

1 はじめに

フッ素樹脂は、1934年のSchlofferとSchererによるポリ(クロロトリフルオロエチレン) PCTFEの発見や1938年のPlunkettによるポリ(テトラフルオロエチレン) PTFEの発見を契機に、多数の研究が行われてきた。工業的にも、PTFEやPCTFEを始めとして数々の単独重合体や共重合体が開発され、優れた耐熱性、耐薬品性、電気特性、撥水性、潤滑性、耐候性を利用して産業界から家庭まで幅広く使用されている。

現在、これらフッ素樹脂には、PTFE、PCTFE、FEP、PFA、ETFE、PVdF、PVFが知られているが、全て高結晶性ポリマーであり、ポリフッ化ビニリデンPVdFを除き常温で有機溶剤に溶解しない。PVdFもDMFやDMAなどの特殊な有機溶剤に溶解するのみである。

このため、フッ素樹脂をコーティングするには、水や有機溶剤に分散したディスパージョンを吹き付け、浸漬、流し塗りしたり、微粉末を静電塗装する以外に手段がなかった。そのため、ケトンや酢酸エステル、キシレンといった汎用有機溶剤に溶解できるフッ素樹脂の開発が精力的におこなわれてきた。

本稿では、まず有機溶剤に可溶性なフッ素樹脂に関する研究を報告し、次に当社が開発した耐候性塗料用フッ素樹脂「ザフロン」について説明する。

2 溶剤可溶性フッ素樹脂

フッ素樹脂を溶剤可溶にするためには、結晶性を崩し非晶性にすればよい。この目的には、主にTFEやCTFEといった含フッ素オレフィンと炭化水素オレフィンの共重合が検討されており、特徴あるポリマーが得られている。

TFEやCTFEとプロピレンは交互共重合して、アモルファスなゴム状ないし樹脂状ポリマーとなる。TFEとプロピレンの共重合体はテトラヒドロフランに溶解し、CTFEとプロピレンの共重合体はエーテル、ケトン、芳香族炭化水素、ハロゲン系溶剤に溶解する¹⁾。このポリマーが非晶性となるのは、バルキーなCH₃基が主鎖の外側へ非対称に飛び出しているためである。これに対し置換基を持たないエチレンを使用すると、TFEやCTFEと交互共重合体となるにもかかわらず、結晶性ポリマーであり、有機溶剤に溶解しない(図1)。

含フッ素オレフィンとビニルエーテルも交互共重合し、アモルファスな溶剤可溶性ポリマーとなる。例えば、Hoytは、TFEやCTFEとエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエ

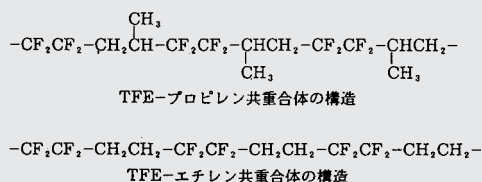


図1 TFE-プロピレン(溶剤可溶)とTFE-エチレン(溶剤不溶)の分子構造

ーテル、イソブチルビニルエーテルの重合をおこない、優れたゴム、樹脂、塗料、接着剤を得たと報告している²⁾。Dupont社は、含フッ素オレフィンとヒドロキシアルキルビニルエーテルの共重合体を合成し、メラミンやSiO₂で架橋して、ハードコーティング材として検討している³⁾。この系は、ビニルエーテルのアルキル基を変えることにより、多様な物性のポリマーが得られ、塗料用樹脂として有用である。

