非粘着性塗料

徳田 哲男*，寺川 馬一郎*

Nonstiky Paint

Tetsuo TOKUDA*, Kiichiro TERAOKA**

付いては困るものを付かせないための塗料を「非粘着性塗料」と定義づけ、その非粘着性、離型性機能と効果を概略的に解説し、一部を理論づけた。またその用途も、現在、市場化されているものの多くは常乾型で、家庭用日常品から工場などの大型プラントに及んでいる。

1. 汚れと付着物

現在の便利化された文明社会で、日常生活でも職場の中でも、汚れものや付着堆積物の清掃・除去作業は職業化されているものもあるほどであり、家庭の主婦から工場の技術者に至るまで、汚れや付着物に対する悩みのタネは多い。

このやっかいなものは、付着物、付着の仕方、付着してからの様相がさまざまであり、簡単に払って落とせるものから、思いの外に時間と手間がかかるものまであり、除去作業に人手や動力がかかり、その作業はなかなかばかにならない。

この付着現象の中で、最も日常的なゴミやチリ・ススなどの微細物の付着は、主に静電気的な作用に起因するのであるが、これは美観や機能を損ねるばかりでなく、チリやホコリがさらに汚物や湿気を呼び、エアコン・内燃機関などの網目に目づまりや熱伝導阻害を起こしたし、ホッパーなどにブリッジ現象を起こしたりして、トラブルや事故を引き起こす原因ともなる。そのため、定期的な点検を行い、その対処や対策に、日常的な配慮を怠ることはできない。

これらの付着物と付着の仕方は被着体の材質と表面の形状・状態によっても様々である。付着の様相をごく常識的に類別化すると、表1のように

表1 付 着 の 様 相

付着の形態	付 着 物	付 着 の 現 象	付 着 の 機 構
吸 着	水滴，チリ，スス，灰，微粉体	網目，多孔質材などの混入，目詰り，ホッパー等のブリッジ現象	静電気的作用
粘 着	油煙，タール，ワックス，スラッジ，ポリマースケール，シロップ	ぬれ→浸透拡散 キレツ，孔への陥入	ファン・デル・ワールス力（2次結合力） 油性結合
接 着	コールタール，ゴム，レジン	ぬれ→投錨的結合 ブロッキング	化学的結合力（1次結合力） 分散力
固 着	ヘドロ，スラリー，ピッチ，燃焼残渣	セメントの固化 血液の凝結，焼結	残渣物の1次および2次結合力の複合

* 持田商工㈱ 第2営業部
〒101 東京都千代田区岩本町2-10-12
☎03-861-6161
** 持田商工㈱ 川口工場研究室
〒333 埼玉県川口市前川3-20-22
☎0486-68-2111

*Mochida Co., Ltd.
10-12, Iwamoto-cho 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101
**20-22, Maekawa 3-chome, Kawaguchi-shi, Saitama 333

これをまとめることができる。

これらの付着物を付かなくさせる方法として、表面処理的には、1つに被着体の表面をぬれないようにさせる。浸透させないようにする。付着物をすべりやすくさせる。帯電させないようにさせる。さらに凸凹をつけて、接触面積を小さくさせることである。

そのための一般的に通常行われている方法としては、

(1) フッ素樹脂・シリコン樹脂、あるいはこれらのゴム質系のトップコート。又はこれを主バインダーとした塗料のコーティング。あるいはこれらのオイル・グリース・ペーストなどの一次的な表面処理剤の塗布

(2) ガラスビース・骨材などの粉粒物入りの塗剤の吹付けによる一様な凸凹面の形式。

(3) これらの組成からなるシートの貼着。又はマスキングテープの貼付け。

(4) 熱可塑性樹脂を主剤とし、易はく離性皮膜を形成するもののトップ・コート。

このうち(1)と(2)から、硬化塗膜を形成して、本題の塗料又はプラスチック・コーティングとして得るものについて、ここで非粘着塗料と定義づけて、非粘着性の機能と因子について、その概略を私見をまじえながら説いてみることにする。

2. 塗料の非粘着性の機能と諸因子

現在、この種の塗料・コーティング剤として、市場に広く供せられているものとして、フッ素樹脂系・シリコン樹脂系があり、使用され、応用されている範囲も、一般家庭から工場の作業・生産管理面まで多種・多岐にわたっている。

