



ウレタン系塗料の耐薬品性発現に関する研究と、それに基づく新規プラスチック用クリアコートの開発

堀	口	健	二 ^{*1}
松	田	久	明 ^{*2}
齋	藤	鉄	平 ^{*1}
城	野	孝	喜 ^{*1}

Fundamental Investigation for Chemical Resistance of Polyurethane Coatings and Development of a Chemical Resistant Clear Coat System for Plastics

Kenji HORIGUCHI
Hisaaki MATSUDA
Teppei SAITO
Takaki JONO

Two-component (2K) polyurethane (PU) coatings are widely used nowadays in automotive interior and electronic device applications because of their high durability and excellent tactile sense characteristics.

Various functions have been required in these coating applications. For example, the chemical resistance of coatings to cosmetics, sunscreens and repellents has gained special attention in recent years. It is well known that certain chemicals in additives such as UV absorbers affect the quality of PU coatings. Conventional 2K PU coatings based on acrylic-urethane resins are not always sufficient to prevent the swelling or peeling caused by the chemical attack.

In this research, newly designed multifunctional polyol systems based on a polycarbonate structure and advanced polyisocyanate systems as crosslinkers were investigated in order to improve chemical resistance of coatings. As a result, it has been determined that the newly developed coating systems can remarkably improve not only chemical resistance but also adhesion to plastic substrates. Furthermore, the effects of polyol systems on flexibility, impact resistance and hardness of the coating film were investigated compared with conventional coating systems.

The unique characteristics of the developed coating system will also be discussed by means of fundamental investigation of crosslinking structure and chemical interaction with UV absorbers.

1. 緒 言

近年、日焼け止め剤や虫除け剤などの薬剤に過剰に暴露されることに起因し、自動車内装材分野を中心に合成皮革やプラスチック部材において、コーティング層の外観不良やその部材そのものの劣化が顕在化している。この劣化メカニズムとして、その薬剤に含まれ

る特定の化学物質が合成皮革やプラスチック部材に浸透、膨潤・溶解することにより引き起こされることが明らかとなっている^[1,2]。

自動車内装をはじめとして工業的に広く使われている塗料の一つに2液ウレタン塗料がある。一般的な2液ウレタン塗料は、ポリアクリルポリオールやポリエステルポリオールなどの主剤とイソシアヌレートやウレタンアダクトなどの硬化剤で構成されている。しかしながらこれら従来型2液ウレタン塗料も、日焼け止

*1 ウレタン研究所 コーティンググループ
*2 技術センター 生産技術室

め剤や虫除け剤に対する耐薬品性は十分ではないため、それらに含まれる化学物質の影響を受け劣化する。この耐薬品性を改善するために様々な開発が進められている^[3-7]。

本報告では、これらの背景に基づき行った新規耐薬品性塗料システム開発に関する研究について述べる。研究では、複数の従来型2液ウレタン塗料の耐薬品性と動的粘弾性を評価し、それら塗膜の耐薬品性とガラス転移温度 (T_g)、架橋間分子量 ($\bar{M}_c$) との関係を検討した。続いて、これら基礎検討から得た知見をもとに、耐薬品性に優れたポリマー構造を設計した。そして、設計に基づき合成された新規多官能ポリカーボネートウレタンポリオール (PCU) の耐薬品性や一般塗膜物性を従来塗料と比較評価した。

2. 実 験

[1] 原 料

2液ウレタン塗料に用いた原料を **Table 1** に示す。本研究では、主剤にポリアクリルポリオールとポリエステルポリオール、後述する新規ポリカーボネートウレタンポリオールと、硬化剤に汎用 HDI 系ポリイソシアネートを評価した。また、評価に用いたポリオールの基本構造を **Fig. 1** に示す。

[2] 塗膜作製

塗膜評価用基材には ABS 板 (JIS K 6873) とポリカーボネート (PC) 板 (JIS K 6735)、リン酸亜鉛処理軟鋼板 (ISO3574:2008) を用いた。2液ウレタン塗膜の作製条件詳細を **Table 2** に示す。

