

## 弱溶剤形フッ素上塗り塗料

# 「ムキフッソ」

“MUKI FUSSO” Mild Solvent Thinnable Fluoropolymer Paint “Next Generation” Coatings.



関西ペイント販売(株)  
建築技術センター  
中井一寿  
Kazuhisa  
Nakai



第2事業部  
技術開発部  
嘉瀬井一彦  
Kazuhiko  
Kasei

### 1. はじめに

近年、「地球にやさしい」とか「人に優しい」という言葉がよく耳にするが、様々な分野で環境調和や生活の快適性向上が強く求められるようになってきた。この様な動きは建築塗料の分野にも影響を及ぼし、塗料及び塗装を取り巻く環境が大きく変動しつつある。また、安全問題としても、消防法・労安法・PL法などに配慮し、危険性のより少ない方向への転換や、溶剤中毒・経皮毒性・悪臭飛散への対策などが塗料、塗装業者及び居住者にとって重要となっている。

更に、メンテナンスサイクル延長は産業廃棄物の削減や省資源からも重要で、環境保全やエネルギー資源の保護・節約といった面からも、より耐候性に優れたグレードのラインナップが求められている。このような背景と併せて、改修時代とも言われる現代では、易メンテナンス性が重要であり、塗り替え改修時において塗膜の塗り重ね不適合によるチヂミの防止などを考慮した弱溶剤型塗料の重要性が益々高くなってきている。

こうした市場の流れを受けて当社でも、弱溶剤（ここで言う弱溶剤とはミネラルスピリット等に代表される臭気が比較マイルドな低極性溶剤のこと）に可溶性塗装環境にやさしい塗料の開発に力を注いでいる。

しかし、このような市場の動向が明らかであるにもかかわらず、現在の市場では弱溶剤型ウレタン塗料しかユーザーに提供されておらず、フッ素樹脂系の塗料はまだ市場に無く、従って選択肢が限られてしまうのが現状である。

そこで、クロロトリフルオロエチレン（以下CTFE）とアクリル酸エステル共重合体を用い、耐候

性に優れ、弱溶剤に可溶性無機架橋型フッ素樹脂上塗り塗料を市場で初めて開発した。

本稿ではこの弱溶剤可溶性無機架橋型フッ素樹脂上塗り塗料「ムキフッソ」の開発について述べる。

### 2. 塗料の開発

#### 2.1 目標レベルの設定

まず最初に、弱溶剤に可溶性であるフッ素樹脂塗料が市場に存在しないことから、目標レベルを設定した。表1に示すように、市場に流通している強溶剤に可溶性フッ素樹脂塗料と同等以上の機能を設定した。

耐候性は当然の重要機能ではあるが、今や高耐候性外装仕上げ材の必須機能となっている耐汚染性に関しては、平成4年に当社は他社に先駆けて建築外装用及び防食用上塗りに耐汚染性を付与した製品の市場展開を開始した。その結果、今日まで耐汚染性市場をリードし高い評価を得ているため、今回の開発品にも目標として掲げた。下地適性や補修性は、易メンテナンス性を考慮すると、両方共に必要不可欠である。

表1 目標レベル

項目	開発品の目標レベル	目的
耐候性	市販の強溶剤フッ素樹脂塗料と同等レベル以上	メンテナンスサイクルの延長
耐汚染性	市販の低汚染性フッ素樹脂塗料と同等レベル以上	施工初期の耐汚染性
仕上り性	市販の強溶剤フッ素樹脂塗料と同等レベル以上	仕上り性の確保
下地適性	弱溶剤可溶性エポキシプライマーとの塗り重ねで異常の無いこと	ショートインターバルでの付着性確保
補修性	同一上塗りとの塗り重ねで異常の無いこと	補修部のハガレ、チヂミ防止

