

自己修復塗料用硬化剤の開発

長 岡 毅*¹
 岸 本 龍 介*¹
 城 野 孝 喜*¹

Investigation of Innovative Polyisocyanates for High Performance Self-Recovery Coatings

Takeshi NAGAOKA
 Ryusuke KISHIMOTO
 Takaki JONO

Protective coatings with maintaining long-term high quality design have gained special attention in stylish information devices and luxury automobile coatings. In order to prevent crack and superficial scratch, a variety of self-recovery coatings have been introduced in recent years.

Many types of self-recovery coatings based on polyurethane (PU) have been introduced. It has been considered polyol systems contribute most to their self-recovery feature, however it is not always sufficient with recent high requirement of sophisticated customers. It is also expected that the modifications of isocyanates play an important role in the improvement of self-recovery performance.

In this investigation, different types of isocyanate in structure were evaluated in order to determine the effect on the self-recovery performance by both experimental and computational approaches. As a result of fundamental studies, it has been found that newly developed allophanate type polyisocyanates based on hexamethylene diisocyanate (HDI) have exhibited excellent performance of self-recovery for coating application.

In this paper, the unique recovery mechanism of PU coating by means of structural effect of polyisocyanates and cross-linking of polymer are discussed and the innovative self-recovery coating systems having good weather resistance are also described.

1. 緒 言

自己修復塗料は耐擦傷性が高いため、電子情報端末機器、太陽光発電パネル、自動車、建材分野において、高機能材料として用いられている。

その性能発現メカニズムは大きく分けて自己治癒タイプと自己復元タイプの二つがある（図1）。

自己治癒タイプとは、生物の切り傷が治癒していくように、塗膜が破断した場合でも、分子の自己拡散や

再結合により自己再生して元の状態になるというものである¹⁾⁻¹⁷⁾。

一方、自己復元タイプは塗膜にゴム弾性を付与することで、傷は一時的に変形跡として残るが、徐々に復

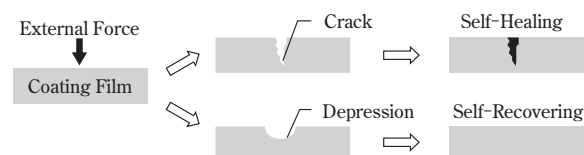


Figure 1 Mechanism of Self-Repairing Coating

* 1 ウレタン研究所/コーティンググループ

元するというものである。ただし、このメカニズムでは、塗膜が完全に破断してしまった場合は元の状態に戻らない¹⁸⁾⁻²⁰⁾。

現在実用化されているイソシアネート硬化型自己修復塗料の大半は自己復元タイプであり、汎用ポリイソシアネートと高価な特殊ポリオール（ロタキササンやカタナンなどの特殊成分を含有）との組み合わせによって自己修復性能を付与している。

また、特殊ポリオールを使用しなくても、ガラス転移点が高いポリオールを使用すれば塗膜樹脂が軟らかくなり、受けた外力によって容易に変形し、自己修復性能を示すようになる。しかし、この方法では塗膜強度が低下し塗料本来の基材保護機能を果たすことができない。

そこで、自己修復性能と塗膜強度を両立させるためには、ポリイソシアネート側を工夫することが有効であると考えた。目標とするポリイソシアネートの構造は、**図2**に示したように、伸縮性や回転性に富み、架橋点の自由度が高い構造である。このようなポリイソシアネートで架橋された塗膜樹脂は、受けた外力によって破断されることなく、変形してエネルギーを吸収し、復元できるようになるとの作業仮説のもとに、検討を着手した。

本報文では、自己修復性能に有効なポリイソシアネート構造について、計算化学による自己修復メカニズムの考察を混じえ最適化を行った。また、塗料用樹脂の架橋構造との関係を考察し、最適な樹脂骨格を設計した。それらの内容と、新規自己修復塗料用イソシアネート硬化剤について報告する。

2. 実験

2-1. 塗料の調整

自己修復塗料の評価は2液型クリア塗料で行い、評価で使用した原料を表1に示す。本開発では異なる構造を持つ3種類のイソシアネートを使用した。

2-2. 塗膜作製方法

2液型クリア塗膜の作製方法を表2に示す。ポリイソシアネート、ポリオール、希釈溶剤の配合液を攪拌し、アクリル板、またはアルミニウム板の上に塗布した。80℃で5時間強制乾燥させ、25℃で相対湿度50%の環境で24時間養生した後に評価を行った。