図2に交互共重合体の組成曲線を示す。

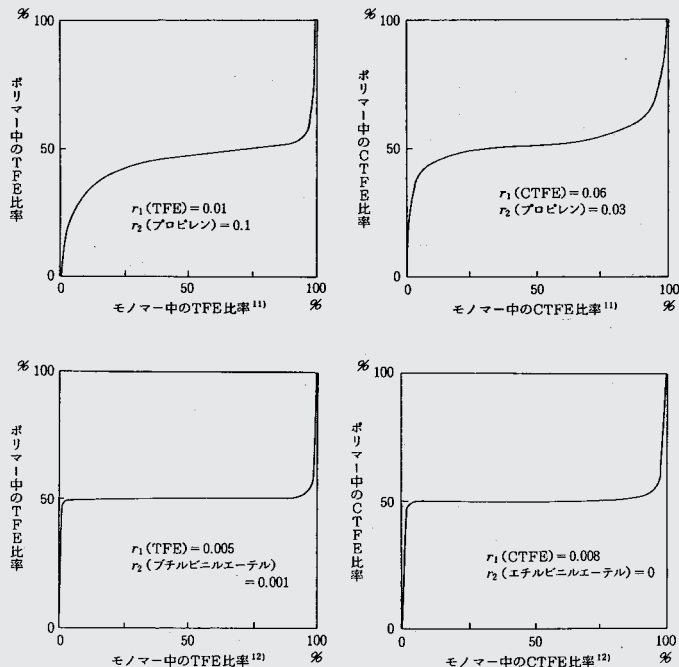


図2 交互共重合体の組成曲線

一方、含フッ素オレフィンとビニルエステルはランダム共重合し、アモルファスな溶剤可溶性ポリマーが得られる。この研究は、HanfordとRolandによるTFEと酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルとの共重合⁴⁾、Dupond社によるCTFEと酢酸ビニルの共重合⁵⁾などがあり、後者は、繊維、フィルム、接着剤などに有用であると報告されている。共重合曲線を図3に示すが、ポリマー中に含フッ素オレフィン単位を任意に導入でき、

有用な重合系といえる。この系もまた、ビニルエステルのアルキル基を変えることにより、多様な物性のポリマーが得られる。

含フッ素オレフィンとアクリル酸エステルならびにメタクリル酸エステルの共重合も検討されている⁶⁾⁷⁾。この系もランダム共重合であるが、図3に示すように、共重合性が悪く、ポリマーに含フッ素オレフィンが導入されにくいという欠点がある。

TFEとスチレンも、 r_1 (TFE)=0.02、 r_2 (スチレン)=5.2⁸⁾であり、ランダム共重合であるが含フッ素オレフィンが導入されにくい系である。

この他、CTFEとマレイン酸ジアルキルの共重合体が接着剤、塗料に使用できるとの報告⁹⁾やTFE・エチルビニルエーテル・アリルグリシジルエーテルの3元共重合体¹⁰⁾なども報告されているが、現在のところ、溶剤可溶性フッ素樹脂として好適なのは、含フッ素オレフィン・ビニルエーテル共重合体や含フッ素オレフィン・ビニルエステル共重合体であると言えよう。

3 塗料用フッ素樹脂

省資源、省エネルギーに加えて、地球に優しい材料が求められるようになっており、塗料においても塗替えサイクルの延長や、ハイソリッド化による溶剤使用量の削減が急務となりつつある。

フッ素樹脂は耐候性が良好であり、溶剤可溶化することで優れた塗料用樹脂が生まれる。このことを応用して高耐候性塗料用フッ素樹脂の開発が行われており、数社のメーカーが樹脂(ワニス)を上市している。このフッ素塗料は、含フッ素オレフィン・ビニルエーテル共重合体を基本として、さらに水酸基を導入したフッ素樹脂と、ポリイソシアネートのような硬化剤から構成されており、現場施工が可能で、光沢のある塗膜が得られることから、急激に需要を伸ばしている。しかし、このフッ素塗料は耐候性の良さが認められながら、塗膜が汚れやすいといった欠点も指摘されるようになってきた。特に都会では油性的な汚染物質が多いため汚れやすい。

当社は、耐候性と耐汚染性を両立させるため、樹脂構造と塗膜の表面特性に絞って検討した結果、新しい塗料用フッ素樹脂のシステムを開発した。これは、ベースとなるフッ素樹脂「ザフロン」と耐汚染性付与剤「FC2200」の組み合わせより構成されている。

