

フッ素を超えた無機塗料⁺⁴フッ化フッ素樹脂
セミフロンスーパーシリーズについて

KF

KFケミカル株式会社
建築塗料事業部

塗料は何故塗るの？

塗料・塗装の目的

保護

塗料は液状であることから、被塗面の形状に左右されることなく、連続した丈夫な膜を作り、周囲の環境から被塗物を保護し、長持ちさせます。

美観・美粧性・意匠性

塗料は色彩・艶・模様・立体感等の仕上がり効果を与え、物を美しく粧い快適な生活に寄与します。

機能付与

塗料には様々な機能を付与する事が出来、物の価値を高めることが出来ます。

塗料の構成と塗膜厚について



膜に成り、残る物
(不揮発分)
(塗膜厚40~50 μ m)

膜に成らない物
(揮発分)

顔料

樹脂

添加剤

溶媒
(溶剤・水)

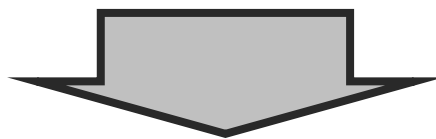
注意：現場調合で規定以上液量を増やすと塗膜厚が確保できない

塗料の高耐久性化の背景について

2000年品確法の施工により新築10年後のリフォーム提案
2009年6月 長期優良住宅の普及の促進に関する法律の施行
(200年住宅ビジョンの政策化)

住宅の長寿命化に伴い、メンテナンス材料の高耐候性化

従来の高耐候性塗料はフッ素塗料が中心であり、
材料費が高く施工メリットが少ない状況であった。



フッ素と同様以上の耐候性を有し、フッ素よりも
安価な「無機塗料」を開発、2005年より販売

5

セミフロンスーパーシリーズについて

価格

性能

高

フッ素

無機

シリコン

ウレタン

アクリル樹脂系

無機

フッ素

シリコン

ウレタン

アクリル樹脂系

低

性能と価格のピラミッドが一致しないのには理由があります

価格と性能のバランスについて

フッ素樹脂塗料の特徴

- ・フッ素樹脂は複雑な製法を必要とする為、生産可能な樹脂メーカーが限られる。
- ・塗料メーカーはフッ素樹脂メーカーから購入する為、コストが塗料に転嫁されてしまい、結果として高額となる。

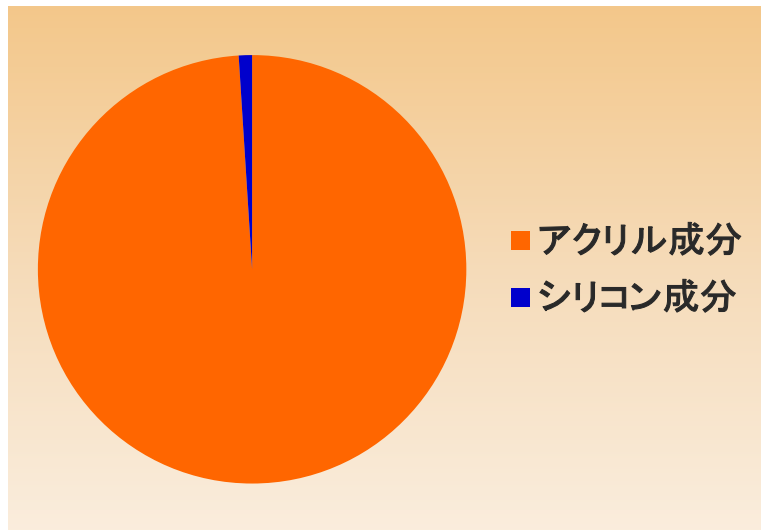
KFケミカルの無機塗料

- ・無機塗料用の樹脂合成から塗料化までを一貫して実施。
- ・樹脂購入コストを転嫁することが不要な為、安価に高性能の塗料が供給可能となる。

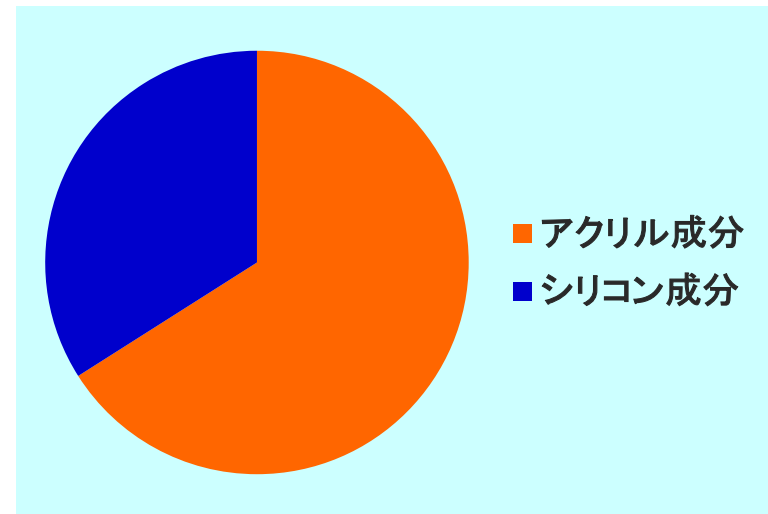
シリコン塗料と無機塗料は違います！

樹脂中に含まれる無機成分の量

シリコン塗料



無機塗料



シリコン塗料は樹脂中に無機成分が1～3%程度。
無機塗料は樹脂中の30%程度が無機成分です。

無機とは？ 有機とは？

無機物

ガラス



磁器



劣化しない

有機物

植物



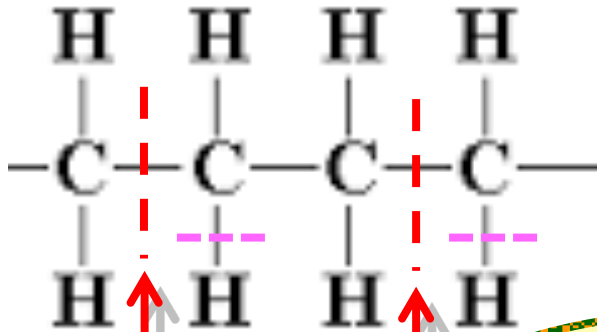
時間と共に劣化

プラスチック



有機物はなぜ劣化するのか？

分子レベルでは基本同じ



炭素と水素の結合

分子結合が切断され
分解される

有機物

植物



プラスチック



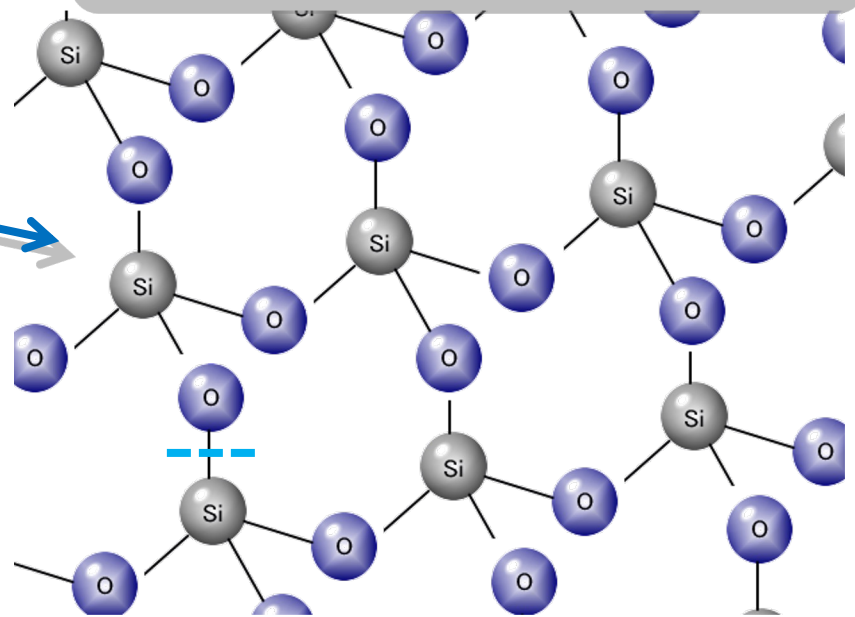
無機はなぜ劣化しないのか？

無機物

ガラス



ケイ素と酸素の結合体



ケイ素と酸素の結合は強度が高く
極めて劣化しにくい

紫外線で塗料はどうなる？(樹脂編)

太陽からの紫外線



夏の日光による日焼が示すように、太陽光はエネルギーを有している

分子の結合エネルギー

フッ素(炭素-フッ素)
486kJ/mol

無機塗料(ケイ素-酸素)
444kJ/mol

紫外線 411kJ/mol

洗濯ばさみ(ポリエチレン)
357kJ/mol

劣化しない

劣化する

紫外線エネルギーより結合エネルギーの低いものは切断されて劣化する

酸化チタンで塗料はどうなる？(顔料編)

