溶剤可溶性塗料用フッ素樹脂

小 島 弦*・山 辺 正 顕*

A Solvent-Soluble Fluororesin for Paint.

Gen KOJIMA* and Masaaki YAMABE*

A new fluororesin useful for solution type paints with extraordinarily high weather resistance has been developed. This resin consists of a novel fluoropolymer specifically designed to be soluble in usual organic solvents and curable at temperatures ranging from room temperature to around 200 °C.

The polymer with a highly alternating sequential structure is synthesized from a fluoroolefin and vinyl ethers by radical copolymerization. The combination of specific types of vinyl ethers provides the polymer with suitable solubility, hardness, flexibility, compatibility with pigments and curability by isocyanates and melamines. The resin formulated as paint can be applied to various substrates by spray, brush or roll coating and cured to yield a finish showing high gloss, enough solvent and chemical resistance, good adhesion to substrates and resistance to weather in expectedly about 20 years.

Thus the resin is now finding a wide range of actual applications as high performance paint material for outdoor use.

1. はじめに

塗料の歴史は古く漆に遡るが、その後アマニ油等の天然物を経て、現在ではアルキッド、エポキシ、ポリエステル、アクリル等各種の合成高分子が多く用いられており、その量は塗料として年間 150 万トンに上る。これらの塗料はさまざまな分野に用いられているが、そのうち建築、屋外構築物、車輛・船舶・航空機等の外装分野には耐候耐久性が要求され、シリコーン変性ポリエステル、アクリル等いわゆる高級外装塗料が用いられている。近年、ビル・橋梁等の高層・大型化や車輛等の耐久美粧性指向が進み、人件費の高騰や省資源指向と相俟って、これらの分野に用いられる塗料には優れた耐候耐久性が強く望まれるようになってきている。しかしながら既存の塗料の屋外耐用年数は 1～3 年と短かく、上述の高級塗料でさえ数年で美観と基材保護機能を失う。

一方、ポリテトラフルオロエチレン樹脂に代表されるフッ素樹脂は熱的・化学的に極めて安定であり、耐候耐久性にも大変優れている高分子材料であるが、残念ながら既存のフッ素樹脂はいずれも溶媒に溶け難く、塗膜の形成、基材への密着等が困難なため、塗料材料として用いることはできない。僅かに、ポリフッ化ビニリデン樹脂が高温下に特定の溶媒に溶解する事を利用して、高温焼付型有機ディスプレイ塗料として若干量用いられているに過ぎない。

ここに紹介する塗料用フッ素樹脂ルミフロン®は、このような背景を踏まえて、通常の塗料と同じようにシンナー系溶媒に溶け易く、ライン塗装から現場塗装まで幅広い施工性を持ち、しかも美粧性・耐候耐久性に優れた新しい高分子材料として、上記社会的ニーズに応える目的で開発されたものである。

2. 樹脂の基本分子構造

既存のフッ素樹脂は、表 1 に示すように、耐候性をはじめとする優れた耐環境性を有しているが、裏を返せば融点が高く、溶媒に溶け難いということになる。加えて透明性が低い、基材に密着し難い、顔料の分散が難しい

* 旭硝子（株）研究開発部（XXXXXXXXXX）

* Research and Development Division, Asahi Glass Co., Ltd.（XXXXXXXXXX）

Fig. 2 Copolymerization curve of fluoroolefin (CF₂=CFX)/vinyl ether (CH₂=CNOR) system.

用いて工業的にビニルエーテルモノマーから有用な高分子材料を合成している例は少ない。

一方、フルオロオレフィン単独でのラジカル重合も可能であるが、その二重結合の欠電子の性質によって、 α -オレフィンやビニルエーテル類と交互性の高い共重合体を与えることが知られている。

図2には、二、三のビニルエーテル(VE)とフルオロオレフィン(FO)との共重合曲線を示す。いずれのモノマーの組み合わせにおいても、フルオロオレフィンとビニルエーテルは極めて交互性良く共重合する。これらの共重合反応では、その重合速度が反応系内のFO/VEのモル比が50/50の点で極大を与えることから、両モノマー間のある種の電荷移動錯体を経た重合反応機構も考えられるが、未だこれを明確に裏づけるスペクトル上の知見は得られていない。従って、今のところ、両モノマー間の極性の違いに基づく下記の素反応による重合の進行を推定している。

図2からも判るように、ビニルエーテルの種類による

フルオロオレフィンとの反応性の違いは実質的でない。従って、本系では側鎖の異なる何種類かのビニルエーテルをその組成を厳密にコントロールして一様に共重合体に組み込むことが可能である。