Table 1 Raw materials for 2K PU coatings

Polyol				
Code	OHV [mg KOH/g] -in 100% solids	$\bar{M}_n$	Functionality -OH group	Description
Ac-1	75	8700	11.7	Acrylic polyol ($T_g=0^\circ\text{C}$)
Ac-2	100	14000	25.0	Acrylic polyol ($T_g=50^\circ\text{C}$)
PE-1	290	650	3.3	Aliphatic-aromatic Polyester
PE-2	270	2300	11.1	Cycloaliphatic-aromatic Polyester
PCU-1	215	1380	5.3	PC based PU polyol (Developed)
PCU-2	174	1280	4.0	PC based PU polyol (Developed)
PCU-3	150	1230	3.3	PC based PU polyol (Developed)
Polyisocyanate				
Code	NCO content [%] -in 100% solids	$\bar{M}_n$	Functionality -NCO group	Description
H-1	21.2	670	3.4	HDI based polyisocyanurate
H-2	16.9	840	3.4	HDI urethane adduct

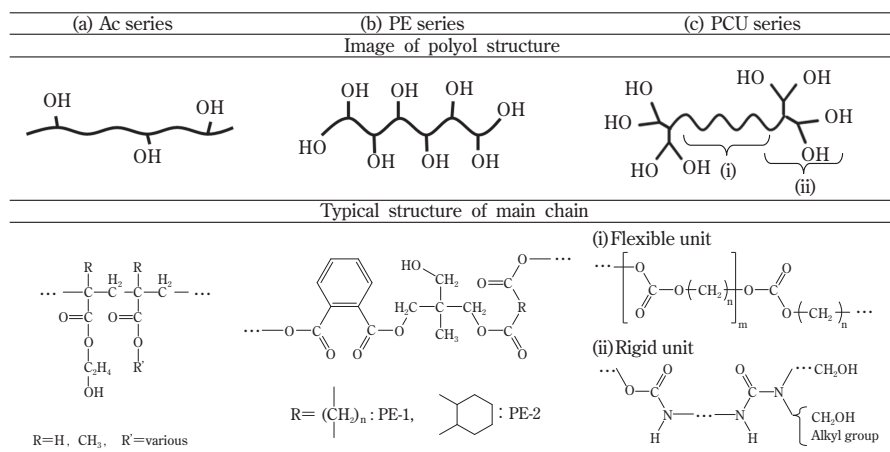


Fig. 1 Typical examples of polyol structures

Table 2 Conditions for coating film preparation

NCO/OH	1.0/1.0 (mole ratio)
Formula solid content	50% (diluted by MEK)
Mixing method	Hand mixing
Coating method	Applicator
Cure condition	Step 1. Ambient condition for 30min Step 2. At 80°C for 30min Step 3. At 23°C, 50%RT for 3days
Thickness	20 μ m

[3] 塗膜評価方法

塗膜の耐薬品性は、評価用試験液を用いた試験前後の外観変化を目視により評価した。評価用塗膜の基材にはABS板を用いた。評価用試験液は、3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン酸-2-エチルヘキシル（東京化成工業製）、ホモサレート（東京化成工業製）、N,N-ジメチル-m-トルアミド（東京化成工業製）を同重量比で混合したものを用いた（Fig. 2）。調製した評価用試験液約0.05g/cm²を塗膜上の異なる2箇所に滴下し、80℃に加温したオープン中で4時間静置した。オープンから取り出した後、ペーパータオルで試験液を拭き取り、塗膜の状態を目視評価した。評価基準と試験後の塗膜状態例をTable 3、Fig. 3にそれぞれ示す。

基材付着性試験には、ABS板とPC板に塗工した塗

膜を用い、ISO 2409:2013（Cross-cut test）に従い評価した。一般塗膜物性評価にはリン酸亜鉛処理軟銅板に塗工した塗膜を用い、次の方法で評価した。