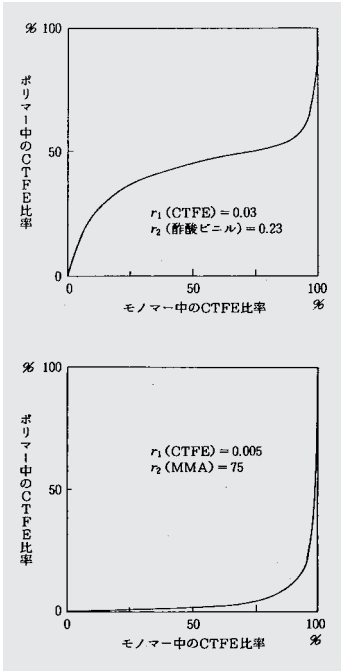


図3 ランダム共重合体の組成曲線

4 ザフロンの構造と特徴

ザフロンは、図4に示すように含フッ素オレフィンのCTFEと高級ビニルエステルをメインとした共重合体である。

CTFE単位は、塗膜に耐候性、耐熱性、耐蝕性を発現させている。高級ビニルエステルは耐加水分解性に優れており、これにより溶剤溶解性や顔料分散性、高光沢を発現させている。官能

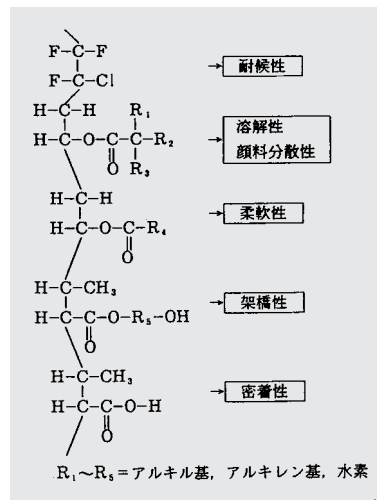


図4 ザフロン樹脂の構造

基含有モノマーには、ヒドロキシアリルクロトネートを使用しており、この単位の水酸基がイソシアネートやメラミンなどの硬化剤と反応して架橋塗膜が得られる。このモノマーもエステル基を含有し顔料分散性の向上に寄与している。カルボン酸含有モノマー単位は、密着性や顔料分散性の向上に有用である。現在、上市している主なグレードを図5に、ワニスの性状を表1に示す。

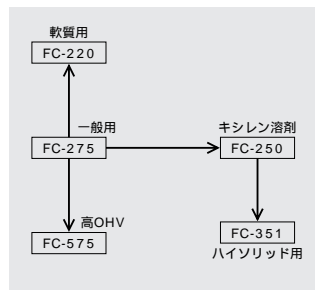


図5 ザフロンの系統樹

表1 ザフロンのグレードと性状

グレード	FC-220	FC-275	FC-575
固形分 (Weight%)	60	60	70
粘度 (cps, 25)	2100	1400	15000
フッ素含有量 (Weight% in solid)	21	23	22
樹脂Tg ()	20	39	38
水酸基価 (mg-KOH/g · solid)	50	57	85
水酸基価 (mg-KOH/g · solution)	30	34	60
酸価 (mg-KOH/g · solid)	2	1	4
酸価 (mg-KOH/g · solution)	1	< 1	3
溶媒	キシレン	酢酸ブチル	酢酸ブチル

5 FC2200の開発経緯

次に、ザフロン用耐汚染性付与剤「FC2200」の開発経緯について述べる。

最初、塗膜が汚染する原因は気温上昇により軟化した塗膜に汚染物質が侵入するためであるとの予想の基に、フッ素樹脂のTgを高めたり、高水酸基価にして架橋密度を上げる方法を試みた。確かに、この方法で汚れの付着を低減することができた。しかし、一旦付いた汚れは除くことができず、徐々に塗膜の汚れが拡大していった(表2)。このため、自然環境下で、自浄作用により汚れを取れ易くするためにはどうすべきか検討した結果、塗膜表面を親水性と水中撥油性にして雨水のローリングアップで洗浄する機構にした時に最も良い結果が得られた。

表2 数々のフッ素樹脂の耐汚染性試験(屋外暴露試験)

サンプル	OHV	Tg	- L	官能試験
No a (高OHV)	110	35	10.5	×
No b (高OHV)	80	35	10.4	×
No c (標準)	48	31	14.1	×
No d (低Tg)	47	20	18.4	×
No e (高Tg)	45	68	9.4	×
水の接触角を20°減少	50	39	4.8	

