

工業用塗料への不燃性付与技術について

Technology of Giving a Fire Retardant Effect to Industrial Coatings

技術開発部門 要素技術開発室
Technical Development Division
Core Technology Laboratory



西村 啓
Hiroshi NISHIMURA



山中 英幸
Hideyuki YAMANAKA



齋藤 和夫
Kazuo SAITO

1. はじめに

建築基準法上、建築物の用途や規模により、その建築物の主要構造部を難燃、不燃で建設しなくてはならない。また、防火地域、準防火地域、建築基準法22、23条指定地域等にある集合住宅等では内装だけではなく、外壁の延焼のある部分を不燃仕様にしなくてはならない旨が記載されている。

その中、建築基準法が平成12年に改正され、国土交通省認可の指定性能評価機関が大臣認定に必要な性能評価を実施することが可能であると制定され、不燃の要求性能が明確化された。その基準とは、①燃焼しないものであること、②防火上有害な変形、溶融、き裂その他の損傷を生じないものであること、③避難上有害な煙又はガスを発生しないものであること、と規定されている。さらに詳しくは、建築基準法施行令第2条第9号（不燃材料）の規定に基づく発熱性試験を満たす必要がある。

上記法令や、商品にさらなる付加価値をつけたいといった建材メーカーからの要望もあり、今日まで不燃塗料の開発が行われてきている。今回、上記の不燃性能を満たす不燃下塗塗料の開発について報告する。

2. 不燃試験評価法

不燃材料の認定取得には、コーンカロリー試験機 (ISO-5660準拠) が用いられており、基準に合格したものに、国土交通省大臣認定が与えられる。この試験機器は試験片の酸素消費量によって、発熱量を算出するというものである。

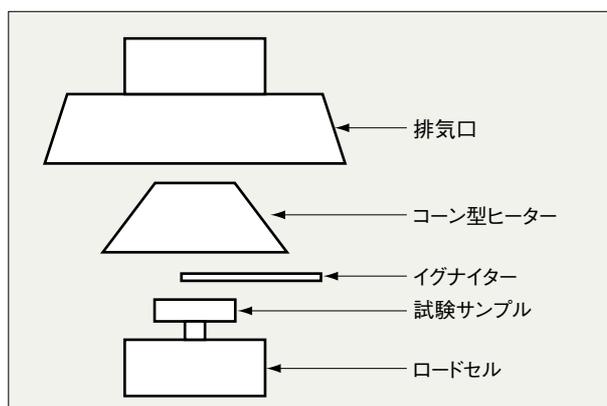


図1 コーンカロリー試験機

実際には①加熱開始後20分間の総発熱量が8MJ/m²以下である、②加熱開始後20分間の発熱速度が10秒以上継続して200Kw/m²を超えないこと、③加熱開始後20分間に裏面に達する割れや防火上有害な変形がないこと、を満たす必要があり、上記3点の条件について準不燃材料では10分、難燃材料では5分で基準を満足することと定められている。

2.1 燃焼機構

建築、建材に使用されるほとんどの塗料は有機分として、樹脂や添加剤等を含んでいる。それらは、火を近づけることで容易に燃焼する。物質が燃焼する機構としては図2に示される。