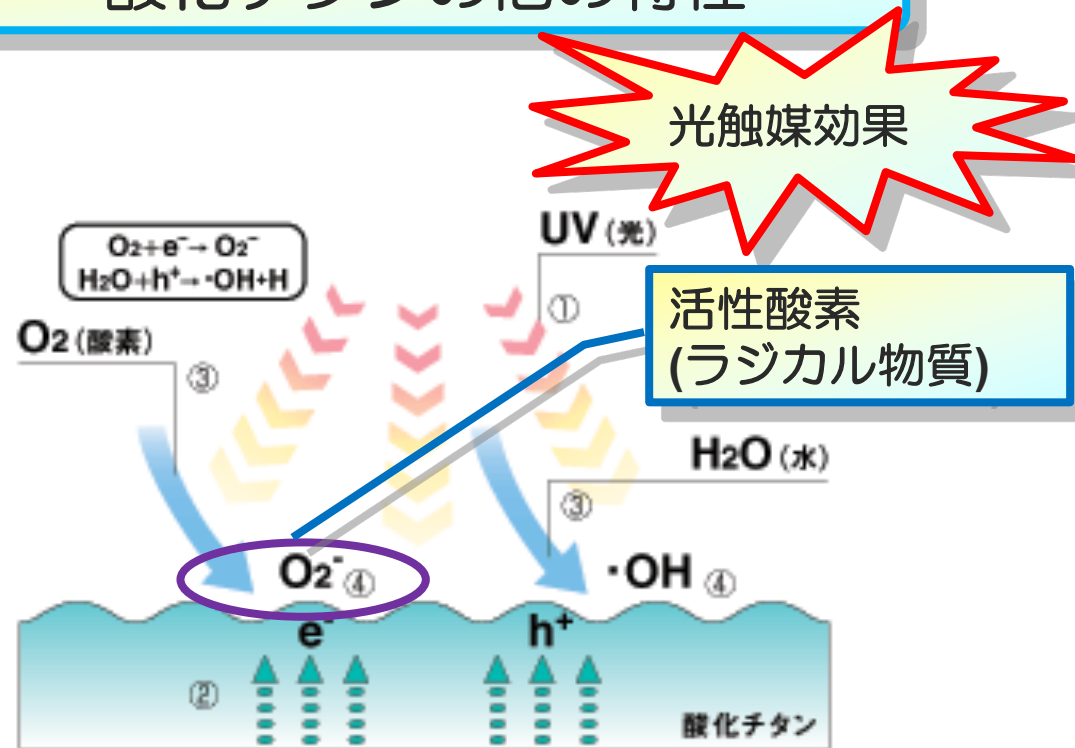
酸化チタン



酸化チタンの役割(必須)

- ・着色(白)
- ・下地を隠ぺいする

酸化チタンの他の特性

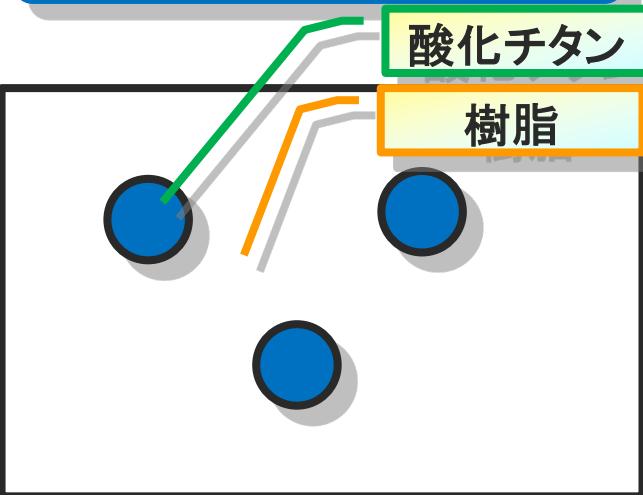


酸化チタンの強力な酸化作用で塗料中の樹脂が分解される

塗膜表面はどうなっているのか

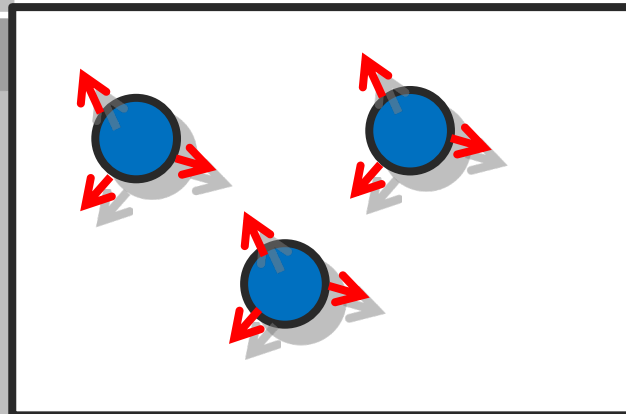
手で触ると何故白くなるのか？

① 塗装直後



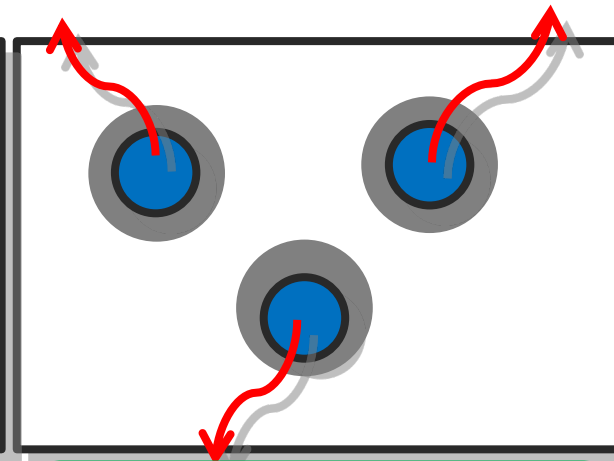
樹脂が酸化チタンを固定し安定して塗膜を形成

② 劣化の始まり






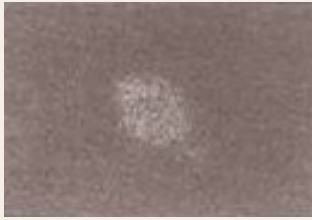
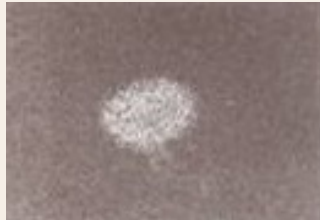
酸化チタンの光触媒効果により周辺の樹脂を分解する

③ 極度の劣化



酸化チタン近隣樹脂が消失、酸化チタンが露出。簡単に取りれるようになる

塗替えの目安と評価ポイント

劣化の度合い	問題無し	そろそろ検討	塗替え時期
手による診断	手が白くならない		
チョーキングテスト			
光沢保持率	—	50%	30%

手で触ると白くなり塗替えが必要 ⇔ 光沢保持率30%
塗膜の寿命と定義

劣化しない塗料とは？

分子の結合エネルギー

フッ素(炭素-フッ素)
486kJ/mol

無機塗料(ケイ素-酸素)
444kJ/mol

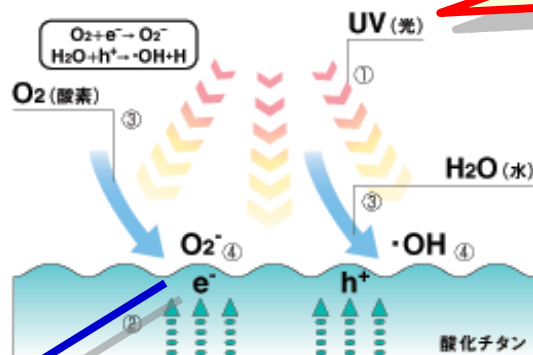
紫外線 411kJ/mol

洗濯ばさみ(ポリエチレン)
357kJ/mol

塩素(炭素-塩素)
327kJ/mol

酸化チタンの他の特性

光触媒効果

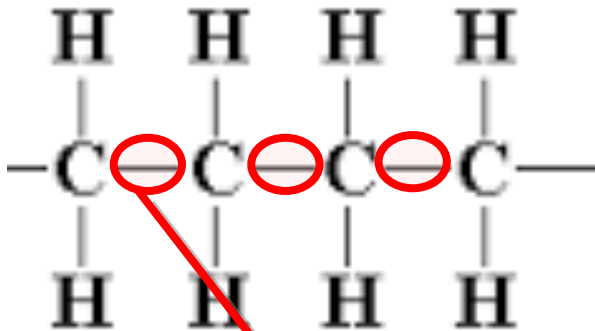


ラジカル発生の少ない顔料選定
(ラジカル制御型)

紫外線エネルギーに対する強さと光触媒効果に対する強さの両方が必要

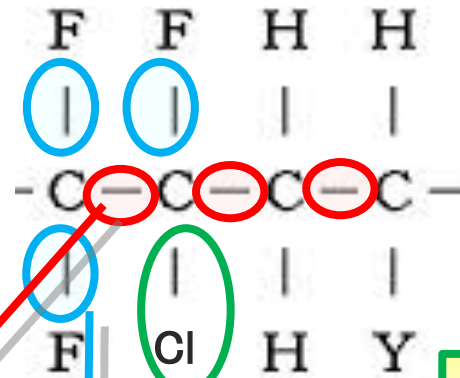
塗料の耐久性

汎用塗料



弱い

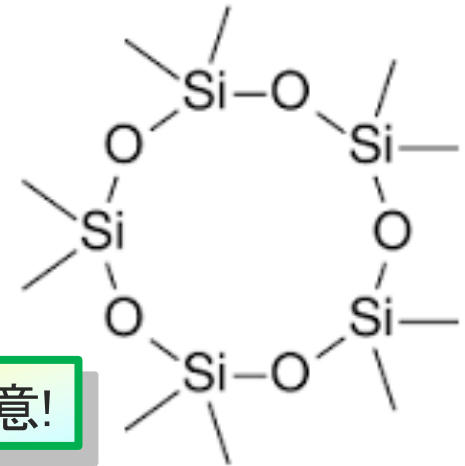
フッ素塗料(一般)



強い

3Fは注意!