表2 各種フッ素樹脂の特徴

樹脂系	フルオロエチレン/ビニルエーテル(ビニルエステル)共重合系		フルオロエチレン/アクリル共重合系
フッ素モノマー種	クロロトリフルオロエチレン(CTFE):3フッ化タイプ	テトラフルオロエチレン(TFE):4フッ化タイプ	クロロトリフルオロエチレン(CTFE):3フッ化タイプ
構造	$\begin{array}{cccccccc} \text{F} & \text{F} & & \text{F} & \text{F} & & \text{F} & \text{F} \\   &   & &   &   & &   &   \\ -\text{C}-\text{C}- & \text{H} & \text{H} & -\text{C}-\text{C}- & \text{H} & \text{H} & -\text{C}-\text{C}- & \text{H} & \text{H} & -\text{C}-\text{C}- \\   &   & &   &   & &   &   \\ \text{F} & \text{X} & & \text{F} & \text{X} & & \text{F} & \text{X} \\ &   & &   &   & &   &   \\ & \text{H} & \text{O} & & \text{H} & \text{O} & & \text{H} & \text{O} \\ &   &   & &   &   & &   &   \\ & & \text{R}^1 & & & \text{R}^2 & & & \text{R}^3 \\ & & & & & & & & \text{OH} \\ & & & & & & & & \text{COOH} \end{array}$ <p>R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: アルキル基    R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>: アルキレン基</p>		$\begin{array}{cccccccc} \text{F} & \text{F} & & \text{F} & \text{F} & & \text{H} & \text{H} \\   &   & &   &   & &   &   \\ -\text{C}-\text{C}- & \text{H} & \text{H} & -\text{C}-\text{C}- & \text{H} & \text{H} & -\text{C}-\text{C}- & \text{H} & \text{H} & -\text{C}-\text{C}- \\   &   & &   &   & &   &   \\ \text{F} & \text{Cl} & & \text{F} & \text{Cl} & & \text{H} & \text{C}=\text{O} \\ &   & &   &   & &   &   \\ & \text{H} & \text{C}=\text{O} & & \text{H} & \text{C}=\text{O} & & \text{O} \\ &   &   & &   &   & &   \\ & & \text{R}^1 & & & \text{R}^2 & & \text{Si}(\text{OR}^3)_3 \end{array}$ <p>R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: アルキル基, R<sup>4</sup>: アルキレン基</p>
架橋形態	イソシアネート架橋型		シロキサン架橋型
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>○フッ素樹脂としては最もポピュラーなタイプ(従来型)</li> <li>○CTFEとビニルモノマーが必ず交互共重合するため、樹脂の設計に自由度がない。</li> <li>○弱溶剤型あり</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○4フッ化タイプのフッ素樹脂を用いることによる従来型以上の耐候性・耐久性</li> <li>○溶剤に対する溶解性が低い(弱溶剤型は設計困難)</li> <li>○樹脂の屈折率と溶解性より光沢が出にくい。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○CTFE/アクリル共重合により従来型以上の高耐候性</li> <li>○CTFE/アクリルの配合比率を変えることで自由度の高い設計が可能</li> <li>○弱溶剤化</li> </ul>

新技術開発

## 2.2 フッ素樹脂の特徴及び選定

開発品の目標レベルを考慮し、種々フッ素樹脂の選定を行った。それら樹脂種を表2に示す。

テトラフルオロエチレン(以下TFE)系は4フッ化タイプのフッ素を用いることにより従来以上の高耐候性が得られる反面、樹脂の屈折率や溶解性が原因で光沢がでにくいことや、溶解性が低いため溶剤選択性が大きく、今回目指している弱溶剤化には不向きである。

CTFE系の弱溶剤化は問題なく行うことができる。フッ素樹脂として最も標準的なビニルエーテル(ビニルエステル)共重合系の硬化形態はイソシアネート架橋が一般的であるが、CTFE系でもアクリル共重合系に、無機架橋性を有する官能基を導入して、シロキサン架橋型にすることも可能である。一般的なシリコン樹脂塗料に採用されている架橋形式を導入することにより、イソシアネート架橋のウレタン系より品質が向上し、且つ、フッ素含有量を容易に変えることが可能で、自由度の高い目標に沿った形での設計を行える。

そこで、当社独自の環境対応コンセプト(キシレン・トルエンフリー、鉛顔料フリー)を満足する系として、シロキサン架橋型フルオロエチレン/アクリル共重合系フッ素樹脂を選択し、最重要機能の一つである海浜地区での屋外耐候性を評価した。

