総 説

機 能 性 塗 料

中 山 博 之

関西ペイント株式会社 技術本部 (〒254 平塚市東八幡 4-17-1)

Functional Paint

Hiroyuki NAKAYAMA

Kansai Paint CO., LTD

(4-17-1 Higashi-yahata Hiratsuka-shi, 〒254)

1 はじめに

乾性油は漆とともに古くから塗料のバインダーとして用いられてきたが、現在では、高分子化学の進歩により合成樹脂が多く用いられるようになった。従来からの塗料の役割は物体の保護と美粧であるが、1980年代初期から保護と美粧に加えて特殊な役割を持つ塗料、すなわち機能性塗料が脚光を浴びるようになった。

しばしば、高性能塗料と機能性塗料という言葉が用いられる。これは1980年代に高分子の高性能化と高機能化が叫ばれたことに呼応する。高分子研究推進協議会の調査報告書によると¹⁾、“高性能とは外部刺激に対する抵抗、高機能とはインプットを質と量を変えてアウトプットする働き”と定義されている。この定義に従うと、高性能塗料には、従来の塗料の役割である物体の保護と美粧を長期に渡って達成する高防食性塗料、高耐候性塗料が挙げられ、機能性塗料には、インプットとアウトプットの質と量の異なる電波吸収塗料、示温塗料、制振塗料などが代表的なものとして挙げられる。後者が狭義の機能性塗料であるが、新規な塗料全般を機能性塗料と呼ぶこともある。ここでは、あまり定義にこだわらず、低公害性塗料以外の塗料について述べる。

2 機能性塗料の設計

塗装は表面改質技術の1つである。物体の表面を機能化するためには、塗装以外にも化成処理、電気化学処理、機械処理、イオン工学処理などが行われている。中でも、近年イオン工学処理の進歩はめざましく、真空蒸着、イオンプレーティング、イオンエッチング等により種々の表面の機能化がなされている。分子コーティングとも呼ばれ、Å単位の表面処理が可能であり、分子配列の制御された処理も可能である。これと比べて塗装は分子オーダーの制御は困難であるが、ある程度の膜厚があるので、広範囲の機能性付与が可能である。また被塗

物の範囲も広く、比較的低コストである。ゆえに機能型塗料は、ある程度の膜厚を有することを生かして、大面積の表面処理に差別化の方向があるものと考えられる。

機能型塗料を開発するためには、塗膜の基本的な性質のいずれかを利用することになる。目的に応じてそれらの性質を使い分けることになるが、基本的性質を大別すると表-1の5項目となる。そのイメージを図-1に示した。

(3) 物質移動制御は古くから利用されているが、この10年来(1)表面エネルギーと(2)エネルギー制御を利用したものが多い。(4)構造変化と(5)化学反応は今後の進展が期待されるものである。表-2に、関与している性質と用いられる役割の2つの尺度で代表的な機能性塗料を分類した。多くの性質が利用され、種々の目的に用いられていることが分かる。これらの商品化は、固有技術のレベルアップと塗料業界のイメージアップにも大きく貢献している。

次に各々の機能性塗料について述べるが、紙面の関係上最近の話題になっているものに限る。これら以外は文献を参照されたい²⁾。

3 自動車のための機能性塗料

自動車産業が成熟するにつれ、塗料に対する要求がますます強くなった。主要な要求は、多彩な色彩が出ること、長期に防食性と耐候性があることであるが、新しい機能として、耐チップング性、耐酸性雨性などが要求されているので、これについて述べる。

〔耐チップング塗料(A.C.C.)〕³⁾

過酷な条件で自動車を使用しても外観を損なわないことが必要であるが、その対策の一つとしてA.C.C.がある。自動車の走行中に小石などの石はね(チップング)により、塗膜に傷が生じてさびるのを防ぐ。特に北米、北欧などの寒冷地において、凍結防止用岩塩の用いられる場合に問題となり、チップングを受けやすいフード先