無機塗料用



強固で緻密な結合が中心
非常に劣化しにくい

フッ素樹脂はフッ素結合の部分は強いが
基本は有機物と同じ構造が中心

フッ素塗料にない
優れた機能性を発揮

配合技術のポイント

分子結合エネルギーの高い無機成分を選択

無機成分を30%導入し優れた耐候性を発現

ラジカル制御技術導入による塗膜の高耐候化

これらの複合技術の導入により、コスト性に優れ、同時に「フッ素を超える」耐久性を実現しました

無機塗料の優れた特徴

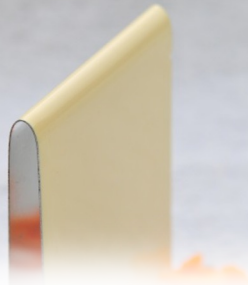
高耐候性



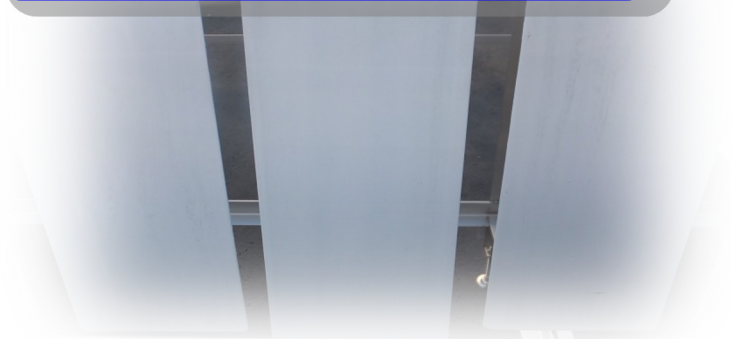
耐熱・不燃性



耐屈曲性



低汚染性



塗料の劣化は2つの要素

紫外線・水分

太陽からの紫外線



酸化チタンの選定

塗料中の白色成分



高耐候性を証明するには実際の暴露データが重要
さらに最も過酷な条件が比較には最適

暴露試験における評価ポイント

耐久性を評価する際のポイントは2点

① 光沢保持率

② チョーキング

この2つには密接な関係がある

宮古島における屋外暴露試験



なぜ宮古島で実施するのか？



① 強い日差し(紫外線)

宮古島の紫外線量は東京の約2倍！
東京の立面との比較ではさらに2倍！



② 公的機関による暴露試験

公平な立場でのデータ収集が可能
(財)日本ウエザリングテストセンター



③ 実際の試験体が観察可能

現地での測定・分析が可能
過酷な条件も実際に体験できます

公的機関における共同研究を実施

建築研究所(国交省)との共同研究(2006年～)

材料研究グループ室長(当時)

現・芝浦工業大学建築工学部 本橋教授との共同研究

1489

ポリシロキサンを主成分とする塗料の性能評価
その4 屋外暴露5年後の耐久評価

塗料 シロキサン 外観仕上げ 耐水性 エマルジョン シロキサン

1. はじめに
近年外装用塗料として上市されるようになった高耐久性能樹脂塗料であるポリシロキサン系塗料(無機樹脂や有機無機ハイブリッド樹脂等と呼称する場合もあるが、ここではポリシロキサン系塗料とする)について、水性アクリルシリコンエマルジョン樹脂系塗料や水性及び溶剤系フッ素樹脂塗料との比較試験を実施した。¹⁾
その結果、キセノンランプ法による促進耐候性試験や実環境における3年間の屋外暴露試験では、ポリシロキサン系塗料は溶剤系フッ素樹脂塗料と同程度の光沢保持率を維持する事が確認された。²⁾³⁾
今回は、さらに継続して実施した屋外暴露5年目の結果を報告する。

2. 実験
2.1 試験体
表1に示す水性塗料及び溶剤系塗料を用いて屋外暴露試験および促進耐候性試験を行った。試験体の作製は各塗料製造業者の標準仕様にしたがった。なお、塗料の色は全て白色とした。

表1 塗料の種類及び試験体

塗料	塗料の種類	試験体
水性	ME	水性ポリシロキサン系塗料
	SE	水性アクリルシリコン樹脂塗料
	FE	水性フッ素樹脂塗料
溶剤系	MS	溶剤系ポリシロキサン系塗料
	FS	溶剤系フッ素樹脂塗料

2.2 屋外暴露
屋外暴露試験の条件を表2に示す。1年間の暴露後には表面を洗浄し、JIS Z 8741に基づき60°鏡面光沢度及びL*a*b*を測定、光沢保持率及び色差(ΔE*)を算出した。

表2 屋外暴露試験の条件

暴露地点	試験体の寸法(mm)	暴露方向・角度
静岡県 宮古島市	70×150×6.0	南面 30°
北海道 札幌市	150×300×6.0	南面 30°

試験環境：JIS A 5430 15°キセノンランプ

Performance Evaluation of Polysiloxane coating systems.
Part 4 Durability Evaluation after outdoor exposure for 5 years.

正会員 〇今泉 桂**
同 本橋 健司**

3. 結果及び考察
3.1 屋外暴露における光沢保持率
表3に暴露5年後までの光沢保持率の結果を示す。なお、光沢保持率は、各塗料の種類毎に平均値を算出した。

表3 暴露5年後の光沢保持率(例)※

塗料	形号	初期状態		暴露5年後		変化率(%)
		光沢度	(90°)	光沢度	光沢度	
水性	ME	8.2	7.5	3.0	—	—
	SE	6.1	4.9	1.1	—	—
	FE	5.9	6.2	7	—	—
溶剤系	MS	7.2	7.6	4.9	—	—
	FS	7.9	6.2	1.3	—	—

札幌暴露3年では、水性アクリルシリコン樹脂塗料が7.2%であり、それ以外の塗料は6.6%以上であった。今回、アクリルシリコン樹脂塗料は4.0%まで光沢保持率が落ち込み、フッ素樹脂塗料も6.0%未満まで低下している事が確認された。一方、ポリシロキサン系塗料は、いずれも7.6%以上の光沢保持率であった。また、宮古島暴露5年では、水性アクリルシリコン樹脂塗料及びフッ素樹脂塗料が2.0%以下になっており、異状はほぼ見られていない事が確認できている。さらに水性ポリシロキサン系塗料も3.0%まで低下していた。一方、溶剤系ポリシロキサン系塗料においては4.9%となっており、ある程度の光沢を維持していることが確認された。

3.2 白濁化の等級
白濁化の等級についてJIS K 5600-5-6に基づき試験を実施した。暴露5年の白濁化の等級を表4及び表5に示す。

表4 札幌暴露5年における白濁化の等級

塗料	形号	白濁化の等級を示した試験体数					合計
		0	1	2	3	4	
水性	ME	0	—	—	—	—	3
	SE	—	—	2	5	1	8
	FE	2	1	3	1	—	7
溶剤系	MS	2	—	—	1	—	3
	FS	0	1	1	1	—	6

表5 宮古島暴露5年における白濁化の等級

塗料	形号	白濁化の等級を示した試験体数					合計
		0	1	2	3	4	
水性	ME	—	1	2	—	—	3
	SE	—	—	6	3	—	9
	FE	—	—	0	1	—	1
溶剤系	MS	—	—	1	—	—	1
	FS	—	4	1	1	—	6

札幌暴露5年では水性アクリルシリコン樹脂塗料の等級と水性フッ素樹脂塗料の1種類のみの等級のみで確認されたが、5年では水性アクリルシリコン樹脂塗料全ての試験体と、フッ素樹脂塗料における半数の試験体で確認された。また、宮古島暴露6年では、溶剤系ポリシロキサン系塗料の2種類以外すべての試験体で白濁化が確認されており、特に水性アクリルシリコン樹脂塗料と水性フッ素樹脂塗料においてはいずれの試験体も白濁化の等級が3以上であった。また、水性ポリシロキサン系塗料と溶剤系フッ素樹脂塗料は等級2が最も試験体数が多い結果となった。

3.3 屋外暴露試験体の表面状態
これらの試験体について、SEM(X5000)による表面状態の観察を実施した。水性及び溶剤系ポリシロキサン系塗料について写真1～5に、水性及び溶剤系フッ素樹脂塗料について写真7～12にそれぞれ示す。