屋外暴露 場所:名古屋市港区、期間:1ヶ月
官能試験は、目視で汚れを評価

ここで、塗膜表面を親水性と水中撥油性にすると、なぜ汚れが除去できるかについて述べる。

水中で塗膜に油滴が付着した状態を図6に示す。この状態で、式1が成立する¹²⁾。

$$s_w = s_o + w_o \cdot \cos \theta \quad \text{式1}$$

式1の、 s_w : 塗膜と水の界面張力、 s_o : 塗膜と油の界面張力、 w_o : 水と油の界面張力

式1は式2に展開できる。

$$\cos \theta = (s_w - s_o) / w_o \\ = (w - o - l_{sw}) / w_o \quad \text{式2}$$

式2の、 w : 水の表面張力、 o : 油の表面張力
 l_{sw} : 塗膜 - 水界面の自由エネルギーの極性部分で、親水性パラメータと呼ばれる

式2より、 w は決まった値であり、 o は油の種類により決まった値であり、 w_o も水/油により決まった値になるので、水中の撥油性を上げる($\cos \theta$ を大きくする)ためには、 l_{sw} を大きくする、つまり極性効果によって塗膜を親水性にすることが必要である。即ち、塗膜を親水性にすれば、水中の撥油性も向上することが期待できる。

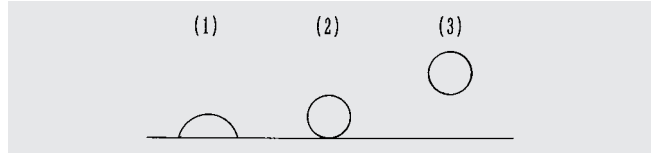


図7 水中における塗膜表面の汚れ(油性)の除去

次に、塗膜より油滴(汚れ)が脱離する状態を図7に示す。

(1)の状態は式1で表される。また、(2)の状態は $\cos 180^\circ$ であるから式3で表される。

$$s_o = s_w + w_o \quad \text{式3}$$

(3)の状態、つまり塗膜表面より油滴が完全に離れるためには式3を式4にする必要がある。

$$s_o > s_w + w_o \quad \text{式4}$$

ここで、 w_o は決まった値であるから、式4を満足させるには

s_o を大きくする(水中の撥油性を高める)と同時に s_w を小さく(親水性にする)すればよい¹³⁾。すなわち、塗膜表面を親水性と水中撥油性にすれば、雨水によって汚れが塗面より脱離することがわかる。

しかし、フッ素樹脂を親水性にすると塗膜の耐水性や硬度に悪影響を及ぼすため、フッ素塗料の高耐候性を維持しながら塗膜表面のみ親水性と水中撥油性にする添加剤を開発することにした。各種の検討の結果、最終的に採用したのが特殊なザフロンの溶液中でアルコキシシランをゾルゲル反応させる方法である。

一般にゾルゲル反応は、加水分解当量を大きくすると反応液がゲル化し、小さくすると反応転換率が低くなるという問題がある。筆者らは、ベースとなるザフロンの水酸基価、アルコキシシランの種類と使用量、ゾルゲル反応条件などを工夫し、有機溶剤中で安定で、且つ反応転換率100%の複合体溶液を得ることに成功した。

こうして、開発したのが有機・無機複合体よりなるザフロン用耐汚染性付与剤「FC2200」である。

6 耐汚染性フッ素塗料基材

次に、「FC2200」とフッ素樹脂「ザフロン」を組み合わせたシステムについて述べる。図8及び9に「FC2200」の添加量と汚染性(Lで表し、マイナスの数字が大きいほど汚れてい

