

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4873831号
(P4873831)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)C08G 18/42
C08G 18/72Z
W

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-372625 (P2003-372625)
 (22) 出願日 平成15年10月31日 (2003.10.31)
 (65) 公開番号 特開2005-133013 (P2005-133013A)
 (43) 公開日 平成17年5月26日 (2005.5.26)
 審査請求日 平成18年10月31日 (2006.10.31)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セントポール, ポストオ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリウレタン組成物及びウレタン樹脂フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 重量平均分子量が300である3官能性カプロラクトンポリオールを含むポリオール成分、及び

(2) 3官能性ヘキサメチレンジイソシアネート及び3官能性イソホロンジイソシアネートからなり、前記3官能性イソホロンジイソシアネートが、前記3官能性ヘキサメチレンジイソシアネートと前記3官能性イソホロンジイソシアネートの合計量を100としたとき、5.0～50.0の範囲であるポリイソシアネート成分を含み、前記ポリイソシアネート成分において、NCOインデックス(-NCO/-OH)が0.85～1.60であることを特徴とするポリウレタン組成物。

10

【請求項 2】

2液硬化型であることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタン組成物。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載のポリウレタン組成物からなることを特徴とするウレタン樹脂フィルム。

【請求項 4】

接着層をさらに有していることを特徴とする請求項3に記載のウレタン樹脂フィルム。

【請求項 5】

キャリヤフィルムをさらに有していることを特徴とする請求項3又は4に記載のウレタン樹脂フィルム。

20

【請求項 6】

装飾フィルム及び(又は)保護フィルムとして使用されることを特徴とする請求項3~5のいずれか1項に記載のウレタン樹脂フィルム。

【請求項 7】

自動車外装用フィルムであることを特徴とする請求項3~6のいずれか1項に記載のウレタン樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリウレタン組成物に関し、さらに詳しく述べると、耐候性及び耐汚染をあわせもち、特に自動車等の車両や建築物、看板などの屋外構築物の外装材として好適なポリウレタン組成物及びそれを使用したウレタン樹脂フィルムに関する。 10

【背景技術】**【0002】**

自動車等の車両や、建築物、看板などの屋外構築物において、それらの外観や強度などを改善するためにフィルムや塗装が外装材として一般的に用いられている。また、外装材は、外観、強度等の改善は言うに及ばず、長期にわたって劣化しないのに十分な耐候性と、化学薬品、汚染大気、鳥糞、酸性雨等の付着による変色に対する耐性、すなわち、耐汚染性とを同時に満足させることができることが求められている。

【0003】

従来、外装材としてポリウレタン樹脂が広く用いられている。また、かかるポリウレタン樹脂において、その耐候性及び耐汚染性のレベルは、樹脂の組成により様々である。例えば、車両用ポリウレタン樹脂は、一般的には、自動車用樹脂部品のトップコートなどとして使用されている、アクリルポリオールとヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)系ポリイソシアネートとを組み合わせて含むポリウレタン組成物である。また、建築物の分野では、このようなポリウレタン組成物のアクリルポリオールにおいてその一部をフッ素で置換することも試みられている。これらの従来のポリウレタン樹脂はいずれも、ある程度の耐候性及び耐汚染性をあわせもつことができるけれども、より高いレベルでの両性能の両立が求められる。近年、車両においては耐久性能レベルが向上の傾向にあり、また、建築物や看板の場合、メンテナンスフリー化の要望があり、さらには、これらの要求に反して、大気及び降雨も含めて環境汚染が増大の傾向にあるからである。しかし、現在のところ、これらの要求を十分に満足させ得る外装材はまだ提案されていない。 20

【0004】

すでに提案されている外装材について説明すると、例えば、(1)イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体及び(又は)アダクト体を含むポリイソシアネートと、(2)平均分子量1250以下のカプロラクトンポリオールを含むポリオールとを含んでなることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物が公知である(特許文献1)。このポリウレタン樹脂組成物は、好ましくはシートもしくはフィルムの形で使用される。得られるフィルムは、耐候性及び装飾性に優れ、自動車用の装飾用フィルムとして好適であるけれども、高い耐汚染性を同時にもたらすことはできない。 30

【0005】

また、外装材の提供を目的としたものではないが、2官能性のスルホネート基含有ポリエーテルポリオールとイソホロンジイソシアネートを反応させて得たイソシアネート基末端プレポリマーあるいはその反応生成物である水酸基末端プレポリマー、及びポリオキシアルキレン鎖含有ポリジメチルポリシロキサンを減量として製造されたポリウレタンの透明表面層を透光性樹脂に施したことの特徴とする、農業用被覆材等として好適な透明積層体が公知である(特許文献2)。しかし、このフィルム状積層体は、防曇性や耐擦傷性に優れていることから、ある程度の耐汚染性は期待できるかもしれないが、同時に耐候性を満足させることができない。

【0006】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開平5-155976号公報（特許請求の範囲、段落0008～0009）

【特許文献2】特開平7-117202号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記のような従来の技術の問題点を解決することを目的とする。