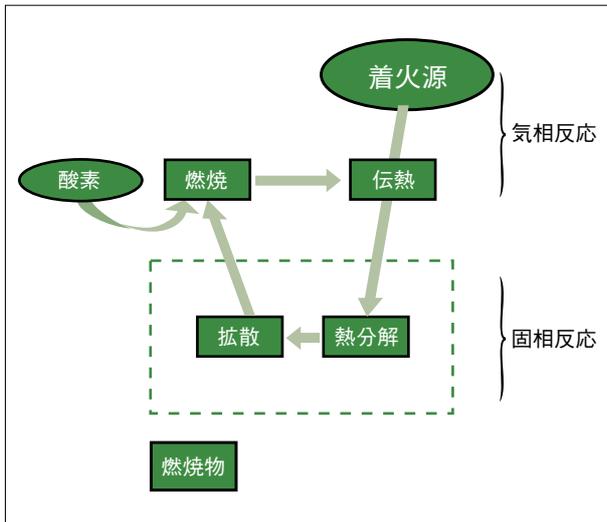


図2 物質の燃焼機構

2.1.1 不燃化材料

可燃性の物質である塗膜を不燃化するには、塗料に難燃剤を添加するといった方法が一般的であり、図2のいずれかの進行を防ぐというのが難燃化の手法である。難燃剤には金属水酸化物、リン系、ハロゲン系等があり、難燃助剤としてアンチモン系等がある。金属水酸化物は水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 等で、燃焼時の熱により水を発生させ難燃効果をもたらす。リン系難燃剤は、燃焼時に空気中の酸素と結合して酸化物になり、さらに水

(水蒸気)と結合して縮合リン酸となり、酸素を通さず、燃えない膜を形成し難燃効果をもたらす。ハロゲン系難燃剤は燃焼時に発生するラジカル反応を停止し難燃効果をもたらす。アンチモン系難燃助剤はハロゲン系難燃剤と組み合わせることでより強力な難燃効果をもたらす。

2.1.2 工業用塗料への適用

一般的に工業用ラインでは被塗物がコンベアで運ばれつつ、ドライヤーやレシプロ塗装機を経て塗装板が作られる流れとなっている。工業用ラインの塗装条件は建材メーカー間、各拠点の塗装ラインで異なっており、それぞれの条件(塗装量、乾燥温度)においても不燃性能を発揮する塗料である必要がある。そこで、既存のライン適性を有する下塗塗料をベースにした検討を考えた。

2.2 ラボ評価

既存の下塗塗料中に表1の各難燃剤を添加し、燃焼試験を実施した。本来は窯業系基材の上に塗装し、コーンカロリメーター燃焼試験で20分間の総発熱量が $8MJ/m^2$ 未満であること等が不燃性の認定条件である。まず塗膜が着火しないことが必要であるのでラボにおいて簡易評価を行った。

2.2.1 試験膜作成

試験用の塗膜はアルミ箔上に20milのアプリケーターで塗装し、乾燥時に $70\sim 80\mu m$ の塗膜が得られるように調整して作成した。

2.2.1 ラボ簡易燃焼試験

簡易燃焼試験法で塗膜の不燃性の確認を行った。結果を表2に示す。

表1 難燃剤の種類

	種別	主な難燃剤	難燃効果
有機難燃剤	ハロゲン系	ペンタプロモジフェニルエーテル(DBDE)等	酸素遮断効果、断熱層の生成促進効果
	リン系	リン酸エステル等	断熱層の生成促進効果と安定化効果
	その他(複合型等)	メラミン等	断熱層の生成促進効果
無機系難燃剤	金属水酸化物	水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム	脱水による吸熱効果
	アンチモン系	三酸化アンチモン、五酸化アンチモン	ハロゲンの難燃補助
	その他(赤リン系を含む)	赤燐	断熱層の生成促進効果と安定化効果

表2 難燃剤スクリーニング結果

添加難燃剤	未添加	ハロゲン系難燃剤	ハロゲン系難燃剤+アンチモン	リン酸系難燃剤	メラミン類	水酸化アルミニウム
着火までの時間(sec)	6	60	—	30	12	15
着火の有無	着火	フラッシュの後着火	着火せず	フラッシュの後着火	着火	着火

※フラッシュ：揮発後着火による瞬間的な燃焼

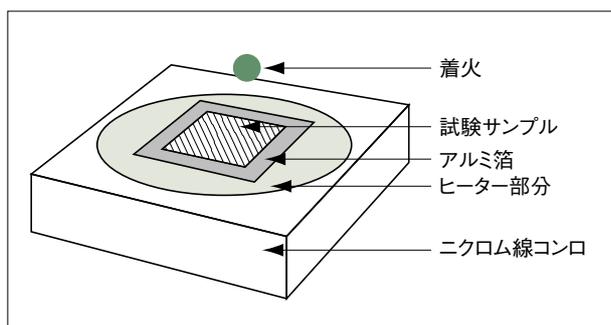
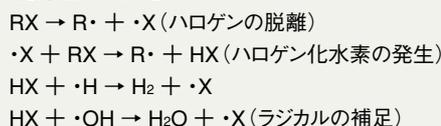


