

熱硬化型自己修復コーティング剤について

研究開発本部
コーティング事業 SCグループ
辻 孝介



1 はじめに

コーティング剤は、物品の保護、美観・意匠性の維持、特殊機能の付与に用いられ、傷に対する耐性(以下、耐傷つき性)が求められることが多い。傷は、製品の使用中に生じるだけでなく、成形、組立て、輸送などの工程中にも生じることから製品の歩留り率に影響するため、コーティング剤による耐傷つき性の要求が高まってきている。

一般に、耐傷つき性を高めるためには、硬いコーティング被膜を形成させる、ハードコーティング剤が用いられる。ハードコーティング剤は、ポリマーを用いる場合は分子鎖をより剛直な構造とする方法が、モノマーやオリゴマーを用いる場合には多官能タイプを用いることで重合後の架橋密度を高める方法がとられる。ハードコーティング剤に共通することは、強度、弾性率を高めて、コーティング被膜を硬くす

ることで傷がつきにくくするというのである。しかし一方で、被膜が硬いために、衝撃に対して脆く、また硬化収縮に伴う残留応力の発生などにより、一度生じた傷は元に戻ることはなく、割れやすい、密着不良などの問題が生じることがある。これらの問題を生じることなく耐傷つき性を発現させるためには、ハードコーティング剤とは異なる考え方に基づくコーティング剤の設計が必要となる。

ハードコーティング剤と異なる考え方として、傷はつくものという前提で『傷がついても消えれば良い』という考え方がある。この考え方に基づくコーティング剤が、『自己修復コーティング剤』といわれるものである。当社では、熱硬化とUV硬化の2タイプにて開発を行っており、本稿では熱硬化型自己修復コーティング剤について紹介する。

2 自己修復コーティング剤について

自己修復コーティング剤とは、『擦れや圧力に対して、一時的には他の平面と比べ凹み傷として存在するが、被膜の弾性により経時的に形状が回復し傷を消失させる機能=“自己修復性”』を有するコーティング剤、端的に言えば“傷がついてもそのうち消える”機能を備えたコーティング剤である。この機能は、分子鎖の熱運動に基づくものであり、被膜

を形成するポリマーのガラス転移温度が室温以下の柔らかい樹脂を用いることにより発現できる。

しかしながら、外部応力が加わった際に、柔らかいだけで分子鎖末端が固定されていない場合には、糸まり状に絡まった分子鎖の「滑り」が生じ、ゴム弾性の発現が不十分となる。(図-1)。