選択した樹脂を用いてフッ素含有量を標準的なイソシアネート架橋フッ素樹脂塗料と同量にし、実際の耐候性を確

認した。過酷な海浜地区での暴露試験の場合、フッ素樹脂は促進耐候性と必ずしも相関が取れるとは限らず、図1に示すように、サンシャインウエザオメーターでの光沢保持率が良好なフッ素樹脂でも、都市部での暴露試験では高い光沢保持率を示すが、紫外線強度が強く塩分の影響を受けやすい沖永良部での暴露試験では低い光沢保持率となる。

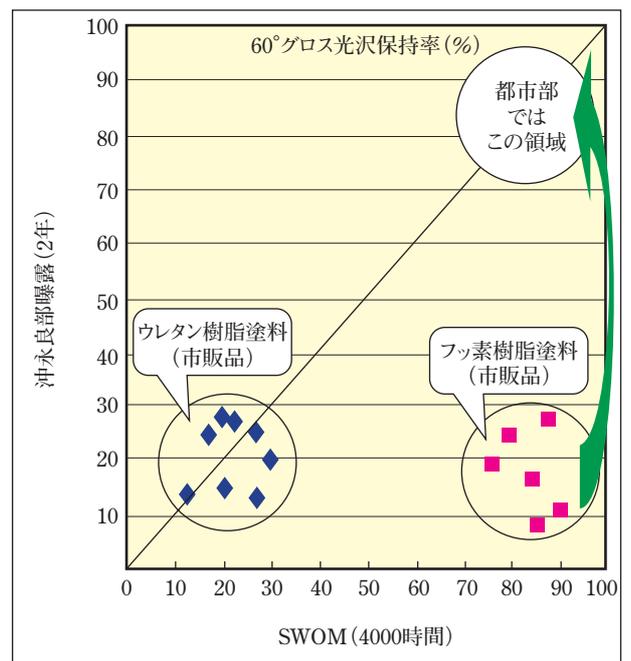


図1 過酷な海浜地区暴露と促進試験との相関

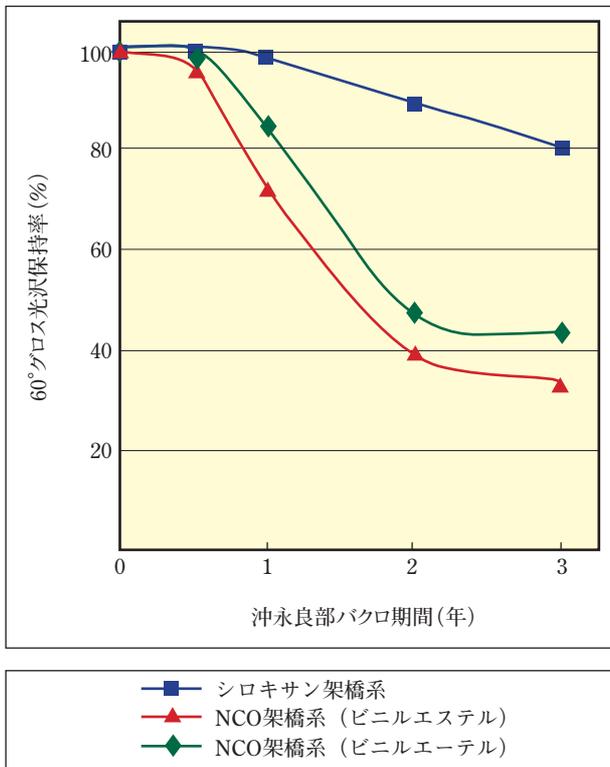


図2 選定樹脂の海浜地区暴露

沖永良部にて3年間暴露を実施した結果を図2に示す。  
標準的なビニルエステル系並びにビニルエーテル系のイソシアネート架橋フッ素樹脂と比較し、シロキサン架橋フッ素樹脂は良好な光沢保持率を示した。

両架橋系の耐候性の差を機器分析(IR、XMA)により表面観察を行った。[図3にはFTIRの分析結果を示し、図4には、SEM、XMAによる解析結果を示す。]その結果、以下の事が分かった。

- ①イソシアネート架橋系では、樹脂劣化が見られるが、シロキサン架橋では、経時劣化は見られなかった。(IR分析、図3)
  - ②塗膜表面の電子顕微鏡写真や元素分析結果(XMA、図4)からもシロキサン架橋系の優位性が確認できた。
- この結果から、シロキサン架橋型フルオロエチレン/アクリル共重合系フッ素樹脂を基体樹脂として使用することにした。

