

機能性キズ復元コート剤

Functional Self-restoring Coating

木口雅雄 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 樹脂・化成品開発室
Masao Kiguchi Resins & Tall Oil Products Development, R&D Center, R&D Company



1 はじめに

近年、自己修復性を有する材料の研究開発が盛んに行われており、その採用事例も増加傾向にある。塗料分野においては、一度付いたすり傷が時間経過とともに消えていくキズ復元性コート剤の開発が行われており、自動車、パソコン、スマートフォンなどの分野に採用が広がっている。¹⁾

当社でも機能性コート剤開発として、キズ復元コート剤の開発を進めている。従来、当社で取り扱ってきたキズ復元コート剤は「親水性」をコンセプトに機能性付与を進めてきたが、その用途、顧客ニーズにより「撥水性」の需要が高い傾向にあり、キズ復元コート剤のラインナップに「撥水性」を加え、その高機能性付与品としての高耐候性 (UVカット機能付与) キズ復元コート剤「HFC-YGRシリーズ」を開発したので紹介する。²⁾

2 塗膜表面の状態により付与される機能について

2-1 親水性、撥水性の表面について

親水性、撥水性について、特に決まった定義はないが、当社では水接触角60°以下を親水性、水接触角90°以上を撥水性 (図1) として取り扱っており、その表面状態の違いにより付与される機能が異なっている。



図1 撥水性表面と親水性表面上の水 droplet 状態

2-2 親水性、撥水性の表面状態の違いにより発現する機能例について

塗膜表面を親水化することで付与される機能例としては、表面に付着した水が濡れ広がることにより発現する「防曇性」、塗膜表面の親水基により空気中の水分へ静電気が流れることにより発現する「帯電防止性」、親水化した塗膜表面は油分などの汚れより水分を好む性質があり、油分が付着しても塗膜と油分の隙間に水が入り込み、汚れを洗い流すことが可能となる「防汚性 (セルフクリーニング)」などが

挙げられる。

塗膜表面を撥水化することで付与される機能例としては、表面張力が高く、水分も油分も弾く性質により発現する「防汚性」、同じ機構の「滑り性」、フッ素などの結合力の強い分子を塗膜中に含むことで発現する「耐候性」などが挙げられる。³⁾

3 傷復元性について

3-1 傷復元性原理

当社で定義する「傷」とは、何らかの物体、応力、荷重によって形成された凹みである。発生した凹みは塗膜成分のソフトセグメントが伸びて塗膜が変形した状態であり、変形した際に生じたダメージを塗膜自体が吸収、分散し、時間の経過とともに元に戻る。これが当社のキズ復元コート剤の「傷」復元原理である (図2、3)。¹⁾