これらの樹脂の非粘着性因子を分析すると、以下の表面物性の1つ又は2つ以上が複合し、相乗して機能化されている。

(1) “ぬれ”にくいこと

水や油、溶剤など液体に表面がぬれ難いこと(付着ぬれ・拡散ぬれ)、浸み込みにくいこと(浸透ぬれ)、すなわち疎水性・撥油性であることである。これを数値に示したのが表2である。疎水性を表わす数量として、接触角と同様、臨界面張

力(r_c)もよく用いられている数値であり、接触する液体の表面張力を r とすると、 r が r_c より大きい液体には接触する表面はぬれにくいという関係があり、テフロン・シリコン樹脂は最もぬれにくいことがわかる。このことは樹脂の表面層の分子構造に関係があり、ポリマー表面の置換基にフッ素系(例えばトリフロロメタンなど)、メチル・ベンゼン基がつくとぬれにくく、水酸基・酢酸基などのあるものは一般にぬれやすく、ビニール基・塩素基は、その中間に位置している。

表面張力に対して、ぬれようとする働きを表わす物性単位として溶解度パラメーター(SP)があるが、SP値は分子団の凝集エネルギーと考えられ、次式によって計算される。

$$LA = (H - RT) / V \quad (\text{cal/cc}) \quad (1)$$

$$S \cdot P = \sqrt{LA} \quad (\text{cal/cc}) \quad (2)$$

(LA:凝集エネルギー, R:気体定数, V:モル容積, T:絶対温度)

S・P値の大きいほどよく親和し、接着しやすいことが立証されており、表示の数値はフッ素樹脂・シリコン樹脂はS・P値は最も小さく、接着し難く非粘着性であることを示している。

又、この凝集エネルギーすなわち接着力(付着ぬれ)は、次式でも表わされる。

$$LA = r_c \cdot (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

同じ表面張力 r_c を有する液体では接触角 θ が大きいほど、凝集エネルギーが小さくなり、その液状物は表面から離脱しやすいことになる。表示の接着力の値はこれらのプラスチック・フィルムにエポキシ樹脂系接着剤を接着し、その剪断はく離強さを示したものである。

(2) すべりやすくさせる

塗膜などの表面のすべりやすさ(潤滑性)は、バインダー固有の潤滑性と顔料など配合剤の表面露出濃度に依存する。また温度・湿度、それにかかる物質荷重などが影響する。ポリマーのすべりやすさ、滑性もまた化学構造(平均重合度、置換基・立体規則性、分枝の割合等)に関連し、テフロンやエチレン・プロピレンのような非極性モノマーは分子間力が非常に弱く、ポリマーの分子凝集が小さく滑性がよい。これに対して塩化ビニ-

表2 各種ポリマーの表面特性

	接触角 (水) θ (度)	動摩擦係数	臨界面張力 r_c (dyne/cm)	溶解度パラメーター SP (cal/cc ¹⁾)	接着力 ^{※1} (kg/cm ²) ²⁾
ポリ4-フッ化エチレン	115	0.04	18	6.2	25
ポリフッ化ビニール	72~75	0.30	28	—	95
ポリジメチルシロキサン	90~110		24	7.3	—
ポリエチレン	88	0.33	31	7.9	—
ポリスチレン	78		33	8.9	80
ポリ塩化ビニール	68	0.45	39	9.6	130
ナイロン66	77	0.50 ^{※2}	46	13.1	—

※1 エポキシ樹脂接着剤 (表面張力 50 dyne/cm)

※2 湿度による変化が大である。

ル・酢酸ビニールの様な有極性モノマーは分子間力が影響し、すべり難い。これを摩擦係数として数値化した表2から、接触角との間に相関性のあることがわかる。すなわち接触角の大きいほど、摩擦係数が低い。

(3) 帯電させないようにさせる

帯電のしやすさと、実際の静電障害 (吸着・凝着) との関係は、ほぼ一致した傾向がある。

たとえば検体を屋外に長時間暴露し、汚染の程度を調べてみると、静電気量の多いもの、固有抵抗値の高いものほど汚染の程度が大きい。大体の目安として、 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗のものはきわめて汚染されやすく、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下ではほとんど障害はなく、その中間では外的条件しだいで、トラブルを発生する可能性があるということが経験的に知られている。

(4) 凸凹面を形成させる

理論的には、表面を凸凹面 (鋭角的であるほどよい) にし、不均一層とすることにより、ぬれにくい面はますますぬれにくくなり、ぬれやすい面はますますぬれやすくなる。又、界面に気泡を含ませると、よりぬれにくくなるという関係がある。このことは自然界の動・植物の羽根や枝葉などの物の形や機構のなかからも撥水や汚染防止のしくみをくみとることができる。