尚、強溶剤系シロキサン架橋型フッ素樹脂の高耐候性については、社団法人日本鉄鋼造協会「第24回鉄鋼塗装技術討論会(平成13年10月)」に報告されている。

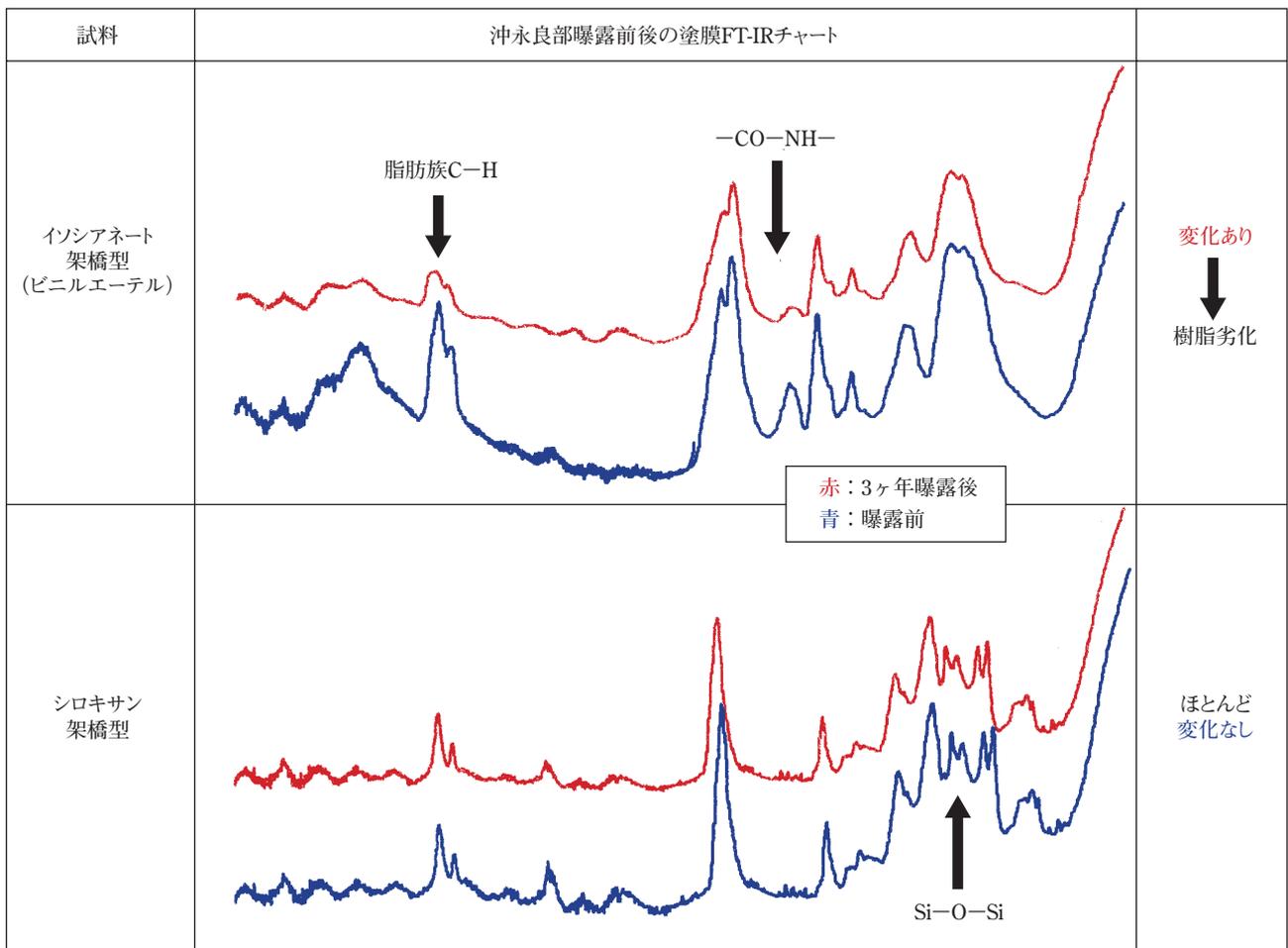


図3 沖永良部暴露実施前後の塗膜のFT-IR

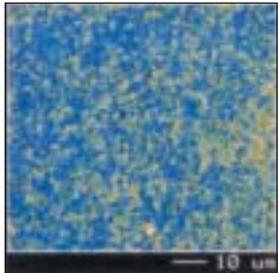
樹脂系	2次電子像	表面XMA (元素分析:F)
イソシアネート架橋型 (ビニルエーテル)	 塗膜表面の樹脂が劣化	 表面のフッ素含有量小
シロキサン架橋型	 塗膜表面に樹脂層が存在	 表面のフッ素含有量大