【0008】

本発明の目的は、優れた耐候性及び耐汚染性を同時に満足させることができ、よって、自動車等の車両や、建築物、看板などの屋外構築物において外装材として有利に使用できるポリウレタン組成物を提供することにある。 10

【0009】

また、本発明の目的は、優れた耐候性及び耐汚染性を同時に満足させることができ、よって、自動車等の車両や、建築物、看板などの屋外構築物において外装材として有利に使用できるウレタン樹脂フィルムを提供することにある。

【0010】

本発明のこれらの目的やその他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

本発明は、その1つの面において、(1)650以下の重量平均分子量を有する3官能性カプロラクトンポリオールを含むポリオール成分、及び
(2)3官能性ヘキサメチレンジイソシアネート及び3官能性イソホロンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分
を組み合わせて含んでなることを特徴とするポリウレタン組成物にある。

【0012】

また、本発明は、そのもう1つの面において、(1)650以下の重量平均分子量を有する3官能性カプロラクトンポリオールを含むポリオール成分、及び
(2)3官能性ヘキサメチレンジイソシアネート及び3官能性イソホロンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分
を組み合わせて含むポリウレタン組成物からなることを特徴とするウレタン樹脂フィルムにある。 30

【発明の効果】

【0013】

以下の詳細から理解できるように、本発明によれば、優れた耐候性及び耐汚染性を同時に満足させることができ、よって、自動車等の車両や、建築物、看板などの屋外構築物において外装材として有利に使用できるポリウレタン組成物及びウレタン樹脂フィルムを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

40

本発明は、ポリウレタン組成物及びウレタン樹脂フィルムならびにそれらの使用にある。以下、これらの発明を好ましい実施の形態について説明する。

【0015】

本発明のポリウレタン組成物及びウレタン樹脂フィルムは、それぞれ、いろいろな技術分野で使用することが可能であるけれども、優れた耐候性及び優れた耐汚染性を同時に満足させることができることから、特に車両や構築物の外装材として有利に使用することができる。例えば、ポリウレタン組成物は、そのままコーティング、塗装などにより車両等に適用して外装材を構築してもよく、あるいはフィルム、シート等の形態に加工した後に外装材として適用してもよい。また、ウレタン樹脂フィルムは、そのまま車両等に外装材として適用することができる。 50

【0016】

本発明のポリウレタン組成物及びウレタン樹脂フィルムは、自動車等の車両や、建築物、看板などの屋外構築物において外装材として使用した場合、車両等の外観や強度などを改善できるばかりでなく、以下において詳細に説明するように、優れた耐候性をもたらすことができ、外装材を長期にわたって使用したときに、各種の劣化現象、例えば色あせ、ひび割れ、剥離、雨漏りなどを生じることがない。また、耐候性に加えて耐汚染性にも優れるので、化学薬品、汚染大気、鳥糞、酸性雨等が付着したとしも、それによる変色や分解などを生じることがなく、メンテナンスフリー化に大きく貢献することができる。さらに、たとえ外装材の表面が汚染されたとしても、拭き取りなどの簡単な作業によって汚染の除去も可能である。

10

【0017】

外装材としての具体的な使用についてさらに説明すると、各種の自動車の部品に貼付し、固定して使用される外装材がある。例えば、自動車としては、トラック、バス、乗用車などの他、オートバイ、スクータなどを挙げることができる。また、このような自動車の部品としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えばサイドガードモールなどのモール類、ピラー類、その他を挙げることができる。もちろん、もしも所期の効果が得られるのであるならば、必要に応じて、自動車の外装部品以外の部品に対して本発明のポリウレタン組成物又はウレタン樹脂フィルムを適用してもよい。他の適当な外装部品は、例えば、モーターポート、ヨットなどの船舶の外装部品や、電車などの車両の外装部品である。

20

【0018】

本発明によるポリウレタン組成物は、下記の成分：

- (1) 650以下の重量平均分子量を有する3官能性カプロラクトンポリオールを含むポリオール成分、及び
 - (2) 3官能性ヘキサメチレンジイソシアネート及び3官能性イソホロンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分
- を組み合わせて含むことを特徴とする。

【0019】

第1の成分であるポリオール成分は、650以下の重量平均分子量（以下、「分子量」という）を有する3官能性カプロラクトンポリオールを含むことが必要である。3官能性カプロラクトンポリオールは、その分子量が低いことが必要であり、650を上回ってはならない。3官能性カプロラクトンポリオールの分子量は、好ましくは、約200～650の範囲であり、さらに好ましくは、約300～550の範囲である。このような分子量を有する3官能性カプロラクトンポリオールの適当な例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、ダイセル化学工業社から商業的に入手可能な「PLACCEL（プラクセル）303」、「PLACCEL 305」などや、ユニオンカーバイド社から商業的に入手可能な「TONE 0301」、「TONE 0305」などを包含する。これらのポリオール類は、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