2-3. 塗膜評価方法

塗膜の自己修復性能の評価として、復元時間と修復限界強度を測定した。

Table 1 Raw Materials for 2K Clear Coatings

Category	Name	Description
Polyisocyanate	Varied	HDI ^a Isocyanurate type
		HDI Adduct type
		HDI Allophanate type
Polyol	Varied	Acrylic Polyol
Catalyst	Varied	DBU ^b / Organic acid salt
Leveling agent	Varied	Silicone base additive
Solvent	Butyl Acetate	—

^aHexamethylene diisocyanate

^b1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene

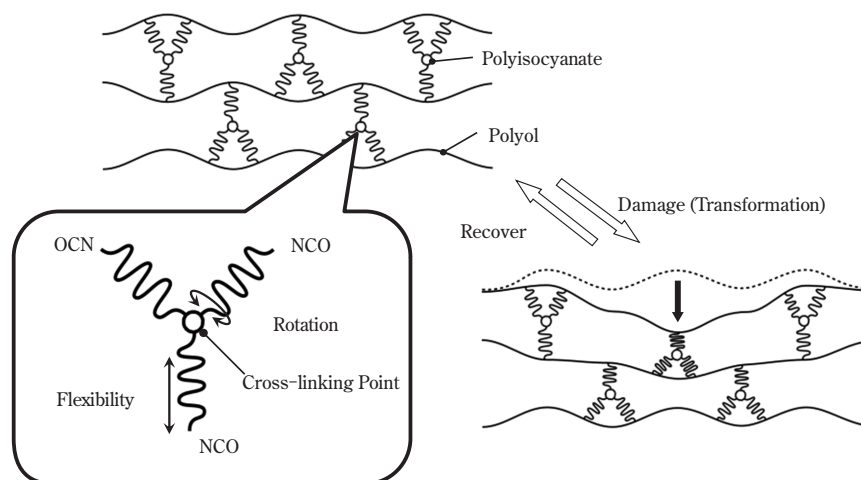


Figure 2 Polyisocyanate for Self-Recovery

Table 2 Conditions for Coating Film Preparation

NCO / OH	1.0 / 1.0
Solid Content	30 [%] (for evaluation of Weather resistance TiO ₂ were blended and the weight ratio of resin / TiO ₂ =60 / 40)
Mixing Method	Hand Mixing
Cure Condition	5h at 80 [°C]
Thickness	150 [μ m] (for evaluation of self-recovery ability)
	15 [μ m] (for evaluation of property and Weather resistance)
Substrate	Acrylic resin (for evaluation of self-recovery ability)
	Aluminum (for evaluation of Weather resistance)
Conditioning before testing	24 [h] at 25 [°C], 50 [%RH]

復元時間の評価方法の模式図を図3 (a)に示したが、25°C、50% RHの環境下で塗膜に真鍮ブラシで傷をつけ、その傷が完全に復元し、元の状態に戻るまでの時間を測定した。復元時間は短いほど性能が良いことになるが、60秒以内を目標とした。

修復限界強度の評価方法の模式図を図3 (b)に示したが、25°C、50% RHの環境下で画鋸にのせるおもりの重量を変えて傷つけ、60秒以内に復元可能な最大荷重を測定した。加熱により復元する場合もあるが、本稿では室温で復元する荷重を修復限界強度とした。

2-4. 耐候性評価方法

促進耐候性試験機 QUV を使用し、UV 照射 8 時間の後に結露 4 時間というサイクルを繰り返し、96 時間経過ごとに光沢度と色の測定を行い、480 時間まで評価した。光沢度については初期光沢値を 100 とし、

各々の経過時間ごとの光沢保持率を算出した。また色の変化については初期の値との色差を算出した。なお、この評価は酸化防止剤や紫外線吸収剤などの添加剤は未使用にて行った。

