

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部

Noblelight Discovery

Back Number: February 2009 No. 54, pp.6-9 | August 2016

UV フィルムのスターたち

従来のコーティングアプリケーションに替わる UV フィルム技術

By Dr. Nick Gruber, Global Strategic Management Resins, BASF SE

家具の表面材や大きな自動車部品などの構成部は成形プラスチックから作ることができるが、色合わせや性能において、要求される高い水準を満たすことは難しい。効果的な解決策は、物理的に乾燥した UV アクリレート連続薄膜で被覆し、部品が熱成形された後、UV 照射によって架橋することである。

世界的に見て、UV 硬化技術は数十億ドル規模の市場であり、成長率は 2 桁に達し（年間売上高は約 10% の増加）、現在、産業用コーティング市場の約 4% を占めている。最近の動向としては、室内用木工基材へのラジエーション硬化コーティングのアプリケーションがある。最も成長率の高い分野は、自動車用および一般産業用コーティングなどの新しいアプリケーションになるとみられ、溶剤系補修塗料や OEM コーティングの代替となる可能性が高い。自動車産業では、コスト削減と軽量化に対する需要から、プラスチック製の車体部品が広く使用されている。特に熱可塑性材料は、設計の自由度が高く、コストも低く抑えられる。さらに、プラスチック部品には、歩行者のパッシブセーフティやアンテナ機能など、様々な機能をこれらのモジュールに組み込める可能性がある。

繊維強化されていないプラスチック部品は、高い熱膨張率を示すため、寸法安定性が十分でない。SMC (Sheet Molding Compound) 技術が解決策となるが、かなりコストがかかるアプローチであり、補修塗料工程で扱うことは困難である。自動車ボディでは、ルーフモジュール、ボンネット、リアハッチ、トランクふたなど、水平に取り付けられるフラットな部品において、プラスチック部品の使用が急増する可能性がある。この魅力的な成長の可能性を高めるためには、取り付け部品と車体の色合わせという作業が単純化されなければならない。このため、さまざまな取り付け部品が車体へ調和することと、さまざまな下地へ塗付されることを想定しながら皮膜の開発が進められている。

これらの高性能乾燥皮膜の鍵となるのは、熱可塑性アクリレートをベースとした UV 硬化材料のフォーミュレーションである。要求特性に応じて、非常に硬く、傷が付きにくいものから、非常に柔軟性のあるものまで、これらの原材料によって調整することができる。化学的な手法と応用可能なシナリオを以下に述べる。

UV フィルム技術が可能にする柔軟な部品生産

既存のプラスチック皮膜は、通常、ポリカーボネート、ポリオレフィン、PMMA（ポリメチルメタクリレート）などの熱可塑性材料の着色層とクリア層の同時押し出しによって生産される。これらのコンセプトでは、単純なソリッドカラーは作れるが、表層の機械的特性は、耐擦傷性や耐薬品性の点でも、色合わせの点でも、自動車のトップコートに求められる特性に合致しない。したがって課題は、このような自動車の外装に対する要求特性をフィルム技術で満たすことである。

UV フィルムプロセスの概要を図 1 に示す。手順は、ラインのコーティングプロセスにおいて熱可塑性支持皮膜のコーティングから始まる。まず、従来のベースコート（水性の場合もある）が着色層として下地に塗布される。乾燥後、UV 硬化材料が表面に塗布される。

その後、対流式オープンでの熱処理によって、化学的な架橋を伴わない物理的な乾燥のみが行われる。オプションとして、架橋していないコーティング層がホコリなどの環境要因を受けないようにするため、保護フィルムをラミ

ネートすることもできる。次に、エンドレスフィルムがラインに組み込まれ、後工程のために保管される。

次のプロセスでは、2 次元の皮膜を加熱して、ルーフモジュール、バンパーなど、目的の形状にする。加熱成形後、UV コーティング層の架橋が UV 照射によって行われ、自動車のトップコートとして必要な、耐擦傷性や耐薬品性を発現する。この段階で、3 次元の部品は合計 1000 μ m の膜厚になる。