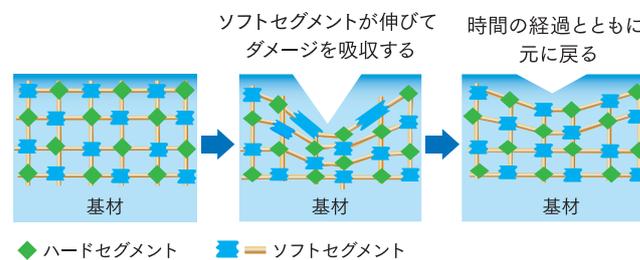


図2 傷復元原理模式図「塗膜の状態変化図」

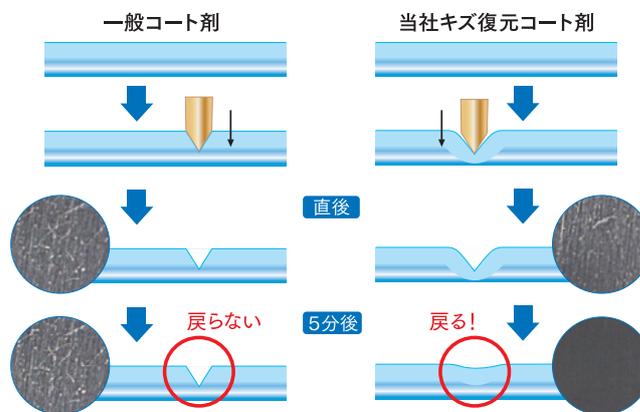


図3 傷復元原理模式図「塗膜の表面状態観察結果」

3-2 キズ復元コート剤の傷に対する有用性

傷復元性機能の有用性を確認するために、塗膜に真鍮ワイヤーブラシですり傷を付けて復元度合いを光沢値回復率でプロットした (図4)。比較としてハードコート塗膜を用

いた。ハードコート塗膜の鉛筆硬度がHに対し、キズ復元コート剤塗膜はBと低い。しかし、真鍮ワイヤーブラシですり傷を付けるとハードコート塗膜は復元しないのに対し、キズ復元コート剤塗膜は5～10分後にはすり傷が元の状態に復元した。キズ復元コート剤塗膜は破壊硬度以上で塗膜が破られない限り、細かなすり傷は復元する特徴がある。さらに同様の試験をABS、ポリカーボネート、PETなどのプラスチック基材および金属板でも確認したが、その結果、基材本来の硬さに依存して傷の復元速度は異なるが、すべての基材で傷復元機能を発現した。

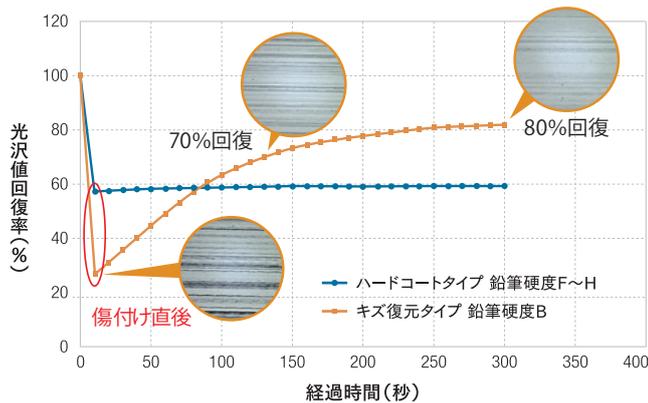


図4 傷復元評価試験結果、真鍮ワイヤーブラシスクラッチ後の光沢値プロット

4 仕様

4-1 適用基材

適用できる基材は幅広く、例として金属（ステンレス・アルミ）などの無機系基材からプラスチック（ポリカーボネート、ABS、アクリル、PET）などの成形品およびフィルムなどが挙げられ、それぞれに対し良好な付着性を示す。

4-2 コート剤の調合

使用の際に、主剤と硬化剤を任意の割合で配合（塗工条件に応じて希釈溶剤を追加）し、十分に混合して使用する。

4-3 ポットライフ（可使時間）

キズ復元コート剤は2液型の熱硬化性樹脂であるため、主剤と硬化剤を混合することで反応を開始し、塗液粘度は徐々に上昇して最終的に固化する。希釈溶剤量の調整による不揮発分変更条件での粘度上昇の確認結果（図5）を示す。

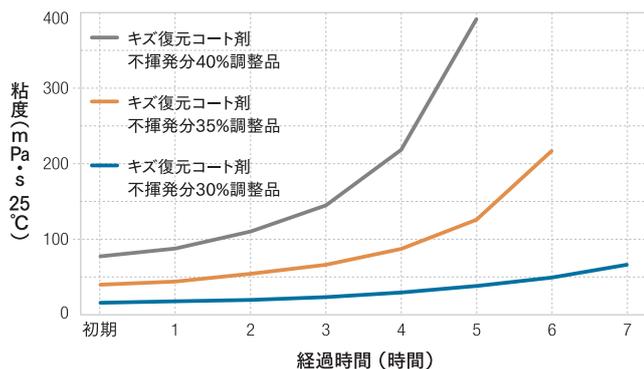


図5 不揮発分変更条件での粘度上昇の確認結果

す。不揮発分を40%→30%に調整することで、ポットライフ（可使時間）が、約2時間から約4時間に延長していた。

4-4 塗膜の作製条件について

推奨する塗膜の作製条件、硬化条件については、基材種によって適応可能な温度が変わるため、その適応温度によって変更する必要がある。たとえばプラスチック類であれば、基材の耐熱性が低いため80℃×30分程度の硬化条件が推奨となる。また金属類であれば基材が高温に耐えられるため120℃×20分程度の硬化条件が推奨となる。ただしフィルム類はロールtoロールへの対応が必要となるため、150℃×5分程度の硬化条件が推奨となる（フィルム基材は、さらに種類により硬化条件を変更する必要がある）。