表-1 塗膜の基本的性質

基本的性質	内 容	具 体 例
(1) 表面・界面エネルギー	塗膜の表面エネルギー 塗膜と素材との界面エネルギー 表面吸着	○低エネルギー表面の着水防止塗料 ○界面エネルギー低下による防食性の向上
(2) エネルギー制御	塗膜全体あるいは添加物による電磁波、音波、振動、運動などのエネルギーの反射・吸収・透過制御	○導電性添加物による導電性塗料 ○振動エネルギー吸収構造塗膜による制振塗料
(3) 物質移動制御	塗膜の密性、塗膜と物質との親和性による物質の透過速度の制御	○空気、水、酸などの遮断による防食性 ○防汚剤溶出制御による防汚塗料
(4) 構造変化	何らかのエネルギーにより膜の構造あるいは物質が変化	○熱により発泡する難燃性塗料 ○忌避剤含有マイクロカプセルを有する防ねずみ塗料
(5) 化学変化	化学反応への抵抗性 樹脂あるいは添加物の触媒活性による物質の化学変化	○化学薬品に強い耐薬品性塗料 ○悪臭物分解反応の触媒となる酵素含有消臭塗料

図-1 塗膜の基本的性質

表-2 機能性塗料の種類

	電磁気的性質	光学的性質	熱的性質	機械的性質	界面的性質	化学的性質	生物的性質
安 全 性	電気絶縁 電界緩和 電波吸収	耐放射線 再帰反射	耐 熱 耐 温 難燃性(防火)	破瓶防止 滑り止め	防 曇 着水防止		防 虫 殺 菌 防ネズミ
快 適 性	帯電防止	多彩模様 新意匠仕上げ		制 振(防音)	はり紙防止 結露防止 建築用防汚 はつ油・はつ水 通気防水	消 臭(脱臭) 缶内面 ぬれさび消去	防かび
省エネルギー	光導電性 電子写真けい (野)書	太陽光選択吸収	遠赤外線放射	潤滑			無毒性防汚 防汚(船底等) 低毒性防汚 養殖網防汚 養藻用
情 報 産 業	通電性 磁性 電磁波シールド	光ファイバー被覆 光変色 蛍 光 蓄 光					
保 護		耐候性		ストリップابل 弾 性 耐チップング プラスチック用 超硬度 真空蒸着用		耐候性 防食性 耐薬品性 耐酸性雨水 水中硬化	

端、ルーフ先端、ホイールハウス等に塗装される。

2~5 mm 径の小石が自動車の走行速度に応じて塗膜に衝突する運動エネルギーは、 $10^4 \sim 10^6$ erg もあり、通常の塗膜では対抗できない。図-2 に示したように A.C.C. 層を設けるが、その塗膜物性は、運動エネルギーを吸収するために $\tan \delta$ が大きく、低温でも効果があるように T_g が小さく設計してある。

3・1 耐酸性雨塗料⁴⁾

石油、石炭などの化石燃料の燃焼によって硫酸酸化物や窒素酸化物を生じるが、これによる酸性雨が世界各地で最近問題になっている。自動車塗料においても、夏期の日中に黒色の塗膜は 80°C にも達するので、濃縮された酸によるダメージが大きい。

従来の自動車の塗り塗料にはメラミン橋かけが用いら

図-2 A.C.C. の物性

れており、これは酸に強くない。耐酸性を向上させるためには、メラミン橋かけを減らす必要があるが、それを補う他の橋かけが必要である。主にイソシアネートによるウレタン橋かけが用いられている。塗膜の T_g 及び疎水性を大にすることによって、酸の侵入を抑えることも効果がある。

ウレタン橋かけでは性能と安全性に問題があるので、最近非メラミン、非ウレタン系の新しい橋かけ反応が検討されている。①酸基、エポキシ基とヒドロキシル基の反応、②アルコキシシランとヒドロキシル基の反応、③エポキシ基、シリル基とヒドロキシル基の反応などが検討されており、早晚優れたものが選定されるものと考えられる。

4 情報産業に用いられる機能性塗料

情報化社会が進むにつれ、これらに関連する機能性塗料も多く開発された。これらは主に、塗膜の電磁気的性質と光学的性質を利用したものである。

塗膜は本来絶縁性であり、古くから絶縁塗料という商品がある。1989 年度の生産数量は 4.1 万 t であり、塗料全体の 2 % を占める。最近、広い分野から導電性塗料が要求され、目的に応じて表-3 の塗料が用いられて

各塗膜の T_g (静的測定法)

各塗膜の $\tan \delta$

いる。塗膜の体積固有抵抗を低下させるためには、導電性のフィラーが添加される。耐電防止には界面活性剤系、耐電放電シールドにはドーピングした TiO_2 、 SnO_2 系とカーボン、グラファイト系、電磁波シールドと通電には Ni, Ag, Cu, Al 等の金属系のフィラーが用いられる。