部品の機械的安定性を高めるために、裏側から強化する必要がある。そのため、成形と硬化を行った皮膜をポリウレタンなどで繊維強化し、射出成形されたプラスチックで裏打ちする。これらの部品は即使用可能で、自動車の車体に直接取り付けることができる。

PU ベンチマークの特性に匹敵する UV アクリレート

従来、ラジエーション硬化型コーティング剤は、ローラーコーティング、スプレーコーティング、カーテンコー

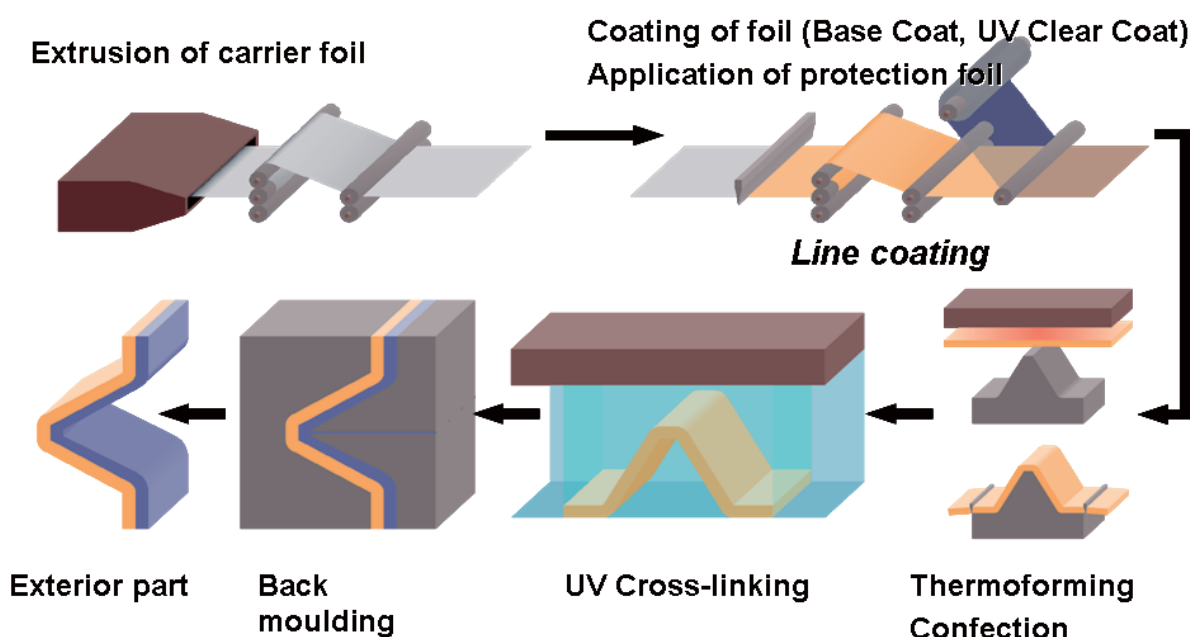


図 1：UV フィルムプロセスの概要

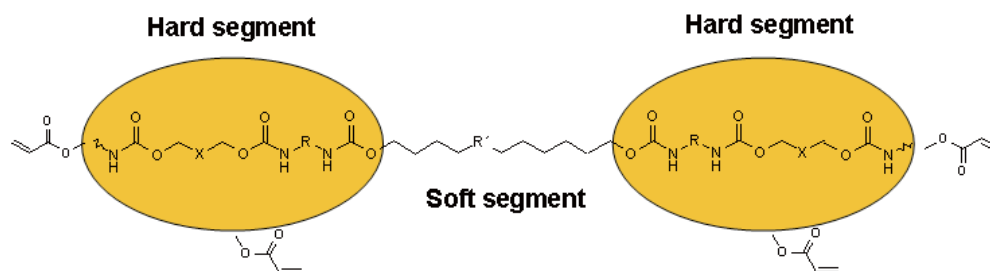


表 1：ウレタンアクリレートの構造と特性の関係

Desired property	Obtained by Molecular weight	Obtained by Tg	Obtained by Crosslink density
Low shrinkage	High	Low	Low
Low viscosity	Low		
High reactivity	High	Low	High
High flexibility	High	Low	Low
High hardness		High	High
High chemical resistance		High	High
High scratch resistance		High	High

ティングなどの方式で、被覆対象の下地に直接塗布されていた。しかし、本稿で述べるフィルム技術では、ラジエーション硬化型コーティング剤が、さまざまな下地に乾燥皮膜の形で塗布される。

このフィルム技術の成功の鍵は、トップクリアコートとして使われる UV 硬化型コーティング剤にある。すなわち、固体の熱可塑性皮膜の形で部品に貼り付けられた後、目的の形状に成形され、その後、UV 照射によって架橋皮膜へと硬化し、耐擦傷性や耐薬品性などの要求特性を発現する。以下の研究では、従来自動車用途として一般に使用されてきた 2 液ポリウレタン (PU) コーティングと同様の架橋ネットワークを形成できるウレタンアクリレートについて述べる。