3.2 カルボキシル基の導入 一般に樹脂の有機顔料に対する親和や樹脂中のヒドロキシル基と硬化剤として用いるメラミンとの反応などにカルボキシル基の存在が有効なことが知られている。しかしながら先に述べたように、ビニルエーテルは酸性雰囲気では不安定なので、カルボキシル基の導入を共重合によって行うことは困難である。そこで、ヒドロキシル基の反応性を利用して、重合後の樹脂に必要により、高分子反応を用いて若干量のカルボキシル基を導入している。

3.3 合成プロセス 本共重合系は、条件を選べば塊状、溶液、乳化いずれの重合方法も適用可能である。しかしながら合成すべきポリマーは通常のフッ素樹脂と異なり反応性に富むこと、塗装施工性の点から分子量(分布)のコントロールが非常に重要なこと、多様な用途に応じて種々の分子量および官能基濃度レベルの樹脂を効率的に合成する必要があることなどに加えて、製品形態が多くは置換芳香族を主成分とする水分の混入を嫌う溶液(ワニス)であることなど、塗料用樹脂の生産に伴ういくつかの制約がある。さらに、用いるモノマーの一方のフルオロオレフィンはラジカル重合活性が低く、AlfreyのQ値が小さいので、重合中に連鎖移動を生じ易く、他方のビニルエーテルは、ラジカル重合活性が低いだけでなく、僅かなプロトンの存在によって分解するなどの扱い難さが加わる。

以上のような制約・問題を考慮・解決することによって、工業的に経済性の高いプロセスとして完成に至っている。

4. 樹脂の基本特性

表2に樹脂の基本特性を示す。樹脂は45~50℃にガ

Table 2 Structure and properties of Lumiflon.

Fluorine content	25~30 wt %
OH value	47~52 mg KOH/g
COOH value	0~5 mg KOH/g
Molecular weight ^{a)}	Mn = 0.8×10 ⁴ ~6×10 ⁴ Mw = 1.0×10 ⁴ ~15×10 ⁴
Specific gravity	1.4~1.5
Morphology	Glassy (T _g = 45~50 °C)
Decomposition temp.	240~250 °C
Solubility parameter	8.8 (calcd.)

a) measured by use of GPC.

Fig. 3 Solubility of Lumiflon in organic solvent.

● : soluble △ : partly soluble × : insoluble

ラス転移点を持つ透明な非晶性ポリマーで、そのフッ素含量は 25~30% と比較的低い。硬化に必要な OH 基および顔料分散等に寄与する COOH 基の濃度ならびに塗装性を左右する分子量レベルは品種によってかなり異なる。Small の式によって推算した溶解度パラメーター (SP 値) は 8.5~9.0 にある。図 3 にはその有機溶剤に対する溶解性を溶剤の SP 値と極性で整理して示した。従来のフッ素樹脂と異なり、芳香族からケトンまで各種の塗料用溶媒に容易に溶解し、溶液型塗料用樹脂として必須の特性を有している。

図 4 には樹脂の光透過性を示してあるが、可視光から近紫外まで、広い波長領域にわたって高い透過性を示す。これは、この樹脂の透明性、光沢ならびに耐候性を裏付ける基本的な特性である。

本樹脂は含有している OH 基によって各種の架橋剤と室温ないしは加熱下に反応して硬下する。図 6 にその代表的な反応例を示すが、特に常温で反応するフッ素樹脂

Fig. 4 Transparency of Lumiflon.

Fig. 5 Crosslinking reaction of Lumiflon polymer.

としては他に類例がなく、これによって本樹脂の塗料材料として適用範囲が大幅に拡大されている。これらの硬化反応によって樹脂に密度の高い架橋が施され、塗膜に耐溶剤性、耐汚染性、強靱性などが付与される。

5. 塗料化と塗膜

樹脂が塗料として用いられ最終的な塗装製品となるためには、顔料・紫外線吸収剤・硬化剤・粘度調整剤等の配合、濃度調整、スプレー・ハケ・ロール等の各種塗装方法の適用など多種多様な工程を経るが、ルミフロンの場合にもこれらの工程に応じた応用技術や塗料用樹脂としての特性が要求される。

表3には、ルミフロンの各種硬化剤との相溶性を示すが、各種のイソシアネートおよびメラミンに対して良く相溶し、均一透明な塗膜を与える。従って、用途や施工条件に応じた硬化剤の幅広い選択が可能である。これらの硬化剤の中から代表的な硬化剤三種類を樹脂中のヒドロキシル基に対して等量配合した場合の硬化の速さを図6に示す。硬化剤としてイソシアネートを用いた場合には常温で約3日間、メラミンを用いた場合には200℃以上で数分以内に硬化はほぼ完結する。また、塗料をエナメル（顔料配合塗料）として用いるには、ビヒクルとなる樹脂中の顔料の分散性が塗膜の美観のみならず、その耐久性や塗料の保存安定性等に非常に大きな影響を与え

Table 3 Compatibility of the Lumiflon with various hardners.

