資 料

色材, 67 [6], 379-392 (1994)

塗料用紫外線吸収剤と光安定剤

川 島 健 作*

はじめに

最近世間で良く話題にのぼる環境問題の中で酸性雨による塗膜劣化（エッチング）は、特に自動車塗料で大きな問題になりメラミン架橋をとらない新架橋、たとえば酸エポキシ系や酸無水物等に対応している。また溶剤による環境汚染に対しては水系や粉体塗料が着実に伸びてきているのが現状である。これらに使用される添加剤の中で塗膜の劣化に無くてはならない物として、紫外線吸収剤と光安定剤がある。これらについて詳しく述べてみたい。

1. 塗膜の劣化機構

塗膜の劣化は主に紫外線、水および空気中の三重項酸素により起こる。図-1¹⁾ に塗膜の劣化機構を示した。図-1 からわかるように劣化を防止 するためには5種類の添加剤、たとえば紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、過酸化分解剤およびクエンチャー（消光剤）が必要である。紫外線吸収剤はX（紫外線を吸収する能力のあるバインダーのクロモフォー、たとえばカルボニル基）がX*（紫外線を吸収した後のクロモフォーの励起状態）にならないように有害な紫外線を吸収し無害な熱エネルギーに変換する作用をする。クエンチャーはX*が空気中の三重項酸素により一重項酸素に変換したものを元にもどす働きをする。光安定剤はX*から分裂や水素引き抜きにより生じたR・（アルキルラジカル）、R・と空気中の酸素との反応により生じたROO・（過酸化物ラジカル）や過酸化物が紫外線、熱および金属イオンにより分裂したRO・やOH・を捕獲し、ヒンダードフェ

ノール系酸化防止剤は高温の熱により生成した過酸化物ラジカルを捕獲し、過酸化物分解剤は読んで字の如くである。この5つの中でクエンチャーはニッケル化合物から成るため色がつくのでクリアーコートでは使用出来ない。紫外線吸収剤が一部クエンチャーとしての働きを持っているといわれている。またヒンダードフェノール系酸化防止剤や過酸化物分解剤は、粉体塗料やコイルコーティングのような高温にならない普通の塗料の場合は特に必要が無く、130~140℃位の温度であれば光安定剤により過酸化物ラジカルは十分除去可能である。以上のように塗膜の劣化に対して絶対必要な添加剤は紫外線吸収剤と光安定剤である。では実際どのような劣化が塗膜において起こるかを図-2に示す。この図は自動車用塗料での代表的なメタリックカラーである。溶融亜鉛メッキ鋼板の上にエポキシからなるカチオン電着が塗られ、その上の層が図-2である。この図からわかるようにクリアーコートでは紫外線、酸素および水の影響により光沢低下、ワレおよび黄変の劣化現象が起こる。中間層で

図-1 塗膜の劣化機構

〔氏名〕 かわしま けんさく
 〔現職〕 日本チバガイギー株式会社添加剤事業部 ACRP 部コーティング課課長
 〔趣味〕 鮎釣り、ゴルフ
 〔経歴〕 昭和 46 年神奈川大学工学部卒、同年入社

平成 5.5.10 受理

Ultra Violet Absorbers and Hindered Amine Light Stabilizers for Coatings

Kensaku KAWASHIMA

* 日本チバガイギー(株)

東京都港区浜松町 2-4-1 (〒105)

図-2 塗膜の劣化現象

はブリストリングが発生すると層間剥離も起こる。ベースコートでは顔料の変退色やチョーキングの劣化現象が起こる。紫外線吸収剤は中間層より下の層で起こる劣化に対して効果を発揮し、光安定剤は塗膜の表面で起こる劣化に対して効果を発揮する。すなわち全ての劣化現象を防ぐには紫外線吸収剤と光安定剤の併用が相乗効果も発揮するので望ましい。

2. 紫外線吸収剤

紫外線吸収剤（以下 UV 剤）は有害な紫外線のエネルギーを吸収し、塗膜に無害な熱エネルギーに変換し塗膜に存在していれば半永久的に効果を発揮する。塗料用の代表的な UV 剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、修酸アニリド系、シアノアクリレート系およびトリアジン系があり図-3 に示す。

