塗料講座 (塗料技術の新分野 第V講)

(色材, 59 [10] 618-628. 1986)

熱を制御する機能性塗料

西崎 俊一郎*・島本 幸三**

1. ま え が き

熱に係わる代表的なものとして、耐熱、示温、防火、熱線反射・吸収などの機能をもつ塗料があり、それぞれ広い分野で活用されている。ここでは、熱を制御するものとしてとくに耐熱、示温、防火に関する塗料をとりあげて、それぞれの種類と構成および性能についてミニ便覧的にまとめた。

これらの塗料は、いずれも比較的古くから実用されているが、材料的にも技術的にもその進展は速いものではなかった。しかし最近では、ポリイミド樹脂や芳香族系樹脂など有機高分子材料の塗料化が進み、耐熱塗料として脚光を浴びるようになってきた。また、有機染料や液晶材料の示温塗料への応用など新たな進展が見られるようになってきた。

2. 耐 熱 塗 料

一般塗料でカバーできない温度領域（通常 200℃ 以上）でも塗膜としての機能を発揮する塗料をいう。

すぐれた塗膜形成能をもつビヒクルは有機ポリマーであるが、熱的には無機化合物に比べて不安定である。一方、無機質バインダーは可とう性、耐水性などに劣るものが多い。したがって、両者を組み合わせることによってお互いの欠点を補う場合も多い。耐熱塗料の種類を表-1に示す。

2.1 有機系耐熱塗料

ポリマーの耐熱性は、軟化、溶解にみられるような物理的耐熱性と劣化分解、熱酸化にみられる化学的耐熱性の両面がある。前者は、融点、ガラス転移点 (T_g) で表

わされ、

$$T_m = \Delta H / \Delta S (T_g / T_m = 0.6 \sim 0.8)$$

T_m : 融点, ΔH : 融解エンタルピー (分子間力), ΔS : 融解エントロピー (分子の屈曲性, 対称性) の関係から、水素結合や極性の強いセグメント、環構造の導入な

表-1 耐熱塗料の種類

耐熱塗料	有機耐熱塗料	シリコン樹脂系 — 脂肪酸樹脂系 — 芳香族樹脂系 — イミド樹脂系
	無機耐熱塗料	アルカリシリケート系 — コロイダルシリカ系 — 酸性金属リン酸塩系 — 重クロム酸リン酸系 — ほうろう系
	有機・無機耐熱塗料	アルキルシリケート系 — アルキルチタネート系 — ボロンシロキサン系

〔氏名〕 にしざき しゅんいちろう

〔現職〕 菱電化成(株)取締役技術部長
〔趣味〕 山歩き, ゴルフ
〔経歴〕 昭和 24 年京大理学部化学科卒, 三菱電機中研研究部長, 同相模製作所副所長, 同材料研究所副所長。耐熱性高分子の開発にて紫綬褒章受章(昭 56 年)工博

〔氏名〕 しまもと こうぞう

〔現職〕 三菱電機(株)材料研究所参事, 高分子材料技術部グループマネージャ
〔趣味〕 野球, ゴルフ
〔経歴〕 昭和 37 年姫路工大応用化学科卒, 同年入社, 現在に至る。

昭和 61.5.10 受理

Functional Paints used for Thermal Controls
Shunichiro NISHIZAKI and Kozo SHIMAMOTO

* 菱電化成株式会社

兵庫県三田市三輪 2-6-1 (〒669-13)

** 三菱電機株式会社

兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1 (〒661)

表-2 シリコン樹脂系耐熱塗料の種類と特徴

塗料	構成	特徴
純シリコン樹脂塗料	メチル基, フェニル基をもつシロキサンポリマー	耐熱性……200~250°C 架橋密度 (R/Si 比), メチル基/フェニル基によって性質が異なる。メチル基が多くなると塗膜の可とう性, 撥水性は増すが, 耐熱性は低下する。
変性シリコン樹脂塗料	アルキド樹脂, ポリエステル樹脂, エポキシ樹脂, アクリル樹脂などで変性したシリコン樹脂	耐熱性……150~200°C 塗膜の密着性, 耐薬品性, 機械的特性などで純シリコン樹脂よりすぐれるが, 耐熱性は低下する。
無機質フィラー添加シリコン樹脂塗料	耐熱顔料, アルミニウム粉末, グラファイト, セラミック粉末などをシリコン樹脂に添加したもの	耐熱性……300~650°C シリコン樹脂の側鎖の有機基が 300~500°C の間で分解し, 有機基が完全に無くなった無機系塗膜に変換する。さらに高温では基材鉄鋼中に拡散して合金層を形成して耐熱性は 600°C 以上になる。