30

【0020】

本発明の実施において、ポリオール成分は、上記した3官能性カプロラクトンポリオールに加えて、他のポリオール類を追加的に含んでいてもよい。他のポリオール類としては、例えば、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、カプロラクトン由来でない一般的なポリエステルポリオールなどを挙げができる。なお、3官能性カプロラクトンポリオールは、通常、ポリオール成分の全量に関して約0.60以上の当量比で含まれることが好ましく、さらに好ましくは、約0.70～1.00の範囲であり、最も好ましくは、約0.85～1.00の範囲である。含まれる3官能性カプロラクトンポリオールの量が少なすぎると、得られるポリウレタン組成物やウレタン樹脂フィルムにおいて所期の作用効果を得ることができない。

40

【0021】

50

第2の成分であるポリイソシアネート成分は、3官能性ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)と3官能性イソホロンジイソシアネート(IPDI)を組み合わせて含むことが必要であり、いずれか一方のみの存在では、得られるポリウレタン組成物やウレタン樹脂フィルムにおいて所期の作用効果を得ることができない。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)の単独使用では、ある程度の特性を得ることができるというものの、併用した場合よりは劣った特性しか得ることができない。また、イソホロンジイソシアネート(IPDI)の単独使用では、常温でガラスのような脆い物性をもった塗膜しか得ることができず、実用に向いていない。

【0022】

ポリイソシアネート成分において、3官能性ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)は、いろいろな形態で使用することができるが、イソシアヌレート体、アダクト体、ピュレット体あるいはその混合物として使用するのが一般的である。特に、イソシアヌレート体の形でHDIを使用するのが有利である。本発明の実施に好適な商業的に入手可能なHDI(イソシアヌレート体)の例は、以下に列挙するものにものに限定されるわけではないけれども、「スミジュール N3300」(住友バイエルウレタン社製)、「コロネット HK」(日本ポリウレタン工業社製)、「D-170N」(三井武田ケミカル社製)、「Basonat HI100」(BASF社製)、「デュラネート THA-100」(旭化成工業社製)などを包含する。これらのHDIは、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0023】

また、ポリイソシアネート成分においてHDIと組み合わせて使用される3官能性イソホロンジイソシアネート(IPDI)は、いろいろな形態で使用することができるが、イソシアヌレート体、アダクト体あるいはその混合物として使用するのが一般的である。特に、イソシアヌレート体の形でIPDIを使用するのが有利である。本発明の実施に好適な商業的に入手可能なIPDI(イソシアヌレート体)の例は、以下に列挙するものにものに限定されるわけではないけれども、「Desmodur(デスマジュール) Z4470」(住友バイエルウレタン社製)、「VESTANAT T1890」(DEGUS SA社製)などを包含する。これらのIPDIは、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、必要ならば、これらのIPDIに追加して、あるいはその代わりに、6員環構造をもっているその他の3官能性ポリイソシアネート類、例えばH6XDI、XDIなどを使用してもよい。

【0024】

本発明の実施に当たっては、ポリイソシアネート成分の組成、純度などのファクターも重要である。

【0025】

第1に、ポリイソシアネート成分に含まれる3官能性ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)及び3官能性イソホロンジイソシアネート(IPDI)は、ポリイソシアネート成分の全量に関して、合計して約0.50以上の当量比で含まれることが好ましい。さらに好ましくは、HDI及びIPDIは、ポリイソシアネート成分の全量に関して、合計して約0.70~1.00の当量比で含まれ、最も好ましくは、約0.85~1.00の当量比で含まれる。HDI及びIPDIの含有量(当量比)が約0.50を下回ると、得られるポリウレタン組成物やウレタン樹脂フィルムにおいて所期の作用効果を得ることができない。

【0026】

第2に、使用されるポリイソシアネート成分において、NCOインデックス(-NCO/-OH)は、好ましくは、約0.70以上であり、さらに好ましくは約0.70~2.00の範囲であり、最も好ましくは、約0.85~1.60の範囲である。NCOインデックスが約0.70を下回ると、得られるポリウレタン組成物やウレタン樹脂フィルムにおいて所期の作用効果を得ることができない。

【0027】

10

20

30

40

50

第3に、使用されるポリイソシアネート成分において、3官能性ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)と3官能性イソホロンジイソシアネート(IPDI)の合計量を100とした時、IPDIが約2.0以上の当量比で含まれることが好ましく、さらに好ましくは約2.0~80.0の範囲であり、最も好ましくは、約5.0~50.0の範囲である。IPDIの含有量(当量比)が約2.0を下回ると、得られるポリウレタン組成物やウレタン樹脂フィルムにおいて所期の作用効果を得ることができない。

【0028】

有利にウレタン樹脂フィルムの形成に用いられる本発明のポリウレタン組成物は、好ましくは、2液型ウレタン樹脂組成物である。また、本発明のポリウレタン樹脂組成物は、外観や特性、装飾性の向上を図るためにいろいろな添加剤を任意に含有することができる。本発明の実施に好適な添加剤の例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、光安定剤、紫外線吸収剤、触媒、溶剤、流動剤、レベリング剤、着色剤、光沢調整剤(光輝剤)などである。例えば、着色剤としては、各種の染料、顔料あるいは他の着色剤、例えばフタロシアニン系青顔料、アゾ系赤顔料、アルミフレーク、マイカ粉などを挙げることができる。また、これらの添加剤は、単独で使用してもよく、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0029】