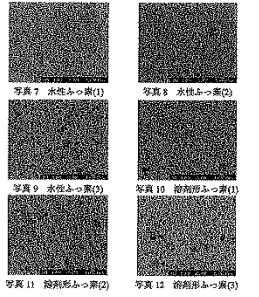
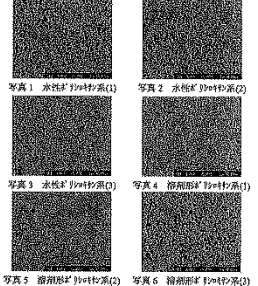


写真1,2,6,1,0では酸化チタン顔料周囲における樹脂の劣化が進んでいる事が見られているが、写真3,4,5ではあまり劣化が進んでいない事が確認できた。また、写真7,8,9,1,1,2では樹脂がほとんど剥離しており、顔料が表面に露出している事が確認された。このことから、ポリシロキサン系樹脂塗料よりも、フッ素樹脂塗料の方が比較的に劣化が進んでいるものがある事が確認できた。

4. まとめ
札幌暴露5年ではフッ素樹脂系やポリシロキサン系塗料においても光沢保持率が低下する傾向が見られた。また、宮古島暴露5年では、ポリシロキサン系と比較した場合、フッ素樹脂塗料の光沢保持率低下や白濁化がより進んでいる傾向を示しており、ポリシロキサン系塗料はフッ素樹脂系と同程度の劣化を示している事が確認された。

(参考文獻)
1) 今泉桂他；「F」系ポリシロキサンを主成分とする塗料の性能評価①2008年日本建築学会大会技術発表,471(2008)
2) 今泉桂他；「F」系ポリシロキサンを主成分とする塗料の性能評価その22009年日本建築学会大会技術発表,1051(2009)
3) 今泉桂他；「F」系ポリシロキサンを主成分とする塗料の性能評価その32010年日本建築学会大会技術発表,1149(2010)



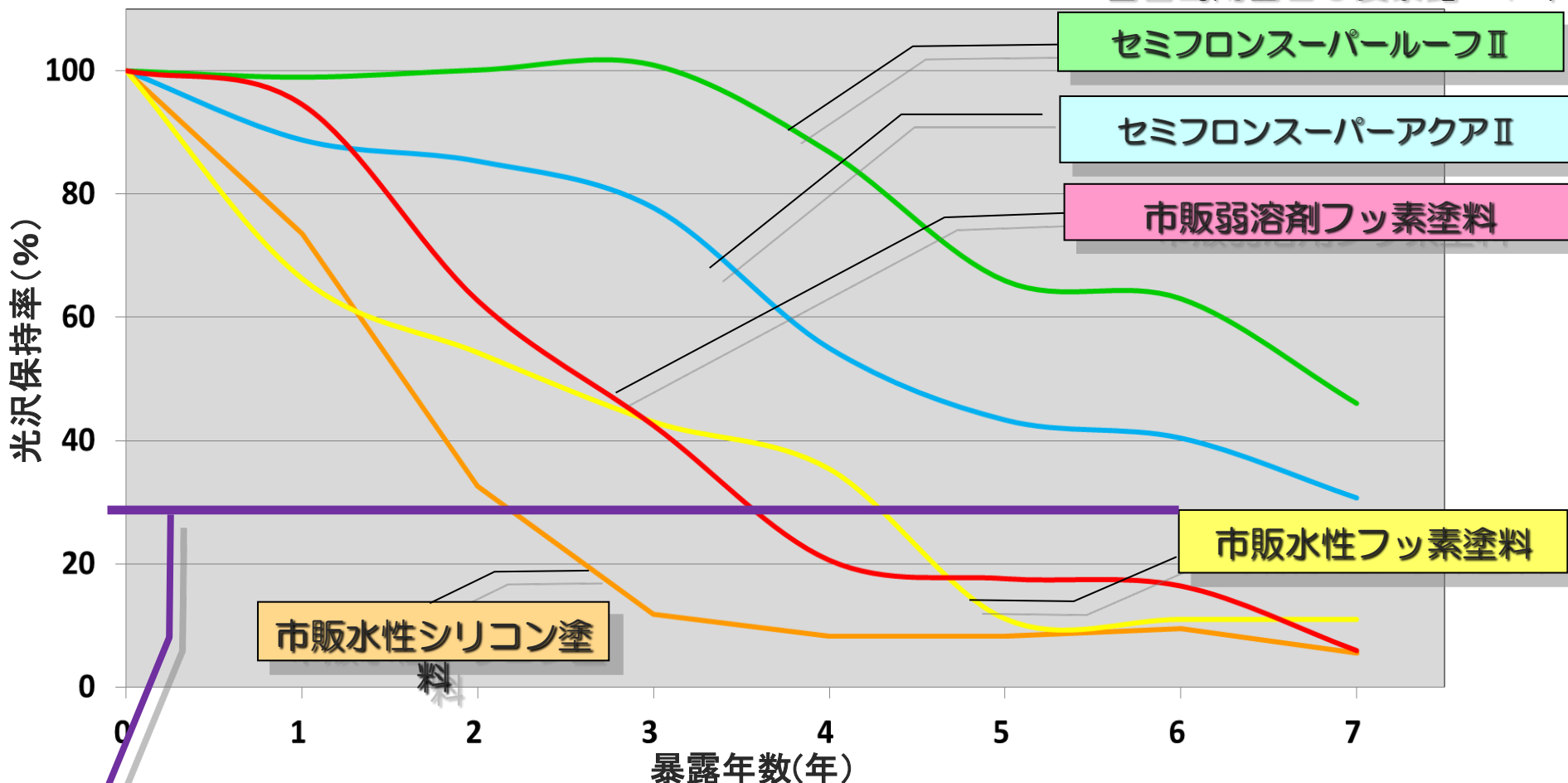
建築学会発表実績

- 1年 2008年 広島大学
- 2年 2009年 東北学院大学
- 3年 2010年 富山大学
- 5年 2012年 名古屋大学
- 7年 2014年 神戸大学

* 独立行政法人建築研究所 交通研究員
* 芝浦工業大学 工学部 建築工学科 教授 博士(工学)
* 独立行政法人建築研究所 専員研究員
** Building Research Institute, Cooperative Researcher
** Shibaura Institute of Technology, Prof., Dr.Eng.

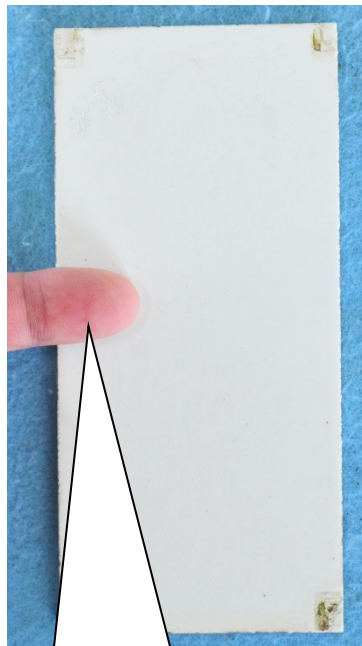
屋外暴露試験（宮古島暴露）

* 宮古島南面20度暴露 7年



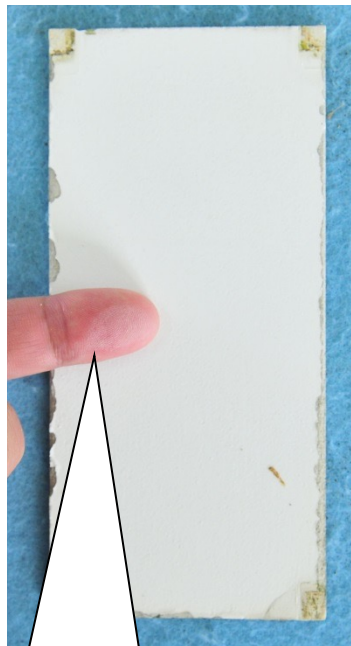
促進効果を2倍とした場合、10年以内に塗替えとなる

[宮古島暴露6年塗膜表面状態]