膜厚については、傷復元性が確保できる10μm以上が推奨となる（表1）。

表1 基材別の推奨条件

基材	膜厚（ドライ）	温度	時間
プラスチック類	10～40μm	80±10℃	30±10分
金属類	10～40μm	120±10℃	20±5分
フィルム類	10～20μm	150±5℃	5±2分

塗布方法は、ナイフコーター、スピンコーター、スプレー、ディッピングなど、さまざまな塗工方式に対応可能である。ただし塗工方式によっては、レベリング性不足によるユズ肌（凹凸）などが発生する可能性があるため、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどで任意に希釈し使用することを推奨する。

5

コート剤性能評価結果

表2に当社キズ復元コート剤のラインナップとその物性評価結果を示す。

表2 当社キズ復元コート剤ラインナップとその物性評価結果

製品名	主剤：HFC-PNS1 硬化剤：H-240D-2	主剤：HFC-YGR-1 硬化剤：H-240D-5	主剤：HFC-MR02 硬化剤：H-240M
特徴	親水・親油 高伸び率 傷復元性	撥水・撥油 滑り性 UVカット	デュアル(熱・UV)硬化 短時間焼成 高硬度
全光線透過率 (%)	91	90	92
HAZE (%)	0.5	0.6	0.5
水/オレイン酸接触角(°)	45/10	100/60	90/40
耐油性ペン性	△	○	○
伸び率 (%)	150	80	40
鉛筆硬度	B	HB	F
耐SW性	-	傷なし	-
傷復元性	◎	○	○
耐薬品性	5%HCL	△(わずかに跡残り)	○
	5%NaOH	○	○
耐溶剤性	○	○	○

塗布条件 基材：PETフィルムA4300-188μm、熱硬化条件：120℃×10分、デュアル(熱・UV)硬化条件：80℃×3分+500mJ/cm²、乾燥膜厚：10μm

5-1 各キズ復元コート剤の特徴

従来、当社が取り組んできた親水・親油型の表面性を特徴とする「HFC-PNS1/H-240D-2」と、新たに撥水性、高耐候性(UVカット機能)の特徴を付与した「HFC-YGR-1/H-240D-5」、熱硬化基+UV硬化基を取り入れ工程短縮を可能とした「HFC-MR02/H-240M」の3製品をラインナップしている。

5-2 塗膜の透明性

塗膜の透明性は日本電色工業社製ヘーズメーターNDH5000を用いてHAZE値および全光線透過率(%)より評価した。HAZE値は1.0以下で塗膜に濁度はなく、全光線透過率も90%以上と高い透明性を示した。

5-3 水/オレイン酸接触角

塗膜の親水性を協和界面科学社製接触角計Drop Master 500にて水接触角を測定した。親水型キズ復元コート剤「HFC-PNS1/H-240D-2」は、水接触角は45°、オレイン酸接触角は10°と、親水・親油性の表面状態であった。また撥水型キズ復元コート剤「HFC-YGR-1/H-240D-5」は、水接触角は100°、オレイン酸接触角は60°と、撥水・撥油性の表面状態であった。

5-4 耐油性ペン性

耐油性ペン性は、マジックインキ(M500-T1)にて記入し、拭き取り後の外観を確認した(図6)。撥水性を示す「HFC-YGR-1/H-240D-5」と「HFC-MR02/H-240M」は、良好な拭き取り性を発現し、油性ペンの跡残りなどは発生しなかった。

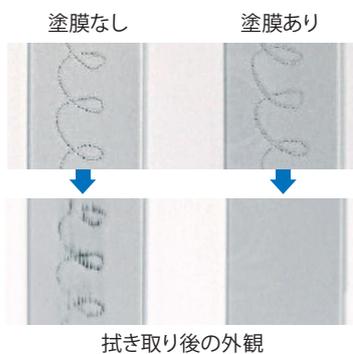


図6 耐油性ペン性確認試験結果

5-5 伸び率

引張り試験にて伸び率を測定した結果、塗膜の破断伸び率は、「HFC-PNS1/H240D-2」が最も高い150%となり、次いで「HFC-YGR-1/H-240D-5」が80%、デュアル硬化型の「HFC-MR02/H-240M」においては、UV硬化後の伸び率は40%であった。デュアル硬化型「HFC-MR02/H-240M」の伸び率については、熱硬化後(UV硬化前)は100%程度となっており、用途に応じて使い分けが可能である。

