

● HDI 系低粘度ポリイソシアネートの硬化剤としての特徴

ウレタン研究所 コーティンググループ

堀口 健二
野口 周人
城野 孝喜

1. はじめに

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を硬化剤に用いたポリウレタン塗料は、屋外の使用であっても長期にわたり外観を維持できる優れた耐候性を有する。当社では、コロネート[®]HXR を代表として、各種 HDI 系ポリイソシアネートを展開しており、自動車やプラスチック部品、建築外装など幅広い用途で活用されている。

近年では、低粘度タイプの硬化剤需要が高まっている。その背景にはハイソリッド塗料の普及がある。ハイソリッド塗料とは、世界的な環境意識の高まりから、大気汚染の原因となる揮発性有機化合物（VOC）の排出削減を目指し開発された塗料の一つで、塗料に含まれる有機溶剤を低減し固形分比率を高めた塗料を指す。塗料の設計としては、実使用における最適な塗装粘度を確保する必要があるため、溶剤削減と併せて低粘度なポリオールやポリイソシアネートを塗料原料に用いるのが一般的である^[1]。

ハイソリッド塗料の中でも高い反応性を有するウレタン 2 液硬化型のハイソリッド塗料は、乾燥に要するエネルギー抑制も可能であることから、VOC と二酸化炭素双方の排出量低減に寄与するため、多方面で従来塗料からの置き換えが進んでいる。今後は、環境規制の厳格化により、低 VOC 塗料開発の加速は必至で、ハイソリッド塗料においては更なる溶剤レス化が進むと考えられる^{[2][3]}。

我々はこのような背景に基づき従来の当社製品ラインナップよりも低粘度でありながら同等の塗膜性能が得られる硬化剤の開発が必要と考え、新規な HDI 系

低粘度ポリイソシアネート「コロネート[®]HXSLV」を開発した。本報では、コロネート[®]HXSLV の硬化剤としての特徴を紹介する。本技術のハイソリッド塗料への応用により、大気汚染を引き起こす VOC 削減を通じた健康被害や環境汚染の減少、また二酸化炭素削減を通じた気候変動リスク低減に貢献することを目指す。

※コロネート[®]は東ソーの登録商標。以下[®]は省略。

2. 硬化剤としての特徴

表 1 にコロネート HXSLV と従来製品の比較を示す。汎用的なポリイソシアネートであるコロネート HXR と比較し、コロネート HXSLV は大幅に粘度が低減されており、コロネート HXR を酢酸ブチルで希釈したコロネート HXR90B と同程度の粘度であることが分かる。

3. 塗膜物性

汎用アクリルポリオールを用いた塗膜物性評価を実施した。塗膜物性評価は、耐屈曲性試験、耐おもり落下性、付着性にて評価し、23℃、相対湿度 50% 環境下で行った。塗膜作成条件を表 2 に、評価方法の詳細を表 3 に示す。各種評価の結果、いずれの物性もコロネート HXR とコロネート HXSLV とでは同等の性能を示した（表 4）。

また、耐候性についても比較した。耐候性評価には促進耐候性試験機 QUV（Q-LAB 製）を用い、70℃下 UV 照射（UVB313）8 時間後、50℃下温水噴霧 4 時間

表 1 ポリイソシアネートの性状（代表値）

	25℃粘度 [mPa・s]	固形分 [%]	NCO 含量 [%]
コロネート HXSLV	440	100	22.6
コロネート HXR	2600	100	21.8
コロネート HXR90B	450	90 (酢酸ブチル希釈)	19.6

表2 塗膜作成条件

項目	条件
アクリルポリオール	100 mgKOH/g (樹脂として)、Tg=50℃
塗料固形物	45% (酢酸ブチル希釈)
配合比	1.0 (NCO mol/OH mol)
膜厚	20 μm (乾燥後)
養生	室温×30分→80℃×10時間
基材	SPCC SB (JIS G3141/ブライツ仕上げ平滑)
塗工方法	アプリケーション

表3 塗膜評価方法

試験項目	試験方法	
耐屈曲性	円筒形マンドレル法	JIS K 5600-5-1
耐おもり落下性	デュボン式 500g	JIS K 5600-5-3
付着性	クロスカット法	JIS K 5600-5-6

表4 塗膜評価結果

	耐屈曲性	耐おもり落下性	付着性
コロネート HXSLV	2mm 合格	100cm 合格	分類0 (100/100)
コロネート HXR	2mm 合格	100cm 合格	分類0 (100/100)

の計12時間を1サイクルとし、これを48サイクル総計576時間実施した。試験後の光沢保持率を比較しても、コロネート HXSLVは汎用的なポリイソシアネートと遜色ない耐候性を示した(図1)。