2-5. 一般塗膜物性評価方法

JIS K-5600 に準じて評価を行った。

2-6. 計算化学による検証方法

Gaussian09 を使い、理論と基底関数は B3LYP / 6-31G(d) を使用した²¹⁾。

3. 結果と考察

3-1. ポリイソシアネートの構造と自己修復性能

図4は自己修復性能付与に有効なポリイソシアネー

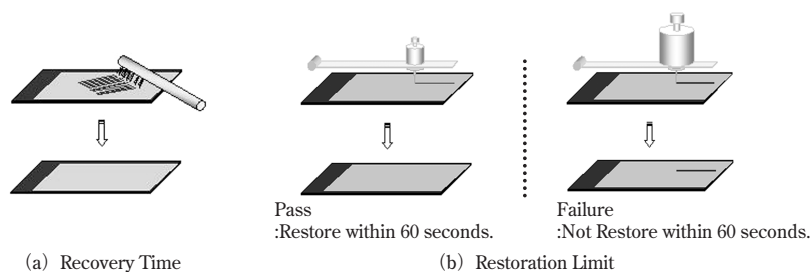


Figure 3 Schematic drawings of Evaluation Method

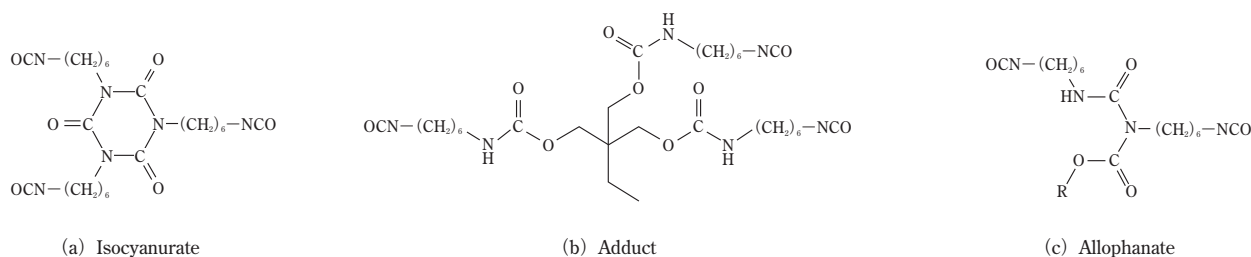


Figure 4 Structure of Polyisocyanates

トの架橋構造を確認するために評価した3種の異なるポリイソシアネートである。

評価に用いたポリイソシアネートの基本構造は、イソシアヌレート（ジイソシアネートの3量体）、アダクト（ジイソシアネートとアルコールとの付加体）、アロファネート（ジイソシアネートとアルコールとの反応により形成されたウレタン基とジイソシアネートとの付加体）である。なお、ジイソシアネートはヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDI）を使用した。HDIは脂肪族系イソシアネートであり、紫外線や熱などの暴露により黄変しないため、塗料に適するイソシアネートである。また、ポリオールは汎用的な塗料用アクリルポリオールを使用した。

これらの自己修復性能の比較結果を表3に示した。

イソシアヌレートは、復元時間が60秒以内であったが修復限界強度は25g未満と低い値となった。この結果は、比較的長い時間が経過すると傷が復元するが、外力に対しては弱いということを示すものである。アダクトは復元時間が60秒を超え、修復限界強度が25g未満であった。この結果から、アダクトは自己修復塗料に適していないと判断した。一方、アロファネートは復元時間が最も短い20秒であり、修復限界強度もこれら3種のポリイソシアネートの中では最も高い150gを示した。即ち、アロファネートは他のイソシアネートよりも比較的短時間で復元し、外力に対して高い復元力を示す。これらの結果から、アロファネートの構造を最適化することで、より高い自己修復性能が得られると考えた。

3-2. 計算化学による検証

ポリイソシアネートの構造の違いによる自己修復性能の差を検証するため、コンピュータシミュレーションによる量子化学計算を行った。この方法は、仮想的な分子モデルに歪を加えた際に上昇（または下降）するエネルギーを求めるものである。

各ポリイソシアネートの分子モデルの構造を図5に示した。実際の塗膜では、ポリイソシアネート分子の末端は、ポリオールの水酸基と反応してウレタン結合を形成している。計算上のモデルでは塗膜の傷つきによってウレタン結合の部位が強制的にその位置を変えられることを想定した。そこで、最初に各ポリイソシアネートのモデル分子の安定な構造を求め、次に末端に位置する二つの窒素原子間の距離を強制的に伸長方向と収縮方向に変位させることにより、変位とエネルギーとの関係を求めた。全ての計算にはGaussian09を用い、理論と基底関数はB3LYP/6-31G(d)レベルを使用した。なお、末端の構造は全体のエネルギーの変化には影響しないため、ウレタン結合を省略してアミノ基とした。