2 液ポリウレタンシステムでは、ヒドロキシアクリレートの水酸基が官能基で他のモノマーと (共) 重合したポリアクリレートポリオールが、その後、多官能イソシアネート架橋剤と反応して架橋する。逆に、UV 硬化型ウレタンアクリレートは、イソシアネートとヒドロキシアクリレートの水酸基がウレタン結合によって反応し、多官能アクリレート化されており、アクリレート基が皮膜中で重合を行う。

したがって、ウレタンアクリレートをベースとしたコーティング剤は、自動車向けクリアコーティング剤として大きな利点を秘めている。この化学的性質により、要求される特性を持つ材料の設計が可能となる。ウレタンアクリレートの構造は、硬い骨格と柔軟な骨格のバランスを取ることによって、また、分子量、ガラス転移温度、および架橋密度というパラメータを最適化することによって、必要な特性を発現できるように設計できる (表 1)。

しかし、このウレタンアクリレートに必要とされる特性を示していくと、それぞれの特性が全く逆の結果を示すことも多く、この特性を両立するためには常にバランスを取る必要があることが明らかになってくる。

フィルム技術に要求される特殊なフォーミュレーション

この自動車のトップコートフィルム技術として使用される UV 硬化コーティング剤には、特別な特性が必要になる。

- 物理的乾燥後のタックフリー
- 架橋前の熱可塑性

表 2：UV フィルム技術に使用されるウレタンアクリレート

Product reference	Solids content [%]	Tg uncured [°C]	Double bond density [mol/kg]	Viscosity at RT [mPas]
UA 1	70 (BuAc)	5-10	4.40	6.6
UA 2	70 (BuAc)	40	2.05	55.0

- UV 照射による架橋
- 耐候性
- 2液 PU ベンチマークに匹敵する耐擦傷性および耐薬品性

溶剤乾燥後にタックフリーな表層を得るため、硬化前の材料のガラス転移温度 (Tg) は室温以上でなければならない。Tg はおもにポリマー鎖の柔軟性、分子構造 (立体効果)、分子量の影響を受け、分岐と架橋にも影響される。ポリマー鎖の柔軟性が、Tg を決める。上記の要件に対する解決策を得るために、ウレタンアクリレートの化学的性質に基づいて、未硬化の状態です室温またはそれよりさらに高い温度域に Tg を持つ UV 硬化性樹脂が開発された (表 2)。

