

# ●速乾 HDI 系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  
長岡 毅  
城野 孝喜

## 1. はじめに

ポリウレタン系塗料は、ポリオール（主剤）をポリイソシアネート（硬化剤）で硬化させ、塗膜を形成する塗料である。塗料用イソシアネート硬化剤の一つである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は、屋外暴露で黄変しないため無黄変硬化剤とも呼ばれ、自動車、プラスチック部品、建築外装などのトップコート用に使用されている。無黄変硬化剤はその高い有用性から国内外で成長を続けており、各メーカーが様々な製品をラインナップしている。

当社では、コロネート HX やコロネート HXR を中心に多くの塗料用イソシアネート製品を提供しているが、市場ニーズの多様化に対応し他社製品との差別化を図っている。その中で、無黄変で速乾性を有する硬化剤を開発し製品化している。

本稿では、無黄変速乾硬化剤の開発経緯と製品の特徴について報告する。

## 2. 開発経緯

世界の塗料市場に目を向けると、発展の著しい自動車用塗料や建築外装用塗料、家電、家具向けプラスチック用塗料においては、美観維持の観点から紫外線によ

り塗膜が変色劣化しないこと（耐候性）に加え、生産性および作業性の観点から塗膜の速乾性が求められている<sup>[1][2]</sup>。

一般的なポリウレタン系塗料用硬化剤は、トルエンジイソシアネート（TDI）系硬化剤のようにベンゼン環を有する芳香族系硬化剤と、HDI 系硬化剤のようにベンゼン環を有さない脂肪族系硬化剤とがある。芳香族系硬化剤は速乾性に優れるが耐候性に劣るという欠点がある。一方、脂肪族系硬化剤は耐候性に優れるが、芳香族系硬化剤と比べイソシアネート基の反応性が低いため、塗膜の乾燥が遅いという欠点がある<sup>[1]</sup>。

このため、耐候性と速乾性の両立が求められる用途では、無黄変硬化剤である HDI 系ポリイソシアネートを使用し、触媒（スズ触媒など）添加や高温で強制乾燥させるなどの対応がなされている。しかしながら、触媒添加では急激な反応による塗膜の収縮不良の発生や、塗料配合液のポットライフ（可使用時間）が短くなるなどの問題がある。また、強制乾燥では加熱のためのエネルギーコストがかかるという問題がある<sup>[2][3]</sup>。

我々はこれらの問題を解決すべく開発を進めた。その結果、独自のイソシアネート変性技術により、硬化剤の骨格中に触媒活性を有する構造を直接導入することで、速乾性とロングポットライフを両立した無黄変速乾硬化剤を開発することに成功した。

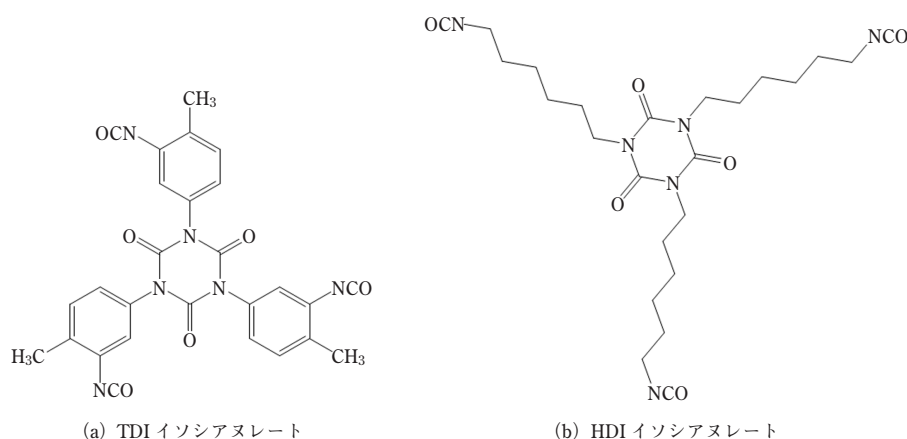


図1 硬化剤の構造例（ポリイソシアネート）

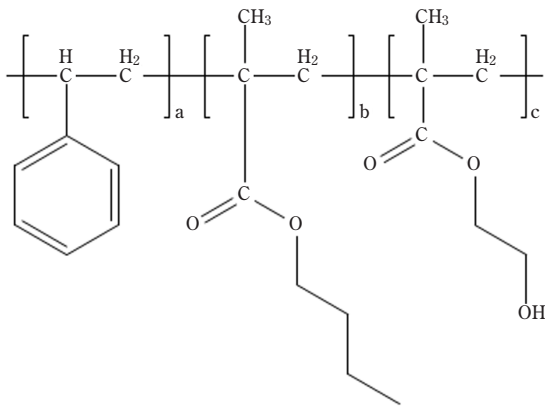


図2 主剤の構造例 (アクリルポリオール)

### 3. 設計のコンセプトと硬化剤としての特徴

#### [1] 設計のコンセプト

前述の通り、通常、HDI系ポリイソシアネートの反応性を高めるためには触媒が添加されるが、この方法ではポットライフが短くなるという問題がある。この理由として、添加された触媒は系内を自由に移動できるため、塗料配合液中でも反応が促進され短時間で