図6に窒素原子間距離の変位に対するエネルギーのシフト値を示した。イソシアヌレートでは、伸縮に対して放物線に近い形で急激にエネルギーが上昇している。これはイソシアヌレート環とメチレン鎖を結ぶN-C結合の回転自由度が小さいためであると考えられる。このことから、イソシアヌレートは構造変化に対して強い抵抗を示し、強固で傷つきにくい塗膜を作ることに適していることが分かる。実際にHDIイ

Table 3 Difference of self-recovery properties by the structure of polyisocyanate

Polyisocyanate	Recovery Time [s]	Restoration Limit Strength [g]
Isocyanurate	50	<25
Adduct	60<	<25
Allophanate	20	150

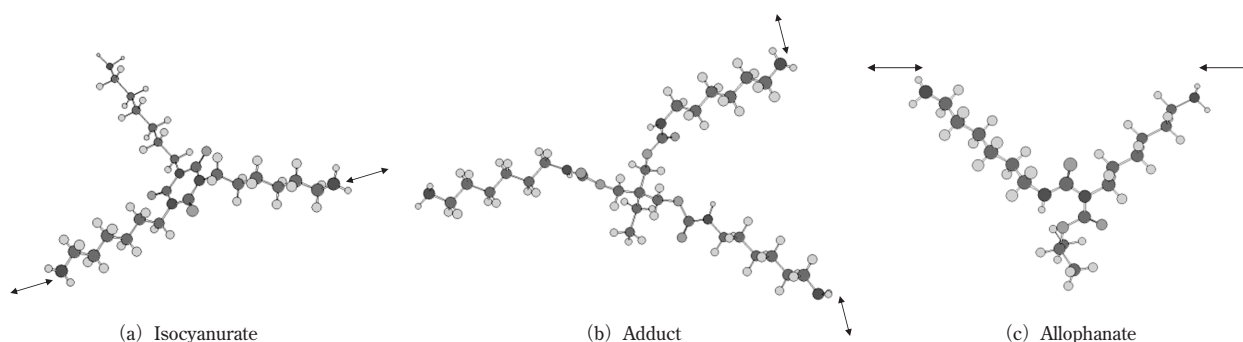


Figure 5 Molecular Models (The arrows show the direction that expanded and contracted)

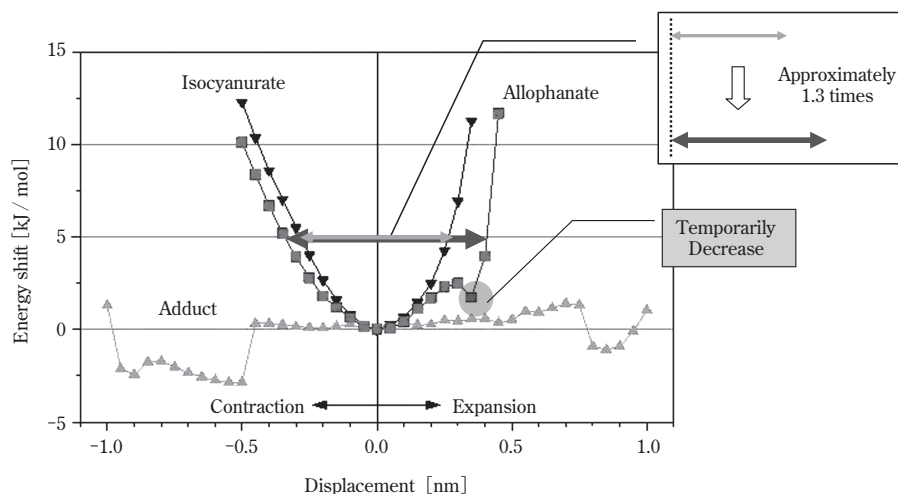


Figure 6 Energy shift for Molecular Models

ソシアヌレートは耐擦傷性の強い塗膜を作るのに適しており、広く利用されている。ただし、自己修復性能に必要なゴム弾性の性質をもたらすには構造変化に対して強すぎると考えられる。