どが融点を高める。一方, 化学的耐熱性は, 主鎖の熱分解断裂に関するもので, 結合エネルギーが関与する。また, 鎖状構造より橋架けあるいはラダー構造を形成する方が熱劣化に安定である。これらの観点から, 近年ポリイミドを初めとするヘテロ環, 芳香環を含む耐熱ポリマーが多く開発された。しかし, その分子構造から明かなように, 溶解性, 塗膜形成性などの点では, 一般塗料用ビヒクルに比べて劣っている。

2.1.1 シリコン樹脂系塗料

ジメチルシロキサン, メチルフェニルシロキサンなどからなる純シリコン樹脂や変性シリコン樹脂がビヒクルとして用いられ, 耐熱顔料や無機質フィラーを添加し, 高温で処理することによって耐熱性のすぐれた塗膜が得られる。

シリコン樹脂塗料の硬化は, Si-OH の間の脱水縮合反応によりシロキサン結合 (Si-O-Si) の生成であり,

表-3 シリコン樹脂系耐熱塗料の処方例¹⁾

純シリコンワニス (メチル・フェニルシロキサン)	72.0 重量%	常用最高温度 (550°C)
Al ベースト	21.6 "	
キシレン	6.4 "	
純シリコンワニス (メチル・フェニルシロキサン)	72.0 重量%	常用最高温度 (650°C)
Al ベースト	15.6 "	
ステンレス鋼粉	6.0 "	
キシレン	6.4 "	

反応促進剤には, Zn, Pb, Fe, Co などのナフテン酸塩やアミン類が用いられる。また, ビニルシリコン (Si-CH=CH₂) では過酸化化物によるラジカル重合, および Si-CH=CH₂ と H-Si では白金触媒による付加重合が行われる。

表-4 ふっ素樹脂塗料の種類と耐熱温度

塗料形態	樹脂	耐熱温度 (°C)
ディスページョン塗料	PTFE (四ふっ化エチレン樹脂)	260
	FEP (四ふっ化エチレン・六ふっ化プロピレン共重合樹脂)	200
	PCTFE (三ふっ化塩化エチレン樹脂)	180
	PVF (ふっ化ビニル樹脂)	150
粉体塗料	FEP	200
	PFA (四ふっ化エチレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合樹脂)	260
	PVdF (ふっ化ビニリデン樹脂)	150
	ETFE (四ふっ化エチレン・エチレン共重合樹脂)	150
	ECTFE (エチレン・三ふっ化塩化エチレン共重合樹脂)	150

表-5 熱可塑性可溶型ポリイミド樹脂と開発メーカ

熱可塑性, 可溶型ポリイミド樹脂	開発メーカ
du Pont : NR-056 X
CIBA-GEIGY : XU-218
GE : ULTEM
宇部興産 : ユービレックス
NASA : PIS 502
NASA : LARC-TPI
TRW : Protective Coating PI
NASA : BDSDA/APB
UPJOHN : PI-2080

シリコン樹脂塗料の配合処方例を表-3に示す。

2.1.2 フッ素樹脂系塗料

フッ素樹脂系塗料は、つぎの3つの形態に分けられる。

- 1) フッ素樹脂微粒子を他の添加剤と共に、水または有機溶剤に分散させたディスページョン塗料
- 2) フッ素樹脂のみからなる粉体塗料
- 3) フッ素樹脂微粒子をバインダーとなる他の樹脂の中に分散させたもの。

なお、3)は塗膜に硬度や耐摩耗性を与える目的のもので、耐熱性はバインダー樹脂によって決定される。

1), 2)に属する樹脂と、その耐熱温度を表-4に示す。

フッ素樹脂塗料は基材と付着性が悪いので、塗装工程での前処理を十分に行う必要がある。

2.1.3 芳香族樹脂系塗料

主鎖に芳香環をもつ直鎖状の非架橋型樹脂、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK), ポリフェニレンスルフィド (PPS), ポリエーテルスルホン (PES), 全芳香族ポリエステル (エコノール®), 全芳香族アミド (ノーマックス®, ケブラー®) などはすぐれた耐熱性を持ちながら、塗膜形成性に劣ることから、耐熱塗料として実用されていない。

一方、架橋型の芳香族樹脂は、流動性の良い低分子量物から塗膜を形成し、架橋によって耐熱性をさらに向上させることができる。フェノールメラミン、エポキシなどの塗料用樹脂も、これらの架橋型芳香族樹脂で変性することによって耐熱性を改善することができる。

耐熱塗料に用いられる熱硬化型芳香族樹脂には、ジフェニルエーテル、トリアジン、オキサゾリドンなどの樹脂がある。ジフェニルエーテル樹脂 (Doryl®) は、ジフェニルエーテルの芳香環をフリーデルクラフト反応によりメチレン架橋したもので、熱的にも、加水分解や耐薬品性など化学的にもきわめて安定で、無機顔料との組み合わせですぐれた耐熱塗料が得られる。