図-3 塗料用代表的 UV 剤

2.1 紫外線吸収能力

UV 剤は塗料の劣化現象が最も起こりやすい紫外外部領域の 290 nm から 380 nm を吸収し、なおかつ、可視部の 400 nm 付近に吸収能力を持たないものが良い。しかし、カチオン電着は 425 nm 近辺でも劣化が起こる。各種 UV 剤の透過率を図-4 に示す。この図からわかるように修酸アニリド系の UV 剤が最も短波長領域を吸収し、ベンゾトリアゾール系が可視部に近い吸収スペクトルを持っている。塗料設計する場合、特に顔料がどの波長で劣化を受けやすいかをみたくて UV 剤を選ぶべきである。また理論上修酸アニリド系がクリアーコートでの色が着きにくく、ベンゾトリアゾール系は可視部に近いスペクトルを持っているので厚膜や下地が白系統の場合は多少黄味を着く場合がある。

2.2 UV 剤の相溶性

UV 剤は塗料で使用されているバインダーとの相溶性が重要である。もし相溶性が悪いとブリーディングやマイグレーションを起こしたり、またシーディングの原因にもなるため塗料設計するうえで使用するバインダーとの相溶性を確認する必要がある。特に粉末の UV 剤の場合は注意を要する。ほとんどの場合は促進耐試験中にブリーディングやマイグレーションの現象が現われるので採用する前に気づく事が多いが、前もってメーカーに問い合せた上で試験する事が最適である。

2.3 UV 剤の最適添加濃度

UV 剤の使用はほとんどの場合クリアーコートであり

図-4 各種 UV 剤の吸収スペクトル

$$I = I_0 10^{-alc}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = alc = OD \text{ (光学密度)}$$

a = モル吸光係数 ($l/g \cdot cm$)

l = 膜厚 (cm)

c = 添加濃度 (g/l)

$$OD = \log \frac{100}{T(\%)} = 2 - \log T(\%) \text{ 透過率}$$

$$T(\%) = 100 \frac{I}{I_0}$$

例 $T=10\%$ $OD=1$

$T=0.5\%$ $OD=2.3$

$T=0.1\%$ $OD=3$

(一部ベースコートやソリッドカラーに使用されている), 添加濃度はランバートベールの法則に基づき決定される。上にランバートベールの法則およびその関連の式を示す。

次に実際 UV 剤の UVA 7 で 340 nm の波長でのフィルター効果を図-5 に示す。この三次元グラフからわかるように 20 ミクロンの膜厚で UV 剤の添加濃度が 0.7% の時は 32% の光が透過してしまうので, UV 剤の添加濃度を増やさなければ効果は期待出来ないが, 40 ミクロンで 1% の時は 3.9% の光しか透過しないので 100% 満足は出来ないが効果は十分期待出来る。実測値として 340 nm でモル吸光係数 $40 l/g \cdot cm$ での計算値を

図-5 塗膜の透過率に及ぼす UVA 7 の添加濃度と塗膜膜厚の影響

32% (40 μm, 0.7% UVA 7)

3.9% (40 μm, 1.0% UVA 7)

a : モル吸光係数 $34.0 l/g \cdot cm$

表-1 に示す。実際クリアーコートの膜厚により UV 剤の添加濃度が変わるので厚く塗れば安くすむし薄い場合は高価になる。

2.4 UV 剤の塗膜中での分布状態

UV 剤をクリアーコートに添加した場合, 理想的には均一分布がベストである。なぜならば塗膜表面は屋外暴露した場合年間で 1~2 ミクロン脆化により消失してしまうので²⁾, 表面層にのみ高密度で分布している場合は 1~2 年後に効果が極端に落ちると推定される。UVA 5 をポリエステルベースコートの上のアクリルメラミン

表-1 モル吸光係数 (40l/g·cm) での計算値

膜厚 (μm)	UV 剤添加濃度 1% (10g/l)		UV 剤添加濃度 2.5% (25g/l)	
	光学密度	透過率(%)	光学密度	透過率(%)
2	0.08	83	0.2	63
5	0.2	63	0.5	32
10	0.4	40	1.0	10
20	0.8	16	2.0	1
30	1.2	6	3.0	0.1
40	1.6	2	4.0	0.01
60	2.4	0.3	6.0	0.0001

のクリアーコートに2% (樹脂固型分に対して) 添加し、130℃ で 30 分焼き付けした後およびこのパネルを 100℃ で 10 日間オープンに入れた後、約 10 ミクロン単位の厚さになるように紙ヤスリで削った後溶剤抽出して分布状態を測ったデーターを図-6 に示す。この図から UVA 5 は焼き付け中に約 20% ベースコートに移行している事がわかり、クリアーコートにおいては理想的に均一に分布している事が判明した。また 100℃ で 10 日