本発明のポリウレタン組成物及びウレタン樹脂フィルムは、それらの適用部位や所望とされる作用効果などに応じて、透明であってもよく、半透明もしくは不透明であってもよい。また、着色模様やパターンなどが施されていてもよい。一般的には、透明な状態で使用するのが、本発明のポリウレタン組成物に特有な作用効果を十分に発揮させることができる。

20

【0030】

本発明のポリウレタン組成物は、好ましいことに、そのままの形で外装材として使用することができる。例えば、外装材を施したい自動車外装部品などに、本発明のポリウレタン組成物を溶液の形で塗布し、乾燥硬化させることによって目的の外装材を得ることができる。塗布方法としては、例えば、スプレーコート、バーコート、ディップコート、浸漬塗布、ブラシ塗布などを挙げることができる。溶液の形でポリウレタン組成物を塗布する場合、その溶液は、通常、塗布に好適な粘度を有していることが好ましい。例えば、バーコーターで塗布可能な溶液の粘度は、通常、約100~8000cp(センチポイズ)の範囲であるのが好ましい。

30

【0031】

本発明のポリウレタン組成物は、フィルムの形で外装材として使用することもできる。ポリウレタン組成物をフィルム化するためには、いろいろな方法を使用することができる。例えば、フィルム化するために適当な基体、例えば剥離性のあるキャリヤフィルムや装飾フィルムなどにポリウレタン組成物をバーコートなどによって所定の膜厚で塗布した後、常温放置もしくは熱風オープン等で強制的に乾燥硬化させることで、ポリウレタン塗膜を得ることができる。得られた塗膜は、基体から剥離して、粘着剤などの接着層を介して自動車外装部品などに貼付することができる。別法によれば、透明な塗膜を透明な接着層と積層し、得られた積層フィルムを保護フィルムとして使用してもよい。ポリウレタン塗膜が最表面になるように保護フィルムを貼付すると、耐候性及び耐汚染性の両面において優れた効果を得ることができる。

40

【0032】

フィルムの形を採用した場合、本発明のポリウレタン組成物は、その使途などにおいていろいろな厚さを有することができる。フィルム状ポリウレタン組成物の厚さは、通常、約1~300μmの範囲であり、好ましくは約5~150μmの範囲である。

【0033】

本発明はまた、(1)650以下の重量平均分子量を有する3官能性カプロラクトンポリオールを含むポリオール成分、及び(2)3官能性HDI及び3官能性IHDを含むポリイソシアネート成分を組み合わせて含むポリウレタン組成物からなることを特徴とす

50

るウレタン樹脂フィルムにある。ポリウレタン組成物の詳細は、上記した通りである。

【0034】

本発明のウレタン樹脂フィルムは、いろいろな形態で実施することができる。例えば、ウレタン樹脂フィルムは、通常、上記したフィルム化ポリウレタン組成物と同様に、約1～300μmの厚さを有していることが好ましく、さらに好ましくは約5～150μmの範囲である。もちろん、必要ならば、さらに厚いフィルムの形で使用してもよい。

【0035】

また、ウレタン樹脂フィルムは、その片面に接着層をさらに有していることが好ましい。接着層は、例えば、アクリル系粘着剤などから形成することができる。接着層の厚さは、広い範囲で変更することができるというものの、通常、約5～50μmの範囲である。

10

【0036】

さらに、ウレタン樹脂フィルムは、キャリヤフィルムをさらに有していることが好ましい。キャリヤフィルムは、本発明のウレタン樹脂フィルムの取り扱い性を改善することができるからである。キャリヤフィルムは、好ましくは、剥離可能なキャリヤフィルムである。このキャリヤフィルムは、通常、ウレタン樹脂フィルムを自動車外装部品等に貼付するまでの間、ウレタン樹脂フィルムに被覆しておくものであって、ウレタン樹脂フィルムの施工が完了した後には、ウレタン樹脂フィルムから剥離し、除去される。また、キャリヤフィルムには、ウレタン樹脂フィルムに対して優れた表面光沢を付与する働きもある。すなわち、ウレタン樹脂フィルムの形成後であってそれを硬化させる前、その樹脂フィルムの表面に光沢度を調整したキャリヤフィルムをラミネートすることによって、樹脂フィルムの硬化の段階で、約90の高光沢から20以下の低光沢まで、得られる表面光沢を任意に再現することができる。

20

【0037】

本発明の実施に適當なキャリヤフィルムとしては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば、PET、PEN、カプトン、PPなどを挙げることができる。キャリヤフィルムは、ウレタン樹脂フィルムの使途などに応じていろいろな厚さで使用することができるけれども、その厚さは、通常、約5～500μmの範囲であり、好ましくは、約12～100μmの範囲である。

【0038】

本発明のウレタン樹脂フィルムは、その特性などを改善する目的で、上記以外の追加の層を任意に有していてもよい。追加の層の位置も、任意に選択可能である。適當な追加の層として、例えば、カラー層、パターン - 又は形状印刷層、印刷支持層、接合層などを挙げることができる。