これと対照的に、アダクトでは伸縮に対するエネルギー上昇が非常に小さく、また大変形時にはコンフォメーション変化によってエネルギーが低下することが分かった。これは、アダクトの架橋点が立体障害の小さいC-C結合で構成され、さらにウレタン結合中のC-O-C結合の回転自由度が高いことによるものである。したがって、アダクトには化学架橋点としての効果は期待できるが、自己修復性はほとんど期待できない。

アロファネートは、イソシアヌレートに近い傾向を示しており、大変形に対してはエネルギーが急上昇して耐性を示す。アロファネートの架橋点にはアダクトのような回転自由度の高いC-O-C結合は含まれない。しかし、アロファネート基とメチレン鎖とのN-C結合には、イソシアヌレートよりも高い回転自由度があり、強制的な伸長に対しては、コンフォメーション変化が起こる。特に伸長側の変形に対しては、一時的にエネルギーが低下するポイントも見られ、イソシアヌレートと比較するとエネルギーが急上昇するまでに0.2-0.3nm程度、率にして約30%程度も伸びる余裕がある。即ち、アロファネートはイソシアヌレートよりも30%程度エネルギー緩和が大きく、かつ更なる大変形に対しては急激に回復しようとする傾向がある。

アロファネートの変形に対するエネルギー曲線の形は、自己修復性能に対して非常に有効であることを示唆している。実際の塗膜の自己修復性能でも表3に示し

たようにアロファネートを使用したときが最も良好であった。量子化学計算による検証から、ウレタン系自己修復塗料の自己修復性能を最大限に引き出すためには、アロファネートのような変形に対する適度な自由度をもつ架橋剤が有効であることがわかった。

3-3. アロファネート系ポリイソシアネートの最適化

架橋型ポリウレタン樹脂のゴム弾性挙動を制御するには、架橋点の構造（自由度）だけでなく、樹脂全体の構造を適切に設計する必要がある。図7にポリイソシアネートを使用して汎用アクリルポリオールを硬化させた場合の架橋構造の模式図を示した。

図7からアクリルポリオールをポリイソシアネートで硬化させたポリウレタン系塗料の架橋（網目）構造は、アクリルポリオールのポリビニル主鎖で形成されるユニット（MW-A）とポリイソシアネートと水酸基を有するアクリル側鎖で形成させるユニット（MW-B）で構成されることがわかる。

さらに、図8に示したように、MW-AとMW-Bはアクリルポリオールの水酸基当量分子量とポリイソシアネートの分子量の変更で調整できるため、ポリウレタン系塗料は比較的容易に架橋構造を制御することができる。

アロファネート系ポリイソシアネートの構造を最適化するために、MW-AとMW-Bを変化させ、自己修復性能を評価し、表4に評価結果を示した。また図9にMW-B/MW-A比率と自己修復性能との関係を示した。