間の耐熱テストでもベースコートの約 5% がクリアーコートに移行しているにすぎずほとんど大きな変化がない。

2.5 UV 剤の耐熱性

UV 剤をランバートベールの法則に従い適量クリアーコートに添加しても焼き付け時の熱により損失しては本来の効果が期待出来ないのも、熱による損失の少ない UV 剤を選択すべきである。表-2 に各種 UV 剤の損失データーを示す。

この表より、熱硬化性アクリルに対してはベンゾフェノンとベンゾトリアゾール系の UV 剤が飛びにくく、また非水分散系熱可塑性アクリルの場合はベンゾトリアゾール系の UV 剤が損失しにくい事がわかる。しかし飛びにくいとされるベンゾトリアゾール系の中には熱に弱いものもあるので興味深い。図-7 がそのデーターである。この図より UVA 3 や UVA 4 は焼き付けタイプの塗料には適していない事がわかり、熱のかからない2液のウレタンや常温乾燥タイプのアルキッド樹脂系には使用可能である。

図-6 UVA 4 の塗膜中での分布状態

クリアーコート：アクリルメラミン (2% の UVA 4 を添加)

ベースコート：ポリエステルメラミン

表-2 UV 剤の焼き付け温度および耐熱テスト後の損失 (%)

バインダー UV 剤	アクリルメラミン			アルキッドアクリル			非水分散系熱可塑性アクリル		
	140℃ 25分	+140℃ 25分	100℃ 10日間	140℃ 25分	+140℃ 25分	100℃ 10日間	150℃ 30分	+150℃ 30分	100℃ 10日間
UVA 7	30	45	92	32	39	97	85	93	97
UVA 1	1	3	9	2	6	6	90	95	98
UVA 9	90	100	100	—	—	—	—	—	—
UVA 2	8	12	85	—	—	—	45	65	90
UVA 5	0	0	21	0	0	10	6	15	27

図-7 ベンゾトリアゾール系 UV 剤の損失量 (%)

ガラス板に 20 ミクロンのアクリルメラミンを塗布し 2% の UV 剤を添加

UVA 3 —△— UVA 4 —□—
UVA 7 —○— UVA 6 —◇—
UVA 5 ———

2.6 UV 剤の紫外線安定性 (耐久性)

焼き付け時の熱には安定でも屋外で長期間使用される塗料では UV 剤が紫外線による長期暴露に対して耐えられなければ本来の機能を発揮出来ない。このように紫外線による暴露は促進耐候性試験機、たとえばサンシャインウエザオメーター, QUV, デューパネル, UV テスターおよびキセノンウエザオメーターと屋外暴露後の両方とも反射率³⁾を分光光度計で測定し, UV 剤がどの程度塗膜に残存しているかを調べる事が出来る。しかしながら現在までのところ, ベースコートはシルバーメタリックのみ有効である。なぜならば顔料が入るとそれ自身が紫外線を吸収するので反射率が異なってくる。この方法はあくまで定性分析で定量分析ではないが UV 剤の残存量と効果は一致している。自動車用塗料で良く使われているアクリルメラミンと 2 液のポリウレタン系で 2 種の UV 剤を用いてフロリダ暴露後の残存率を測定したデーターを図-8 と図-9 に示す。二つの図からベンゾトリアゾール系 UV 剤は吸収波長域も長くかつ長期間紫外線に曝されても安定で塗膜中の残存率が高いが, 脛酸アニリド系の UV 剤は 24 カ月後に塗膜中にほとんど残っていない。考えられる事は紫外線と光化学反応が何かを起こし他の化合物に変化したために紫外線を吸収する能力が無くなってしまったものと思われる。

2.7 UV 剤の作用機構

塗料に使用中か今後使用されると思われる UV 剤は 5 種類あるが, 反応機構⁴⁾が解っている UV 剤はベンゾフェノン, ベンゾトリアゾールおよびトリアジン系である。右段下に 3 種の UV 剤の反応機構を示す。

3 種類の UV 剤はいずれも水酸基の水素と酸素や窒

図-8 UV 剤のフロリダ暴露後の塗膜中残存率

2/1% UVA 9/HALS 48 Months ---
2/1% UVA 9/HALS 24 Months ----
2/1% UVA 9/HALS Unexposed -.-
2/1% UVA 6/HALS 48 Months ---
2/1% UVA 6/HALS 24 Months ----
2/1% UVA 6/HALS Unexposed —

図-9 UV 剤のフロリダ暴露後の塗膜中残存率

2/1% UVA 9/HALS 36 Months ---
2/1% UVA 9/HALS Unexposed ----
2/1% UVA 6/HALS 36 Months ---
2/1% UVA 6/HALS Unexposed —