30

【0039】

本発明のウレタン樹脂フィルムは、上記したようにいろいろな目的で使用することができるけれども、装飾フィルム、保護フィルムなどとして有利に使用することができる。特に好適な具体的な使用例は、自動車外装用フィルムである。すなわち、各種の自動車外装部品に本発明のウレタン樹脂フィルムを貼付して使用することができる。外装部品は、いろいろなプラスチック材料や金属材料から形成されるけれども、特にオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン樹脂などからなるのが好ましい。このような樹脂は、成形性や加工性が良好であるばかりでなく、衝撃吸収性などにも優れているからである。

40

【実施例】

【0040】

引き続いて、本発明をその実施例を参照して説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものでないことは言うまでもない。

ポリウレタン塗膜の作製

次のような成分A～Qを出発物質として用意した。

成分A：

3官能性カプロラクトンポリオール（平均分子量：550）、商品名「PLACCEL 305」（ダイセル化学工業社製）

50

成分 B :

3 官能性カプロラクトンポリオール（平均分子量：300）、商品名「P L A C C E L 303」（ダイセル化学工業社製）

成分 C :

3 官能性カプロラクトンポリオール（平均分子量：850）、商品名「P L A C C E L 308」（ダイセル化学工業社製）

成分 D :

2 官能性カプロラクトンポリオール（平均分子量：530）、商品名「P L A C C E L 205H」（ダイセル化学工業社製）

成分 E :

2 官能性カプロラクトンポリオール（平均分子量：530）、商品名「T O N E 0 2 0 1」（ユニオンカーバイド社製）

成分 F :

非カプロラクトン系 3 官能性ポリエステルポリオール、商品名「U - 118A」（三井武田ケミカル社製）

成分 G :

アクリルポリオール、商品名「D e s m o p h e n A 5 6 5」（住友バイエルウレタン社製）

成分 H :

フッ素系ポリオール、商品名「ルミフロン 600」（旭硝子社製）

成分 I :

H D I トリマー（3官能性）、商品名「D - 170N」（三井武田ケミカル社製）

成分 J :

H D I トリマー（3官能性）、商品名「D - 170HN」（三井武田ケミカル社製）

成分 K :

H D I アロファネート（2官能性）、商品名「D - 177N」（三井武田ケミカル社製）

成分 L :

I P D I トリマー（3官能性）、商品名「D e s m o d u r Z 4 4 7 0」（住友バイエルウレタン社製）

成分 M :

光安定剤、商品名「L S 7 6 5」（三井化学社製）

成分 N :

紫外線吸収剤、商品名「T i n u v i n 3 8 4 - 2」（チバガイギー社製）

成分 O :

酢酸n-ブチル

成分 P :

メチルエチルケトン（M E K）

成分 Q :

ジブチル錫ジラウレート（D B T D L）

これらの成分を下記の第1表に記載の配合比（重量比）で混合し、異なる組成のウレタン塗工溶液を調製した。得られたウレタン塗工溶液のNCOインデックス（イソシアネート-NCO / ポリオール-OH）を測定したところ、下記の第1表に記載のような測定結果が得られた。

【0041】

10

20

30

40

【表1】

第1表

| 成分 | 比較例 6 | 例 1 | 例 2 | 例 3 | 例 4 | 例 5 | 例 6 | 例 7 | 例 8 | 例 9 | 比較例 7 |
|---------------|----------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| A | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | | |
| B | | | | | | | | | | 200 | |
| C | | | | | | | | | | | |
| D | | | | | | | | | | | |
| E | | | | | | | | | | | |
| F | | | | | | | | | | 200 | |
| G | | | | | | | | | | | |
| H | | | | | | | | | | | |
| I | 243 | 238.7 | 233.5 | 203 | 183 | 162 | 142 | 41 | | 406 | |
| J | | | | | | | | | | | 88 |
| K | | | | | | | | | | | |
| L | 8.4 | 17.5 | 70 | 105 | 140 | 175 | 350 | 140 | 140 | 140 | 82 |
| M | 4.2 | 4.2 | 4.3 | 4.3 | 4.4 | 4.4 | 4.4 | 4.6 | 4.6 | 4.2 | 7.0 |
| N | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4.3 | 4.3 | 4.4 | 4.4 | 4.6 | 4.6 | 4.2 | 5 |
| O | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 30 | | | 35 | 40 |
| P | 40 | 35 | 30 | 20 | 10 | | | | | 20 | |
| Q | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | | | 0.1 | 0.1 |
| NCO イソチックス | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | | | | 1.2 | 1.2 |

【0042】

【表2】

第1表(続き)

| 成分 | 比較例 | 例11 | 例12 | 例13 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | |
| A | | | | | | | | | | | | | | | |
| B | | | | | | | | | | | | | | | |
| C | | | | | | | | | | | | | | | 48 |
| D | | | | | | | | | | | | | | | |
| E | | | | | | | | | | | | | | | |
| F | | | | | | | | | | | | | | | |
| G | | | | | | | | | | | | | | | |
| H | | | | | | | | | | | | | | | |
| I | | | | | | | | | | | | | | | |
| J | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | | | | | | | | | | | | | | | |
| L | | | | | | | | | | | | | | | |
| M | 9 | 6 | 5.2 | 5.4 | 5.6 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.6 | |
| N | 6 | 6 | 5.2 | 5.4 | 5.4 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.6 | |
| O | 88 | 40 | 20 | | | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 40 | |
| P | | 66 | | | | | | | | | | | | | |
| Q | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | |
| NCO イソンテックス | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | |

【0043】

【表3】

第1表(続き)

| 成分 | 例14 | 比較例 15 | 比較例 16 | 例15 | 例16 | 例17 | 例18 | 比較例 17 | 比較例 18 | 比較例 19 | 比較例 20 |
|--------------|-----|-----------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A | 120 | 105 | 90 | 144 | 126 | 117 | 108 | 99 | 72 | 100 | 100 |
| B | | | | | | | | | | | |
| C | 96 | 120 | 144 | | | | | | | | |
| D | | | | 53 | 80 | 93 | 106 | 119 | 159 | | |
| E | | | | | | | | | | | |
| F | | | | | | | | | | | |
| G | | | | | | | | | | | |
| H | | | | | | | | | | | |
| I | 142 | 142 | 142 | 142 | 142 | 142 | 142 | 142 | 142 | 42.8 | 44.4 |
| J | | | | | | | | | | | |
| K | | | | | | | | | | | |
| L | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 52.7 | 54.7 |
| M | 4.7 | 4.8 | 4.9 | 4.6 | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 4.8 | 4.8 | 1.9 | 1.9 |
| N | 4.7 | 4.8 | 4.9 | 4.6 | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 4.8 | 4.8 | 1.9 | 1.9 |
| O | 42 | 44 | 45 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 15 | 15 |
| P | | | | | | | | | | | |
| Q | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.05 |
| NCO イソシアヌ | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 0.65 | 0.675 |

【0044】

【表4】

| 成分 | 例19 | 例20 | 例21 | 例22 | 例23 | 例24 | 例25 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | A | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B | | | | | | | |
| C | | | | | | | |
| D | | | | | | | |
| E | | | | | | | |
| F | | | | | | | |
| G | | | | | | | |
| H | - | 46.1 | 49 | 59 | 72 | 86 | 112 |
| I | | | | | | | 138 |
| K | | | | | | | |
| L | 56.7 | 61 | 73 | 89 | 105 | 138 | 170 |
| M | 1.9 | 1.9 | 2.1 | 2.3 | 2.6 | 3.1 | 3.5 |
| N | 1.9 | 1.9 | 2.1 | 2.3 | 2.6 | 3.1 | 3.5 |
| O | 15 | 15 | 15 | 14 | 14 | 13 | 11 |
| P | | | | | | | |
| Q | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| NCO インデックス | 0.70 | 0.75 | 0.9 | 1.1 | 1.3 | 1.7 | 2.1 |

【0045】

上記第1表のNCOインデックス欄に示されるように、比較例19及び20のNCOインデックスは、それぞれ0.65及び0.675であり、本発明の要件を満たしていない。

【0046】

次いで、例1～例25及び比較例6～20のそれぞれにおいて、2軸延伸ポリプロピレンフィルム(100μm厚)の表面に上記第1表に記載のウレタン塗工溶液をバーコータで塗布し、80°の熱風オーブン中で加熱乾燥し、反応硬化させた。膜厚が約50μmで無色透明のポリウレタン塗膜が得られた。

ウレタン樹脂フィルムの作製

シリコーン剥離処理を施した2軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)ライナー(120μm厚)に下記の組成の粘着剤溶液をバーコータで塗布し、乾燥させた。

粘着剤溶液：

SKダイン1310(アクリル系粘着剤、総研化学社製) 100重量%

E-AX(エポキシ系硬化剤、総研化学社製) 0.6重量%

次いで、先の工程で調製したポリウレタン塗膜をポリプロピレンフィルムから剥し、このPETライナーの粘着面にラミネートした。ライナー付きのウレタン樹脂フィルムが得られた。

ウレタン樹脂フィルムの性能評価試験

例1～例25及び比較例6～20のそれぞれにおいて、得られたウレタン樹脂フィルム

の性能を(1)耐候性及び(2)耐汚染性に関して下記の手順で試験した。また、性能評価の基準とするため、下記のような塗装製品(比較例1~5)も用意した。

比較例1:T社製乗用車、バンパー塗装品(シルバー色)

比較例2:T社製乗用車、バンパー塗装品(白パール色)

比較例3:自動車用塗装鋼板(シルバー色、耐酸性雨塗装)

比較例4:自動車用塗装鋼板(白色、メラミンアルキド系塗装)

比較例5:F社製乗用車、バンパー塗装品(シルバー色)

(1)耐候性試験(促進耐候性試験):

それぞれのウレタン樹脂フィルムを比較例4の自動車用白色塗装鋼板に貼り付けた。得られた供試鋼板をスガ試験機、サンシャインカーボンWOM促進耐候試験機に取り付け、キセノンアーク光を積算エネルギーに換算して750mJの照射量で連続照射した。キセノンアーク光の照射の前後における光沢度を測定するとともに、光沢保持率(%)もあわせて計算した。下記の第2表にまとめのような測定結果が得られた。