ジソシアネートとジエポキシの反応によってオキサゾリドン環とイソシアヌレート環をもつ ISOX® 樹脂も耐熱性橋架け樹脂である。シアヌレート官能基の重合でトリアジン環をもつポリマーが得られるが、さらにエポキシ化合物、マレイミド化合物の反応により得られる BT 樹脂も橋架け型耐熱樹脂として有用である。

2.1.4 ポリイミド樹脂系塗料

ポリイミド樹脂の中でもポリピロメリットイミド樹脂

は最高の耐熱性を示し、耐熱塗料としてマグネットワイヤーの塗膜に実用されている。生成ポリマーは鎖状にもかかわらず実質的に不融であり、また不溶である。

塗膜の形成は、中間体のポリアミド酸をワニスの形とし、塗布後、加熱によって閉環イミドを生成する。

ポリアミド酸ワニスは、貯蔵安定性や厚膜硬化に問題があり、構造物の耐熱塗料として適用することは困難とされている。

最近、熱可塑性、可溶型のポリイミドが開発され、耐熱塗料のビヒクルとして適用の可能性がでてきた。

表-5の中、TRWの開発した部分的にフッ素を導入したポリイミドは、380°Cで100時間、290°Cで5,000時間以上耐えるといわれ、ジェットエンジン部品や高性能レドームの保護、耐蝕用の耐熱塗料に用いられている²⁾。

ポリイミドの変性樹脂であるポリアミドイミド、ポリエステルイミドなどは、耐熱性はやや劣るが、密着性、機械的特性、耐アルカリ性などにすぐれるためにマグネットワイヤーの耐熱性塗膜として有用である。とくに、ポリエステルイミドは価格的にも有利のため多用されている。

2.2 無機系耐熱塗料

2.2.1 アルカリシリケート系塗料

Na_2O , K_2O , Li_2O , $(\text{R}_4\text{N})_2\text{O}$ などのケイ酸塩水溶液をバインダーとする塗料で、とくに最近では、耐熱性にすぐれるリチウム系が注目されている。

アルカリ金属シリケートの水溶液は、粘性があり、塗料のバインダーとしては好適なものであるが、耐水性に難点があるので水に不溶化のための硬化剤が必要である。硬化剤としては、金属酸化物、金属水酸化物、ケイ酸塩ケイフッ化物、リン酸塩およびホウ酸塩などがある。

NASA で開発された無機質塗料の組成例を表-7に示

表-6 アルカリけい酸塩の種類と特徴³⁾

種 類	特 徴
けい 酸 リ チ ウ ム	比較的水に溶け難く、高濃度が得られない。膜にクラックを生じやすい。高価である。
け い 酸 ソ ー ダ	造膜性は良好であり、水にも溶けやすく、粘性状態も塗料に適している。安価である。炭酸化されやすい。
けい 酸 カ リ ウ ム	水に溶けやすく、造膜性も良好である。比較的安価である。
けい酸アンモニウム	耐水性は良好であるが、造膜性にやや劣り、高温で変色し、液安定性もやや劣る。比較的高価である。

表-7 NASA 開発の無機質塗料の組成例⁴⁾

成 分	クラス I 配合 #10	クラス II 配合 #3
ケイ酸カリウム	41.5%	58.1%
オルソリン酸アルミニウム	0.3	—
水	16.2	1.2
酸化チタン	24.9	—
水酸化アルミニウム	16.6	—
ほう 酸	0.5	11.6
酸化アルミニウム	—	23.3
酸化亜鉛	—	5.8

す。乾燥硬化条件は、いずれも 20°C、4 時間、ついで 150°C、1 時間である。

2.2.2 コロイダルシリカ系塗料

コロイダルシリカは、直径 100~200 Å の表面にシラノール OH 基および Na⁺ 基が相互に電気二重層を形成し、粒子同志の付着や衝突を防止する構造となっている。これらの粒子が接近し、表面のシラノール基の縮合によって造膜する。しかし、縮合反応によって著しい収縮が起こることと、付着力が弱い（ファンデルワールス力）ので厚膜を形成し難い。このため、亜鉛粉末やフレーク状アルミニウム、ガラス粉末、マイカ粉末、ガラス繊維微粉末などを添加して改質を図る。この塗料はアルカリ成分の含有量が少ないので、耐水性、耐薬品性はすぐれる。

2.2.3 酸性金属リン酸塩系塗料

MO・xP₂O₅・yH₂O (M: 金属, x, y: 実数) であらわされるリン酸塩をバインダーとして用い、M, x, y により多くの種類がある。水溶液は水素結合で複雑な網目構造をもち、塗料用として好適な粘性をもっている。これらの塗料は、加熱により高分子の縮合リン酸塩を形成するが、多くの場合、加水分解を受けやすいので 400~500°C の加熱処理して不溶化する必要がある。