図-10 塗料用代表的 HALS

素との間でフェノールとケトフォームを作り互変異性を取ることで理論上は塗膜に残存していれば半永久的にこの反応をくり返す。他の UV 剤の修酸アニリド系やシアノアクリレート系は反応機構が完全につかめていないが、間違いなく紫外線を吸収し効果がある事が判明している。以上で UV 剤の章を終わり光安定剤の章に入る。

3. 光安定剤

光安定剤は 290 nm 以上の紫外線を全く吸収せず、塗膜の劣化機構で述べたように種々のラジカルたとえばアルキルラジカルや過酸化ラジカルを捕獲し安定化するので一般的にラジカル捕獲剤と呼ばれ、HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) と略されている (以下 HALS)。塗料で使用されている代表的な HALS を図-10 に示す。この図から明らかのように、全ての HALS はヒンダードされたピペリジン環を持っていて粉末または液状である。塗料用では粉体塗料を除き液状の HALS が使いやすさの点で良く使われているのが現状である。

3.1 HALS の作用機構

HALS の作用機構は未だ完全に解明されていないので、一番わかりやすいクレムチャク⁵⁾の作用機構を図-11 に示す。

図-11 HALS の作用機構

HALS はまず空気中の三重項酸素により酸化されニトロオキサイドラジカルを生成し、バインダーが光劣化されてできたアルキルラジカルを捕獲しアミノエーテルになり、アルキルラジカルと酸素との反応による過酸化ラジカルを捕獲しケトンとアルコールに変化させ、自分自身は元のニトロオキサイドラジカルにもどるこの反応サイクルをくり返す。

3.2 HALS のニトロオキサイドラジカル生成速度

フォード自動車で実験された HALS のニトロオキサイドラジカル生成のデータを図-12 に示す。この図から第二級アミンからなる HALS 1 は非常に短時間の QUV の促進暴露時間でニトロオキサイドラジカルを大量発生している事がわかる。また第三級アミンから成る HALS 2 も HALS 1 にはかなわないが良く似た挙動を示す。HALS 5 や 6 はニトロオキサイドラジカル生成部分が一

図-12 HALS のニトロオキシドラジカル生成量 QUV($\lambda_{\max}$ 313 nm 使用)

HALS 2% をアクリルメラミンのクリアーコートに添加し, ESR (電子スピン共鳴法) によりニトロオキシドラジカルを測定

HALS 1 >N-H —△— HALS 2 >N-CH_3 —□—
 HALS 6 $\text{>N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}$ —○— HALS 5 >N-CO-CH_3 —●—

図-13 ニトロオキシドラジカル生成量に対するパーオキシドラジカルの変化

1% の HALS 1 をアクリルメラミンのクリアーコートに添加し, ESR でラジカル生成量を測定
 NITROXIDE [・NO・] —△—
 PEROXIDE [POO] —□—

カ所のためや高分子量のため発生速度も遅いし量も少ない。次にニトロオキシドラジカル生成と過酸化ラジカルの変化を示したデータを図-13 に示す。この図から明らかなように、過酸化ラジカルは HALS 1 が酸化されてニトロオキシドラジカルを生成し、アルキルラジカルを捕獲しアミノエーテルになるまでかなりの時間が必要な事を示している。この事から発明された HALS 3 のように初めからアミノエーテルの形になっていけば直ぐに過酸化ラジカルを捕獲できるので劣化もそれだけ起こりにくくなるはずである。フォード自動車の実験でも HALS 3 をテストしていれば答えが出たであろう。実際後で示すテストデータによれば、アミノエーテルタイプの HALS 3 は他の HALS に比べて顕著

表-3 HALS の塩基定数

HALS	塩基定数 (pKb)
HALS 1	5.0
HALS 2	5.5
HALS 3	9.6
HALS 5	>12.0
HALS 6	6.7

表-4 HALS の硬化阻害

HALS	振感硬度 (秒)
無添加	122
1 % HALS 2	未硬化
1.4% HALS 3	130
1.7% HALS 5	124

な効果を示す。これから新しい HALS を開発するにあたってはアミノエーテルタイプの構造を持った液状品が望まれる。

3.3 HALS の阻害反応

HALS の使用で注意しなければならない事はアミン系化合物である事から酸触媒が入った系や塗料中に含まれる顔料が酸処理されているような場合、HALS の持つ塩基定数により使用出来ない時がある。表-3 に HALS の塩基定数を示す。この表から HALS 1 や 2 は上述した塗料系では使用出来ない。表-4 に酸触媒系でのテスト結果を示す。塩基定数 5.5 から成る HALS 2 は酸触媒と反応するため硬化不良を起こすが塩基定数の高い