(2)耐汚染性試験

それぞれのウレタン樹脂フィルムの耐汚染性をJIS K5400 8.10(耐汚染性)に規定される試験方法に従い、次のような手順で測定した。供試フィルムの表面(4cm²)を黒色及び赤色のマーキングインクで塗りつぶした。18時間の経過後、インク塗りつぶし面を石油ベンジンで拭き取り、さらにエタノールで洗浄した。供試フィルムが乾燥した後、インクによる汚染の度合いを次のような5段階で目視評価した。

【0047】

0 : インクの跡がほとんど認められない。

【0048】

1 : インクの跡が淡い色で認められる。

【0049】

2 : インクの跡が濃い色で認められる。

【0050】

3 : インクの跡がより濃い色で認められる。

【0051】

4 : インクの跡がはっきり認められる。

【0052】

5~ : 濃い色のインク跡が顕著に残る。

【0053】

下記の第2表にまとめのような評価結果が得られた。

【0054】

さらに、耐候性の測定結果と耐汚染性の評価結果をもとに総合評価を行った。耐候性が基準値(75%)を上回り、かつ耐汚染性が基準値(4)よりも優れる3もしくはそれ以下のものを(良)、耐候性が基準値(75%)を上回り、かつ耐汚染性が1もしくは0であるものを(優)、それ以外のものを×(不可)とした。下記の第2表にまとめのような評価結果が得られた。

【0055】

10

20

30

40

【表5】

第2表

| 例番号 | 供試フィルム | | | 耐候性 | | 耐汚染性 | 総合評価 | |
|-------|--------|--------------------|------------|-------------|-------|-------------|------|----|
| | ボリオール | 当量比 | ボリソジアネット | 当量比 | 試験前 | キセノン照射後 | | |
| 比較例 1 | | ハ・ンハ°-塗装品 (シルバ°-色) | | | 99.5 | 76.5 (76.9) | 4 | 基準 |
| 比較例 2 | | ハ・ンハ°-塗装品 (白ハ°-ル色) | | | 100.1 | 73.6 (73.5) | 4 | 基準 |
| 比較例 3 | | 自動車用塗装鋼板 (シルバ°-色) | | | 108.6 | 81.0 (74.6) | 1 | 基準 |
| 比較例 4 | | 自動車用塗装鋼板 (白色) | | | 91.0 | 26.0 (18.6) | 4 | 基準 |
| 比較例 5 | | ハ・ンハ°-塗装品 (シルバ°-色) | | | - | - | 4 | 基準 |
| 比較例 6 | 305 | 1.0 | 170N/4470 | 1.2:0 | 93.7 | 74.4 (79.4) | 4 | × |
| 例 1 | ↑ | ↑ | ↑ | 1.176:0.024 | 92.5 | 73.9 (79.9) | 3 | ○ |
| 例 2 | ↑ | ↑ | ↑ | 1.15:0.05 | 93.5 | 74.9 (80.1) | 3 | ○ |
| 例 3 | ↑ | ↑ | ↑ | 1.0:0.2 | 92.5 | 76.7 (82.9) | 2 | ○ |
| 例 4 | ↑ | ↑ | ↑ | 0.9:0.3 | 93.4 | 80.9 (86.3) | 2 | ○ |
| 例 5 | ↑ | ↑ | ↑ | 0.8:0.4 | 93.8 | 83.8 (89.3) | 1 | ◎ |
| 例 6 | ↑ | ↑ | ↑ | 0.7:0.5 | 93.5 | 85.7 (91.7) | 0 | ◎ |
| 例 7 | ↑ | ↑ | ↑ | 0.2:1.0 | 92.5 | 90.4 (97.7) | 0 | ◎ |
| 例 8 | ↑ | ↑ | 170NH/4470 | 0.8:0.4 | 93.3 | 82.2 (88.9) | 3 | ○ |

【0056】

【表6】

第2表(続き)

| 例番号 | 供試フィルム | | | 耐候性(保持率) | | 耐汚染性 | 総合評価 |
|---------------|--------|----------------|---------------|----------|--------------|------|------|
| | ホリオール | 当量比 | ホリオジシネット | 当量比 | 試験前 ナノ照射後 | | |
| 例9 303 | 1.0 | 170N/4470 | 1.0:0.2 | 94.7 | 80.2 (84.7) | 0 | ◎ |
| 比較例7 U118 | ↑ | 170HN/4470 | 0.8:0.4 | 90.9 | 78.2 (86.0) | 5~ | × |
| 比較例8 A565 | ↑ | 170N | 1.2 | 96.2 | 77.9 (81.0) | 4 | × |
| 比較例9 LF600 | ↑ | 170N | 1.2 | 93.2 | 72.6 (77.9) | 4 | × |
| 比較例10 0201 | ↑ | 170N/4470 | 0.8:0.4 | 88.9 | 57.0 (64.1) | 5~ | × |
| 比較例11 | ↑ | ↑ | 0.5:0.7 | 90.6 | 62.0 (68.4) | 5~ | × |
| 比較例12 | ↑ | ↑ | 0:1.2 | 94.1 | 83.7 (89.2) | 5~ | × |
| 比較例13 305 | ↑ | 170N/177N/4470 | 0:0.7:0.5 | 93.3 | 82.7 (88.6) | 5~ | × |
| 比較例14 | ↑ | ↑ | 0.05:0.65:0.5 | 93.0 | 82.8 (89.0) | 4 | × |
| 例10 | ↑ | ↑ | 0.1:0.6:0.5 | 92.6 | 83.0 (89.7) | 3 | ○ |
| 例11 | ↑ | ↑ | 0.2:0.5:0.5 | 92.5 | 83.6 (90.4) | 2 | ○ |
| 例12 | ↑ | ↑ | 0.3:0.4:0.5 | 93.3 | 84.8 (90.9) | 1 | ◎ |

