	15~35	50~75	0~1	—	—
綿実油	20~30	1~5	15~30	40~52	—	0~1	0~5
菜種油	1~4	0~2	10~35	10~20	1~10	0~1	35~63
オリーブ油	7~15	1~3	70~85	4~12	0~1	0~1	1~3
ヤシ油	4~10	1~5	2~10	1~3	—	—	70~96
ひまし油	0~2	2~3	88~94	3~5	0~1	0~1	0~1

マルゴム、マスチック、また、樹木の分泌物（やに）を蒸留したロジンなどがある。また、昆虫の分泌物で樹脂状のセラックなども使用される。

自然塗料に使用される主な原材料を表5に示す。

3. 酸化重合反応とホルムアルデヒド放散

油脂の硬化乾燥は酸化重合反応による。正確には酸化反応と重合反応であるが、光励起により脂質から脂質ラ

ジカルが生成し、脂質ラジカルが酸化反応によりヒドロペルオキシドを生成する。ヒドロペルオキシドは熱、光、金属イオン等により分解してアルデヒド、アルコール、ケトンなどを生成するが、このアルデヒドにはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及び他のアルデヒド類が含まれている。酸化重合反応は、脂肪酸の不飽和結合の位置に酸素が附加して反応は進行するが、酸素を供給する役割を担っているのが反応触媒である有機金属塩

表5 自然塗料に使用される主な原材料

物質名	主な原材料
亜麻仁油	亜麻の実から搾油される油、一般的な乾生油。
スタンド亜麻仁油	亜麻仁油を加熱酸化重合した油
桐油	アブラギリの種子から搾油される油。 α エレオスレアリン酸が主成分
スタンド桐油	桐油を加熱酸化重合した油
セラック樹脂	ラック貝殻虫が分泌する樹脂状物質（スティックラック）を精製した樹脂
ロジン	松脂を水蒸気蒸留した樹脂
白ロウ	ハゼの実から抽出した樹脂の不純物を除き晒したもの
ダンマル樹脂	フタバガキ科の樹木の樹液が土中で化石化した樹脂
カルナバロウ	カルナバヤシの葉から抽出した樹脂
コパル	南洋スギの樹液が土中で化石化した樹脂
テルペン樹脂	松ヤニ、松根油から抽出した樹脂
蜜ロウ	蜂の巣から抽出した蠟
カテキン	タンニンやポリフェノールの一種。皮張り防止剤として使用される
キトサン	カニの甲羅のキチンから抽出される天然樹脂
ラベンダーオイル	ラベンダー花からの精製油
オクチル酸コバルト	有機金属塩。表面硬化の乾燥促進剤
オクチル酸ジルコン	有機金属塩。内部硬化の乾燥促進剤
柿渋	未熟な果実や種子に含まれるタンニン。乾燥すると不溶性となり防水、防腐効果がある

で、これを配合することにより酸化重合反応が活発となり硬化が促進される。しかし、この一連の反応メカニズムは複雑なため十分に解明されていないが、植物性油脂を原料とする自然塗料はホルムアルデヒドの放散は避けられなく、植物性油脂を原料の一部として使用するフタル酸樹脂塗料、合成樹脂調合ペイント、ウレタン化油変性アルキド樹脂塗料等の合成樹脂塗料も同様にホルムアルデヒドの放散がある。反応触媒の有機金属塩としてオク

チル酸コバルト、オクチル酸ジルコンなどが良く使用されるが、表面硬化と内部硬化用の2種類を併用することが多い。油性塗料に有機金属塩を添加すると酸化重合反応が促進され、ホルムアルデヒドが放散されることを確認した測定結果がある。油性塗料に有機金属塩を無添加、標準添加、2倍量添加及び有機金属塩単独の場合のホルムアルデヒド放散量を、ガラスデシケータ法で測定した結果を表6と図1に示す。⁽³⁾