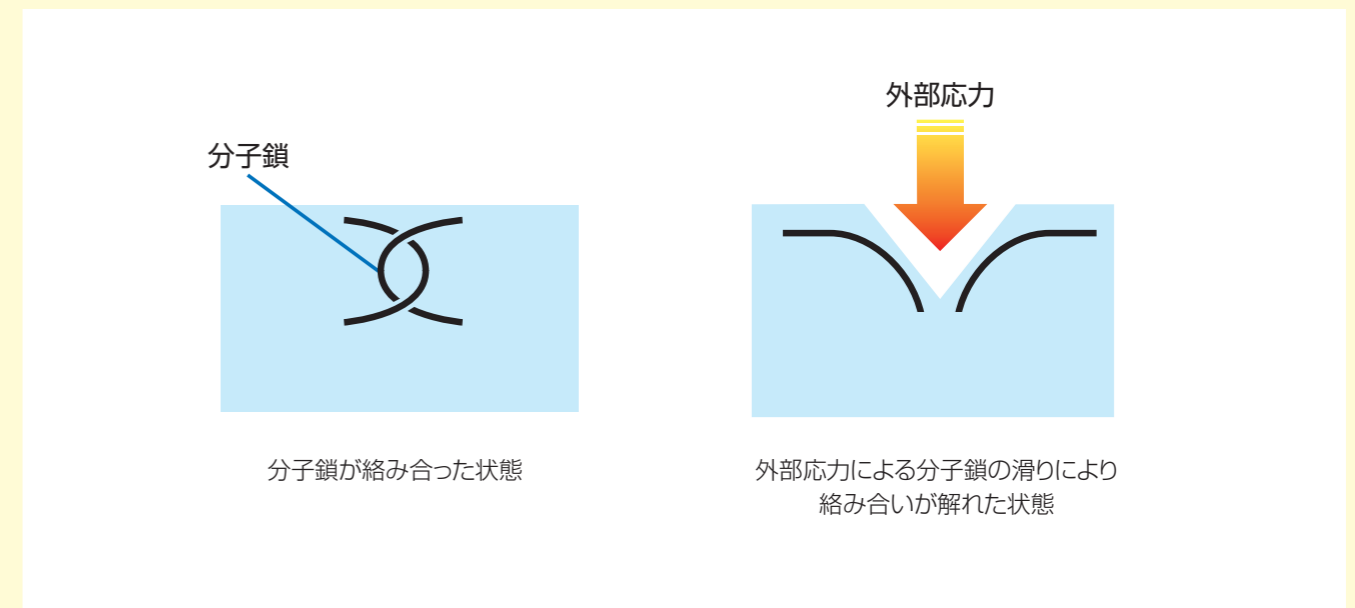


図-1 分子鎖末端が固定されていない被膜の模式図

熱硬化型自己修復コーティング剤について

研究開発本部
コーティング事業 SCグループ
辻 孝介

そこで、硬化剤により分子鎖同士を化学的に結合させ、分子鎖の滑りを抑制することで、ゴム弾性を発現させることができる(図-2)。

これが自己修復コーティング剤の基本原則と基本設計であり、この基本設計に従って、各種性能、塗工方法、乾燥条件に合うように樹脂、硬化剤、各種添加剤、溶剤が選択される。

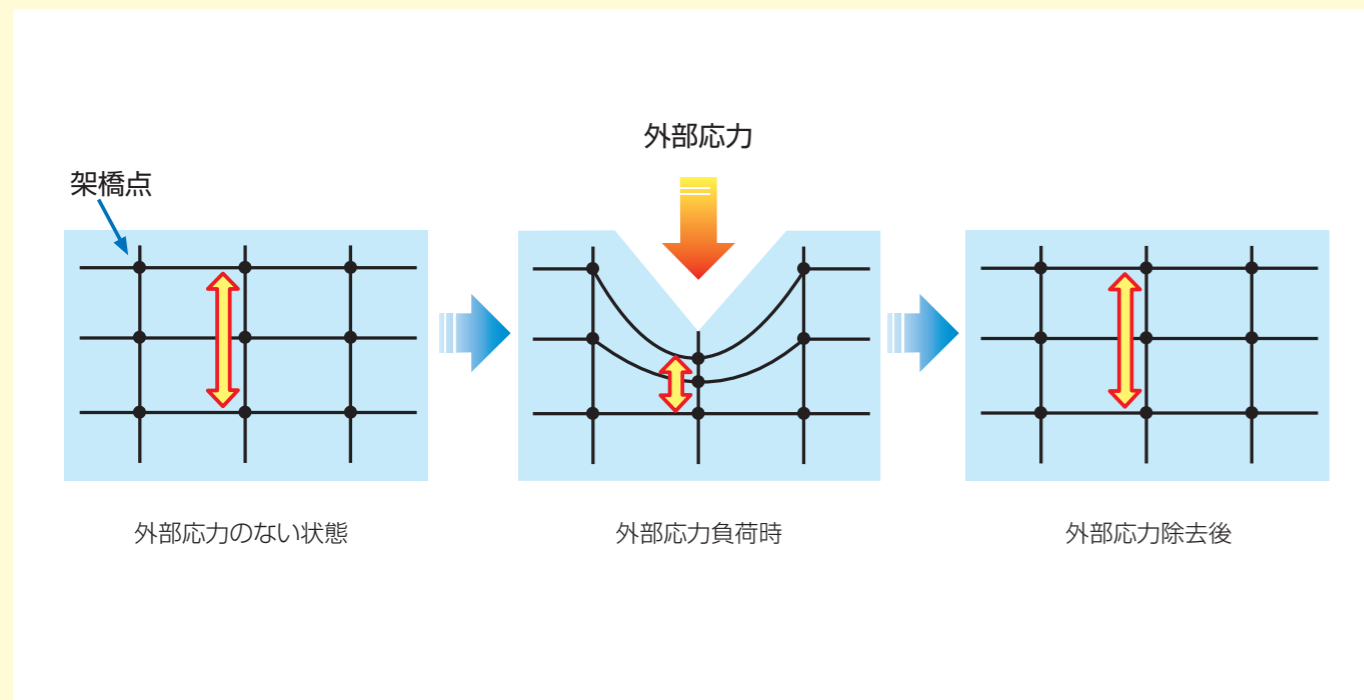


図-2 自己修復コーティングの模式図

3 低温硬化型自己修復コーティング剤

熱硬化型自己修復コーティング剤においては、樹脂と硬化剤を加熱下で反応させることで、ゴム弾性を有する硬化被膜を得ることができる。この加熱条件(乾燥条件)によって樹脂と硬化剤との反応系が選択されることとなる。プラスチックなどの有機高分子材料上に被膜を形成させる場合には、その材料の耐熱性により硬化温度が制限される。例えば、ABSの場合は耐熱温度が約80℃であることから、比較的穏和な条件で硬化させなければならない。このような穏和な条件であっても十分に反応する官能基の組合せの一例として、-OH (ヒドロキシ基)と