図4 沖永良部暴露3年経過後の塗膜表面の状態

表3 ムキフッソと市販品との性能比較

塗膜性能	試験項目		ムキフッソ	市販品 低汚染タイプ	
			弱溶剤可溶シロキサン架橋型 (CTFE)低汚染タイプ:3フッ化	強溶剤可溶イソシアネート架橋型 (CTFE)低汚染タイプ:3フッ化	強溶剤可溶イソシアネート架橋型 (TFE)低汚染タイプ:4フッ化
仕上がり	光沢	スプレー	◎	◎	△
		ローラー	◎	◎	△
性能	耐候性		◎	○	○
	耐汚染性		○	○	○
	セルフリコート(補修)性		○	○~△	○~△
施工性	耐薬品性 (*1)	耐アルカリ性	○	○	○
		耐酸性	○	○	○
	作業性	スプレー	○	○~△	○~△
		ローラー	○	○~△	○~△
	乾燥性		○	○	○
	臭気		○	×	×
	下地適応幅		◎	△	△
安全性	溶剤		弱溶剤	強溶剤	強溶剤

(\*1) 耐アルカリ性; 20℃飽和水酸化カルシウム水溶液7日間浸漬 評価基準(相対比較)優←◎、○、△、×→劣  
耐酸性; 20℃5%硫酸7日間浸漬

表4 屋外暴露による耐汚染性の評価

樹脂系	屋外パクロ6ヶ月間					
	雨筋汚染性	ΔL値				
		-2.0	-4.0	-6.0	-8.0	-10.0
弱溶剤可溶シロキサン架橋型 (CTFE) 低汚染タイプ：3フッ化 <b>ムキフッソ</b>	○	優← →劣				
強溶剤可溶イソシアネート架橋型 (CTFE) 標準タイプ：3フッ化 市販品	×					
強溶剤可溶イソシアネート架橋型 (CTFE) 低汚染タイプ：3フッ化 市販品	○					
強溶剤可溶イソシアネート架橋型 (TFE) 低汚染タイプ：4フッ化 市販品	○					

※曝露期間：'99年11月末～'00年5月末 折り曲げ曝露板（北面）  
曝露場所：東京都大田区六郷  
雨筋評価：垂直面を目視評価 優←○, △, ×→劣  
色差ΔL：30°面を測定