【0057】

【表7】

第2表(続き)

| 例番号 | 供試フィルム | | | 耐候性(保持率) | | 耐汚染性 | 総合評価 | |
|-----------------|-----------|-----------|----------|----------|------|-------------|------|---|
| | ホリオール | 当量比 | ホリバジシネット | 当量比 | 試験前 | キセノン照射後 | | |
| 例13 305/308 | 0.83:0.17 | 170N/4470 | 0.7:0.5 | | 92.9 | 80.4 (86.5) | 2 | ○ |
| 例14 ↑ | 0.67:0.33 | ↑ | | ↑ | 93.0 | 74.7 (80.3) | 3 | ○ |
| 比較例15 ↑ | 0.58:0.42 | ↑ | | ↑ | 92.5 | 71.5 (77.3) | 4 | × |
| 比較例16 ↑ | 0.5:0.5 | ↑ | | ↑ | 92.7 | 67.7 (73.0) | 5~ | × |
| 例15 305/205H | 0.8:0.2 | ↑ | | ↑ | 93.3 | 85.8 (92.0) | 2 | ○ |
| 例16 ↑ | 0.7:0.3 | ↑ | | ↑ | 93.5 | 85.8 (91.8) | 2 | ○ |
| 例17 ↑ | 0.65:0.35 | ↑ | | ↑ | 93.4 | 84.9 (90.9) | 3 | ○ |
| 例18 ↑ | 0.6:0.4 | ↑ | | ↑ | 93.0 | 84.5 (90.9) | 3 | ○ |
| 比較例17 ↑ | 0.55:0.45 | ↑ | | ↑ | 93.0 | 84.6 (91.0) | 4 | × |
| 比較例18 ↑ | 0.4:0.6 | ↑ | | ↑ | 92.9 | 84.2 (90.6) | 5~ | × |
| 比較例19 305 | 1.0 | ↑ | | ↑ | 89.9 | 63.9 (71.1) | 5~ | × |
| 比較例20 ↑ | ↑ | ↑ | | ↑ | 90.3 | 66.4 (73.5) | 4 | × |
| 例19 ↑ | ↑ | ↑ | | ↑ | 90.8 | 71.3 (78.5) | 3 | ○ |
| 例20 ↑ | ↑ | ↑ | | ↑ | 92.0 | 75.6 (82.2) | 2 | ○ |
| 例21 ↑ | ↑ | ↑ | | ↑ | 91.8 | 80.8 (88.0) | 1 | ○ |
| 例22 ↑ | ↑ | ↑ | | ↑ | 92.9 | 85.2 (91.7) | 0 | ○ |
| 例23 ↑ | ↑ | ↑ | | ↑ | 93.6 | 86.4 (92.3) | 0 | ○ |
| 例24 ↑ | ↑ | ↑ | | ↑ | 92.4 | 86.4 (93.5) | 0 | ○ |
| 例25 ↑ | ↑ | ↑ | | ↑ | 93.1 | 87.1 (93.6) | 0 | ○ |

【0058】

上記第2表の測定結果を参照すると、耐候性は、比較例1~5に示されるように、75%前後の光沢保持率を示すものを基準として採用した。光沢保持率が高ければ高いほど耐候性に優れていることを意味し、従って、本発明のウレタン樹脂フィルムはいずれも、耐候性に優れていることがわかる。また、本発明のウレタン樹脂フィルムではインクの色移りがなく、耐汚染性も優れて良好であることが確認された。さらに、総合評価の結果から、本発明のウレタン樹脂フィルムでは、優れた耐候性と優れた耐汚染性を同時に達成できるということがわかる。比較例19及び20では、上記したようにNCOインデックスが0.70を下回るため、耐汚染性及び総合評価において不満足な結果が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 江頭 憲
静岡県駿東郡小山町棚頭323 住友スリーエム株式会社内

審査官 村上 駒見高

(56)参考文献 特開平05-155976(JP,A)
特開平09-003147(JP,A)
特開2000-198971(JP,A)
特開平07-126342(JP,A)
特開平07-117202(JP,A)
特開平10-060071(JP,A)
特開平11-105057(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | | | |
|--------|---------|---|---------|
| C 08 G | 18 / 00 | - | 18 / 87 |
| C 08 G | 71 / 00 | - | 71 / 04 |