5-6 鉛筆硬度

塗膜硬度は鉛筆硬度試験にて評価を行った。塗膜硬度は基材の硬さにも影響されるが、鉛筆硬度でB~Fである。

また、塗膜は弾性を持つ設計であるため、塗膜が破壊されない限り細かな傷は復元する。そのため、傷硬度も破壊

硬度と同じB~Fといった特徴がある。開発品の「HFC-YGR-1/H-240D-5」は100g荷重のスチールウールスクラッチ試験においても傷が復元し、十分な塗膜硬度を有していることが示された。

5-7 傷復元性

傷復元性の試験は、前述どおりに真鍮ワイヤーブラシにてすり傷を付けて、復元度合いを観察し評価を実施した。傷復元性の早い「HFC-PNS1/H-240D-2」は数分で傷が復元するため評価を「◎」とした。「HFC-YGR-1/H-240D-5」と「HFC-MR02/H-240M」は、数時間の経時もしくは加熱にて傷が復元するため評価を「○」とした。

5-8 耐薬品性・耐溶剤性

耐薬品性・耐溶剤性の試験では5%塩酸、5%苛性ソーダの各水溶液によるスポット試験(5時間)を行った。親水・親油型の「HFC-PNS1/H-240D-2」のみ5%塩酸試験後に若干の跡残りが発生したが、5%苛性ソーダ試験後については塗膜の剥離や白化は発生しなかった。また、耐溶剤性をアセトンラビングにて試験を行った結果、10回ラビングしても変化は見られず良好な結果を示した。

5-9 耐候性試験(促進耐候性試験、UVカット率測定)

耐候性試験として、新たに開発した高耐候性(UVカット機能付与)キズ復元コート剤「HFC-YGR-1/H-240D-5」を塗布したシートと未塗布のシートを用い、岩崎電気社製メタルハライドランプ式超促進耐候性試験機アイスーパUVテスター「SUV-W151」にて促進耐候性試験を行った。条件はUV照射(温度63℃、湿度50%)6時間+結露(湿度95%以上)2時間を1サイクルとして計62サイクル 約500時間行った。塗膜には割れ、剥離、変色もなく良好な結果を示した(表3)。

表3 高耐候性キズ復元コート剤「HFC-YGR-1/H-240D-5」塗布シートと未塗布シートを用いたアイスーパUVテスター「SUV-W151」での促進耐候性試験結果

	未塗布(基材シートのみ)のスーパーUV耐候性試験結果		HFC-YGR-1/H-240D-5塗布シートのスーパーUV耐候性試験結果	
	初期値	500時間後	初期値	500時間後
色差(L/a/b)	89.6/0.0/0.7	88.4/0.3/0	89.6/0.0/0.7	88.8/0.1/0.5
Δb値	-	0.7	-	0.2
HAZE	2.4	5.0	2.0	4.6
ΔHAZE	-	2.6	-	2.6
T.T.	91.9	91.4	92.0	91.5
水接触角	81	74	99	92
傷復元性	10~30秒で消失	数分で消失するが、若干の傷が残る	瞬時に消失	10~30秒でほとんどの傷が消失

また他社のキズ復元コート剤塗布品と比較した結果では、色の变化（黄変）を示す Δb 値で、当社品「HFC-YGR-1/H-240D-5」が最も良好な結果を示し、 Δb 値0.6以下と色味に関してはほとんど変化しておらず高い耐候性を有していることが示された（図7）。

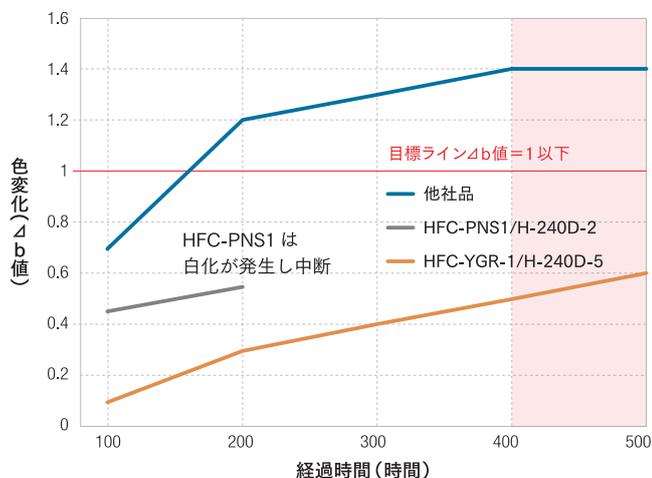


図7 耐候性試験での Δb 値プロット

UVカット率の測定試験は、PETフィルムに表2の製品3種類を塗布し、日本分光社製紫外可視近赤外分光光度計V-650にて、紫外可視の吸収波長を測定し確認を行った（図8）。「HFC-YGR-1/H-240D-5」は350nm以下のUV光を90%カットしており、UV光による基材の劣化を防ぐことが可能である。