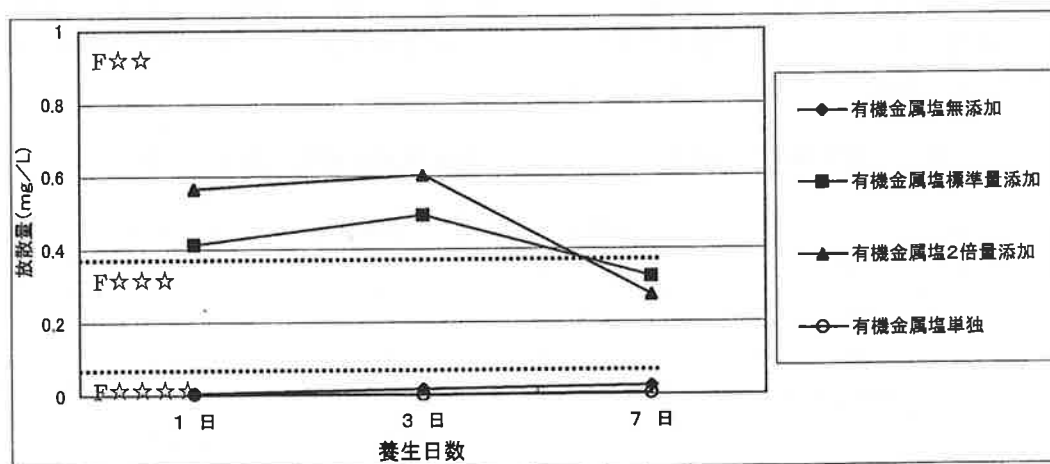


図1 有機金属塩配合とホルムアルデヒド放散量の関係

表6 有機金属塩配合とホルムアルデヒド放散量の関係(mg/L)

養生日数 試料	1日	3日	7日
有機金属塩無添加	0.005	0.016	0.024
有機金属塩標準量添加	0.413	0.493	0.324
有機金属塩2倍量添加	0.565	0.603	0.273
有機金属塩単独	0.003	検出せず	0.003

有機金属塩無添加では酸化重合反応が起こるまでしばらく誘導期があるため、初期での放散はほとんどないが、誘導期を過ぎると酸化重合反応も徐々に進むことから、養生日数と共に増加傾向にある。しかし、反応触媒が添加されていないことから反応が穏やかに進むため、ホルムアルデヒドの放散も低濃度であるが長期間継続することが予測される。

標準量及び2倍量添加では酸化重合反応が促進されるため、養生1日後から多量のホルムアルデヒドの放散が認められる。しかし、養生7日後になると酸化重合反応も次第に収まり、ホルムアルデヒドの放散も減少することが判る。別の実験では養生21日後でホルムアルデヒドの放散はほとんど収まることが確認されている。⁶⁾⁶⁾

また、有機金属塩単独では酸化重合反応が起こらないのでホルムアルデヒドの放散もほとんど認められない。

酸化重合反応は一方では発熱を伴うため、開放状態の塗料容器、塗料の付着した刷毛、ウエスなどを放置しておく、特に気温の高い夏季には自然発火し、火災に至ることもあるので、使用後は水に浸しておくなど適切な処置をすることである。

4. ホルムアルデヒド放散量測定結果

市販の自然塗料からのホルムアルデヒド放散量をデシケータ法で調べた結果を表7に示す。この結果は養生7日後の放散量であるが、測定した5銘柄のうち、1銘柄

を除いて濃度差はあるがホルムアルデヒドが検出され、放散等級では「F☆☆」に相当するものである。一方、放散の認められなかったNo.5は反応触媒の有機金属塩が配合されてなく、急激な酸化重合反応が起こらないためホルムアルデヒドの放散もなかったもので、時間経過と共に酸化重合反応が徐々に進行するに従いホルムアルデヒドの放散も考えられる。しかし、塗布量が少ないことから放散量も低濃度であると予測される。

この結果から塗布量が多く、厚膜になると放散量が増えることは明らかであり、また、塗り重ねの場合は塗装間隔にも影響されることから、現場施工においては工程毎の養生時間を十分に確保することを配慮すべきである。このように、植物性油脂の種類や有機金属塩の有無あるいは配合量によりホルムアルデヒド放散量は異なるが、植物性油脂を原料とする「自然塗料」からは、油性、水性を含めホルムアルデヒドの放散はさげられないことは良く理解しておく必要がある。

5. ホルムアルデヒド放散等級表示

建築基準法の改正により平成15年7月以降、建築基準法の対象建材はホルムアルデヒドの放散等級表示、例えば使用面積制限のない規制対象外は「F☆☆☆☆」など、放散量に応じた表示が必要となった。告示対象となる建材は17種類あるが、この中には塗料も含まれている。居室用に使用される全ての塗料が告示対象になる訳ではないが、自然塗料は告示対象に該当するかの判断で当初は混乱があった。告示対象塗料は国土交通省告示で明らかにされているが、「ホルムアルデヒド発散建築材料の審査方法について」に記載されている対象塗料を表8に示す。表8の11種類の塗料はホルムアルデヒドの放散がある、あるいは疑わしいものであるが、さらに次の3つの要件を満たしたものが告示対象となる。