ポリイソシアネートと、水酸基を有するアクリル側鎖で形成されるMW-Bが1500となるアロファネート硬化剤を使用し、アクリルポリオールのポリビニ

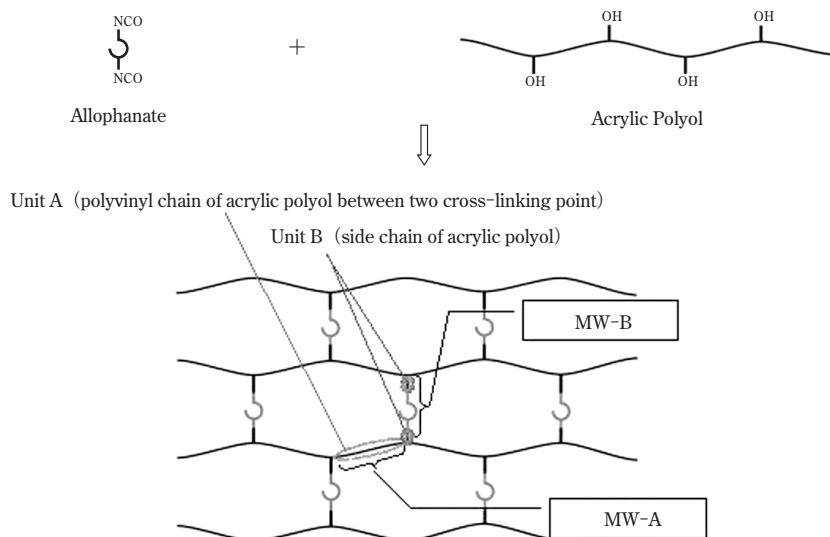


Figure 7 Image of Cross-linked structure

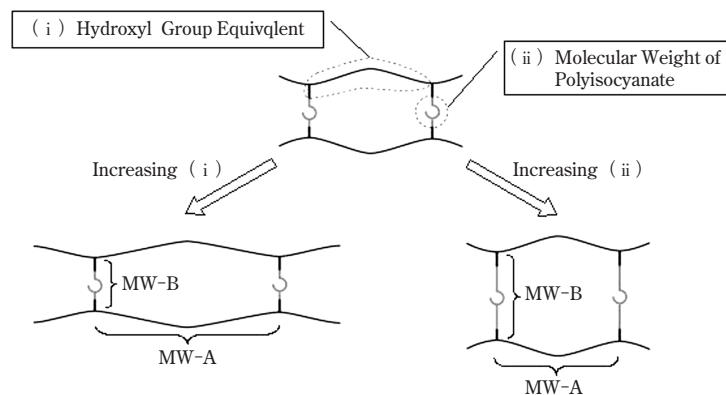


Figure 8 Control of Crosslinking Structure

Table 4 Difference of Self-recovering Properties by the Cross-linked Structure of Coating Resin

No.	MW-A	MW-B	MW-B/ MW-A	Recovery Time [s]	Restoration Limit Strength [g]
1	100	1500	15.0/ 1	22	50
2	200	1500	7.5/ 1	6	100
3	360	1500	4.2/ 1	20	150
4	1200	1500	1.3/ 1	60<	<25
5	360	1800	5.0/ 1	1	300
6	360	2000	5.6/ 1	1	320

ル主鎖で形成される MW-A を増加した塗膜は、MW-B/MW-A = 8/1 - 4/1 の範囲において高い自己修復性能を示した (No.1, 2, 3)。さらに MW-A を 1200 まで増加させ、MW-B/MW-A = 1.3/1 とした塗膜は自己修復性能が極端に低下した (No.4)。また、MW-A を 360 に固定し、MW-B を増加させた塗膜は、復元時間が短くなり、修復限界強度も高くなり、自己修復性能が大幅に向上した (No.5, 6)。MW-B をさ

らに増加させることにより、より良好な自己修復性能が得られると推測できるが、実際はポリイソシアネート自体の粘度上昇やアクリルポリオールとの相溶性が悪化したため、これ以上の MW-B の増加は、塗料用樹脂として重要な塗工性、塗膜外観を損なう可能性が高く、不適切であると判断した。