耐屈曲性試験-円筒形マンドレル（ISO 1519: 2011）

耐衝撃性試験-デュボン式（ISO 6272-1: 2011）

鉛筆硬度試験（ISO 15184: 2012）。

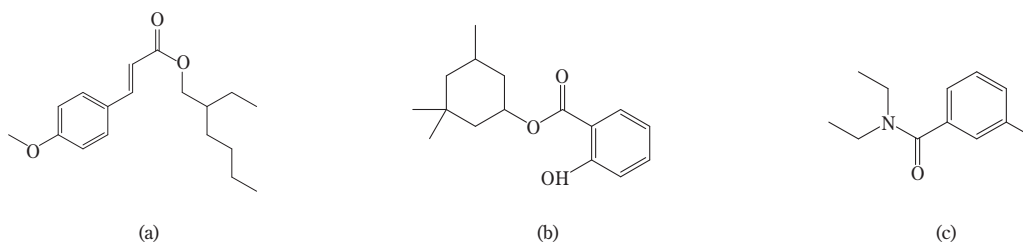
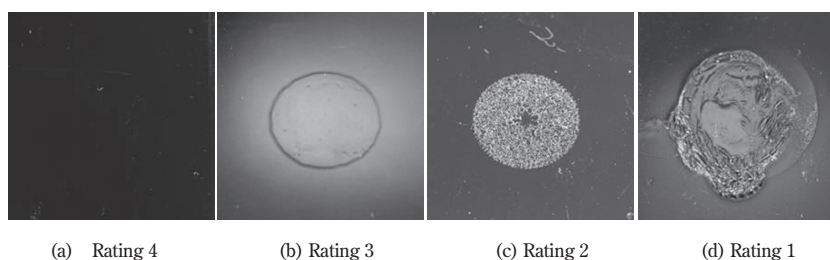
動的粘弾性測定には動的粘弾性試験機（A&D 製 RHEOVIBRON DDV-01 GP）を用いた。試験片は長さ30mm×幅4mm×厚さ0.2mmに加工した塗膜を用いた。測定温度域は-50℃から200℃、加熱速度は2℃/minとし、測定周波数35Hz、荷重5.0gfにて測定した。 T_g は損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークから決定した。 $\bar{M}_c$ は式(1)を用いて算出した^[8]。

$$\bar{M}_c = 3 \rho RT/E_{\min} \quad (1)$$

ここで、 ρ は塗膜の比重、 R は気体定数、 T は弾性率が最小となる時の絶対温度、 $E_{\min}$ は高温域での最小弾性率である。

Table 3 Chemical resistance evaluations

Rating	Evaluation
4	No change
3	Slight change of gloss, swelling
2	Significant change of gloss, blisters
1	Dissolved, peel off

**Fig. 2** Chemical structure of ingredients of the test solution, (a) 3-(4-Methoxyphenyl)-2-propene acid-2-ethylhexyl ester, (b) Homosalate and (c) N,N-Diethyl-m-toluidide**Fig. 3** Examples for chemical resistance evaluations

3. 結果と考察

[1] 従来塗料の塗膜物性

優れた耐薬品性を有する塗料システムの設計指針を明確にするために、従来塗料の評価を行った。耐薬品性試験結果および一般塗膜物性を **Table 4** に示す。ポリアクリル-ウレタン系システム (Ac-1/H-1、Ac-1/H-2、Ac-2/H-1、Ac-2/H-2) は、全く耐薬品性を示さなかった。Ac-1/H-1 と Ac-1/H-2、Ac-2/H-1 と Ac-2/H-2 は試験後に基材から剥がれ (Rating = 1)、Ac-2/H-1 は著しい膨れが発生した (Rating = 2)。一方、ポリエステル-ウレタン系システム (PE-1/H-1、PE-1/H-2、PE-2/H-1、PE-2/H-2) はポリアクリル-ウレタン系システムと比べて優れた耐薬品性を示した。PE-1/H-1 と PE-1/H-2 はわずかに膨潤し (Rating = 3)、PE-2/H-1、PE-2/H-2 は目視確認できるほどの外観変化は見られなかった (Rating = 4)。それらの結果は、評価した従来塗料の耐薬品性がポリイソシアネートの構造ではなくポリオール構造に依存していることを示唆している。