また、反応性顔料として、表-8 に示す金属酸化物やホウ酸塩などの併用により加熱処理が 250~300°C でも

表-8 リン酸塩用硬化剤⁵⁾

分 類	物 質 例
金属酸化物	MgO, CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , SrO・nTiO ₂ など
金属水酸化物	Mg(OH) ₂ , Ca(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , Al(OH) ₃ など
珪 酸 塩	MgSiO ₃ , CaSiO ₃ など
硼 酸 塩	B ₂ O ₃ , II 族硼酸塩など

表-9 酸性金属リン酸塩系耐熱塗料の処方例⁷⁾

配 合 物 質	配合量 (重量部)
珪 石 粉 (1~10μ)	20
酸化クロム	20
酸化チタン	5
第一リン酸アルミニウム (50%)	38
第一リン酸カルシウム (50%)	6
第一リン酸マグネシウム (50%)	6
シリコーン樹脂 KR-220	3
界面活性剤エマルジェット 25	0.5
増粘剤ベントン LT	0.5
水	15
ジアセトンアルコール	3
雲母粉 325 メッシュ全通	4

耐水性のある塗膜が得られる。

処方例を表-9 に示す。この塗料は、鉛筆硬度が 9H で耐沸とう水 100 時間、耐塩水噴霧 72 時間、耐熱性 450°C、200 時間に耐える。

2.2.4 重クロム酸リン酸系塗料

この塗料は、重クロム酸マグネシウム、リン酸、アルミニウム微粉末の混合系で、高温時の耐蝕性、耐酸化性にすぐれ、ジェットエンジンのコンプレッサーや燃焼室などに使用されている。

耐熱性は、約 650°C でも若干の展性と延性を保持し、熱衝撃性にもすぐれている。また、塗膜は一種のサーメットなので、エリクセン試験のような方法では塗膜にハ

ク離を生じるが、コーティング後に折り曲げ加工ができる特長をもっている。アルミニウム粉末の代わりにシリカやアルミナの粉末を添加したものは、1,000°C までの耐熱性を有する⁷⁾。

2.3 有機・無機系耐熱塗料

シリコン樹脂系塗料で述べた拡散層をつくる塗料の膜は、無機系成分であるが、出発原料からみると有機・無機の複合系である。また、シリコン樹脂とホウ酸からなる溶剤可溶型の borosiloxane 樹脂は 500~600°C でも可とう性、電気特性にすぐれた耐熱塗膜が得られている。

有機・無機系耐熱塗料の代表的なものは、有機シリケート系と有機チタネート系がある。有機シリケート系では、エチルシリケート $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ が最も広く使用され、単量体のほか 2 量体、3 量体などの縮合体も合成されている。水、アルコール、リン酸などからなるエチルシリケート加水分解液の成膜過程は、まず溶媒の揮発が起こり、ついで大気中の水分を徐々に取り入れて脱エトキシ化し、コロイド粒子が被塗面に生じて分子の橋架けを促進し、高分子を形成する。

マイカ、タルク、アスベストなどの粉末や酸化チタン、酸化クロムなどの添加により塗膜全体の強度を改善することができる。

亜鉛粉末を多量に添加した耐蝕性ジシクリッチペイント、アルミニウム粉末を含む耐熱シルバーペイントが代表的な例で、前者は 370°C、後者は 410°C 以上の耐熱性を有する。

有機チタネート系耐熱塗料としては、テトラ・*n*-ブチルチタネート $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ が性能および経済性の面で多用されている。この単量体は容易に加水分解縮合を起こし、三次元網目構造の無定形酸化チタンの皮膜を形成する。塗膜強度を上げるために、一般に他の重合体やアルミニウム粉末を加えて使用する。これらの塗料は、300~500°C で焼成することによって、500°C の耐熱性を有する硬い塗膜が得られる。

有機・無機系耐熱塗料の処方例を表-10 に示す。

3. 示 温 塗 料

示温塗料は、特定の温度において明瞭な変色をする化合物(示温材料)を顔料としたもので、物体表面の温度測定を目的に用いられる特殊な機能性塗料である。この塗料には、示温材の変色機構の違いによって、つぎのように区分される。①不可逆性タイプ、②熱積算タイプ、③準可逆性タイプ、④可逆性タイプ。

3.1 不可逆性示温塗料

この塗料に用いられる不可逆性示温材料としては、Co, Ni, Fe, Cu, Cr, Mn, Pb などの塩類が用いられ、これらの化合物は、その組成中にアンミンあるいはアンモニウム基、アミン基、炭酸基、シュウ酸基、水酸基などを含むものが多い。その変色現象は、熱によって示温材が CO_2 , NH_3 , SO_2 , Cl_2 , H_2O などのガスを放出して分解し、化合物組成そのものが変わること起因する。