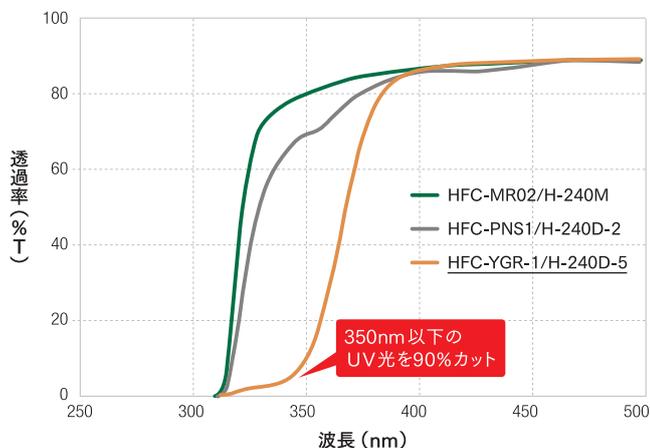


図8 キズ復元コート剤のUVカット率測定結果

6 活用事例

6-1 保護フィルム

傷復元塗膜の活用事例として、スマートフォンなどの表面を保護するための保護フィルムが上市されている。当社キズ復元コート剤を塗布した保護フィルムも、スマートフォン用、携帯ゲーム機用、パソコン画面用として販売された経緯があり、今後も需要が見込まれている。また最近では、自動車の外装保護を目的としたキズ復元コート剤を塗布した保護シートも、海外を中心に需要が増加しており、

耐傷性の高いシートとして販売されている（図9）。以上からキズ復元コート剤を用いた保護フィルムは、年々増加傾向にある。⁴⁾



図9 キズ復元コート剤を塗布した保護シート例

6-2 加飾フィルム

キズ復元コート剤の塗布フィルムは、機能層である傷復元層を2倍程度まで延伸することが可能であり、スマートフォンやタブレット、ノートブックパソコンなどの外装形状に合わせて自由に成形することが可能なため、加飾フィルムへの応用が検討されている。また新たな加飾フィルムの活用事例としては自動車内装用への応用が数多く検討されている。

6-3 風呂場、トイレ

機能性キズ復元コート剤の活用事例として、水回り（主に風呂床）への応用が検討されている。表面状態が親水性もしくは撥水性のため床の乾燥時間が短縮され、また耐傷性が高いことから、磨き傷に残るカビ、汚れを低減させることが可能で、衛生面での向上が期待されている。

6-4 眼鏡フレーム

耐チッピング性や、種々の耐傷性を向上させる目的で、眼鏡フレームへのキズ復元コート剤が採用されたケースもあり、フレームの外観保護や、着け心地を向上させることが可能である。

7 まとめ

多くのデバイスや、家電製品、自動車部品や、建築資材などの表面保護が必要な品物には、これまでハードコートが用いられてきた。しかし表面硬度が高いために一度付いたすり傷は消えることがなく、ハードコートは用途によっては傷が目立つ状態となる場合があった。今後、さまざまな分野で「傷」に対する需要は高まると考えられるため、キズ復元コート剤の性能向上を目指して開発を進める。また今後の市場ニーズやトレンドに応えられるようにさらなる機能性付与にチャレンジして価値ある製品を提案していきたいと考えている。

<参考文献>

- 1) 「自己修復材料・自己治癒コーティング」の探索および商品展開 MATERIAL STAGE Vol.8, No.10 2009
- 2) 親水型機能性コート剤Harima Quarterly No.99 2009 SPRING
- 3) めれと(超)撥水、(超)親水技術、そのコントロール(株)技術情報協会 2007
- 4) 自己修復特性を有するクリア塗料の開発と可能性 コンバーテック 2014年3月号