次に、一般塗膜物性を評価した。耐屈曲性と耐衝撃性は、従来塗料システムはいずれも大きな差は見られなかった。鉛筆硬度は Ac-1 シリーズが 2B で最も柔らかく、次いで Ac-2 シリーズと PE-1 シリーズが F

で同等、PE-2 シリーズが最も硬く H という結果であった。基材付着性は、Ac-1 シリーズを除くいずれの従来塗料も ABS や PC への付着性には乏しい結果であった。Ac-1 シリーズは比較的柔軟な塗料システムであり、評価した中では唯一付着性に優れる結果であった。

それぞれの従来塗料システムの耐薬品性の違いが何に起因するかを考察するために、単位分子量あたりの水酸基数 ($\text{OH}/\bar{M}_n$) を算出した。ポリオールの $\text{OH}/\bar{M}_n$ の値が大きければ架橋密度の高い塗膜が形成されると推測できる。計算の結果、PE-1 と PE-2 は、Ac-1 と Ac-2 よりも大きい値であった (**Table 5**)。ポリエステル-ウレタン系システムがポリアクリル-ウレタン系システムよりも耐薬品性に優れていたのは、ポリエステル-ウレタン系システムの方がより密な架橋構造を形成し得るためと考えられる。

[2] 動的粘弾性測定による基礎検討

従来塗料の耐薬品性と架橋構造との関係を、 T_g と $\bar{M}_c$ を用いて考察した。動的粘弾性測定を用いて求めた T_g と $\bar{M}_c$ を **Table 6** に示す。ポリアクリル-ウレタン系では、Ac-1 シリーズの T_g は軒並み Ac-2 シリーズよりも低かった。一方、Ac-1、Ac-2 とともに $\bar{M}_c$ は同程度であった。ポリエステル-ウレタン系の場合では、PE-1 シリーズは、PE-2 シリーズと比べ T_g は低く、 $\bar{M}_c$ は大きかった。

Table 4 Test results of chemical resistance and film properties of conventional coatings

Coating system Polyol/Polyisocyanate	Apperance before the test	Chemical resistance	Adhesivenss		Bending	Impact resistance	Pencil hardness
			ABS	PC			
Ac-1/H-1	Glossy	1	Class 0	Class 0	2mm pass	1000mm pass	2B
Ac-1/H-2	Glossy	1	Class 0	Class 0	2mm pass	1000mm pass	2B
Ac-2/H-1	Glossy	2	Class 5	Class 5	2mm pass	1000mm pass	F
Ac-2/H-2	Glossy	1	Class 5	Class 5	2mm pass	1000mm pass	F
PE-1/H-1	Glossy	3	Class 5	Class 5	2mm pass	1000mm pass	F
PE-1/H-2	Glossy	3	Class 5	Class 5	2mm pass	1000mm pass	F
PE-2/H-1	Glossy	4	Class 5	Class 5	2mm pass	1000mm pass	H
PE-2/H-2	Glossy	4	Class 5	Class 5	2mm pass	1000mm pass	H

[Notes] Adhesivenss Class 0 : None of the squares of the lattice is detached, Class 5 : The coating has completely flaked

Table 5 Number of OH groups per $\bar{M}_n$

Polyol	$\text{OH}/\bar{M}_n$
Ac-1	1.3
Ac-2	1.8
PE-1	5.1
PE-2	4.8
PCU-1	3.9
PCU-2	3.1
PCU-3	2.7

Table 6 T_g and $\bar{M}_c$ of the conventional coating films

Coating system	T_g [°C]	$\bar{M}_n$ [mmol/g]
Ac-1/H-1	52	1052
Ac-1/H-2	44	1115
Ac-2/H-1	99	1018
Ac-2/H-2	87	1072
PE-1/H-1	87	700
PE-1/H-2	71	728
PE-2/H-1	113	502
PE-2/H-2	101	569

耐薬品性と T_g との関係を Fig. 4 に示す。 T_g の値に関係なく、ポリエステル-ウレタン系の耐薬品性はポリアクリル-ウレタン系よりも優れた傾向が見られた。また、同じポリオールで比較すると高い T_g を有するシステムが優れた耐薬品性を示した。