3. 塗料に非粘着性・離型性を与える素材

これまでの「非粘着コーティング剤」は主として、フッ素樹脂・シリコン系樹脂のワニスの非粘着性・離型性・撥水性などの固有の特性を応用したものである。テフロン加工・フッ素樹脂ライニング、シリコン処理などの各称で知られているが、フッ素樹脂は金属面などに直接に付着し難いので、金属面などにまずプライマーを被覆し、次いでその上にフッ素樹脂を被覆するという2工程を要するのみならず、焼付け加熱処理を行うなど、特別な加工装置・設備を熟練者の経験を要し、かつ基材の材質・形状・大きさ等々と制約がある。これに対して「非粘着性塗料」は、この3~4年の間に市場に出てきたものであるが、塗装施工が一般の塗料と同様の使いやすさであり、常乾型であるところからその用途も広範となり、将来性も有望であると考えられる。

非粘着性塗料のワニスのベースとしては、前述の常乾タイプのフッ素樹脂・シリコン系樹脂が主に用いられており、これにブロッキング防止剤・離型性付与剤としてのフッ素またはシリコン系オイル・酸アミドなどのそれぞれの特性を塗膜の表面層に与えながら、金属・プラスチック・セラミックなどの被塗材との密着性と、塗膜としての防食性・物理特性をバランスよく保持させて、配合設計したものであり、素材によっては、プライマーの処理を必ずしも必要としない。

ブロッキング防止剤・離型剤としては一般的で

あるフッ素系オイル・シリコン系オイルは表面張力が通常のオイルに比べて非常に小さく、ジメチル・シリコンオイルの表面張力は500cs以上で21dyme/cmである。この表面張力が小さいということは、表面エネルギーが小さいことを示しており、撥水性・離型性等に優れている。

また、ジメチル・シリコンオイルで処理したガラス板の対水接触角は約103°で、パラフィンの値とほぼ等しく、塗膜表面にブリードして拡がりやすく、きわめて薄い膜層を形成する。有機質の各種オイル・ろう・脂肪族アミドなどのブロッキング防止性・離型性は、表面層に存在する官能基の密度と種類、ブリードしたものの混成されたm.p.に依存する。

これに対して、雲母やタルク・黒鉛・カーボンブラック・珪藻土類などの無機顔料は、潤滑性、帯電防止性を付与し、表面を粗面にすることで付着物との接触面積を少なくさせる。ただし、フィルムなどの表面の光学的性質を低下させず、微細な凸凹をつくるためには1～6μm程度の粉末であることが必要とされている。

これらの無機質顔料の親水性・吸湿性を改良し、撥水性を付与し、これを持続させるためにシリコン系のカップリング剤で処理したり、フッ素系の表面処理剤を添加するなどの方法もとられている。

4. 非粘着性塗料「TTコート」

「TTコート」は弊社の商品登録出願中の商品名であり、非粘着性・撥水性を主な特長とした常温硬化型の塗料の名称である。

これまでのべた異物の付着によって引き起こされる様々な形の汚染や汚損、機械・装置等の機能低下、障害等を防ぎ、これによって作業工程の省力化にも役立てることを目的としたものである。

塗料素材はシリコン樹脂、変性シリコン樹脂をベースとして、これに表面処理した骨材・顔料・シリコン系オイル、界面活性剤等を配合し組み合わせることにより、塗膜に非粘着性・離型性・潤滑性・撥水性などの特性を与えている。

塗装は特別な装置・器具等を要せず、常乾型であるので、屋外的大型プラント・構造物・施設等にも簡単な下地処理で施工できる。又、非粘着性塗料であるのかかわらず、表示のように密着・被着できる被塗材が各種広範である。

以下弊社の非粘着性塗料の数品種について、概略を紹介し、参考に供したい。

(1) ES-2

ES-2は非粘着性と撥水性を特長とするTTコートの標準品である。

耐熱・耐寒性にも優れ-60℃～120℃の乾熱・

表3 TTコート・ES-2の各種被塗材への密着性

素 材	表面調整	判 定	素 材	表面調整	判 定
金 属	鉄	○	プラスチック	アクリル樹脂	○
	ステンレス・スチール	○		ポリカーボネート	○
	アルミニウム	△→○		ポリエステル	○
	真 鍮	○		ナイロン12	○
	銅	△→○		ポリプロピレン	×
属	鉛	△→○	木材	硬質塩化ビニール	×→△
	亜 鉛	×→△		未加工木材	○
	ブリキ	△→○		合 板	○
石 材	クロムめっき	×	ゴ ム	乾燥、脱脂	○
	コンクリート	○		エポキシゴム	○
	ス レ ー ト	○		ウレタンゴム	△
	モ ル タ ル	○		他の一般合成ゴム	×
材	自然石	○		機械研磨	
				脱 脂	