HALS 3 と 5 は何等硬化阻害を起こさなかった。

4. 塗膜の暴露試験結果

ここからは上述の UV 剤や HALS を使用して様々な分野における暴外暴露および促進耐候試験機によるテスト結果を示す。

4.1 自動車用塗料

自動車用塗料では通常 2 コート 1 ペークのメタリックとソリッドカラーおよび 1 コートのソリッドカラーが主流である。最近の傾向は 2 コートのソリッドカラーが増えている。図-14 に中級の樹脂固型分からなる 2C1B (2 コート 1 ペーク) のフロリダ暴露データを示す。この図より無添加のものは 48 カ月後に光沢も落ちブリスタリングを起こしているが、UVA 6 と HALS 2 の併用系は光沢も 6 年たっても高レベルを保っている。UVA 6 と UVA 9 の差は紫外線安定性と吸収波長域の違いによる。図-15 に中級樹脂固型分からなる 2C1B の促進耐候試験機 (QUV) による結果を示す。この図から UV 剤単独では光沢に対して余り効果がない事がわかり、UVA 6 と UVA 7 の差は分子量の違いによる。図-16 に図-15 と同処方にて添加剤処方を変えたデータを示す。この図より UVA 5 と UVA 7 はほとんど同じ効果を持つので、粉末の UVA 5 はいつでも液状からなる UVA 7 に代替可能であるし液状なので使いやすい。図-17 に図-15 と同処方にて HALS の効果の違いを示す。この図からアミノエーテルタイプの HALS 3 が通常の第三級アミンからなる HALS 4 より効果がある事がわかる。理由

図-14 2C1B シルバーメタリックの屋外暴露データ
処 方: 2C1B シルバーメタリック
クリアーコート: アクリルメラミン
ベースコート: PES/CAB/メラミン
焼 付 け: 150°C 20 分
暴 露: フロリダ南面 5 度ブラックボックス

2% UVA 6+1% HALS 2 —△—
2% UVA 9+1% HALS 2 —□—

はアミノエーテルタイプは酸化される必要が無く過酸化物質ラジカルが存在すればすぐに捕獲できるからである。

図-18 に酸触媒含有のハイソリッドのデータを示す。こ

図-15 2C1B シルバーメタリックの QUV データ
処 方: 2C1B シルバーメタリック
(中級樹脂固型分)

クリアーコート: アクリルメラミン

ベースコート: PES/CAB/メラミン

焼 付 け: 130°C 30 分

促進試験機: QUV (λ_{max} 313 nm 8 h UV
70°C/4 h condensation 50°C
サイクル)

2% UVA 7+1% HALS 2 —△—
2% UVA 6+1% HALS 2 —□—
2% UVA 7 —▲—
2% UVA 6 —■—
無 添 加 —

図-16 2C1B シルバーメタリックの QUV データ
処 方: 2C1B シルバーメタリック
クリアーコート: アクリルメラミン
ベースコート: PES/CAB/メラミン
焼 付 け: 130 °C 30 分
促進試験機: QUV (λ_{max} 313 nm, 8 h UV
70°C/4 h_± condensation 50°C)

無添加 —●—
2% UVA 7 —○—
2% UVA 5 —□—
2% UVA 7+1% HALS 3 —△—
2% UVA 5+1% HALS 3 —▲—

図-17 2C1B シルバーメタリックのフロリダ暴露データ

処 方: 2C1B シルバーメタリック クリヤーコート: アクリルメラミン
 ベースコート: PES/CAB/メラミン 焼 付 け: 130°C 30 分
 —■— 無添加 —●— 1% HALS 4+2% UVA 6
 —▲— 1% HALS 3+2% UVA 6

図-18 ハイソリッド樹脂の促進暴露データ

処 方: 2C1B シルバーメタリック
 クリヤーコート: ハイソリッドアクリルメラミン
 ベースコート: ハイソリッドアクリルメラミン
 酸 触 媒: ドデシルベンゼンスルホン酸
 焼 付 け: 120°C 30 分
 促進試験機: QUV(λ_{max} : 340 nm 4 h UV 60
 °C/4 h condensation 50°C)

2% UVA 6+1% HALS 3 —△—
 3% UVA 6+1% HALS 3 —□—
 3% UVA 6+1% HALS 5 —○—
 無添加 — * ワレ発生