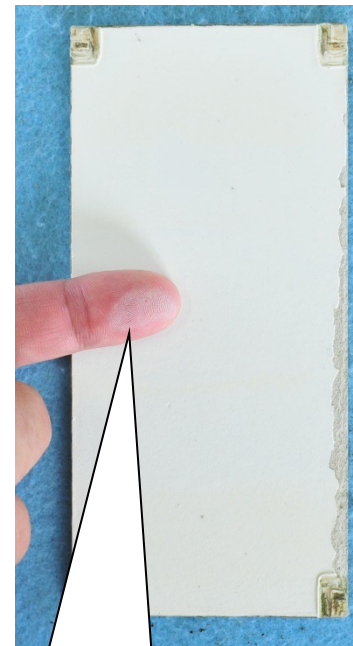
チョーキング無

セメソール[®]-アクアII



白亜化等級3

水性フッ素塗料



白亜化等級4

水性シリコン塗料

宮古島暴露塗膜の表面変化

セミフロンスーパーアクアⅡ

水性フッ素塗料

1年経過時

93%

92%

5年経過時

43%

8%

劣化が若干見られるが問題無い

樹脂劣化により酸化チタンが露出
→白亜化

60° 光沢保持率

走査型電子顕微鏡 (SEM) 倍率：×5000

塗料のJIS規格における耐候性

屋外暴露と促進耐候性試験の2種

① 屋外暴露

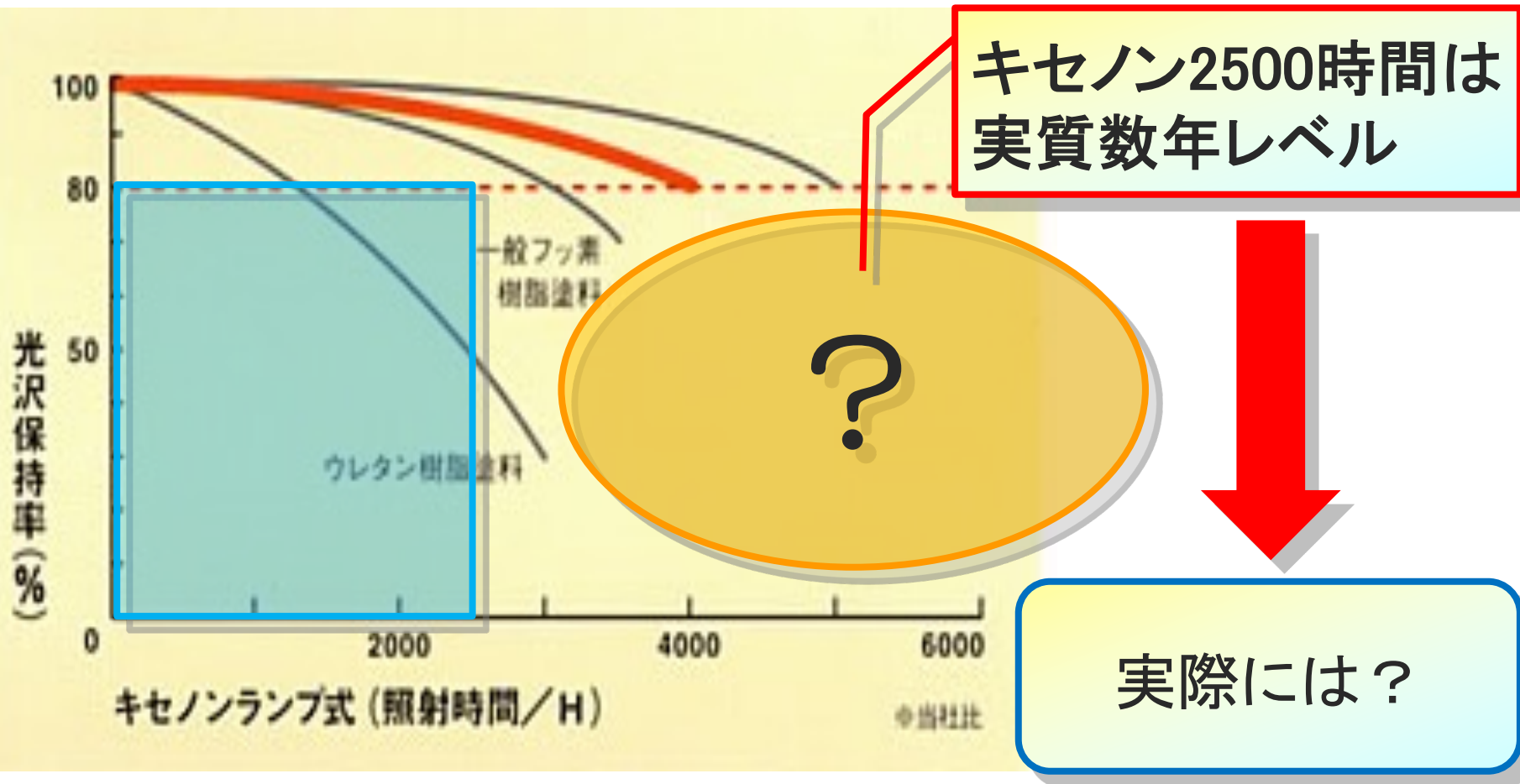
- ・2年間の暴露
- ・光沢保持率60%

② キセノン

- (1級)
- ・2500時間の暴露
 - ・光沢保持率80%

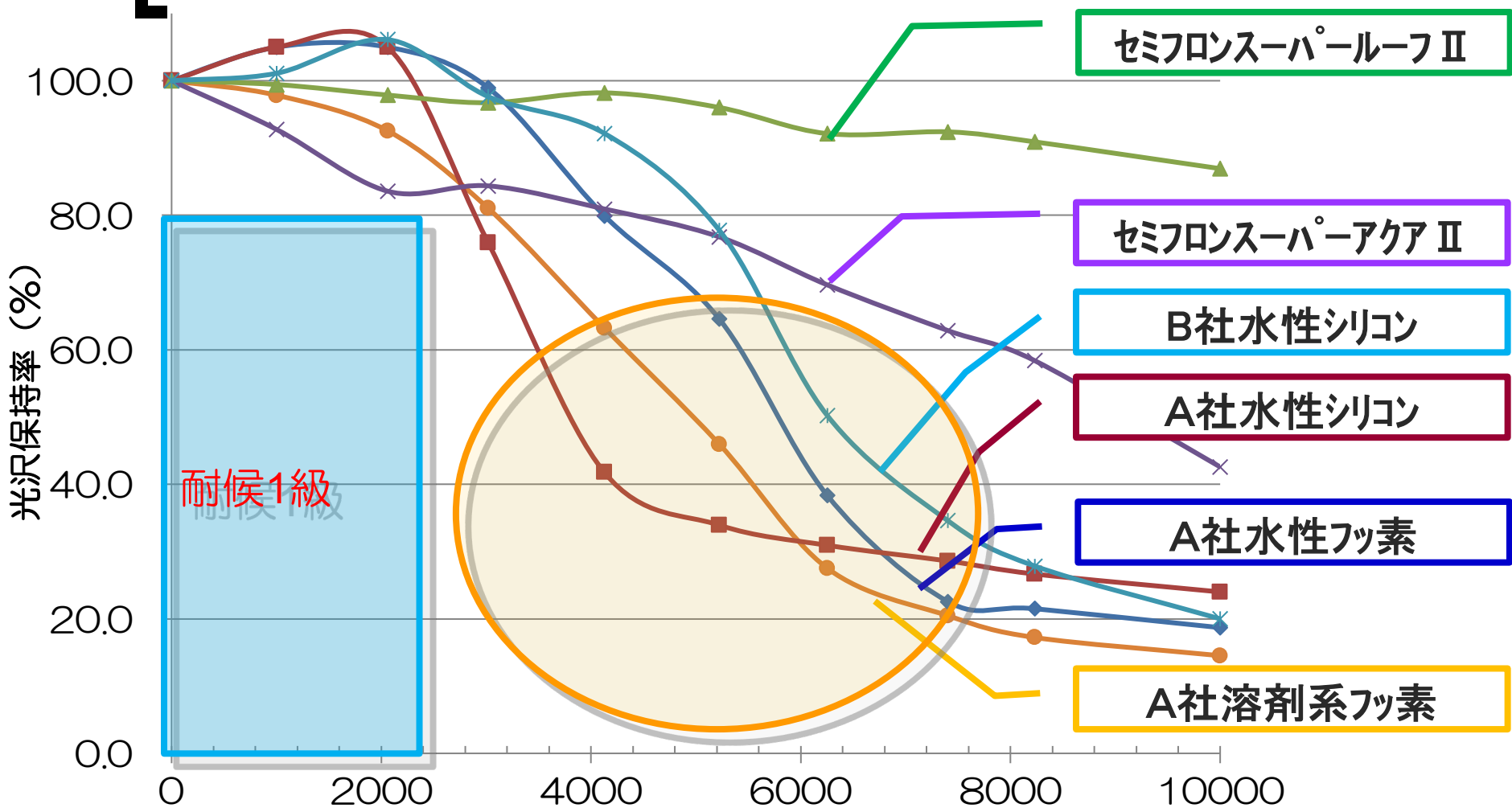
29

某メーカーによるフッ素塗料の 促進耐候性公表データ



30

キセノン促進耐候性試験結果



無機は促進耐候性でもフッ素以上

実際の現場：水分の影響

分子の結合エネルギー

フッ素(炭素-フッ素)
486kJ/mol

無機塗料(ケイ素-酸素)
444kJ/mol

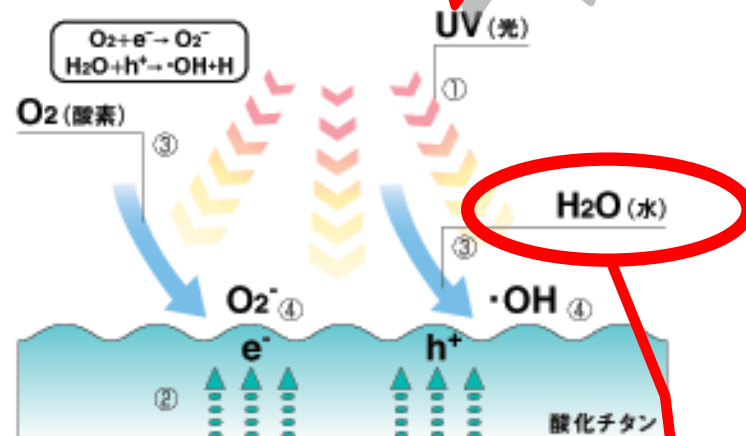
紫外線 411kJ/mol

洗濯ばさみ(ポリエチレン)
357kJ/mol

塩素(炭素-塩素)
327kJ/mol

酸化チタンの他の特性

光触媒効果



沿岸地域では水分の影響が急激に強くなる

耐塩害性の実地検証データ



福島県いわき市