4. イソシアネートの浸透性

ウレタン2液硬化型塗料は、しばしば多層コーティングにも用いられ、例えば自動車外装塗料のクリア

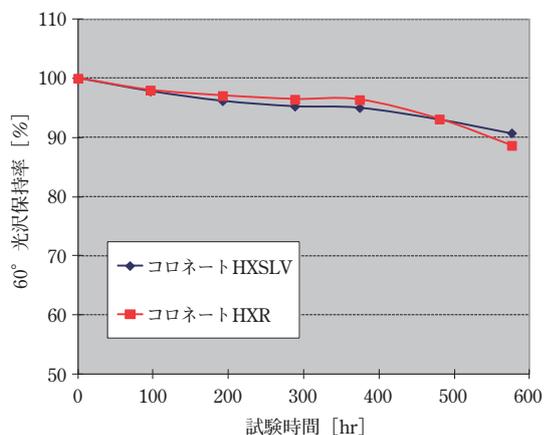


図1 耐候性試験による光沢変化

トップコートでの採用も着実に増加している。そのような多層コーティングでコロネート HXSLVを応用した場合に期待される機能について説明する。

ポリプロピレン基材上に水性アクリルエマルション(下層)を乾燥後膜厚10 μmとなるように塗装し、予備乾燥を行った。続いて、ウレタン2液硬化型塗料(上層)を塗装し、90℃にて養生し複層塗膜を得た。さらに、基材から剥離したこの複層塗膜を用いて、X線光電子分光分析(XPS)により、複層塗膜の下層側から上層側へスパッタリングを行い、深さ方向の窒素原子濃度を測定した。本評価で用いた水性アクリルエマルションは窒素原子を含まないため、下層で検出された窒素原子は、上層側から浸透したイソシアネート成分に由来するものである。このようにして、下層の窒素原子濃度を比較することで、イソシアネートの浸透性を評価することが出来る。

図2に測定結果を示す。コロネート HXRは、トップ層に近くなるにつれ窒素濃度が上昇していくのに対し、コロネート HXSLVはスパッタリング開始直後から窒素原子が多く検出されており、ベース層の最下層部までイソシアネート成分が浸透していた。以上の結果から、コロネート HXSLVはより高い下層浸透性を有していることが分かり、この浸透効果によって、下

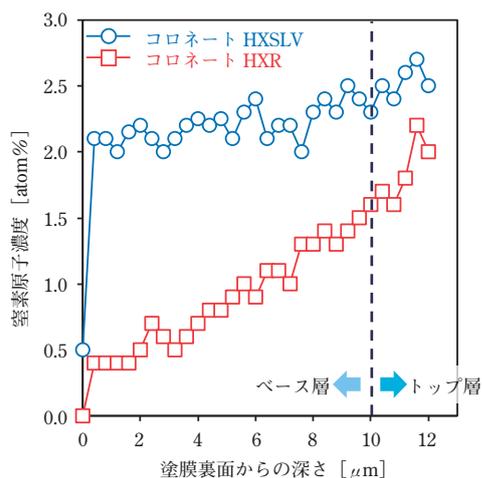


図2 複層塗膜のベース層側の窒素含有量

トップコート硬化剤	コロネート HXSLV	コロネート HXR
密着性評価結果	分類1	分類3

図3 密着性評価結果

層の密着性向上や、浸透したイソシアネート成分と下層樹脂との反応による複層塗膜の性能向上が期待される。

また、密着性確認のため、青色染料で着色した水性アクリルエマルジョンを白色アクリル板に塗装し予備乾燥後、ウレタン2液型塗料を塗装し複層塗膜を得た。なお、乾燥温度等の作成条件は前述の浸透性を評価した塗膜と同一である。得られた複層塗膜の付着性を100マスのクロスカット法 (JIS K 5600-5-6) にて評価した。その結果、浸透性に乏しいコロネート HXRは、塗膜の切れ目で剥離が生じたのに対し、高い浸透性を示したコロネート HXSLVは塗膜の切れ目の剥離が減少しており、浸透性が下層密着性の向上に寄与したことが示唆された (図3)。

5. おわりに

本報で紹介したコロネート HXSLVは、低粘度でありながら、従来の HDI系硬化剤同等の塗膜物性を示したため、従来型の硬化剤からの置き換えが可能であることが確かめられた。また、高い下層浸透性を有することも確認され、浸透性を生かした多層コーティン

グの設計も可能になると考えられる。

ハイソリッド塗料のみならず、一部の分野では溶剤を含まない無溶剤型塗料も実用化されており、環境対応型塗料は今後も採用が進むと見込まれる。コロネート HXSLVの環境対応型塗料への応用が有機溶剤使用量の削減に貢献できるものと期待している。

6. 参考文献

- [1] 谷口彰敏、自動車用塗料・コーティング技術の動向と今後の展望 28-37、38-45 (2002)
- [2] 田中一志 (富士キメラ総研)、2010年版 機能性塗料・コーティングの現状と将来展望、192-195、256-261、267-273 (2010)
- [3] 田中一志 (富士キメラ総研)、2018年版 機能性塗料市場・グローバル展開と将来展望 145-157 (2017)