温度と UV 積算光量の両方が硬化度に影響

テスト用樹脂 (UA1、UA2) と 4wt% の光開始剤 (Ciba SC 社製 Irgacure 184) を調製し、さまざまな条件下で UV ランプ装置により照射した (窒素イナート下、1 灯または 2 灯で 80mW/cm²、ベルト速度 8 ~ 130m/分、積算光量 50 ~ 3000mJ/cm²、温度 20 ~ 100°C)。コンバージョンは、コーティング表面から 15μm の深さを共焦点ラマン分光計によって評価した。

図 2a および 2b の結果では、中又は高いコンバージョンは高積算光量又は UV 照射時の高い温度のいずれかによって達成できることを示している。特に UA2 では、最も高いコンバージョン (80 ~ 90%) を達成するためには、高い温度と高積算光量の組み合わせが必要である (図 2b)。

図を比較すると、UA1 では、低い温度と低積算光量で高いコンバージョンを達成できることが明らかであり、広い用途に使用可能である。この結果は、硬化前の状態で UA1 の Tg が UA2 に比較して非常に低いためであると考えられる。どちらの樹脂も、従来のウレタンアクリレートに比べて照射時の温度がコンバージョンに与える影響は大きい。

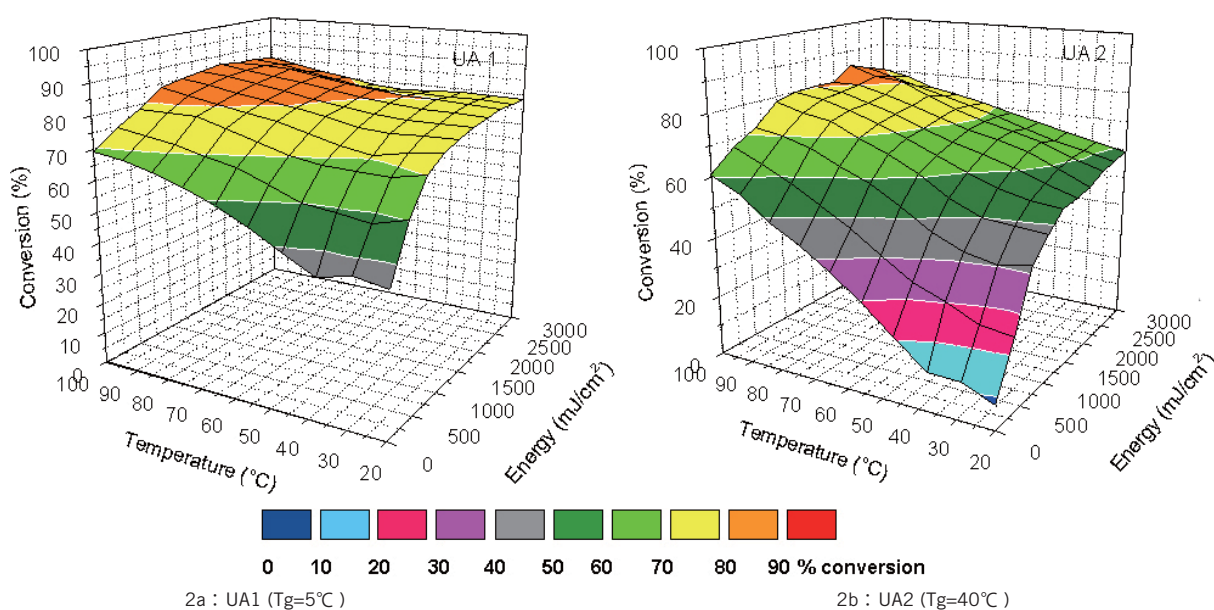


図 2：照射時温度および積算光量と二重結合コンバージョンの関係

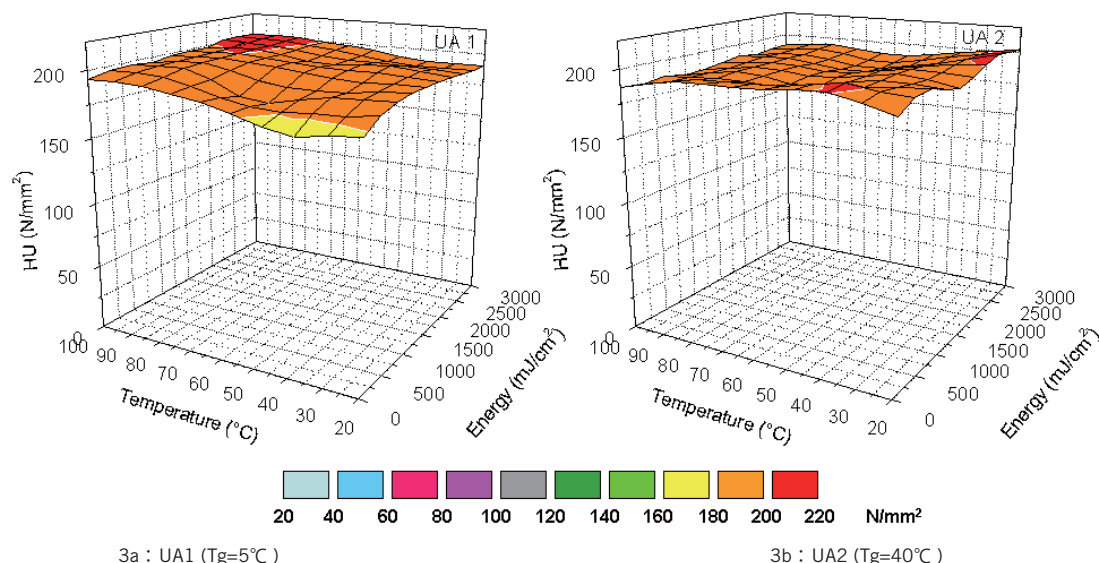


図3：照射時温度および積算光量と硬化の関係

硬度や弾力性など、硬化後の皮膜の機械的特性をフィッシャースコープで調べた。UA2 ベースの皮膜は、プロセスのパラメータに関係なく、一定の硬度レベルを示している。UA1 では、高い温度と高積算光量によって最高レベルの硬度を達成できることがわかる（図3）。どちらの場合も、非常に硬い皮膜を得ることができる。

UV 照射時の高い温度が最終的な特性を最適化

以下の研究では、UA2 よりも耐擦傷性が高い UA1 に限って述べる。UA1 ベースのフォーミュレーションとコーティング方法および硬化パラメータの推奨条件を表3に示す。