図 10 には表 4 (No.1, No.3, No.5) の架橋構造の模式図を示した。

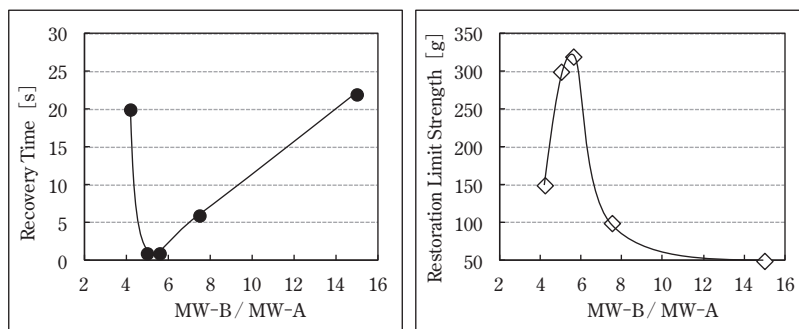


Figure 9 Relationship between MW-B/ MW-A ratio and Self-recovering Properties

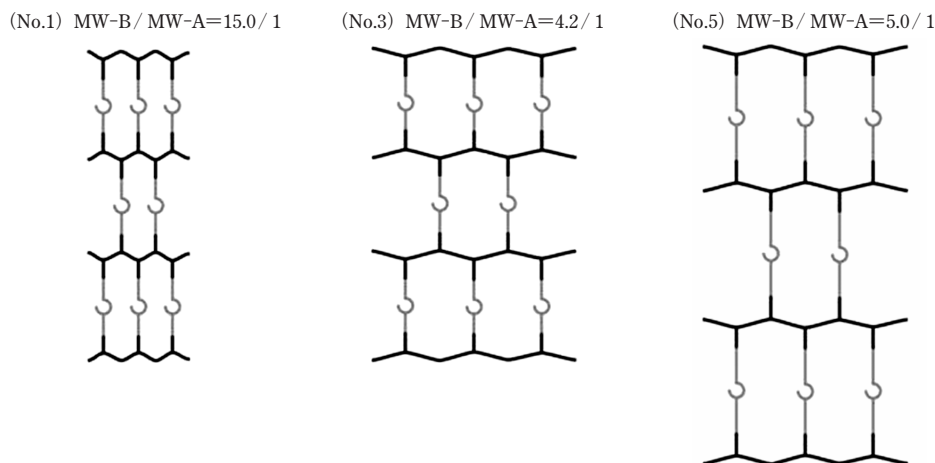


Figure10 Image of Cross-linked structure

この架橋構造が正方形に近い場合に良好な自己修復性能が得られると予想したが、実際の結果はNo.5のように網目の横寸法が縦寸法よりも少し大きい場合において良好な自己修復性能が得られた。

しかし、実際の架橋構造が模式図のような2次元ではなく、より複雑な3次元構造であるため、今回の結果がすべてのポリウレタン系塗料に適用することは難しいと考える。

3-4. 新規自己修復塗料用硬化剤

以上の所見を踏まえ開発した自己修復塗料用ポリイソシアネート（コロネート 2793）の性状を表5に示

した。また、塗膜物性については、比較としてコロネート HXR（イソシアヌレート系）とコロネート 2770（低官能基数アロファネート系）を使用した場合と併せて表6に示した。

コロネート HXR は自己修復性能を示したが、復元時間が長く、修復限界強度が非常に低い。コロネート 2770 は復元時間が非常に短くて好ましいが、修復限界強度が低い実用性ではない。

コロネート 2793 は復元時間が10秒以内と短く、さらに修復限界強度が高いことから、自己修復塗料に十分適用できるものと考えられる。

また、コロネート 2793 は弾性が高いだけではな

Table 5 Characteristics of Newly Developed Polyisocyanate

Name	CORONATE2793
Basic Structure	Highly-functionalize Aliphatic Polyallophanate
Appearance	Pale yellowish liquid
Solid content [%]	100
NCO conten [%]	16.0-17.0
Viscosity [mPa · s at 25°C]	1500-2500

Note : Value shown here is representative value, it is not the specification value.

Table 6 Properties of Newly Developed Self-Recovery Coating Systems

Polyisocyanate	Name	CORONATE2793	CORONATE2770	CORONATE HXR
	Description	Allophanate	Allophanate	Isocyanurate
	Functional Group Number	ca. 5	ca. 2	ca. 3
Polyol		Acrylic Polyol		
Catalyst		DBU / 2-Ethylhexanoic acid salt		
Leveling agent		Silicone base additive		
Solvent		Butyl Acetate		
Recovery Time [s]		4	1	55
Restoration Limit Strength [g]		230	50	<25
Bending (JIS K5600-5-1)		2mm Pass		
Cupping (JIS K5600-5-2)		2mm Pass (Substrate destruction)		
Impact (JIS K5600-5-3)		1000mm Pass		
Adhesion (JIS K5600-5-6) ^c		Class 0		

^c Adhesion with the ABS, PET and PMMA.

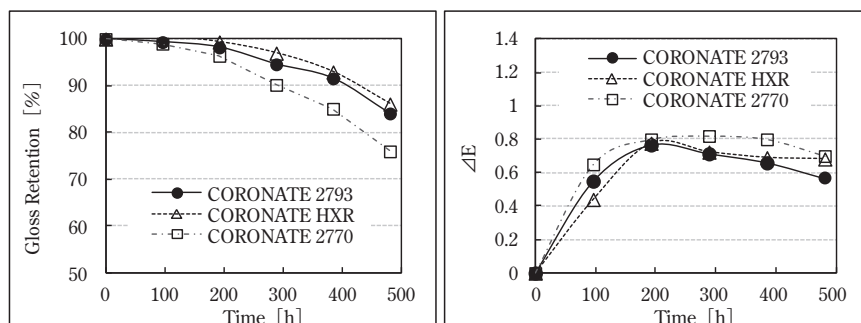


Figure11 Comparison of Weather Resistance

く、官能基数も高いため、耐候性も良い。図 11 に塗膜の耐候性評価結果を示したが、コロネート 2793 は汎用の無黄変イソシアネート硬化剤であるコロネート HXR と同等の耐候性を示す。