-NCO (イソシアネート基)の組合せが挙げられる。さらに、有機溶剤としてメチルエチルケトン(MEK)やメチルイソブチルケトン(MIBK)のような低沸点溶剤を用いることで、硬化と同時に溶剤を揮発させることができる。

当社開発品であるKA-2620C13は、主にプラスチック塗料やフィルムコーティング剤をターゲットとしており、-OH末端のポリエステル樹脂系主剤(KA-2620C13-M)およびイソシアネート系硬化剤(KA-2620C13-H)からなる2液硬化タイプの自己修復コーティング剤である。性状および塗膜物性を以下の表-1に示す。

品名	低温硬化型自己修復コーティング剤	
	主剤 KA-2620C13-M	硬化剤 KA-2620C13-H
色調(ガードナー)	1以下	—
粘度(mPa·s)	10~100	—
不揮発分(%)	39~41	
溶剤組成	MIBK / MEK = 50 / 50	
自己修復性(真鍮ブラシで傷付け)	10秒以内に傷消失	
鉛筆硬度(500g荷重、基材:ポリカ)	HB	
密着性(ポリカ、ABS、PET、チンフリースチール)	100 / 100	
ヘイズ	0.6%	
伸度(室温)	200%	
耐湿熱性(50℃ × 95% RH × 400H)	自己修復性、密着性、外観: 変化なし	

主剤/硬化剤配合比(重量比)=78.4 / 21.6
膜厚: 15~20μm 硬化条件: 80℃ × 20min

表-1 低温硬化型自己修復コーティング剤の性状および性能評価

熱硬化型自己修復コーティング剤について

研究開発本部
コーティング事業 SCグループ
辻 孝介

図-3は、基材上にKA-2620C13-M(主剤)とKA-2620C13-H(硬化剤)を所定の比率で配合した自己修復コーティング剤を用いて所定の条件で形成させた被膜および従来の熱硬化ハードコーティング剤を用いて形成させた被膜について、市販の真鍮製ブラシで擦って傷をつけた直後および10秒後の被膜状態を写真撮影したものである。傷をつけた直後は両者とも傷が視認できるが、10秒後には、熱硬化ハードコーティング剤では生じた傷がそのまま残っているのに対し、自己修復コーティング剤では傷が消失した。このように、一旦傷が生じて時間

の経過により傷が消失し、傷がなかったように見える点が自己修復コーティング剤の最大の特長である。また、当社が開発した低温硬化型自己修復コーティング剤は、各種基材に対する密着性、透明性に優れ、得られる被膜は高伸度であることから、プラスチック部品用の塗料だけでなく、複雑な形状への追従が必要なインモールド成形、フィルムインサート成形、真空圧空成形などの加飾フィルムへのコーティング剤にも応用可能である。また、高温・高湿度下に長時間曝されても被膜の白化などの外観不良や密着不良は発生しない。