常時監視できない場合や目視できない箇所の温度管理として、到達温度を記録するのに有効な不可逆性示温塗料が多用されている。変色温度の異なる塗料を数箇所に塗布すれば、さらに有効である。

不可逆性示温材料は豊富に存在するため、広い範囲の温度を測定することが可能である。また、表-11 に例示するように、単変色の他に不連続に複数回変色するものもある。

不可逆性示温塗料に用いられる示温材料は、先に述べたとおり、熱分解によって多くのガスを放出する。したがって、バインダーは耐熱性とともにより透気性を兼ね備えたものでなければ、一定の温度で変色しなかったり、変色が不明瞭になる場合がある。一般に用いられるバインダーには、たとえば、200°C 以下ではエチルセルロースが、それ以上ではシリコン樹脂やチタン酸ワニスなどがある。

130°C でピンク色から紫色へ変色する不可逆性示温塗

表-10 有機・無機系耐熱塗料の処方例⁸⁾

有 機 シ リ ケ ー ト 系		有 機 チ タ ネ ー ト 系		
① アルミペースト	Al 粉末	180 g	テトラ・ <i>n</i> -ブチルチタネート (TBT)	34.2 部
	メチルリン酸	4.5cc	アルキド樹脂	3.4 部
	表面活性剤	2.2cc	アルミニウムペースト	34.0 部
	<i>n</i> -ブチルアルコール	130cc	ミネラルスピリット	11.1 部
② エチルシリケート加水分解液		519cc		
③ 溶 液	水	45.8cc		
	濃 塩 酸	2.4cc		

表-11 不可逆性示温材料 (例)

区 分	示 温 材 料	温 度 と 変 色
単 変 色	$\text{Co}(\text{AsO}_4)_2(\text{Pyr})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	褐色 $\xrightarrow{50^\circ\text{C}}$ 淡青緑色
	$(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{Fe}(\text{MnO}_4)_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	白色 $\xrightarrow{80^\circ\text{C}}$ 黄色
	CoSiF_6	鈍い橙ピンク色 $\xrightarrow{99^\circ\text{C}}$ 明るいピンク色
	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$	ピンク色 $\xrightarrow{110^\circ\text{C}}$ 紫色
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$	紫色 $\xrightarrow{190^\circ\text{C}}$ 黒青色
	$[\text{Ni}(\text{Pyr})_4](\text{CNS})_2$	青色 $\xrightarrow{135^\circ\text{C}}$ 淡緑色
	$(\text{NH}_4)\text{MnP}_2\text{O}_7$	紫色 $\xrightarrow{400^\circ\text{C}}$ 白色
複 変 色	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	紫紅色 $\xrightarrow{140^\circ\text{C}}$ 濃青色 $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 淡青灰色
	$(\text{NH}_4)_3\text{VO}_3$	白色 $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 褐色 $\xrightarrow{170^\circ\text{C}}$ 黒色
	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$	白色 $\xrightarrow{190^\circ\text{C}}$ 淡褐色 $\xrightarrow{310^\circ\text{C}}$ 濃褐色 $\xrightarrow{410^\circ\text{C}}$ 灰色
	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$	白色 $\xrightarrow{110^\circ\text{C}}$ 淡黄色 $\xrightarrow{300^\circ\text{C}}$ 黒色 $\xrightarrow{380^\circ\text{C}}$ 黄色
	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$	紅色 $\xrightarrow{150^\circ\text{C}}$ 淡褐色 $\xrightarrow{320^\circ\text{C}}$ 黒色 $\xrightarrow{420^\circ\text{C}}$ 濃紅色

表-12 熱積算性示温材料 (例)

分 類	化 合 物
硫黄化合物	硫 黄
	硫 化 亜 鉛
	硫化アンチモン
	硫化カルシウム
	チオカルボアニリド
多価金属化合物	酸 化 鉛
	塩基性炭酸鉛
	水 酸 化 銅
	塩基性炭酸銅
	塩基性炭酸コバルト 塩基性炭酸ニッケル

表-13 準可逆性示温材料 (例)

示 温 材 料	原 色	温 度 ($^\circ\text{C}$)	変 化 色
$\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	緑 色	60	黄 色
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	紅 色	35	青 色
$\text{CoBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	紅 色	40	青 色
$\text{CoI}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	紅 色	50	緑 色
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	紅 色	60	青 色