耐薬品性と $\overline{M}_c$ との関係を Fig. 5 に示す。ポリアクリル-ウレタン系の $\overline{M}_c$ の値はほぼ同じであり、それらの耐薬品性は Ac-2/H-1 を除き同程度であった (Fig. 5 (a))。一方、ポリエステル-ウレタン系の $\overline{M}_c$ はポリアクリル-ウレタン系よりも小さかった。そして、 $\overline{M}_c$ が小さくなるにつれ耐薬品性は良好になった (Fig. 5 (b))。これらの結果は、ポリエステル-ウレタン系、特に PE-2 シリーズは密に架橋した塗膜を形成しており、この架橋構造が優れた耐薬品性を生み出していることと示唆される。

[3] 新規塗料システムの開発

基礎検討の結果から、高い $\text{OH}/\overline{M}_n$ を有するポリオールが、耐薬品性の面で優れた塗料システムとなり得ることが分かった。しかしながら、従来塗料はプラスチックへの付着性が十分ではなく、また、耐薬品性に優れていた PE-2 シリーズでも、エステル結合の加水分解の懸念があり、市場要求を満足しているとは言えない。

そこで、基礎検討から得られた耐薬品性発現に関す

る要素と、これまで当社で培われたポリウレタン樹脂設計の知見に基づき、PCU を合成した。樹脂の設計イメージと代表的な構造を Fig. 1 に示す。PC ベースのポリウレタンは一般的に、優れた耐候性、耐薬品性、耐加水分解性を有することが知られており、自動車用途などでは好適と判断した。PCU はウレタン樹脂末端水酸基を多官能化することで高 $\text{OH}/\overline{M}_n$ 化を図っており、密に架橋した塗膜を形成するよう設計した。さらに、PCU はウレタン結合やウレア結合を有している。それらが凝集エネルギーの高い水素結合をより安定に形成することで、より高い T_g を有する塗膜となり、耐薬品性向上が見込まれる。また、耐薬品性と $\overline{M}_c$ との関係を考察する上でより有益な情報が得られると考え、官能基数を変えた3種類の PCU を合成した。主鎖構造を大きく変えることなく官能基数のみを変えることで、基本性能は維持しながら架橋密度の異なる塗膜を得ることができる。そこで、これらを用いて塗膜を作製し、耐薬品性と $\overline{M}_c$ を評価し、それらの関係についても考察した。

新規ポリオールの性状を Table 1 に、また $\text{OH}/\overline{M}_n$ を Table 5 に示す。Table 2 に示した条件に従い PCU を用いた塗膜を作製し、耐薬品性やその他の塗膜物性について評価した。耐薬品性評価前後の塗膜外