Hardner	Isocyanate value (%)	Compounded amount (phr)	Compatibility
Isocyanate			
Coronate EH	21.3	18.5	Good
Desmodur N 100	23.5	16.8	Fair
Coronate HL	12.5	37.5	Poor
Isophorone diisocyanate	37.8	10.4	Good
Duranate D 101	19.9	19.8	Good
Duranate 24 A-100	23.5	16.8	Good
Coronate HLW	7.2	54.8	Good
Blocked isocyanate			
Coronate DC 2725	11.6	33.5	Good
Coronate DC 2717	10.6	36.7	Good
Coronate DC 2505	8.9	44.3	Poor
Crelan UI	11.5	34.3	Good
Duranate 17 B 60 CX	7.4	53.3	Poor
Burnock D 550	6.5	60.7	Poor
Melamine			
Cymel 303		5~30	Good
Cymel 350		5~15	Good
Cymel 303/Uvan 122 (50/50)		5~30	Good
Nikalack MX-45		5~30	Good
U-van 28-60		5~30	Fair
U-van 62		5~30	Fair
U-van 69		5~30	Poor

Coronate® : Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.,

Desmodur® : Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.,

Duramate® : Asahi Kasei Industry Co., Ltd.,

Crelan® : Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.,

Burnock® : Dainippon Ink Chemistry Co., Ltd.,

Cymel® : Mitsui Toatsu Chemical Co., Ltd.,

Nikalack® : Sanwa Chemical Co., Ltd.,

U-van® : Mitsui Toatsu Chemical Co., Ltd.,

Curatives: compounded equimolar to hydroxyl

○...hexamethylene diisocyanate trimer

△...hexamethylated melamine

□...blocked hexamethylene diisocyanate trimer

Substrate: 0.8 mm thick aluminum plate

Criterion of cure adequacy: rubbing test with xylene

Fig. 6 Required cure time as a function of temperature.

る。表4には、ルミフロンに対する代表的な顔料の分散性を示した。酸化チタン（白色顔料）や各種の焼結金属酸化物の場合には、カルボキシル基を含まない樹脂でも良好な分散が得られるが、一部の有機系顔料の場合には親和性が不足なため、塗料貯蔵中に樹脂と顔料の分離を生じたり、スプレー塗料時に色ムラを生じたりする。これに対して、少量のカルボキシル基を導入した樹脂では、これら有機顔料に対する親和性が向上し、良好な分散性が得られ、ほとんどすべての調色が可能となっている。

一方、樹脂に顔料を配合せずに透明な塗料として用い、各種基材あるいは塗膜にその光沢、防錆性、耐候性等の向上を目的としたクリアトップコートを行うことも多い。この場合には、しかしながらルミフロンが紫外域迄光の透過率が高い（図4参照）ために、このままでは図7（a）に示すように、下地を紫外線劣化から守ることはできない。そこで、ルミフロン樹脂との相溶性の高い紫外線吸収剤を配合することにより、下地の保護効果を顕著に高めることができる（図7（b））。なお、一般の塗料用樹脂

Table 4 Pigment compatibility of Lumiflon.

Pigment	Type of polymer	
	Non-carboxylated	Carboxylated
Inorganic		
Titanium white	Good	Good
Ochre	Good	Good
Red iron oxide	Good	Good
Other metal oxide complexes	Good	Good
Organic		
Quinophthalone yellow	Good	Good
Quinacridone red	Good	Good
Phthalocyanine green	Fair	Fair
Phthalocyanine blue	Poor	Fair
Carbon black		
High colour furnace	Poor	Poor
Modified carbon black	Poor	Fair
Regular colour furnace	Poor	Good

Fig. 7 Protection of substrate with Lumiflon clear top coat.