図3 簡易評価法

難燃剤スクリーニングの結果、ハロゲン系難燃剤とアンチモン系難燃助剤の併用が最も効果的な不燃効果を示した。

以下にハロゲン系難燃剤とアンチモンの難燃機構を示す。

① ハロゲン化難燃剤の反応



② 酸化アンチモン + ① の反応

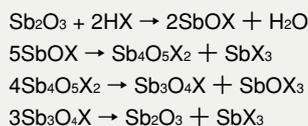


図4 ハロゲン難燃機構

2.3 難燃剤の検討

コーンカロリー試験時に塗膜の着火が起きると酸素消費量と共に総発熱量が急激に上昇してしまう。これを抑えるために、塗膜の着火は極力抑える必要がある。そこで、先ほどの検討結果から消炎効果が最も高いハロゲン系難燃剤を選定した。塗料中の燃焼成分である樹脂固形分に対して難燃剤の添加量を振った試験を

行った。

その結果、樹脂固形分に対しハロゲン系難燃剤を6割配合することで塗膜自体の不燃化が可能であることが確認できた。

表3 難燃剤の検討

Sample No	1	2	3	4	5
ハロゲン系難燃剤の添加量 (樹脂固形分比%)	0	20	40	60	80
着火までの時間(s)	6	33	45	—	—
着火の有無	着火	フラッシュの後着火	フラッシュの後着火	着火せず	着火せず

3. 物性確認

3.1 諸物性

窯業建材用の基材に上記不燃塗料、非不燃塗料をエアスプレーで塗装し、物性確認用の試験板を作成した。確認項目は一般的な窯業建材において行われる試験で、ロート透水、温水、凍結融解等である。

各種物性試験の結果、塗料を不燃化しても物性の低下は確認されず、工業用塗料に適性を有することが確認できた。

3.2 コーンカロリー試験

試験板のコーンカロリー試験を実施すると、非不燃化塗料は総発熱量8.33MJ/m²と8.00MJ/m²を超えているのに比べ、ハロゲン系難燃剤により不燃化したサンプルの総発熱量は5.98MJ/m²となり、基準を満たすものであった。

表4 物性結果

			非不燃化下塗塗料	不燃化下塗塗料	
使用基材			窯業建材用基材		
塗装内容	塗料種		非不燃塗料	不燃塗料	
	膜厚(μm)		80	80	
透水量(mℓ/m ²)	n = 1		47	15	
	n = 2		31	15	
	n = 3		47	15	
試験法		評価項目			
温水浸漬	60℃浸漬 7日	外観	異常なし	異常なし	
		密着性	異常なし	異常なし	
温水サイクル	60℃8H風乾16H 20サイクル	外観	異常なし	異常なし	
		密着性	異常なし	異常なし	
凍結融解試験	JIS法 200サイクル	外観	異常なし	異常なし	
		密着性	異常なし	異常なし	
コーンカロリー試験			総発熱量(MJ/m ²)	8.33	5.98
			着火時間(sec)	30.5	着火せず

4. おわりに

防水シーラーに顔料の一部として難燃剤を配合することで塗膜の不燃化を検討し、その結果、不燃防水シーラーを開発した。現在では非ハロゲン系の難燃性付与効果は低いため、塗料中に大量の非ハロゲン系難燃剤の添加が必要であり、長期の塗膜物性を考慮すると現実的ではない。また、ハロゲン系難燃剤と比べ、コストも高めであるため工業用塗料には適さない。ハロゲン系の難燃剤は脱ハロゲンの流れにより忌避される傾向があるが、他の難燃剤と比べ非常に効果が高く工業用塗料に向いている難燃剤である。今後、ハロゲン系難燃剤の法規制が強まることが予想されるので、難燃剤だけに頼らない不燃性塗膜の開発が急務となっている。