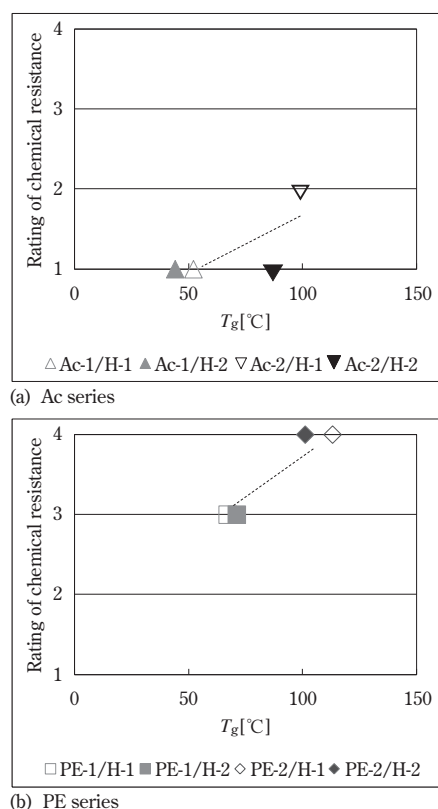


Fig. 4 T_g of conventional coatings

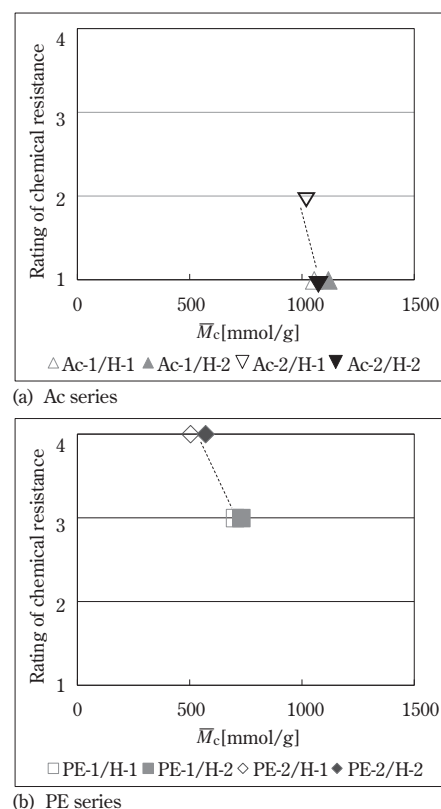


Fig. 5 $\overline{M}_c$ of conventional coatings

Table 7 Test results of chemical resistance and film properties of developed coatings

Coating system Polyol/Polyisocyanate	Apperance before the test	Chemical resistance	Adhesiveness		Bending	Impact resistance	Pencil hardness
			ABS	PC			
PCU-1/H-1	Hazed	-	-	-	-	-	-
PCU-1/H-2	Glossy	4	Class 0	Class 0	2mm pass	1000mm pass	F
PCU-2/H-1	Hazed	-	-	-	-	-	-
PCU-2/H-2	Glossy	3	Class 0	Class 0	2mm pass	1000mm pass	F
PCU-3/H-1	Hazed	-	-	-	-	-	-
PCU-3/H-2	Glossy	2	Class 0	Class 0	2mm pass	1000mm pass	F

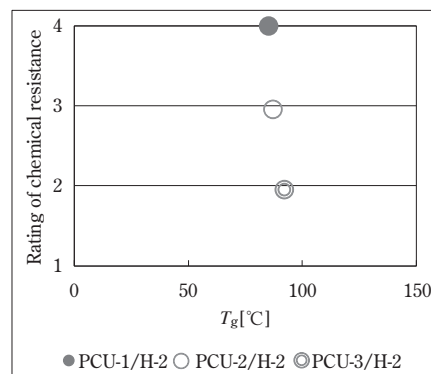
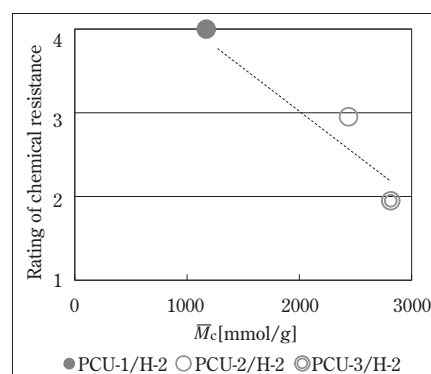
[Notes] Adhesiveness Class 0: None of the squares of the lattice is detached

観と、その他塗膜物性評価結果を **Table 7** に示す。耐薬品性評価前の塗膜外観は、ポリイソシアネートの構造に大きく影響を受けた。PCU を用いたいずれの塗膜も、H-1 との組み合わせでは失沢し、H-2 との組み合わせでは透明で光沢のある塗膜が得られた。PCU と H-1 とのすべての組み合わせで塗膜外観不良が発生したのは、相溶性に乏しかったためであると考えられる。外観良好な塗膜が得られた PCU と H-2 との組み合わせについて耐薬品性と一般塗膜物性を評価した。PCU-1/H-2 は耐薬品性が最も優れ (Rating = 4)、PCU-2/H-2、PCU-3/H-2 は PCU-1/H-2 に劣る結果であった。これらの結果は予想通り $\text{OH}/\overline{M}_n$ に関係していた。3 種類の PCU は、H-2 との組み合わせ全てで耐薬品性を除く塗膜物性は同等であり、ABS 基材と PC 基材への付着性にも優れている。