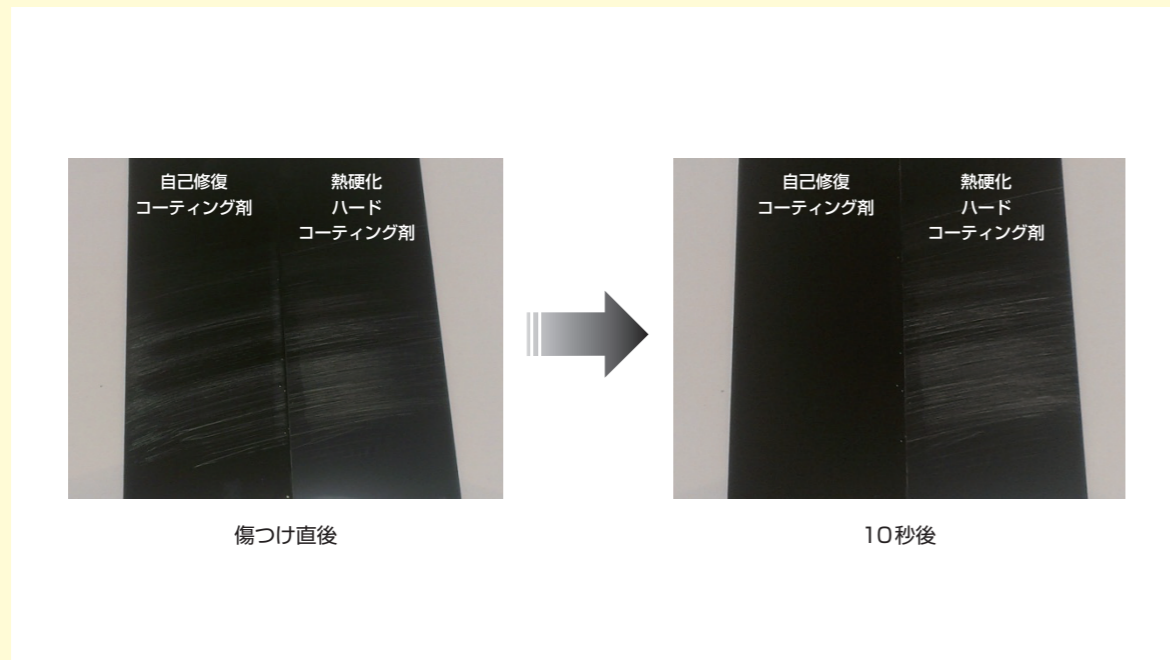


図-3 自己修復コーティング剤および熱硬化ハードコーティング剤における傷の経時変化

4 高温短時間焼付け型自己修復コーティング剤

また、熱硬化型自己修復コーティング剤は、プラスチックだけでなく、鋼鉄のような金属基材に対しても適用可能である。鋼鉄のような金属基材はプラスチックよりも融点が高らかに高く耐熱性があるため、より高温で短時間の硬化が可能である。次に金属基材向けに開発した自己修復コーティング剤KA-2620Mを紹介する。KA-2620Mは主にPCM (Pre Coat Metal) 用に開発しており、ポリエス

テル樹脂系主剤(KA-2620M-M)およびメラミン系硬化剤(KA-2620M-H)からなる2液硬化タイプである。焼付け条件が220℃×90秒であり、低温硬化型と比較して短時間で硬化可能である。また、芳香族炭化水素系溶剤、シクロヘキサノンなどの高沸点溶剤を用いており、焼付け時のワキ^{※1}などを抑制することが可能である。表-2に、主剤、硬化剤の性状および硬化被膜の性能を示す。

※1 ワキ：塗膜中に溶剤が残った状態で表面が乾燥し、塗膜中に残っていた溶剤が蒸発して塗膜を押しあげ、塗膜にふくれを発生させる現象

品名	高温短時間焼付け型自己修復コーティング剤	
	主剤 KA-2620M-M	硬化剤 KA-2620M-H
色調(ガードナー)	1以下	—
粘度(mPa·s)	100~500	—
不揮発分(%)	39~41	
溶剤組成	T-SOL100 ^{※2} / シクロヘキサノン = 50 / 50	
自己修復性(真鍮ブラシで傷付け)	10秒以内に傷消失	
密着性(チンフリースチール、プリキ、ボンデ鋼鉄、アルミ)	100 / 100	
鉛筆硬度(500g荷重、基材:チンフリースチール)	2H	
加工性(180° T折り曲げ)	OT	
耐湿熱性(50℃ × 95% RH × 400H)	自己修復性、密着性、外観:変化なし	

主剤/硬化剤配合比(重量比)=90 / 10
膜厚: 15 ~ 20μm 硬化条件: 220℃ × 90秒

※2 T-SOL100: 芳香族炭化水素系溶剤

表-2 高温短時間焼付け型自己修復コーティング剤の性状および性能評価

熱硬化型自己修復 コーティング剤について

研究開発本部
コーティング事業 SCグループ
辻 孝介

自己修復性の評価は、チンフリースチール上にKA-2620M-M（主剤）とKA-2620M-H（硬化剤）を所定の比率で配合し、所定の条件で形成させた被膜に、真鍮ブラシで傷をつけた後に傷の経時変化を観察した。真鍮ブラシで傷をつけた10秒後には傷が消失しており、低温硬化型と比較して遜色ない性能を示している。また、チンフリースチール、プリキ、ボンデ鋼板、アルミ等各種金属基材に対して良好な密着性を示しており、

様々な金属基材に対して適用可能である。また、硬度2Hは熱硬化ハードコートと同水準でありながら、180°T折り曲げ試験において0Tという高加工性も有する。このように、傷に対する耐性、加工性に優れることから、金属基材に塗工、焼付け後、加工・成形という工程を辿るPCMトップコート用に特に適している。また、低温硬化型と同様に、高温・高湿度下に長時間曝されても外観不良や密着不良は発生しない。

5 おわりに

本稿では、熱硬化型自己修復コーティング剤について紹介したが、ここで紹介した開発品は代表的なものであり、これらで顧客の要望を全て満足させられるものではない。今後は自己修復という機能に+αの機能を持たせ、さらなる高機

能・高付加価値化が必至である。そのためには現象の端的な認識に留まらず、本質的な理解が不可欠であり、多種多様な要望に応え、顧客満足につなげるべく、今後も研究開発に邁進する。