表3：自動車外装用耐候性コーティングのフォーミュレーションと推奨条件

	Variable	Value
Formulation	UA 1	100.0
	Butyl acetate	20.2
	Defoamer	0.14
	Wetting agent	0.21
	UV absorber	0.98
	HALS	0.63
	Irgacure 184 / Lucirin TPO (3.5 : 0.5)	1.40
	Non-volatile content	70%
Application	Knife blade/film thickness	150 μ m
Curing	Flash-off/drying	5 min RT + 15 min @ 30°C
	Temperature at UV curing (variable)	23°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C
	Atmosphere (inerting)	N ₂
	Energy	3.9 mJ/cm ²
	Belt speed	4 x 10 m/min

表 4：耐擦傷性および耐薬品性に対する硬化時温度の影響

Temperature [°C]	Double bond conversion [%]	Scratch resistance, Scotch-Brite test*		Chemical resistance, gradient oven test**			
		10 DR, residual gloss 20° [%]	50 DR, residual gloss 20° [%]	NaOH [°C]	H ₂ SO ₄ [°C]	Pancreatine [°C]	H ₂ O [°C]
23	63.0	53.1	47.0	45	61	68	> 75
40	67.0	67.4	58.9	45	67	67	> 75
60	69.0	67.5	58.0	46	67	64	> 75
80	76.0	77.0	73.0	47	67	52	> 75
100	75.0	85.9	70.9	51	69	65	> 75