表7 自然塗料からのホルムアルデヒド放散量測定結果（養生：7日）

No.	試料	放散量(mg/L)	放散等級	膜厚(μ)
1	水性シーラー(1)	1.69	F☆☆	13.5
2	水性シーラー(2)	1.65	F☆☆	16.4
3	油性クリヤー	1.08	F☆☆	7.1
4	油性浸透ワックス(1)	0.60	F☆☆	4.0
5	油性浸透ワックス(2)	検出せず	F☆☆☆☆	浸透

表8 建築基準法告示対象塗料

JIS No.	塗料名	JIS No.	塗料名
5492	アルミニウムペイント	5621	一般用さび止めペイント
5511	油性調合ペイント	5667	多彩模様塗料
5516	合成樹脂調合ペイント	5961	家庭用屋内木床塗料
5562	フタル酸樹脂ワニス	5962	家庭用木部金属部塗料
5572	フタル酸樹脂エナメル	5970	建物用床塗料
5591	油性系下地塗料		

- 1) いずれも、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂又はホルムアルデヒド系防腐剤を使用したものに限る。
- 2) ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂又はホルムアルデヒド系防腐剤を用いているかどうかは、当該塗料にこれらの樹脂等を用いてない旨の表示があるかどうかで判断する。
- 3) JIS規格に適合するかどうかを問わず実態上これらの塗料に該当するかで判断。

自然塗料は油性塗料であるから、3)の要件により油性調合ペイントあるいは油性系下地塗料に該当するが、大部分の自然塗料は1)の要件を満たさないため告示対象外となり放散等級表示は必要としない。しかし、市場の要求として告示対象外であっても放散等級表示を強く求められているのが実態である。これらの対応方法として、自然塗料のほとんどは1)の要件を満たさないことから国土交通省の大臣認定による放散等級表示が難しく、多くは日本塗料工業会の自主管理登録をして放散等級表示を行なっている。また、メーカーの自己責任による自主表示も認められているが、客観性に欠けることもあり、市場において十分に認知されていない。

一方、表8に示す告示対象塗料はユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂又はホルムアルデヒド系防腐剤を使用しなくとも、ホルムアルデヒドの放散がある、あるいは疑わしいものであるのに、1)の要件を満たさないと告示対象外となり大臣認定を受けられない矛盾がある。合成樹脂塗料及び自然塗料とも、現場施工品で1)の要件を満たすものはほとんどない現状では、告示対象外とするのではなく、適正な性能評価を行なって放散等級表示することが必要と考えられる。

6. おわりに

エコロジーということが良く言われる時代に、自然塗料は注目されているが、一部には安全性を誇張している傾向にある。しかし、自然塗料の原材料にもテレピン油、ジベンテン油など人体に有害とされる成分が含まれている商品もあり、また、引火性あるいは自然発火など安全性に対する配慮も必要なことから、使用にあたっては合成樹脂塗料と同様な管理・取扱いが必要となる。

自然塗料にはトルエン、キシレン、スチレン等の揮発性有機化合物(VOC)は含まれてないが、シックハウスあるいはシックスクールの原因物質となるホルムアルデヒドの放散はさけられないことから、販売する側も商品に対する十分な技術的知識をもち、使用者にそのことの正確な情報を伝えることが健康面、安全面から必要なことである。

現在の合成樹脂塗料は非常に高品質化、高性能化及び多機能化しているのに対し、天然原料のみで製造される自然塗料は性能的に劣ることから、限定された分野で特徴を生かした使用が適切であると思われる。

参考文献

- (1) 児玉正雄、坂東依彦、児島修二：塗料と塗装（増補版）
- (2) 油脂化学便覧改訂三版 日本油化学協会 編
- (3) 社団法人 日本塗料工業会：
「塗膜からのホルムアルデヒドの放散量の測定及び分類に関する標準化、他2件の調査研究及びJIS原案作成」成果報告書(A)(4) 自然塗料製品説明書
- (5) 吉田洋一：月刊建築仕上技術 Vol. 28、No.332(2003)
- (6) 吉田洋一、表悦子：塗装工学 Vol. 38、No.8(2003)