光学的性質を利用したものには、従来から蛍光塗料があるが、新しい機能性塗料として、屈折率の差を利用した光ファイバー被覆塗料が活躍している。ここでは電磁波シールド塗料と磁性塗料について述べる。

4・1 電磁波シールド塗料⁵⁾

導電性塗料の中で最も使用量が多いので、通常、導電性塗料とも呼ばれている。デジタル装置とう(搭)載の電子機器は、ON と OFF のスイッチング信号により不要電磁波を発生し、テレビ、ラジオ、コンピューターなどに電波障害 (Electro Magnetic Interference, EMI と略す) を起こす。これを防止するために導電性塗料が電子機器の内面に塗装されるが、これは、導電性塗膜に電磁波が当たると、塗膜中に渦電流が誘導され電磁波が反射されることを利用したものである。従来、電子機器の容器に金属製品が用いられたが、近年プラスチックの使用によって電波障害がクローズアップされ、わが国では

表-3 導電性に関連する機能性塗料

塗 料	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
電気絶縁塗料	10^{12} 以上
耐電防止塗料	$10^8 \sim 10^{11}$
耐電放電シールド塗料	$10^2 \sim 10^5$
電磁波シールド塗料	$10^{-3} \sim 10^{-2}$
通電性塗料	$10^{-5} \sim 10^{-3}$

1986 年から業界の自主規制がスタートした。対象とされる電磁波の周波数は 150 kHz $\sim$ 1 GHz (10^6 kHz) とかなり広い。

Ag, Cu, Ni などの金属粉をフィラーを用いた、体積固有抵抗 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の塗料である。それぞれの金属粉における塗膜厚と導電性の関係を図-3 に示した。従来軍用機器や高級無線機器には Ag が用いられたが、汎用機器に使用するとコストが合わないもので、Ni 系が開発された。しかし、Ni 系は抵抗率が大きいので、200 MHz 以下の周波数のところでシールド効果が小さい。Cu 系は導電性は良いが酸化されやすいので、現在 Ni 系が主流であるが、Cu 粉末の表面処理技術が進歩したために、Cu の使用が伸びつつある。競合技術として、めっき、真空蒸着、金属溶射、スパッタリングなどの表面処理及びフィラー混合による素材自体の導電性化がある。

4.2 磁性塗料⁶⁾

被塗物に塗布することにより磁化可能な塗膜を形成し、磁気記録材料となる。主な用途は磁気テープ用と磁気カード用である。磁気テープ用はテープメーカーが自社で製造・塗装しているので通常その塗料は商品として扱われていない。最近磁気カードの用途拡大が目覚ましく、磁性塗料も市販されるようになった。酸化鉄、コバルト含有酸化鉄、バリウムフェライト等の針状磁性粉をフィラーとして用いる。これらの保持力を図-4 に示した。乱暴に扱われる磁気カード用には、外部磁界によ

図-3 Ni, Cu 系塗料の膜厚と表面抵抗の関係

図-4 各種磁気媒体の消磁特性

る消磁を防ぐため、高保持力のバリウムフェライトが用いられる。塗装直後に直流の強磁場を通過させて、磁性体の配向により記録特性を向上させる。

5 快適性に寄与する機能性塗料

豊かな社会を求めて快適性が重視されるようになった。快適性に関連する機能性塗料として、耐電防止塗料、防音塗料、はり紙防止塗料、結露防止塗料、着水防止塗料、通気防水塗料、脱臭塗料、防かび塗料などある。これらは我々の日常生活に悪影響を及ぼす因子を除去するものであるため、安全性さらに社会福祉性にも深い関連がある。これらは塗膜の界面的性質を利用したものが多く、時代の進歩に応じて改良・開発がなされている。代表的なものについて次に述べる。

5.1 結露防止塗料⁷⁾

気温差によって発生する結露を防止し、住環境における不快感、かびやさびの発生を防止する。建物の天井、屋根裏、地下室、空調ダクト、スプリンクラーの配管、流し台の裏側などに用いられている。けいそう土、ひる石、パーライト、炭酸カルシウムなどのフィラーを含有しており、塗膜は多孔質、吸湿性の構造である。膜厚が

図-5 各種材料の着水力 (-15°C)

大きい程結露防止性が大なので、目的に応じて膜厚が決定される。膜厚が大きい場合には断熱性、共振性もある。新しい材料として、有機無機複合体の親水性薄膜が用いられている⁸⁾。ルームエアコンにおいて、冷却時の凝縮水によるアルミフィン材の腐食、結露に伴う騒音の発生などが問題となっており、フィン材の結露防止のために用いられている。