2006年10月施工
2013年2月確認（6年4か月経過）
海岸距離450m

セミフロンスーパーアクアⅡ
白亜化見られず

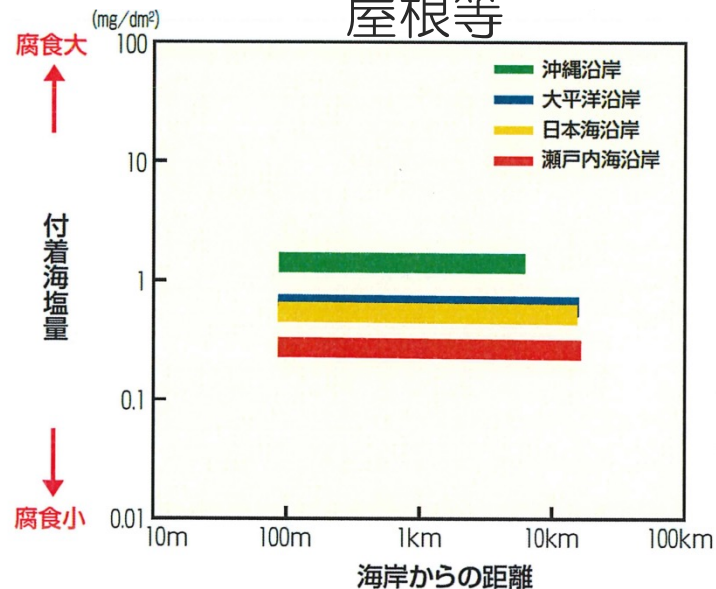


福島県いわき市
2008年11月施工
2013年2月確認（4年3か月経過）
海岸距離2000m
2液強溶剤ふっ素樹脂塗料
3工程仕様
白亜化度：3～4

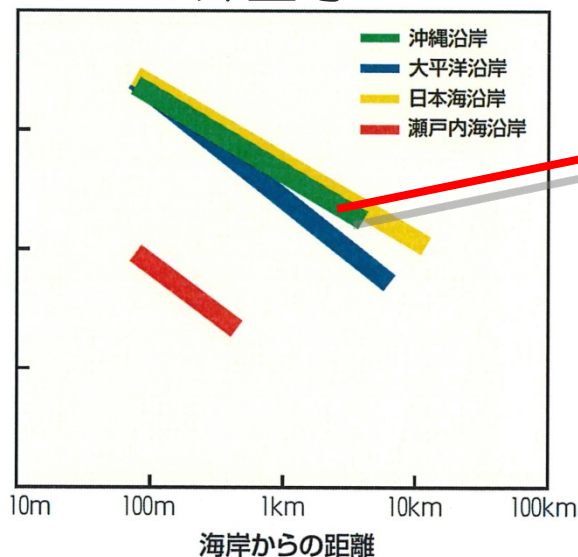
原料設計によりフッ素系でも光触媒効果に影響を受ける

海岸地域で耐塩害性で差が出る理由

屋根等



外壁等



某鋼鉄メーカーの抜粋

外壁では塩分が蓄積されやすい



塩化ナトリウムは湿度75%以上になると、水分を吸収しベトベトになる(潮解性)

水分の供給源となり、光触媒作用を促進させる働きを行う

塗膜中の無機成分を観察する

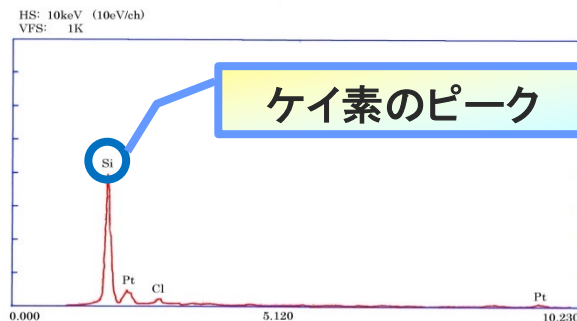
ケイ素の存在に反応する分析方法(EDX)

電子顕微鏡

EDX分析

白い輝点が全てケイ素

EDX spectrometer



核となるケイ素が塗膜中に
全て均一に分布することで
理想的な耐久性を発現

EDX: I²社[®] -分散型蛍光X線分析装置塗膜中の元素を定量的に測定する機器

塗膜断面

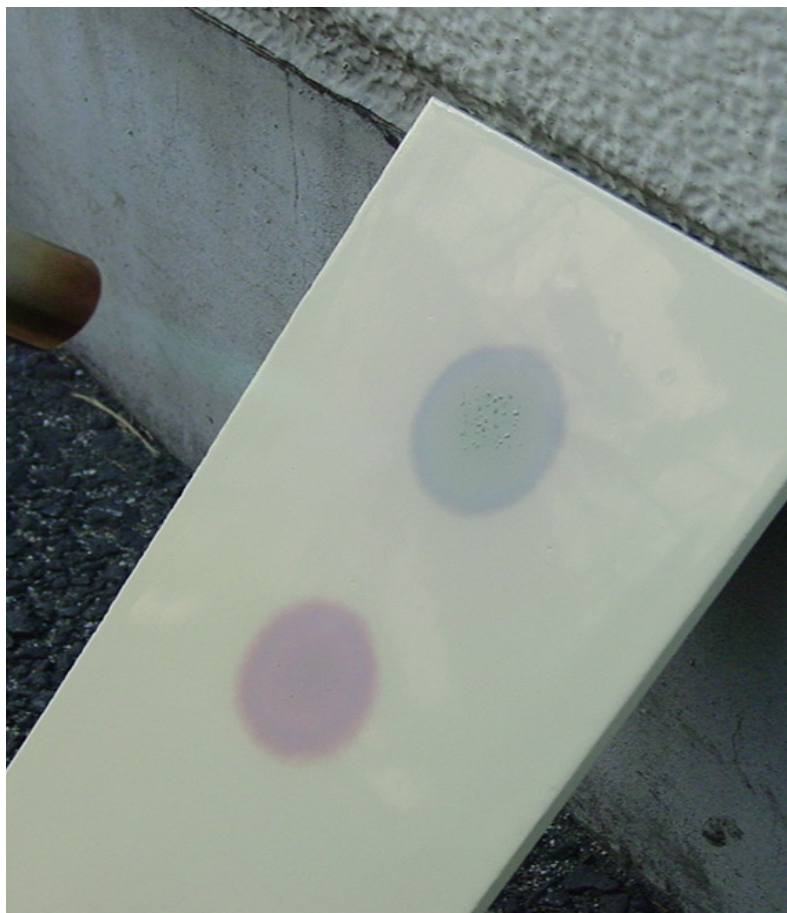
クリアー

000000 5KV X1.00K 30um

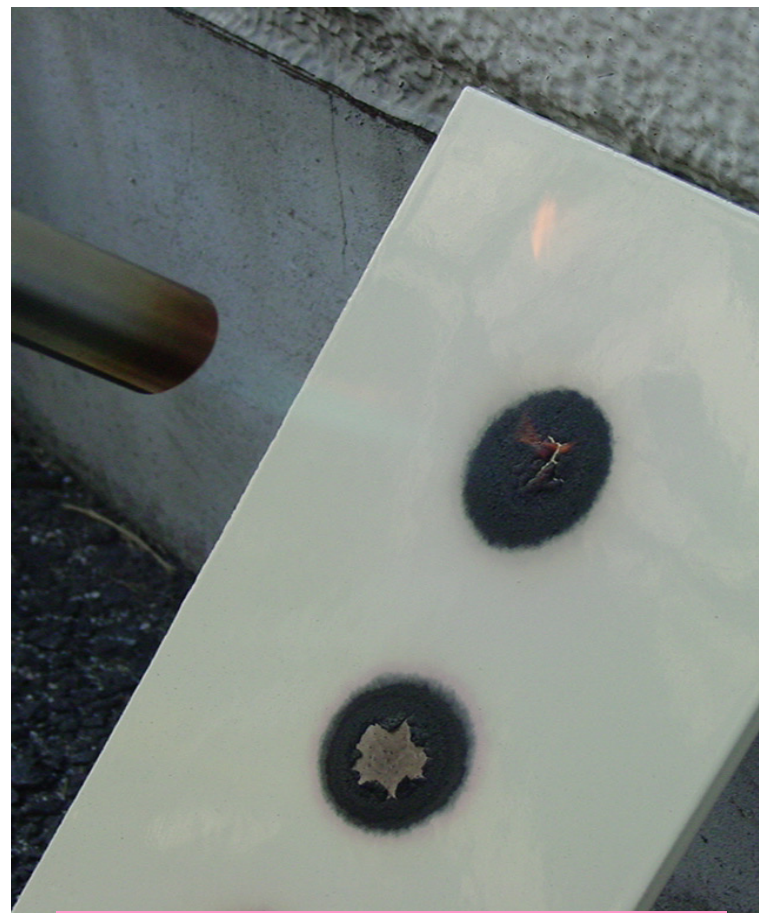
包埋樹脂

000000 20KV X1.00K 30um

[実際の燃焼試験(ガスバーナー)]