る。

バインダーとしては、エチルセルロースラッカー、アクリル樹脂ワニス、メタクリル酸メチルー酢酸ビニル共重合体樹脂ワニス、塩素化ポリプロピレン樹脂ワニスなどがある。とくに水蒸気加熱下でも鮮明な変色を呈するものとして、塩素化ポリプロピレン樹脂が最適である。

熱積算性示温塗料の処方例をつぎに示す¹⁰⁾。

塩基性炭酸鉛	37.5%
硫化亜鉛	12.5
塩素化ポリプロピレン樹脂	
ワニス (樹脂分 20%)	33.0
トルエン	17.0

この塗料は、水蒸気加熱 (130 $^\circ\text{C}$, 20 分) で白色から黒色へ変色する。

3.3 準可逆性示温塗料

このタイプの塗料は、加熱によって結晶水を放出して変色するが、多湿ふん囲気で再び結晶水を取り入れて復色する化合物を示温材料として用いたものである。示温材料としては、表-13 に示すような Ni や Co のヘキサメ

料の配合例を示す⁹⁾。

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	30%
タルク	4
エチルセルロースラッカ (樹脂分 15%)	33
シンナ	33

3.2 熱積算性示温塗料

この塗料は、不可逆性タイプに属するもので、温度と時間の相乗作用で変色する。示温材としては、一般に表-12 に示すような硫黄化合物と水不溶またはわずかに水溶性の多価金属化合物を混合したものが使われる。

その変色現象は、水蒸気の下で一定時間加熱すると多価金属の硫化物を生成して変色することに起因す

チレンテトラミン塩が一般に使用される。

準可逆性示温材料は、結晶水を放出、吸収して変色、復色するため、バインダーは耐熱性と透気性にすぐれる必要があることから、不可逆性示温塗料とはほぼ同じものが使用される。

3.4 可逆性示温塗料

可逆性示温塗料に用いる示温材料としては、 $\text{Me}[\text{HgI}_4]$ で表わされる無機化合物が一般に用いられている。しかし、最近コレステリック系液晶や、電子供与体と受容体などを組み合わせた一種の有機染料化合物も可逆性示温材料として用いられるようになってきた。

3.4.1 無機系可逆性示温塗料

無機系示温材料には、 Hg 、 Ag 、 Cu 、 Pb など重金属のヨウ化物、あるいはこれらの錯塩が一般に用いられる。その化学式は $\text{Me}_2[\text{HgI}_4]$ で表わされる。

これらの発色現象は、結晶の可逆的転移で、温度上昇とともに結晶中の小さな陽イオン (Ag^+ 、 Cu^+ 、および Hg^+) が大きな I^- イオンのまわりをかなり自由に動きまわり、エントロピーのより大きい状態をとることに起因すると考えられている¹¹⁾。

代表的な無機系可逆性示温材料には、 $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ と $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ があり、前者は 50°C で黄色と橙色に、後者

は 70°C で赤色と褐色にそれぞれ可逆的に変色する。なお、両者を固溶体として用いる場合、その成分比に応じて $35\sim 70^\circ\text{C}$ の特定温度で変色する。

これらの示温材料は、変色に際して気体の発生を伴わないから配合するバインダーには不可逆性におけるような制約はない。しかし、ヨウ化水銀錯塩は加熱中に徐々にヨウ化水銀を昇華して分解したり、バインダーと反応することもあるため、これを抑制する材料が必要である。各種のバインダー樹脂について、 $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ との組み合わせで耐久性を調べた結果、メタクリル酸メチル-酸ビ (1:1) 共重合体樹脂ワニス of 有効性が確かめられている。

70°C において赤色から褐色に変色する塗料の処方例として、つぎのものがある¹²⁾。

$\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ ……20%、沈降性硫酸バリウム……12%、メタクリル酸メチル-酢ビ (1:1) 共重合体ワニス (樹脂分 40%)……60%、シンナ……8%

3.4.2 有機系可逆性示温塗料

有機系可逆性示温材料は、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物をアルコールなどの溶剤性化合物に分散させた3成分系からなっている。それぞれの化合物の代表例とその機能を表-14 にまとめる。

表-14 有機系可逆性示温材料例と機能

分 類	化 合 物	機 能
電子供与性呈色化合物	ジアリルフタリド類 ポリアリーールカルピノール類 ロイコオーラミン類 アミルオーラミン類 ローダミンBラクタム類 インドリン類 スピロピラン類 フルオラン類	色を決定する
電子受容性化合物	フェノール類 カルボン酸類 スルホン酸類 酸性リン酸エステルおよびこれらの金属塩	呈色濃度を決定する
溶 剤 性 化 合 物	アルコール チ オ ー ル カルボン酸エステル リン酸エステル スルホン酸エステル ケ ト ン エ ー テル スルフィド	変色温度を決定する