のデータからアミノエーテルタイプの HALS 3 は塩基定数が 12 以上のため酸触媒系に適した HALS 5 に比べて顕著な効果を発揮する。理由はアミノエーテルタイプとラジカル捕獲部の違いによる。図-19 と図-20 に水系の 2C1B メタリックカラーと 2C1B ソリッドカラーでの結果を示す。両処方とも水系塗料 (溶剤分 10% 以上) なので液状の UV 剤および HALS を使用した。添加方法は出来ればアミンで中和する 前の バインダーに

図-19 水系2C1B ブルーメタリックの促進暴露データ

処 方: 2C1B ブルーメタリック
 クリヤーコート: 水系アクリル
 ベースコート: 水系アクリル
 焼 付 け: 140°C 30 分
 促進試験機: QUV(λ_{max} : 313 nm 4 h UV 60
 °C/4 h condensation 50°C)
 2% UVA 6+1% HALS 2 —△—
 1% UVA 6+1% HALS 2 —□—
 無添加 —

UV 剤および HALS を添加しよく攪拌すればエマルジョン化出来る。図-21 にフッ素樹脂 (40% 含有) とアクリルメラミンの混合系での結果を示す。フッ素樹脂自身は抜群の耐候性を持っているが光線透過率が秀れているため、中間層やベースコート以下の劣化が厳しいのでクリヤーコートに特に UV 剤を添加しなければフッ素の特性を生かせない。図-22 に新架橋システム (メラミンやイソシアネート架橋以外の架橋法、たとえば酸エポキシ系やポリシロキサン系) のテストデータを示す。奥出⁹⁾らによるとメラミン樹脂が酸性雨で破壊されエッチングの原因になる事が判明しているので酸性雨対策とし

図-20 水系 2C1B ブルーソリッドカラーのフロリダ暴露データ

処 方: 2C1B ブルーソリッドカラー
 クリヤーコート: 水系アクリル
 ベースコート: 水系アクリル
 燃 き 付 け: 140°C 30 分
 屋 外 暴 露: フロリダ南面 5 度ブラックボックス (unheated)

2% UVA6+1% HALS2 —△—
 1% UVA6+1% HALS2 —□—
 無添加 —

てはメラミン架橋以外の方法が考えられているが、強い塩基性触媒や金属触媒が存在する系ではベンゾトリアゾール系の UV 剤は以下のように反応しキノイド構造を生成するため黄変するので使用出来ない。

この系に対して有効な UV 剤が最近注目を集めているトリアジン系 UV 剤 (UVA 11 および 12) で黄変の

図-22 新架橋システムの UVA 暴露データ
 1.5% UVA12/1% HALS3

処 方: 2C1B シルバーメタリック
 クリヤーコート: 二液エポキシ
 ベースコート: PES/CAB/メラミン
 触 媒: アミン系触媒
 促進試験機: QUV (λ_{max} : 313 nm 8 h UV 70 °C/4 h condensation 50°C)

心配はない。図-23 に 1 コートのソリッドカラーのデータを示す。このように 1 コートのソリッドカラーの場合はクリアー層が数ミクロンしかないので UV 剤の効果はさほど期待出来ず、HALS 単独で表面層を保護する事により効果を発揮する。顔料の変退色を除けば HALS 単独で十分である。

4.2 粉体塗料

粉体塗料は唯一溶剤を一切使わないので環境問題を考えると最も有効な塗料であるが、今迄はどうしても表面が油肌になる欠点があったが、最近では改良されアメリカでは自動車用塗料で水系のベースコートの上のトップ

図-21 フッ素樹脂含有の 2C1B シルバーメタリックのフロリダ暴露 3 年後のデータ

□ 20 度光沢 ▨ % 鮮映性

処 方: 2C1B シルバーメタリック
 クリヤーコート: 40% フッ素メラミン 60% アクリルメラミン
 ベースコート: PES/CAB/メラミン
 焼 き 付 け: 140°C 30 分 膜 厚: 40~45 ミクロン

図-23 1Cソリッドカラーの Xenon WOM 暴露データ

処 方: 1C レッドソリッドカラー
 樹 脂: アルキッドメラミン
 焼 き 付 け: 130°C 30 分
 促進試験機: Xenon WOM (CAM サイクル)
 2% UVA7+1% HALS3 —△—
 1% HALS3 —○—
 無添加 —