セミソフトウレタンII 白



溶剤系ウレタン樹脂塗料 白

* トバーナーによる(1700℃) 3-5秒

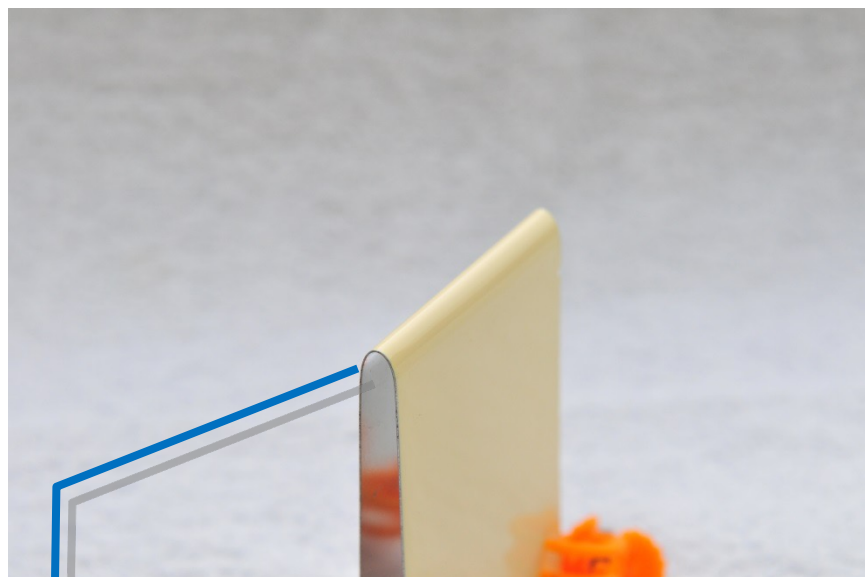
認証試験での不燃性も証明可能

不燃性能試験成績書 (発熱性試験)			
試験機関	(財) ベターリビング 筑波建築試験センター	依頼者	
受託番号		所在地	
試験名	水性無機系塗料の発熱性試験	試験体記号	
表面の形状	平滑	使用部位	壁
		塗料の質量	133.8 g/m ²
		厚さ	0.0928 mm
材料構成	構成断面図 (mm) 【依頼者の提出資料による。】		
1) 合成エマルジョン樹脂系塗料 (厚さ0.0928mm、質量133.8g/m ² (固)、有機質量61.3g/m ² (固))			
組成 (mass%) 材料/成分の質量% 酸化チタン.....34.8 添加剤.....3.3			
2) 基材 せつこうボード 規格: 不燃材料認定番号NM-8619 厚さ: 12.5mm ボード用原紙の質量: 200g/m ² (片面当たり)			
試験の名称	発熱性試験		
試験規格	当ベターリビング制定「防耐火性能試験・評価業務方法書」		
試験体記号	A	B	
試験体大きさ(mm)	98.4 × 98.4	98.3 × 98.5	
試験体厚さ(mm)	12.55	12.50	
試験体質量(g)	83.19	83.36	
試験体養生期間(日)	5	5	
試験時間(分)	20	20	
試験年月日	平成 16 年 12 月 22 日		
照射強度	50 kW/m ²		
排気流量速度	24 l/s		
発熱速度及び総発熱量測定曲線	別図-1	別図-2	
試験 20分間の総発熱量(MJ/m ²)	4.18	4.34	
試験 最高発熱速度(kW/m ²)	142.29	149.09	
試験 2100kW/m ² 超過継続時間(秒)	0	0	
結果 表面に達する焼痕・穴	なし	なし	
結果 発火時間(秒)	52	35	
結果 消火時間(秒)	44	46	
結果 判定	合格	合格	
備考			
筑波建築試験センター 所長 二木 幹夫	技術管理者	部長 渡佐 秀彦	
試験責任者 試験研究員 飯田 良夫	試験実施者	試験研究員 飯田 良夫	
試験結果は上記のとおりであることを証明する。 平成 17 年 3 月 15 日			
試験機関名	財団法人	ベターリビング	
責任者	理事長	那 珂	