表-15 有機系可逆性示温材と変色温度¹³⁾

電子供与性呈色化合物	電子受容性化合物	溶 剤 性 化 合 物	温度と変色
クリスタルバイオレットラクトン	0-フェニルフェノール	ジベンジルベンゼン	青色 $\xrightleftharpoons{5^{\circ}\text{C}}$ 無色
"	ビスフェノール	ドデシルベンゼン-アセトフェノン	青色 $\xrightleftharpoons{12^{\circ}\text{C}}$ 無色
"	"	ドデシルベンゼン	青色 $\xrightleftharpoons{47^{\circ}\text{C}}$ 無色
フルオラン系ロイコ体	ブチルフェノール	ジベンジルベンゼン	橙色 $\xrightleftharpoons{-63^{\circ}\text{C}}$ 無色
"	オクチルフェノール	ドデシルベンゼン・エチルアルコール	赤色 $\xrightleftharpoons{-16^{\circ}\text{C}}$ 無色
"	ビスフェノール	ベンジルベンゼン	黄色 $\xrightleftharpoons{20^{\circ}\text{C}}$ 無色

これらの変色現象は、電子供与体-受容体が特定のふん囲気で電子の授受を生じること起因している。それぞれの化合物の組み合わせと変色温度は表-15 のとおりである。

塗料化する場合には、示温材料を高分子化合物へ直接混合するか、マイクロセプセル化して配合する。

3.4.3 液晶（コレステリック液晶）

液晶にはスメチック、ネマチック、コレステリックの3態がある。なかでも、コレステリック型液晶に属する物質は光の選択的散乱によって着色して見える。この散乱光の波長選択性（色相）が温度によって変わるので、この現象を利用して示温材に適用されるようになった。コレステリック型液晶の多くはコレステリンの誘導体で、非常に薄いらせん構造を形成している。このらせん構造のピッチが温度（他に電圧やガスなど）に感応して変動して鋭敏な色彩変化を起こすわけである。コレステリック液晶は、その2～3種類を混合することによって、鮮な変色を示し、その混合比を変えることによって任意の温度範囲で呈色させることができる。たとえば、コレステリックペラゴネート、コレステリルプロピオネート、コレステリルオレイルカーボネートの混合物は、これらの組成比により0～25℃の範囲で、赤 $\rightleftharpoons$ 青の変色を呈する。

液晶を示温材料として用いる場合の大きな特徴は、変色の温度幅が狭いことである。一般には、6～10℃の幅で変色するが、特別なものは0.5℃で変色させることも可能である。一方、液晶の欠点は、空気中の酸素や他物質と反応しやすいことと、紫外線に弱いことである。したがって、塗料化には、液晶材料をマイクロセプセル化してポリアクリルアミドやポリビニルアルコールなどの水溶性高分子バインダーへ混合する方法がなされている。

4. 防 火 塗 料

防火塗料は、多量の有害ガスの発生を伴わずに燃焼の進行を防ぐ特殊な機能性塗料である。その使用目的は、被塗物（基材）の耐火性によってつぎのように区分される。

① 基材が可燃性の場合：基材を難燃化する。

② 基材が不燃性の場合：塗膜の断熱作用で基材の熱劣化を防ぐことと、可燃物への延焼を防止する。

また、防火塗料にはつぎの種類があり、目的に応じて使用されている。

4.1 発泡性防火塗料

発泡性防火塗料は、平常時には一般の塗膜の性状を呈しているが、火災の際にその熱によって元の数10～数100倍以上に発泡してスポンジ状の炭化層を形成するとともに不燃性ガスを発生するしくみになっている。この作用によって、可燃性基材の燃焼を著しく遅らせることが可能となる。発泡層の形成と難燃化機構をもう少し詳しく述べるとつぎのようになる。

① 火源の熱によって塗膜表面が溶融する。→② 発泡剤が熱分解して不燃性ガスを発生して塗膜を膨張させる。→③ リン酸含有触媒が炭化剤よりも低温で分解する。→④ 発生したリン酸の働きで炭化剤が脱水炭化して難燃化する。

以上の機能を発揮させるための塗料は、つぎの物質から構成されている（図-1）。

図-1 におけるそれぞれの物質に使用される材料例としては、つぎのものがある（表-16）。

表-16 発泡性防火塗料の構成材料例¹⁴⁾

構成材料	材 料 例
反 応 触 媒	リン酸アンモニウム, ポリリン酸アンモニウム, リン酸メラミンなど
炭素生成原料	炭 水 化 物 類: でん粉, デキストリン, 砂糖類など 多官能アルコール: モノ, ジ, トリペンタエリスリトールなど 樹 脂 状 物 質: 尿素, メラミン, メラミン-ホルムアルデヒド, 酢酸ビニル, ポリウレタン, エポキシ樹脂など
発 泡 剤	ア ン モ ニ ウ ム 塩: リン酸アンモニウム, ポリリン酸アンモニウムなど ア ミ ノ 化 合 物: シシアンジアミド, 尿素, メラミン, グアニジンなど そ の 他: 塩化パラフィン
ビ ヒ ク ル	水 系: 各種合成樹脂エマルジョン 溶 剤 系: アルキド, 塩化ビニル, ウレタン, エポキシ樹脂など