図-24 粉体塗料の QUV 暴露データ

処 方: 2C2B シルバーメタリック
 クリヤーコート: 脂肪族 PES/TGIC
 ベースコート: 水系アクリル (予備乾燥 130°C 30 分)
 膜 厚: 60 ミクロン (クリヤーコート)
 焼 き 付 け: 200°C 15 分
 促進試験機: QUV ($\lambda_{\max}$: 340 nm 8 h UV 70 °C/4 h condensation 50°C)
 1.0% UVA5+1.0% HALS6 —△—
 1.0% UVA5+1.0% HALS2 —□—
 無添加 —

クリヤーコートで検討されていて、近い将来粉体塗料によるトップコートも夢ではない。UV 剤や HALS も粉末のものが用意されているが、粉体用に適した両添加剤は押し出し成型温度にマッチした融点を持ちかつ耐熱性に優れたものが要求されるので、これらの条件をクリヤーできる添加剤の開発が望まれる。また粉体塗料用の静電ガンでトリボガンのチャージ改良剤としてアミン系化合物がよく使用されているが、ここに来て HALS 7 が

図-25 コイルコーティングの Xenon WOM 暴露データ

処 方: 2C1B ソリッドカラー
 クリヤーコート: アクリル/イソホロンジイソシアネート
 ベースコート: PES/メラミン
 膜 厚: クリヤーコート (15 ミクロン)
 ベースコート (15 ミクロン)
 焼 き 付 け: 240°C 40 秒
 促進試験機: Xenon WOM (CAM-7 サイクル)
 1.5% UVA6+0.5% HALS2 —△—
 1.0% UVA6+0.5% HALS2 —○—
 無添加 —

図-26 塩ビゾルコイルコーティングの QUV 暴露データ

処 方: 1C ブルーソリッドカラー
 樹 脂: 塩ビゾル
 プライマー: PES/メラミン
 基 板: アルミニウムパネル
 焼 き 付 け: 230°C 50 秒
 初期光沢: 40 (60 度)
 促進試験機: QUV ($\lambda_{\max}$: 313 nm 4 h UV 60 °C/4 h condensation 50°C)
 1.0% UVA5+1.0% HALS2 —△—
 無添加 —

低濃度の 0.2% の添加でこの効果を発揮するかもしれない。

図-24 に粉体塗料のクリヤーコートのデータを示す。ここでは液状の HALS 2 も 1% 位添加の場合は使用可能である。最近では粉体塗料によるコイルコーティングが

図-27 1C ソリッドカラーの促進暴露データ

処 方: 1C ソリッドカラー
樹 脂: 常乾アルキッド
顔 料: Chrome Yellow/Molybdate Orange

促進試験機: Xenon WOM (CAM-7 サイクル)

2.0% HALS 2 —△—
1.0% HALS 2 —□—
無添加 —

図-28 木工塗料の Xenon 150 暴露データ

処 方: 2 コート (シーラー及びトップコート)
樹 脂: アルキッド/尿素 ホルムアルデヒド
硬化法: 酸硬化
膜 厚: 各 35 ミクロン
木 材: カエデ

促進試験機: Xenotest 150

無 添 加 —
2.0% UVA 6 in sealer —△—
1.5% UVA 6 in top coat —□—
3.0% UVA 6 in top coat —○—
2.5% UVA 6 —
+0.5% ヒンダー ドフェノール系酸化防止剤
in top coat —●—

家電用に普及していると聞く。

4.3 コイルコーティング

コイルコーティングの場合は焼き付け温度が高く、たとえば 230~250°C で短時間 (1 分以内) ではあるが、耐熱性の優れた UV 剤や HALS の選択が必要である。

図-29 DIY ウッドステインの屋外暴露データ

処 方: 3C ステイン
トップコート: 2C 色なしステイン
ベースコート: ライトオークビグメントォッドステイン

2/1% UVA 4/HALS 3 in top
+2% HALS 3 in pigmented stain
—△—
2/1% UVA 4/HALS 3 in top
pigmented stain unstabilized
—○—
無添加 —

屋根用のカラートタンあたりでは保障期間が 15 年の処もあると聞く。図-25 と図-26 にコイルコーティングのデータを示す。

4.4 メンテナンス塗料

メンテナンス塗料は一般的に常乾アルキッド樹脂がメインで今迄あまり耐候性の要求はなかったが、最近この分野も耐候性を改良する動きが出て来ている。図-27 にメンテナンス塗料のデータを示す。このテストでは HALS 2 を使用しても硬化阻害は見られなかったが、もし問題が起こるようであればアミノエーテルタイプの HALS 3 で解決出来る。