最近の住宅用建築物は気密性が向上し、構造物内部で結露しやすくなり、かびの発生により居住性が損なわれる。これを防止するために、結露防止塗料と類似の透湿性防水塗料が開発されている⁹⁾。

5.2 着水防止塗料¹⁰⁾

寒冷地においては着水によるトラブルが多い。ドアの開閉不能、自動車の運行不能など日常的な問題もあるが、航空機の着水による墜落、船舶のトップヘビーによる転覆、鉄道における着水による運行障害、鉄塔の倒壊など大きな災害につながることも多い。

シリコン樹脂、アルキルシリケートとLi化合物を反応させた塗膜が、着水防止に効果がある。図-5に示すように着水力は他の材料に比べて非常に小さい。

6 生物にかかわる機能性塗料

人間にとって快適性もさることながら、地球環境の保護は最近さらに重要視されている問題である。これは地球に生存するすべての生物が共生し得る事を意味する。

従来、生物を忌避または殺傷することにより、その生物による被害を防止する塗料がある。防かび塗料、防虫塗料、防藻塗料、海洋付着物を防止する防汚塗料などである。最近、マイクロカプセル化ネズミ忌避剤含有の防ネズミ塗料も開発された¹¹⁾。近年、人体に対する毒性、環境汚染などを考慮して、これらに用いる薬剤が見直されている。これらとは逆に、海藻の成育を促進する養藻塗料もある。これらの塗料は、主に塗膜の基本的性質である物質移動制御機能を利用したものである。

6.1 船底防汚塗料¹²⁾

機能性塗料として最も古くからある塗料の一つである。船底や海中構造物に付着するフジツボ、イガイ、ホヤなどの動物やアオサ、アオノリなどの海藻の付着を防止するものである。特に船底の付着生物は船の運行効率を低下させるので、付着防止に多くの努力がなされている。従来、図-6に示したポリマーが用いられて効果を上げている。これはSnの溶出による生物忌避性と、塗膜表面の易摩耗性により、防汚性を発揮している。近

図-6 船底防汚塗料用ポリマー

年、海洋汚染の立場から有機Snの使用が中止し、これの代替として、窒素、硫黄系有機物が薬剤として利用されつつある。また、シリコンを主成分とした親水-疎水相分離膜が、完全無毒性塗料として開発され、原子力発電所の取水管などに利用されている¹³⁾。

6.2 養藻用塗料¹⁴⁾

海藻の生成を促進する塗料である。防汚塗料の逆で、生物の好むもの-海藻用の養分-を溶出させるものである。塗膜から溶出する養分は微量であるが、塗膜のごく近傍では(100 μ m以内)養分が充足されているので、海藻の稚幼体の成育促進に効果がある。ゆえに海洋汚染の心配もない。現在は食用海藻の養殖に用いられており、磯焼対策も検討されている。

7 おわりに

紙面の関係上、最近の話題についてのみ述べた。今後とも、社会的要請の変化によって、新しい機能性塗料の生まれることが期待される。

〔平成4年(1992年)4月9日受理〕

文 献

- 1) 日本産業技術審議会“我が国の知識集約型産業の今後の動向調査研究報告書-高分子材料の技術革新の動向について”(1982) p. 9
- 2) 例えば、鳥羽山満“機能性塗料”，工業調査会(1984)；清水俊明，狩野雅史，塗装工学，24，410(1989)
- 3) 岩戸 進，塗装工学，23，304(1988)
- 4) 杉浦新治，自動車技術，45(6)，(1991)
- 5) 板野俊明，表面技術，42(1)，22(1991)
- 6) 三輪義昭，工業材料，37(7)，33(1989)
- 7) 山口 猛，塗装工学，25，107(1990)
- 8) 三代沢良明，実務表面技術，34，199(1987)
- 9) 佐々布博之，工業材料，38(6)，59(1990)
- 10) 大石不二夫，村瀬平八，表面，28，988(1990)
- 11) 狩野雅史，高橋輝行，塗装工学，27，66(1992)
- 12) 今井丈夫編“機能性コーティング”日刊工業新聞社(1986) p. 35
- 13) 岸原雅人，中西 靖，米原洋一，塗料の研究，1989，(116)，2
- 14) 中山博之，塗装工学，21，451(1986)