—effect of UV absorbent (UVA)—

の場合には、紫外線吸収剤の配合によってもそれ自体の紫外線劣化を防ぐことはできず、ルミフロンにおけるような顕著な効果は期待し得ない。

これらの検討を踏まえて得られる代表的な塗料配合例を表5に示す。焼付硬化の場合は常温での架橋反応は実質的にほとんど進行しないので、一液型の塗料として用い得るが、常温硬化の場合には、使用直前に硬化剤を配合するいわゆる二液型の塗料として用いる。

表6にはこれらの塗料を各種基材に塗布硬化させた場合の密着性を示した。従来のフッ素樹脂と異なり、種々の基材に良く密着するが、一般に焼付硬化の場合には市販塗料と同様プライマーを用いた方がよい。また、ステンレス、銅などに密着性を示すことは特徴的である。

6. 塗膜物性

Table 5 Standard paint formulations and cure conditions.

	Room temp. cure	Baking cure
<Formulation>		
Polymer	100 parts	100 parts
Pigment : titanium oxide	43	43
Solvent : xylene	200	200
1-butanol	—	100
MIBK	100	—
Hardner : isocyanate ^{a)} melamine ^{b)}	16.8~18.6 ^{c)}	—
Catalyst : dibutyltin dilaurate	7.0×10^{-4}	—
toluenesulfonic acid	—	0.5
<Paint properties>		
Viscosity (25 °C)	20~700 cps ^{d)}	40~700 ^{d)}
Pigment dispersiveness	Good	Good
Storage stability	8 hrs	40 °C × 3 months
<Cure conditions>		
—	20 °C × 3 days	210 °C × 5 min.

a) hexamethylene diisocyanate trimer,

b) hexamethylated melamine

c) depending on the OH value of polymer,

d) depending on the molecular weight of polymer,

以上の技術を適用して得られる塗膜の特性は厳密には基材や下塗りの影響を受けるが、ここではアルミニウム板を基材として得られる塗膜を代表に採り、その基本特性を述べる。また耐候性については他の基材についてのデータも併せてやや詳しく述べる。

表7には、表5の処方に従って得られる常温硬化ならびに焼付硬化塗膜の基本特性を示した。塗膜は一般塗料と同様の高い光沢、密着性などを示し、また耐溶剤性、耐汚染性、防錆性等はかなり良好である。

図8にはルミフロンの最大の特徴である耐候性をポリフッ化ビニリデン樹脂、非フッ素系高級外装塗料等の耐候性と比較してサンシャインウェザオメーター (SWM) を用いた加速試験によって評価した結果を示す。ルミフロンは一般塗料なみの高い初期光沢を示し、またポリフッ化ビニリデンと同程度の光沢保持率を示し、約20年の長期にわたる耐候耐久性が期待される。現在、実際の屋外暴露試験が各地で進行中であり、また、より屋外暴露に近い形として、アリゾナにおける自然光集光型試験

Table 6 Adhesiveness of the finish to substrate.

Substrate	Pretreatment of substrate	Finish	
		R. T.- cured	Bake- cured
Galvanz'd steel	Chrom. phosphate	Excel.	Excel. ^{a)}
Copper	Degreased	Excel.	Excel.
Aluminum (mirror surface)	Do.	Excel.	Excel. ^{a)}
Aluminum	Chrom. phosphate	Excel.	Excel. ^{a)}
SUS 304	Degreased	Excel.	Fair
Glass	Degreased	Excel.	Excel. ^{b)}
Unsat'd polyester resin (FRP)	Degreased	Excel.	Excel.
Epoxy resin	Do.	Excel.	Excel.
Polyurethane	Do.	Excel.	Excel.
Polyacrylate	Do.	Excel.	—
Nylon-6	Do.	Excel.	—
PVC (hard)	Do.	Excel. ^{c)}	—
PVC (soft)	Do.	Excel. ^{c)}	—
Polypropylene	Plasma treated	Excel.	—
Polycarbonate	Degreased	Excel. ^{c)}	Excel. ^{c)}

a) Epoxy primed, b) Silane primed, c) Urethane primed

Fig. 8 Weather resistance estimated by means of sunshine weather-O-meter (SWM).