判定の基準 ○：JIS K 5400, 6, 13, 3 B法(1979)による試験で異状を認めない。

△：密着がやや弱い

×：密着が不十分、又は不良である。

△→○：専用プライマー処理によって素材への密着性が向上する。

表4 ES-2 の塗膜の非粘着性状

上塗塗料 はく離性	ES-2 クリアー			ES-2 各色			試 験 方 法 繰返し塗装 塗膜はく離 供試塗料種（常乾型1液性） No.1 アクリル系エマルジョン塗料 No.2 塩化ゴム系塗料 No.3 メラミン樹脂塗料 No.4 アルキッド樹脂塗料	備 考
	1 回			5 回				
	10回			10回				
	No.1	○		○		○		
	No.2	○		○		○		
	No.3	○		△		×		
No.4	○		×					
粘着テープ はく離抵抗	1 回	5 回	10回	1 回	5 回	10回	※感圧粘着テープの繰返し粘着はく離試験 20℃, 湿度 60%	
	30	50	60	10	20	30		
	g / 6 mm			g / 6				
ハリ紙貼着試験	○			○			耐候性試験 1年経過	

※試験機器：オートグラフィー IS-500（島津製作所）
供試テープ：ニットポリエステル粘着No.31 B 6mm幅（Lot 9002506）
試験機の引張り速度：100mm/min
テープの圧着条件：加重2kg，加圧ロール速度1往復/min，
圧着ロール幅45mm

判定の基準
○：容易にはく離し，残存物を残さない。
△：やや重いがかはく離が可能である。
×：はく離が困難であり，残存する。

冷寒条件下では非粘着性等の特性にほとんど変化がなく，耐磨耗性・耐衝撃性などの物理特性にも異状がない。基材への処理方法・密着性については表3を，非粘着特性は表4を参照されたい。

なお，硬化した塗膜面は人畜無害であり，食品等が直接ふれる箇所にも使用し得る。（厚生省第20号試験に合格）

(2) ES-2・F

主として電柱・歩道橋など，屋外の構造物のハリ紙防止用として開発したものである。

ペーストに配合されたフッ素樹脂粒状物は，塗膜に一樣の微凸凹を形成させ，塗膜の非粘着性とあいまって，貼付されたポスター等の離脱を容易ならしめるのに有効である。

(3) S-1

一液性・速乾性であるので使いやすく，非粘着性・離型性・撥水性 優れた透明な硬化皮膜を形成する。電気絶縁性・耐候性・耐熱性も良好で，黄変・光沢低下などの劣化を起こさない。防水・防湿コーティング，貼紙などの貼着防止，粘着・接着性物質の付着防止用トップコートとしての用途がある。加熱・加温することにより，皮膜硬度は向上し，耐薬品性も発揮する。又，薄塗り（5μm以下）することにより，CR・SBR等の合成ゴムに対しても良く接着する様になり，フレキシブル性を保つ。

(4) SR

SRは，ゴム弾性に富んだ常乾型2液性シリコ

ーン変性塗料である。防食性・耐候性にも優れ，アルカリ性雰囲気下に良く耐えることも特長の1つである。塗膜はフレキシブル性があるので，紙・フェルト・織布・発泡体などの柔質・含浸性のものから，石材などと接着できる基材が多く，簡単な素地調整で塗装施工できる。ただし，ゴム素には専用プライマーを必要とする。

5. おわりに

種々様々な付着物全般を分類化するなり，定義づけることはある程度できても，複合されたその挙動を理論づけることは，最も日常的な積雪や水の付着一つをとり上げて，著者の乏しい知識では，むづかしいことである。

「非粘着性塗料」は物の表面に塗装することで付着物が付かないか，又は自然離脱ないし除去が容易である塗料の名称であるとした。一応の概念的なものを著者のたずさわる職場のデスクで書いてみた。何らかの参考になれば幸いである。

文 献

1) T.L. Gardon: J. Paint Tech. 38, 43 (1966)

2) 渡辺信淳等：表面および界面 p. 138（共立出版）
M. Levine: Polym. Lett., 2, 915

関連する解説
○北原文雄：化学と工業， 32, 396 (1979)
○佐藤弘三：色材協会誌， 55, 399 (1982)