図-1 発泡性防火塗料の材料構成

表-17 発泡性防火塗料の処方例¹⁵⁾

<基 材>	
ポリリン酸アンモニウム	18.0部
トリポリリン酸ソーダ	 0.3
メラミン	 7.0
ジ・ペンタエリスリトール	 7.0
塩素化パラフィン (70%)	 3.0
二酸化チタン	 3.0
水	35.0
<後添加物>	
ヒドロキシエチルセルロース (2% 水溶液)	 5.0
酢酸ビニルエマルジョン	25.0
消 泡 剤	 0.1

これらの材料を使った発泡性防火塗料の処方例は数多く報告されているが、その一例を表-17 に示す。

4.2 非発泡性防火塗料

4.2.1 難燃性防火塗料

難燃性防火塗料は、塗膜自体が難燃性で、自己消化機能をもっている塗料である。それには、酢酸ビニルや塩

化ビニルおよびアクリルなどの難燃性バインダーに多量の無機顔料を含むエマルジョン塗料と、ハロゲンで難燃化した樹脂バインダーにさらに三酸化アンチモンのような難燃助剤を添加した塗料がある。

とくに後者の三酸化アンチモンを添加した塗料の防火機構はつぎのとおりである。すなわち、三酸化アンチモンはハロゲン化合物と併用することによって、加熱下で下記のように反応し、著しく難燃性を高めることができる。

ここで生成した SbCl_3 や SbBr_3 は揮発性で反応性が高く、固相ではハロゲンの移動と炭化物生成を促進し、気相ではフリーラジカルを捕捉するので消炎効果を表わす。

難燃性防火塗料の配合処方にはつぎのような例がある¹⁶⁾。

エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン	25 部
無機繊維 (アスベスト繊維)	30 部
水酸化アルミニウム	30 部
塩素化パラフィン	15 部
三酸化アンチモン	5 部

4.2.2 不燃性塗料

不燃性塗料は無機質バインダーに無機質顔料を配合した完全不燃性塗料である。無機質バインダーとしては、先に耐熱塗料の項で述べた無機系耐熱塗料や有機・無機系耐熱塗料が用いられる。

不燃性無機質塗料は、①分解ガスの発生が少なく完全

不燃性である。②耐熱性にすぐれる。③表面硬度が高い。④耐候性にすぐれる。⑤着色が自由で意匠仕上げにも使える。など数多くの長所をもっている。しかし、この塗料は、一般に取扱いがやや複雑で作業性に難点があり、下地との付着性、塗膜の柔軟性や耐水性に劣るなど、さらに改善すべき課題も多く残されている。したがって、実用に当っては、要求条件、使用環境を十分把握した上で選定しなければならない。

5. あとがき

産業界における技術革新や先端技術の実用化をさらに促進し、また、生活をさらに安全かつ豊かにすることを支援する材料、技術として、ここ述べてきた熱を制御する塗料は不可欠となってきた。従来になかった材料や技術の開発、応用も活発に行われている。しかし、現時点では、それぞれの目的機能に完璧な塗料が存在するとは言い難く、さらに今後の開発と改良が期待されるところである。したがって、実用に当っては、目的、使用

条件に合った適切な評価によって厳選する必要がある。

参考文献

- 1) 田口長兵衛：工業材料, 25 [1], 67 (1977)
- 2) R. J. Jones, G. E. Chang, S. H. Powell, H. E. Green: *Polyimides*, [II] 1117 (1984)
- 3), 4) 岩井 弘：色材, 49 [8], 36, 38 (1976)
- 5) 堀切尚三, 古海好則：ファインセラミックス, 1 [3], 220 (1980)
- 6) 特公昭 58-56553
- 7) 華園繁弥：実務表面技術, 30 [5], 12 (1983)
- 8) 田口長兵衛：工業材料, 25 [1], 71 (1977)
- 9) 橋本正敏：塗装技術, 1984, 10 月増刊号, 113
- 10) 特公昭 51-4124
- 11) 中筋憲一：工業材料, 31 [13], 88 (1983)
- 12) 橋本正敏：塗装技術, 1984, 10 月増刊号, 114
- 13) 武内 敏：色材, 51 [6], 35 (1978)
- 14), 15) 森井良一, 井本光雄：色材, 52 [10], 31 (1979)
- 16) 特公昭 58-28310