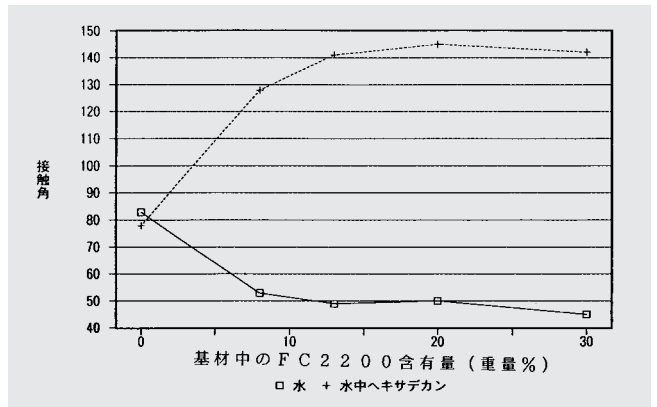


図8 FC2200の添加量と接触角

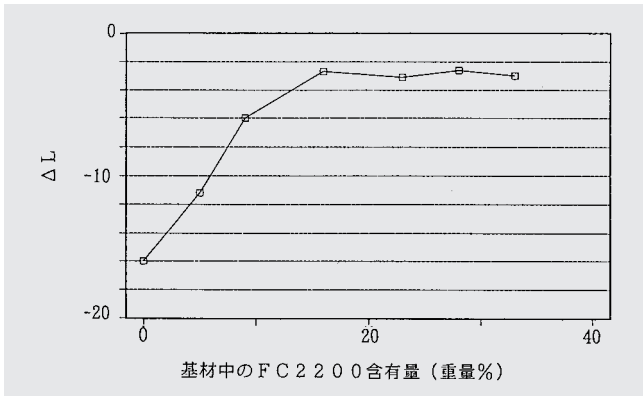


図9 FC2200の添加量と耐汚染性(ΔL)

る)及び接触角の関係を示す。付与剤の添加量とともに塗膜表面が親水・水中撥油性となり汚染性も減少すること、15%前後で飽和することがわかる。添加量16%の塗膜のXPSを図10に示す。塗膜表面ほどSi原子が濃縮していることがわかる。一方、「FC2200」の使用量を更に増やしても、塗膜内部のSi原子が増加するのみで、表面の組成は変わらないことがわかってい。なお、本システムのXPS分析については、別報で詳細に報告しているの、合わせて参照にされたい。

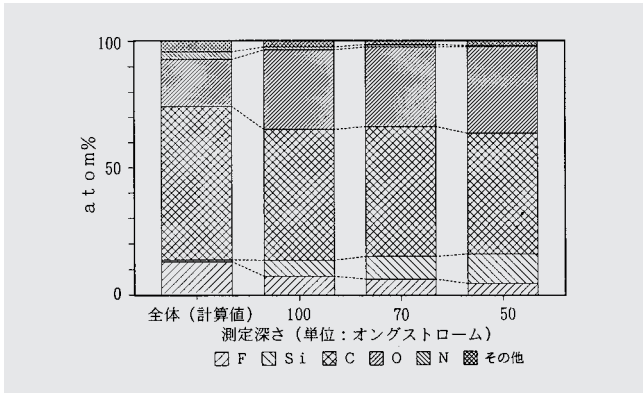


図10 耐汚染性フッ素塗料基材のXPS

図11に促進耐候性試験の結果を示す。シリカゾル(無機成分)をブレンドしたフッ素塗料が光沢低下するのに対して、ザフロン用耐汚染性付与剤「FC2200」(有機・無機複合体)を添加したフッ素塗料はザフロン単独の塗料と同等の光沢を維持している。塗膜のSEM写真(写真1)を観察したところ、

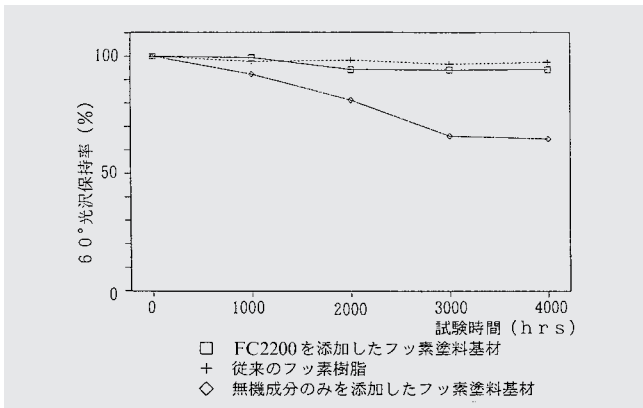
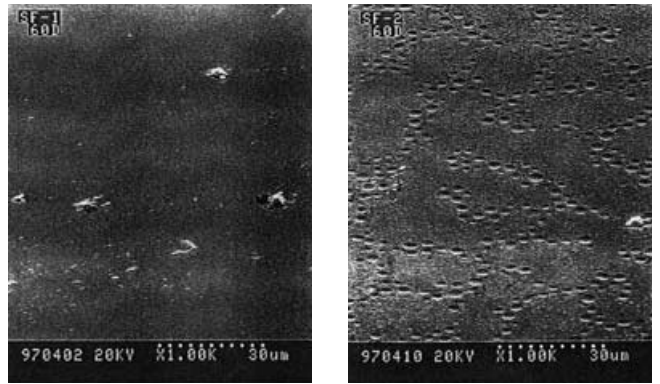