Number in (): initial gloss

SWM exposure : 60~65 °C, R. H. 60 %, water spray
12 min/hr

(EMMAQUA) による評価も行っている。表8にはこれらの途中経過を示すが、SWMによる促進試験の結果を裏付けるデータが蓄積されつつある。

図9には、応用的な耐候データの一例として、FRPにクリアトップコートを行った時の耐候保護効果を示す。

FRPは屋外ベンチ、カーポート等に広く用いられているガラス繊維強化プラスチックであるが、樹脂の耐候劣化が激しく、2~3年で黄変やガラス繊維の浮き出しを招く。これに対して、ルミフロンでコートした場合には、20年の屋外暴露に相当するSWM加速試験によってもほとんど耐候劣化をきたしていない。

表9には、以上のルミフロンの特性をまとめてポリフッ化ビニリデンおよび高級外装塗料の代表的存在である

アクリル系塗料と比較して示す。ルミフロンはポリフッ化ビニリデンの耐候耐久性とアクリルの施工性、美粧性を兼ね備えた塗料と言える。

7. 品種と応用分野

現在、主として各種の塗装方式に対応するために、表10に示す品種を揃えている。これらを用いて、ルミフロンの特性が活かされる表11に示すような分野に適用

Table 7 Fundamental properties of the pigmented finish.

Formulation	Finish ^{a)}	
	Room temp. recipe	Baking recipe
Cure condition	R.T. × 3 days	210 °C × 5 min.
<Surface properties>		
60°~60° gloss index	79	81
pencil hardness ^{b)}	3 H	4 H
<Chemical resistance>		
Solvent resistance ^{c)}	Excellent	Excellent
Marker pen ink test ^{d)}	Good	Excellent
Salt spray test ^{e)}	Little change	Little change
Cross-cut & boil test ^{f)}	100/100	100/100
<Adhesiveness to substrate>		
Erichsen test (5 mm)	To pass test	To pass test
Cross-cut test	100/100	100/100
T-bend test	2 T	3 T
Du Pont impact test	50 cm	30 cm

a) Coated on a chromium phosphate treated aluminum of 0.8 mm thickness.

b) No break observable hardness.

c) Measured by means of xylene rubbing.

d) Marker pen's stain wiped off with xylene dripped gauze.

e) Exposed to 5% NaCl, 35 °C × 4,000 hrs, after scribed.

f) Peeling test after 2 hrs' boiling

Table 9 Comparison of Lumiflon with weather-resistant paints.

	Lumiflon	PVdF	Acrylics
Type	Solution	Dispersion	Solution
Cure temperature	Room temp. ~230 °C	more than 250 °C	Room temp. ~220 °C
Weatherability	~20 years	~20 years	3~5 years
Gloss, (60°~60° reflection)	80	30	90
Stain resistance	◎	◎	○
Chemical resistance	○	◎	△
Flexibility of coat	○	○	○
Recoatibility	◎	△	◎

Table 8 Results of outdoor exposure tests in progress.

Test spot	Integrated light quantity (langley)*	60°~60° Gloss retention (%)		
		Lumiflon	Acrylic-melamine	Polyvinylidene fluoride
Kawasaki	20 × 10 ⁴	98	18	100
Okinawa	30 × 10 ⁴	99	17	100
Arizona	19 × 10 ⁴	100	57	100
Arizona (EMMAQUA)	200 × 10 ⁴	75	< 15	60

* 10 × 10⁴ langley ≡ 1 year outdoor exposure.

Fig. 9 Effect of clear coating to protect FRP from weathering.

Table 10 Commercial grades of Lumiflon.

Grade	Feature	Main use
LF 100	High viscosity (5,000 cps*)	Brush coating Roll coating
LF 200	Low viscosity (800 cps*)	Spray coating
LF 300	Low viscosity (800 cps*) UV cut	Clear coating on plastics
LF 400	Low viscosity (800 cps*) High pigment compatibility	For organic pigments

* viscosity of 50 % varnish

Table 11 Illustrative coating application of Lumiflon.

Application field	Object	Substrate material
House, building and factory exterior	Roof, siding, wall, sash, etc.	○ Metals (steel, galvanized steel, stainless steel, aluminum, etc.)
Outdoor construction	Bench, fence, panel, garage, sunroom, pool, tank, plant, tower, bridge, station, etc.	○ Cements, mortars, tiles, etc. ○ Plastics and rubbers (FRP, PE, PP, PVC, polyester, nylon, etc.) ○ Paint resins (acrylics, urethanes, polyesters, etc.)
Vehicle	Car, truck, train, ship, airplane, etc. (Body and parts)	

が進んでいる。

8. おわりに

以上述べたように、ルミフロンは既存の樹脂に見られない優れた特性を持っているので、今後各種用途に則し

た品種の拡充をはかることによって、より使い易い超耐候耐久性塗料用樹脂として一層の展開を期したい。そのためには是非読者諸賢のご指摘、ご助言を乞う次第である。

(昭和 59 年 5 月 11 日受理)