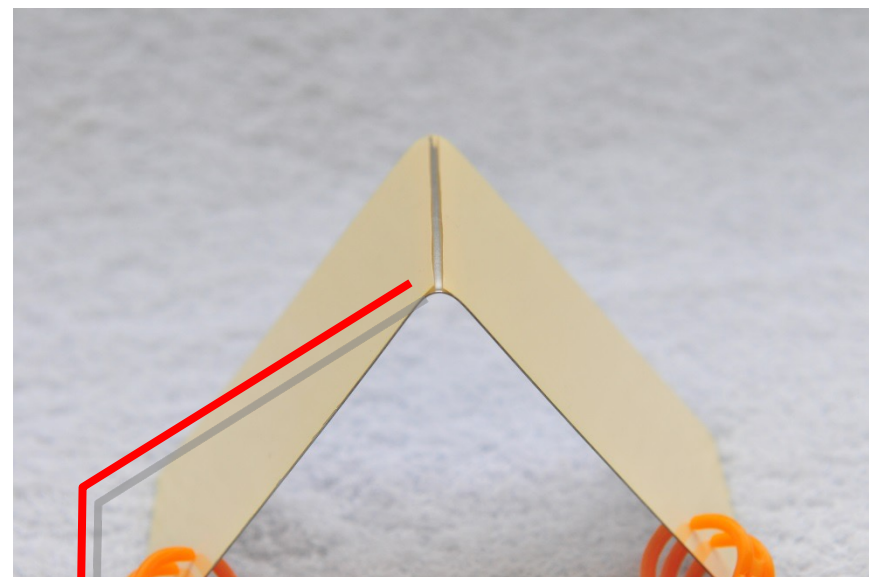
不燃性能試験
 (塗膜の発熱性試験)
 合格

架橋と柔軟性のバランス

ブリキ板による折り曲げ試験

セミアノス-ハ[®]-アクアII 白

Φ2mmでも異常なし



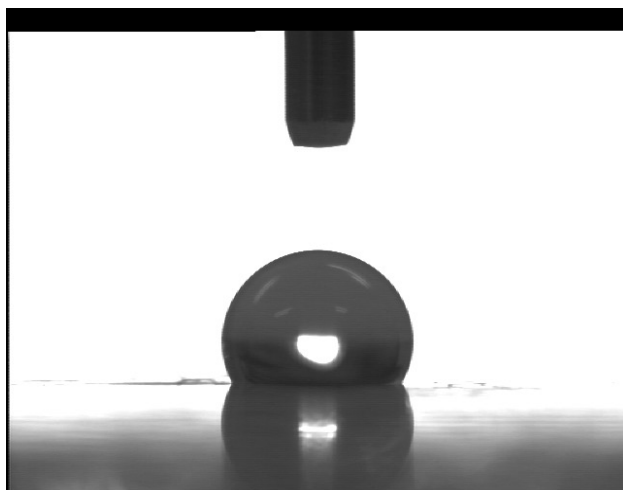
溶剤系フッ素樹脂塗料 白

Φ10mmで割れ発生

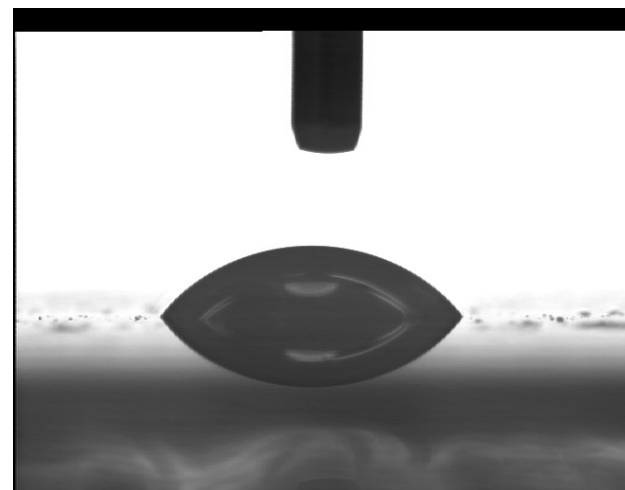
セミフロンスーパーアクアⅡの低汚染性

【メカニズム】

塗膜表面が親水性のため、雨水が壁面に拡がり汚れを浮かび上がらせ、汚染物が流れ落ちる。



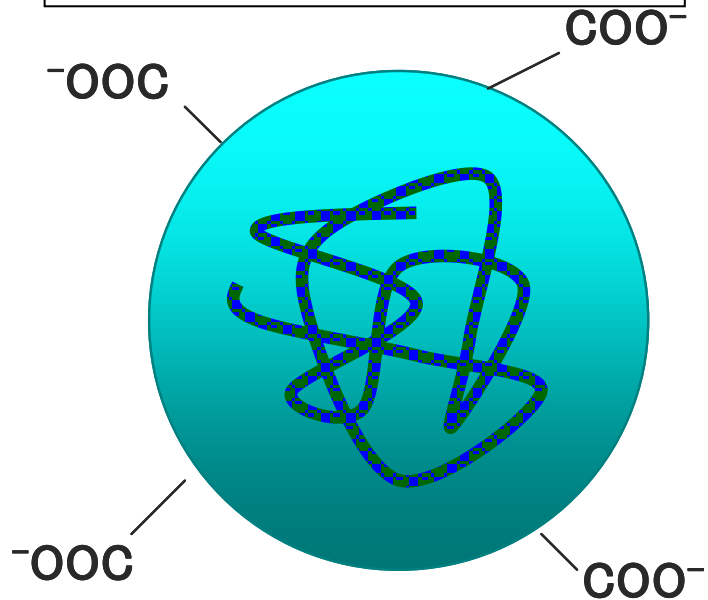
汎用水性塗料



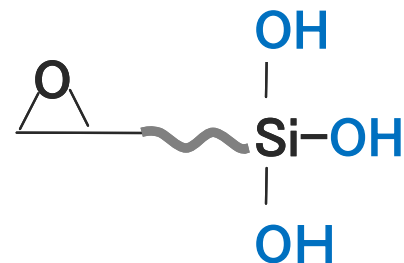
セミフロンスーパーアクアⅡ

反応機構からみる低汚染性

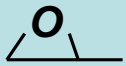
主剤中エマルション



硬化剤成分



\bar{U} $-Si-OR$ 基 $HO-Si-$ t $-Si-O-Si-$ 基 ROH

\bar{U} $-COOH$ 基  t $-\overset{O}{\parallel}C-CH_2-CH-$
 O OH

親水性成分の配向
架橋による侵入防止
→低汚染性を実現

[汚染性能比較（雨筋暴露試験）]



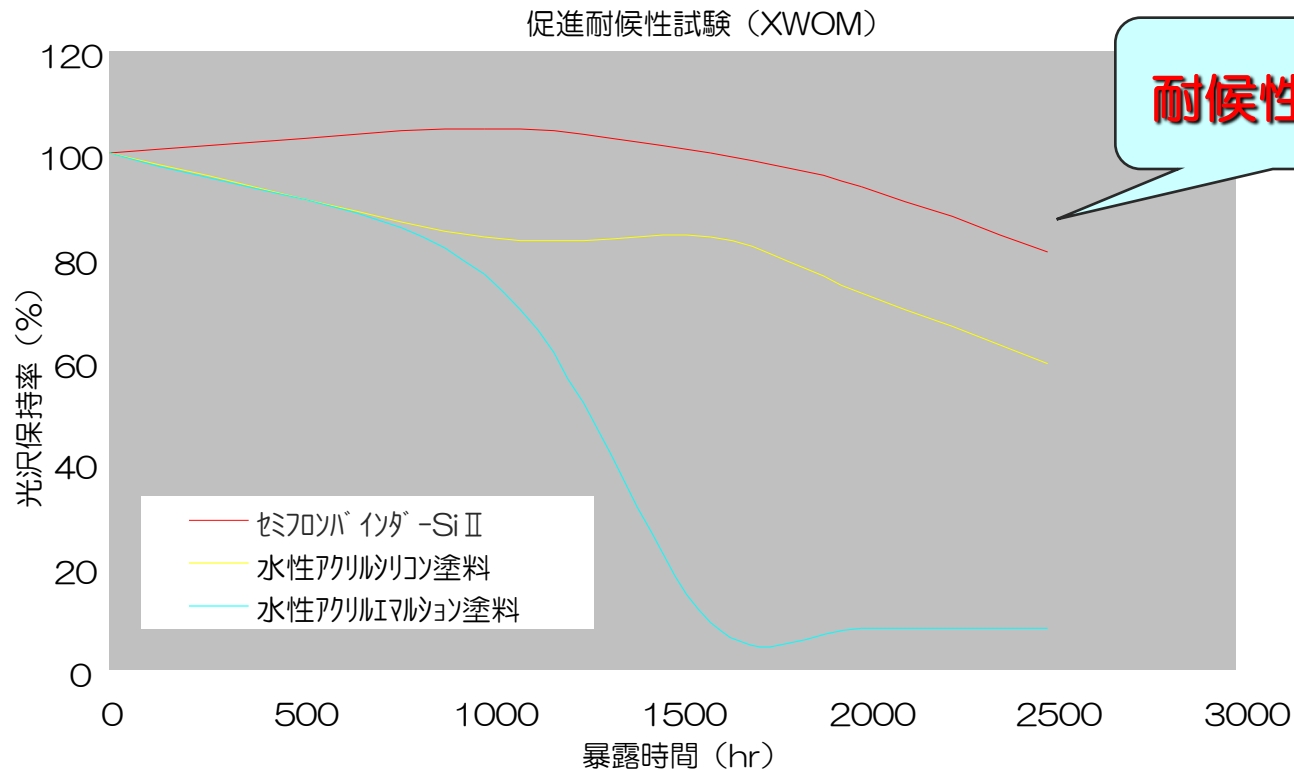
セミアノス-パ-アII 白

溶剤系フッ素樹脂塗料 白

* 暴露6ヶ月

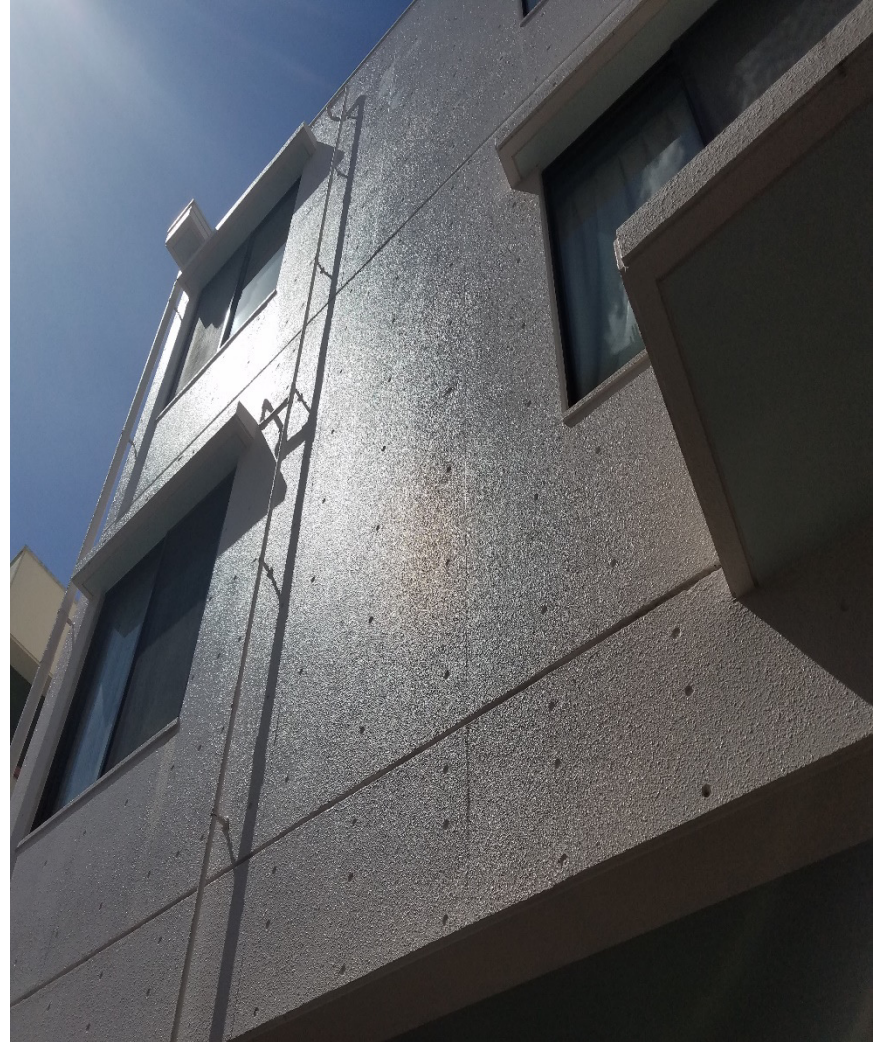
[工法で違う耐久性につて]

特長1：シリコン樹脂塗料同等以上の耐候性を有するセミアクリル樹脂-Si IIです。



42

セミフロンスーパーマイルドⅡ



43

セミフロンスーパーアクアⅡ



44

セミフロンスーパールーフⅡ