従来塗料と同様に 3 種類の PCU と H-2 の組み合わせについても T_g と $\overline{M}_c$ を算出した (**Table 8**)。耐薬品性と T_g との関係を **Fig. 6** に、耐薬品性と $\overline{M}_c$ との関係を **Fig. 7** に示す。耐薬品性の違いは前述の通りであるが、PCU-1/H-2、PCU-2/H-2、PCU-3/H-2 いずれもほぼ同じ T_g を有しており、耐薬品性との相関は見られず (**Fig. 6**)、 $\overline{M}_c$ の値に応じて耐薬品性は変化した (**Fig. 7**)。これらの結果は、ほぼ同一のポリマー構造を有する場合の塗膜の耐薬品性は $\overline{M}_c$ に依存することを示唆している。また、PCU-1/H-2 の $\overline{M}_c$ は PE-2/H-1 や PE-2/H-2 の値と比べ大きかったが、PCU の設計で導入した剛直なユニットが強固な物理的架橋を形成し、PE-2 シリーズに近い高 T_g を有する塗膜を形成した結果、PCU-1/H-2 は PE

-2 シリーズ同等の優れた耐薬品性を示したと考えられる。

基材付着性については、基材-塗膜間の相互作用に関する更なる研究が必要ではあるが、結果として 3 種類の PCU と H-2 の組み合わせから得られた塗膜の基材付着性が優れていた。その一つの理由として、おそらく $\overline{M}_c$ が関係すると考えられる。例えば PE シリーズのように、より小さい $\overline{M}_c$ を持つ塗膜は緻密な架橋構造を形成するが、その造膜過程では硬化収縮が起こる。それにより基材への追従性が弱まり PE シリーズは付着性が低下したと考えられる。これとは対照的に、

**Fig. 6** T_g of developed coatings**Fig. 7** $\overline{M}_c$ of developed coatings**Table 8** T_g and $\overline{M}_c$ of the developed coating films

Coating system	T_g [°C]	$\overline{M}_c$ [mmol/g]
PCU-1/H-2	85	1167
PCU-2/H-2	87	2439
PCU-3/H-2	92	2808

PCU-1/H-2 は PC ユニット由来の柔軟な構造に加え適度な $\overline{M}_c$ を有した結果、優れた付着性を示したと考えられる。

4. 結 論

本研究では、新規ポリオール分子設計指針を決定するために様々な従来塗料を評価し、得られた情報を基に新規多官能 PC-ウレタンポリオール (PCU) および塗料システムを開発するに至った。その過程において、 T_g と $\overline{M}_c$ に着目した従来塗料の基礎的評価の中で、高い T_g を有し、かつ小さい $\overline{M}_c$ を有することが耐薬品性塗膜の設計要件であることを見出した。このことは分子中の水酸基数の異なる PCU から得られた塗膜の耐薬品性と $\overline{M}_c$ との関係を見ることでも確かめられた。PCU-1 と H-2 から構成される新規塗料システムは、紫外線吸収剤と虫除け剤を混合した試験液を 80℃環境下 4 時間接触させても外観が変化しないほどの優れた耐薬品性を示した。さらに、新規塗料システムは評価したプラスチック基材への付着性も良好であり、かつ、他の塗膜物性も従来塗料と同程度であった。このように、塗膜諸物性を維持し優れた耐薬品性を有する新規塗料システムは、従来塗料の代替としてワンコートで使用可能なプラスチックコーティング分野への応用が期待される。

REFERENCES

1. L. J. Burcham and H. Krose, JALCA, 99, 211 - 219 (2004)
2. A. Krishna and E. Berg, SAE Int. J. Mater. Manuf., 4 (1), 152-157 (2011)
3. International publication number WO2014/087698
4. Japanese patent P2014/181338A
5. Japanese patent P2016/089019A
6. International publication number WO2015/037280
7. Japanese patent P2017/78140A
8. Y. Hara, Research on Coatings, 151, 23-33 (2009)