4.5 木工塗料

木工塗料は北欧や北米で屋外用途での使用が多いため、UV 剤や HALS の使用量は自動車用塗料に次いで多い。残念ながら日本ではポテンシャルはあるが、まだまだ屋外での使用には制限があり、特に最近では木造家屋での玄関に採用され始めている。木目の特徴を生かして屋外での使用計画を立てているメーカーも多くなっている。またこの分野では UV 硬化塗料もさかんに使用されているので耐候性を改良出来る処方も研究されているが、たとえばクリプト化合物 (UV 剤の水酸基を酢酸でブロックし UV 照射中は全く紫外線を吸収しないので硬化スピードを落とさず、乾燥塗膜になった後プロ

表-5 UV 剤及び HALS の用途別一覧表

自動車用塗料							粉体塗料	コイルコー ティング	メンテナンス 塗料	木工塗料					
添 加 剤	酸 触 媒 系 ア ク リ ル メ ラ ミ ン	通常 ア ク リ ル メ ラ ミ ン	二液 ポリウレタン	アル キッド メラミン	フッ 素 樹脂	強塩基／ 金属触媒系 新架橋	水素 ア ク リ ル エ マ ル シ ョ ン	ア ク リ ル	ポリ エ ス テ ル ／ イ ソ シ ア ネ ー ト	塩 ビ ゾ ル	ポリ エ ス テ ル ／ メ ラ ミ ン	ア ク リ ル ／ イ ソ シ ア ネ ー ト	常 乾 ア ル キ ッド	ア ク リ ル エ マ ル シ ョ ン	ア ル キ ッド ／ ウ レ タ ン
UVA 1	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	×
UVA 2	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	×
UVA 3	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×
UVA 4	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○
UVA 5	×	○	○	○	○	×	×	○	○	△	△	△	△	○	×
UVA 6	○	○	○	○	○	×	○	×	×	○	○	○	○	○	○
UVA 7	○	○	○	○	○	×	○	×	×	○	○	○	○	○	○
UVA 8	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	×
UVA 9	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○
UVA 10	△	△	△	△	△	△	×	△	△	△	△	△	○	△	×
UVA 11	○	○	○	○	○	○	△	×	×	○	○	○	○	○	△
UVA 12	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○
HALS 1	×	△	△	△	△	△	×	△	△	△	△	△	×	△	△
HALS 2	×	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	△	○	○
HALS 3	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○
HALS 4	×	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	△	○	×
HALS 5	○	△	△	△	△	△	×	△	△	△	△	△	△	△	×
HALS 6	×	△	△	△	△	△	×	○	○	△	△	△	△	△	×
HALS 7	×	△	△	△	△	△	×	○	○	△	△	△	△	△	×
HALS 8	△	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	△	○	×
HALS 9	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△	○	△
HALS 10	△	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△	○	△
HALS 11	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△	○	△
HALS 12	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	○	△	○	△

○：使用可 △：一部使用可 ×：使用不可

ックがはずれ ケトーエノールの互変異性を持つ UV 剤として作用する) などが試行錯誤の段階に来ているので、近い将来 UV 塗料の屋外使用もハイピッチで進むものと考えられる。HALS は紫外線を吸収しないので何等問題なく使用出来る。図-28 と図-29 に木工塗料のテストデータを示す。これらのデータから木工塗料も十分耐候性を改良出来る事がわかる。

5. UV 剤と HALS の用途別一覧表

今迄たくさんの UV 剤および HALS を述べてきたが、ここに用途別の一覧表を作成したので塗料設計する時の参考にしてほしい(表-5)。

お わ り に

塗料用で使用されているか、現在評価中の UV 剤お

よび HALS について述べたが、今後開発されるべきものは UV 剤では粉体塗料と UV 硬化塗料であり、HALS はアミノエーテルタイプの透導体による粉末のタイプも粉体用には必要である。また今回は述べなかったがマイクロゲル用の反応性 UV 剤や HALS も開発されているので一言つけ加えたい。最後にこれから塗料設計する時の耐候性改良に対して何らかの参考になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) H. J. Heller, H. R. Blattmann : *Pure Appl. Chem.*, 36, 141 (1973)
- 2) J. J. Colling, P. W. Wilkinson : *J. Oil. Col. Assoc.*, 58, 377 (1975)
- 3) M. Renbold, G. Berner : CIBA-GEIGY
- 4) J. G. Coluert, J. N. Pitts, Jr.: "Photochemistry" P. 534, John Wiley & Sons, Inc., New York (1967)
- 5) P. Klemchuk et al.: *Polym. Degrad. and Stab.*, 27, 65 (1990)
- 6) 自動車分野における新架橋系塗料, 日本ペイント(株)