4. 結 論

1. アロファネート体はアダクト体のような柔軟性を有するだけでなく、イソシアヌレート体のように大きく変形させられた場合には抵抗する性質を持っているため、自己修復塗料に適している。
2. アクリルポリオールの水酸基等量とイソシアネートの分子量を調整することによって、自己修復性能を制御することが可能である。
3. コロネート 2793 は高官能アロファネート系硬化剤であり、自己修復塗料に適している。
4. コロネート 2793 と適切なポリオールを用いた塗料は、自己修復性能だけでなく、十分な強度と耐候性を示す。

5. 参考文献

1. Xiangxu Chen, Matheus A. Dam, Kanji Ono, Ajit Mal, Hongbin Shen, Steven R. Nutt, Kevin Sheran and Fred Wudl, *Science*, 295 (5560) 1698 (2002)
2. Xiangxu Chen, Fred Wudl, Ajit K. Mal, Hongbin Shen, and Steven R. Nutt, *Macromolecules*, 36 (6) 1802 (2003)
3. Youchun Zhang, Antonius A. Broekhuis and Francesco Picchioni, *Macromolecules*, 46 (6) 1906 (2009)
4. Marielle Wouters, Eric Craenmehr, Karin Tempelaars, Hartmut Fischer, Niki Stroeks, Joyce van Zanten, *Progress in Organic Coatings*, 64 (2-3) 156 (2009)
5. Erin B. Murphy, Ed Bolanos, Christine Schaffner-Hamann, Fred Wudl, Steven R. Nutt and Maria L. Auad, *Macromolecules*, 41 (14) 5203 (2008)
6. Judit Canadell, Hartmut Fischer, Gijsbertus De

- With, Rolf A. T. M. van Benthem, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48 (15) 3456 (2010)
7. Chan-Moon Chung, Young-Suk Roh, Sung-Youl Cho, and Joong-Gon Kim, *Chemistry of Materials*, 16 (21) 3982 (2004)
 8. Yoshifumi Amamoto, Jun Kamada, Prof. Hideyuki Otsuka, Prof. Atsushi Takahara, Prof. Krzysztof Matyjaszewski, *Angewandte Chemie*, 123 (7) 1698 (2011)
 9. Naoko Yoshie, Mariko Watanabe, Hitomi Araki, Kazuki Ishida, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (5) 826 (2010)
 10. Biswajit Ghosh and Marek W. Urban, *Science*, 323 (5920) 1458 (2009)
 11. Kunihiro Takeda, Mitsuru Tanahashia, Haruo Unno, *Science and Technology of Advanced Materials*, (4) 435 (2003)
 12. Kunihiro Takeda, Haruo Unno, Min Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, 93 (2) 920 (2004)
 13. Kamlesh P. Nair, Victor Breedveld and Marcus Weck, *Macromolecules*, 41 (10) 3429 (2008)
 14. Damien Montarnal, Francois Tournilhac, Manuel Hidalgo, Jean-Luc Couturier and Ludwik Leibler, *Journal of American Chemical Society*, 131 (23) 7966 (2009)
 15. Philippe Cordier, Francois Tournilhac, Corinne Soulie-Ziakovic & Ludwik Leibler, *Nature*, 451,977 (2008)
 16. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown & S. Viswanathan, *Nature*, 409,794 (2001)
 17. Masayuki Yamaguchi, Rika Maeda, Ryota Kobayashi, Tadashi Wada, Susumu Ono, Shogo Nobukawa, *Polymer International*, 61 (1) 9 (2012)
 18. Akira Harada, Jun Li & Mikiharu Kamachi, *Nature*, 356,325 (1992)
 19. 特許第 4376849
 20. 特許第 3926461
 21. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010)