図 2 および 3 では、温度と積算光量の両方がコーティングした皮膜の二重結合コンバージョンに重大な影響を及ぼすことが示された。耐擦傷性や耐薬品性などの機械的特性に対する温度の影響を、UA1 ベースのフォーミュレーションで評価した (表 4)。

これらの結果は、コーティング性能に対する UV 照射時の温度の影響を明らかに示している。二重結合コンバージョンの変動は狭い範囲内に限られるが、コーティングの耐薬品性と耐擦傷性に対する影響は大きい。最も良い結果が観察されたのは、80～100°Cでの硬化である。

図 4 は、最適条件で硬化した UV クリアコートと、自動車の外装用プラスチック部品と車体に使われている従来の最新式 OEM2 液 PU クリアコートの耐擦傷性の比較を示している。自動車の外装部品の皮膜形成用途に適した優れた化学的安定性と高い耐擦傷性を持つ皮膜が得られた。

このように、特別に調製された UV 硬化型ウレタンアクリレート樹脂を使用することによって、優れた耐薬品性と耐擦傷性を達成することができる。UV 照射時の温度や UV 積算光量などのプロセスパラメータがこれらのコーティングのために最適化されると、自動車外装用トップ

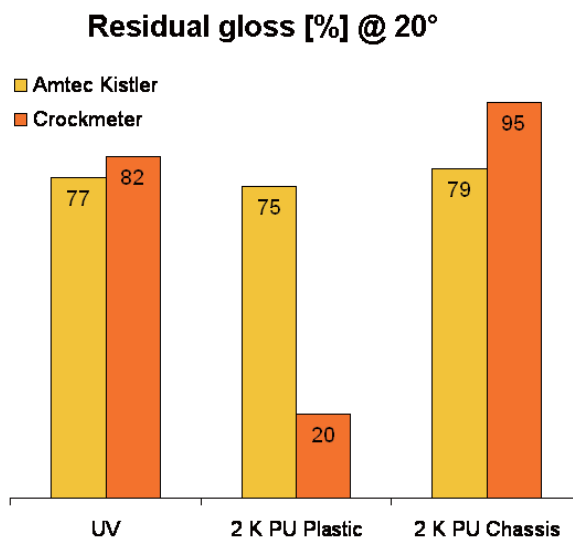


図 4：UV クリアコート、自動車の外装用プラスチック部品および車体に用いられている 2 液 PU クリアコートの耐擦傷性の比較

コートや家具の表面材などの用途に大きな可能性を持つ。この技術を利用することにより、経済面と環境面の両方で大きな利点を持つ新しい製造プロセスへの扉を開くことができる。

まとめ

- 乾燥皮膜技術についての説明。ラジエーション硬化コーティングが連続的プロセスで熱可塑性フィルムとして使用される。
- UV 照射による最終的な架橋の前に、裁断や成形が可能になる。
- 特別に調製された UV アクリレートコーティング剤をトップクリアコートとして使用することにより、非常に高い耐擦傷性と耐薬品性が得られ、高い水準の色合わせも可能になる。
- この技術を利用することにより、経済面と環境面の両方で大きな利点を持つ新しい製造プロセスへの扉が開かれる。
- UV フィルム技術は、自動車外装への応用がすぐにも可能。

European Coatings Journal 2008 年 5 月号より許可転載
(Vincentz Network 発行)
<http://www.european-coatings.com/>

Noblelight Discovery (旧 Fusion JAPAN NEWS) No 54, February 2009, pp.6-9 より抜粋

ヘレウス株式会社
ノーブルライト事業部

〒112-0012
東京都文京区大塚2-9-3
住友不動産音羽ビル2F
Tel: (03)6902-6600
Fax: (03)6902-6625
uvp.hkk@heraeus.com
www.heraeus.co.jp