図11 紫外線蛍光ランプ(QUV)による促進耐候性試験



FC2200(有機・無機複合体)を添加 無機成分のみ添加

写真1 塗膜のSEM写真(塗装・乾燥後)

無機成分をブレンドした塗膜表面は相分離構造をしているのに対し、有機・無機複合体をブレンドした塗膜表面は、有機成分の相溶性が寄与し均一表面になっている。この塗膜表面の違いが耐候性の差となって現れたと考えられる。

以上より、「FC2200」とザフロンを組み合わせた耐汚染性フッ素塗料システムは、シラノール基の親水性と水中撥油性とフッ素樹脂の耐候性をバランスよく発現することがわかる。

また、表3に示すように、この耐汚染性フッ素塗料システムは従来のフッ素塗料と同等の塗膜物性を有していることが理解される。

表3 FC2200を使用したフッ素塗料基材の塗膜物性(代表例)

フッ素塗料		耐汚染タイプ	従来タイプ
フッ素塗料 基材	ザフロン	FC275	FC275
	耐汚染付与剤	FC2200	-
60°塗膜光沢		78	76
鉛筆硬度(傷/破れ)		F/3H	HB/3H
曇盤目試験	初期	100/100	100/100
	沸水1時間	100/100	100/100
キシレンラビング		100回合格	100回合格
T折り曲げ		3T	3T
デュボン衝撃(500g,1/2インチ)		40cm	50cm
耐薬品性	5%NaOH	異常なし	異常なし
	5%H ₂ SO ₄	異常なし	異常なし
マジック汚染性(赤/黒/青)		/ /	x / /
接触角	水	58	85
	ヘキサデカン:空気中/水中	35/130	<5/80
屋外汚染試験3ヶ月(-L)		3	15

注) ブレンド比: FC275/FC2200=100/16(重量部)
 顔料: 酸化チタン、PWC=37%
 硬化剤: ヘキサメチレンイソシアネートの環状3量体
 硬化触媒: ジブチル錫ジラウレート(樹脂成分に対し100ppm)
 硬化条件: 常温乾燥一週間、乾燥膜厚30μm
 基板: クロメート処理アルミニウム板
 屋外汚染試験は東亜合成(株)研究所屋上で実施

現在、本耐汚染性フッ素塗料は国内10箇所以上に試験塗装されており良好な結果を得ている

(写真2)

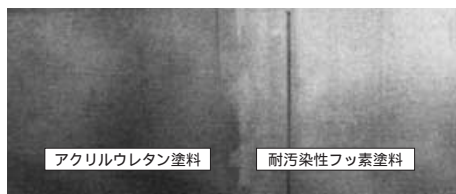


写真2 試験施工の写真(塗装後1年を経過)

7 おわりに

当社は、昭和48年に「アロンコート」を上市して以来、塗料・塗装業界と共に発展してきた。ザフロンも平成4年の上市以来、数々の物件に採用され塗装実績を積んでいる(写真3、4)。今後も、塗料メーカーの方々のご指導、ご鞭撻を受けながら性能改良と新グレードの開発を積極的に進め、社会のニーズに貢献できるよう努力したいと考えている。



写真3 塗装物件(1)



写真4 塗装物件(2)

引用文献

- 1)小山利一, 里川孝臣,有機合成化学,31,No6,518 (1973).
- 2)USP2834767.
- 3)特公昭48-32423.
- 4)USP2468664.
- 5)GB596943.
- 6)USP2571687.
- 7)GB8880142.
- 8)高分子学会編「高分子データハンドブック」培風館.
- 9)USP2951783.
- 10)GB948994.
- 11)山辺正顕,海外高分子研究,91-38(1991).
- 12)Plast.des.Process, 20,[1],45(1980).
- 13)J.R.Hollaham et al,Appl.Opt, 13,1844(1974).