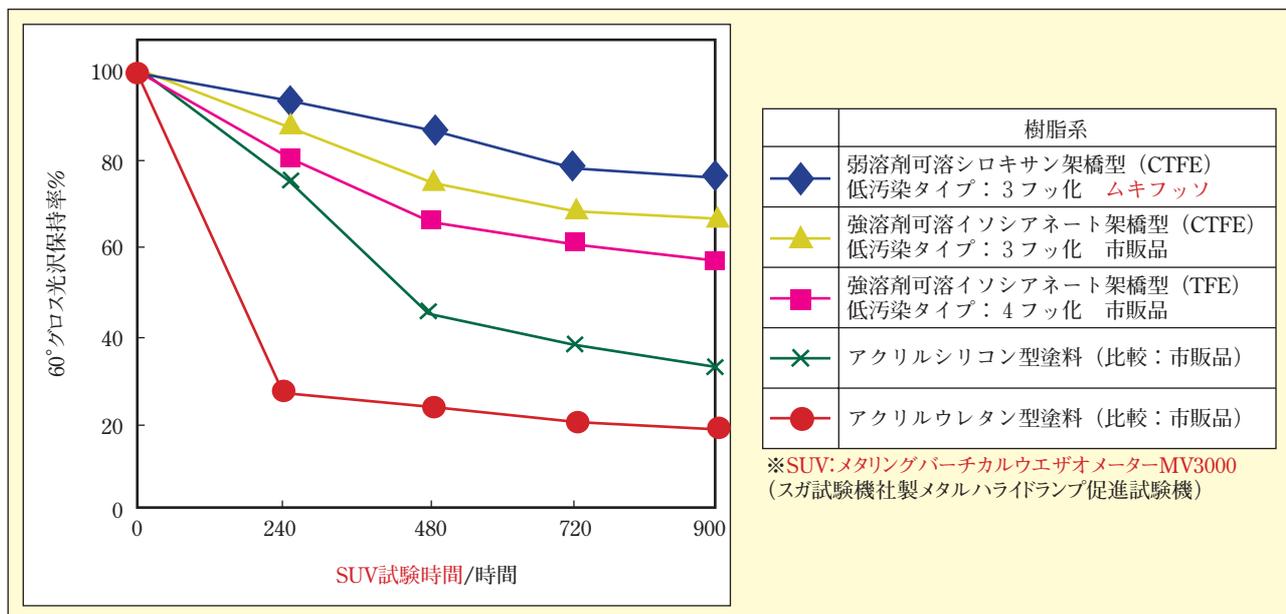


図5 SUVによる促進耐候性試験

### 2.3 塗料の特徴

選定した樹脂を用いて、環境に配慮した添加剤や溶剤組成を選択して塗料設計を行った。

表3には開発品と市販品との性能比較を示す。

尚、この開発品は製品名を「ムキフッソ」とした。

「ムキフッソ」は仕上がりが、塗膜性能共に強溶剤型と遜色無く、施工性においても弱溶剤型の利点を最大限に活かす事ができる。

また、表4、図5に目標レベルの最重要機能である「耐候性」と「耐汚染性」についての性能を示す。

耐候性に関しては「ムキフッソ」の樹脂が過酷な暴露環境である海浜地区暴露にも耐えうるほどの高耐候性を示すことから、塗料設計の段階では促進耐候性試験の中でも劣化条件の厳しいSUV（スーパーUV:メタルハライドランプ）を用いて評価を行った。尚、機器はスガ試験機社製メタリングバーチカルウエザオメーターMV3000を用いた。

一方、耐汚染性は東京都大田区六郷にて北面折り曲げ曝露を6ヶ月間実施し評価した。

これらの結果より、開発品は強溶剤型フッ素樹脂塗料と比較して同等以上の耐候性と低汚染性を示すことがわかる。

### 3. 標準塗装仕様

「ムキフツ」の主な標準塗装仕様を表5に示す。

新設仕様

表5 標準塗装仕様

コンクリート・モルタル面（平滑仕上げ）

工 程	塗料と処置	塗装回数	塗付量 (kg/m <sup>2</sup> /回)	塗り重ね 乾燥時間 (20℃)	塗装方法	希釈率 (重量%)	
1	素地調整	エフロ・レイタンス・ゴミ・汚れなどは、ワイヤーブラシ・サンドペーパー・ウエスを使用して除去し、乾燥した清浄な面とする。 (pH10以下、含水率8%以下とする)					
2	下塗り	2	0.14 0.17	4時間 } 7日	ハケ・ローラー エアレス	0~10	
3	上塗り	2	0.13 0.16	16時間 } 7日	ハケ・ローラー エアレス	10~20	

コンクリート・モルタル面（凹凸模様仕上げ）

工 程	塗料と処置	塗装回数	塗付量 (kg/m <sup>2</sup> /回)	塗り重ね 乾燥時間 (20℃)	塗装方法	希釈率 (重量%)	
1	素地調整	エフロ・レイタンス・ゴミ・汚れなどは、ワイヤーブラシ・サンドペーパー・ウエスを使用して除去し、乾燥した清浄な面とする。 (pH10以下、含水率8%以下とする)					
2	下塗り	1	0.14 0.17	4時間 } 7日	ハケ・ローラー エアレス	0~10	
3	中塗り (ベース吹き)	1	1.0 } 1.2	24時間 } 7日	吹付	8~10	
4	中塗り (パターン吹き)	1	1.0 } 1.3	—	吹付	0~4	
5	ローラー 押さえ	中塗り塗装後5~30分の範囲内にプラスチックローラー（又は金ゴテ）で中塗りの山の部分を押さえる。 又、次工程（上塗り）は、ローラー押さえ後24時間~7日の範囲内に行ってください。					
6	上塗り	2	0.13 0.16	16時間 } 7日	ハケ・ローラー エアレス	10~20	

鉄面

工 程	塗料と処置	塗装回数	塗付量 (kg/m <sup>2</sup> /回)	乾燥膜厚 (μ/回)	塗り重ね 乾燥時間 (20℃)	塗装方法	希釈率 (重量%)
1	素地調整	ブラスト処理により、さびや黒皮を完全に除去し、被塗面を清浄にする。 (1種ケレン)					
2	下塗り	1	0.65	75	24時間 } 6ヶ月	エアレス	0~10
3	中塗り	2	0.14 0.17	40	4時間 } 7日	ハケ・ローラー エアレス	0~10
4	上塗り	2	0.13 0.16	25	16時間 } 7日	ハケ・ローラー エアレス	10~20

新技術開発

表5 標準塗装仕様

亜鉛メッキ面・アルミニウム面

工 程	塗料と処置	塗装回数	塗付量 (kg/m <sup>2</sup> /回)	乾燥膜厚 (μ/回)	塗り重ね 乾燥時間 (20℃)	塗装方法	希釈率 (重量%)
1	素地調整	溶剤脱脂により被塗面を清浄にする。 白さびなどはワイヤーブラシ・サンドペーパーなどで除去する。					
2	下塗り	2	0.14 0.17	40	4時間 ┆ 7日	ハケ・ローラー エアレス	0~10
3	上塗り	2	0.13 0.16	25	16時間 ┆ 7日	ハケ・ローラー エアレス	10~20

塗り替え仕様

コンクリート・モルタル面

工 程	塗料と処置	塗装回数	塗付量 (kg/m <sup>2</sup> /回)	塗り重ね 乾燥時間 (20℃)	塗装方法	希釈率 (重量%)	
1	素地調整	クラック、鉄部の露出、漏水の部分に対して適切な処置を施す。劣化した旧塗膜をケレン工具(皮すき、ワイヤーブラシ)で除去し、ほこり・汚れ・チョーキング粉を入念に高圧水洗で取り除き、清浄な面とする。					
2	下塗り	1	0.30 ┆ 1.00	8時間 ┆ 7日	ローラー エアレス	0~10	
3	上塗り	2	0.13 0.16	16時間 ┆ 7日	ハケ・ローラー エアレス	10~20	

鉄面・亜鉛メッキ面・アルミニウム面

工 程	塗料と処置	塗装回数	塗付量 (kg/m <sup>2</sup> /回)	乾燥膜厚 (μ/回)	塗り重ね 乾燥時間 (20℃)	塗装方法	希釈率 (重量%)
1	素地調整	電動工具・手工具などで、さびや劣化した旧塗膜を入念に除去する。素地は目粗しを行い、清浄な面とする。 (3種ケレン)					
2	補修塗り	1	(0.14)	40	4時間 ┆ 7日	ハケ・ローラー	0~10
3	下塗り	1	0.14 0.17	40	4時間 ┆ 7日	ハケ・ローラー エアレス	0~10
4	上塗り	2	0.13 0.16	25	16時間 ┆ 7日	ハケ・ローラー エアレス	10~20

#### 4. 施工事例

施工事例の一例として、ガスホルダー改修時における試験塗装の、塗装中の様子を写真1に、塗装後の仕上がりを写真2に示す。

刷毛さばき性やローラー作業性、乾燥性、臭気など塗装作業性においては非常に好評であり、また、仕上り光沢も良好であった。



写真1 施工中



写真2 施工後

## 5. あとがき

弱溶剤に可溶であるフッ素樹脂の特徴を明らかにし、市場ニーズに見合った樹脂を選定することで、現在市場にはない弱溶剤に可溶な無機架橋型フッ素樹脂上塗り塗料の開発に成功し、耐候性に優れ、環境に配慮した上塗り塗料の提供が可能になった。

今回開発した塗料「ムキフツ」は市場モニターを実施し、非常に好評を得られたことを踏まえて、現在市場展開を図っている。

## 参考文献

- 1) 嘉瀬井一彦、中井一寿、浜村寿弘:第10回ポリマー材料フォーラム講演予稿集(社団法人高分子学会(2001))
- 2) 高柳敬志、守屋進、西崎到:第24回鉄鋼塗装技術討論会(社団法人日本鉄鋼造協会)、P.58-61(2001.10)