ゲル化に至ると考えられる。そこで我々は、硬化剤骨格中に触媒活性を有する構造を直接導入することにより、塗料配合液中では触媒の動きを制限でき、かつ基材へ塗料配合液が塗装され、溶剤が揮発し固形分濃度が高くなると触媒構造を導入したポリイソシアネートとポリオールとの距離が近づいてウレタン化反応が促進されると考えた(図3)。このようにして開発されたのが無黄変速乾硬化剤シリーズのコロネート2715、コロネート2716、コロネート2851である(表1)。これらの基本骨格はHDI系ポリイソシアネートであるが、イソシアネートの官能基数と触媒成分の導入量がそれぞれ異なっており、ユーザーが目的と使用条件にあわせて選択することが可能である。

#### [2] 塗膜乾燥性

塗装工程を含む実生産においては、生産ラインのスピードアップと、塗膜養生時間短縮による出荷までの日数短縮は常に課題として挙げられる。従って、作業性と生産性の観点から、塗膜の乾燥性は塗料において重要な性能のひとつといえる。

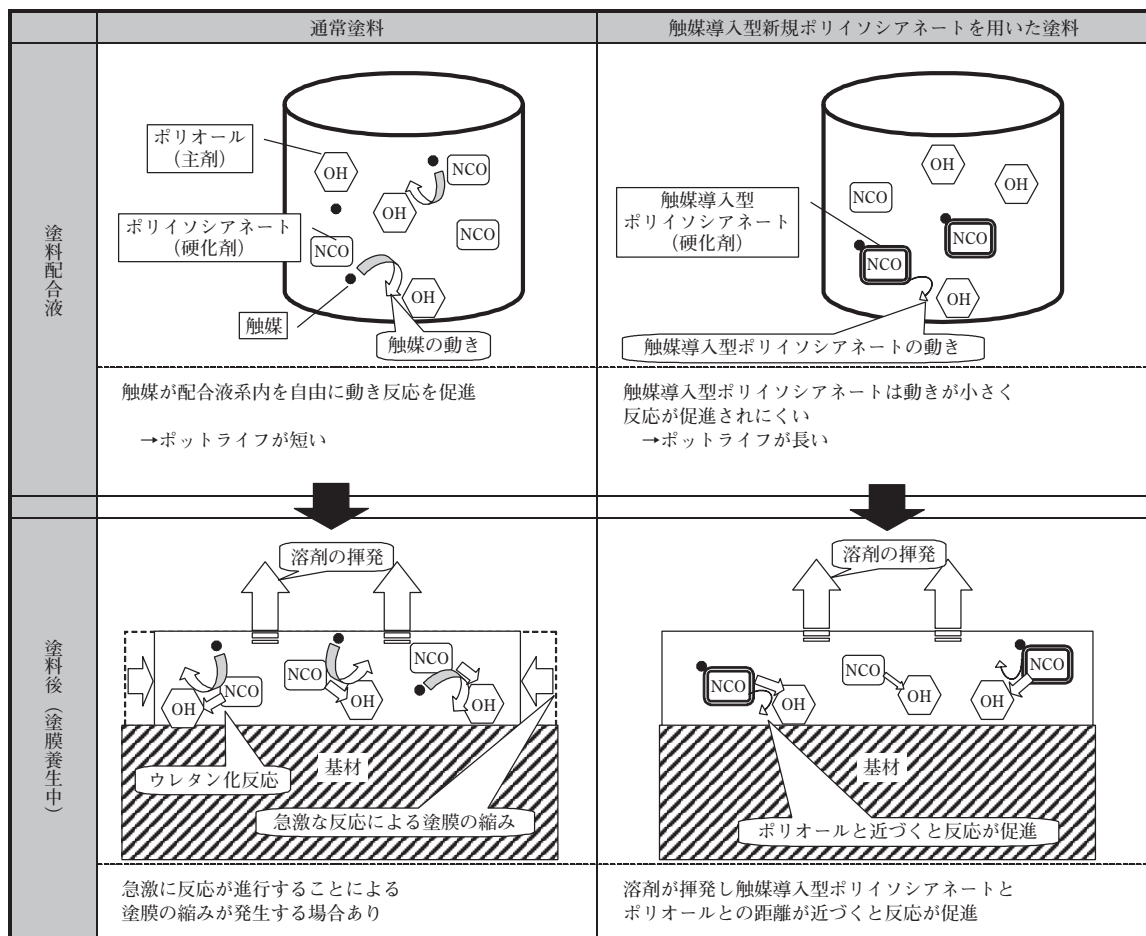


図3 分子設計のコンセプト

表1 開発品の一般性状

試験項目	コロネート HX (標準品)	コロネート 2715 (開発品)	コロネート 2716 (開発品)	コロネート 2851 (開発品)
外観	淡黄色液体	淡黄色液体	淡黄色液体	淡黄色液体
固形分 (%)	100	90	29	100
NCO 含量 (%)	21.1	18.7	5.7	19.2
粘度 (mPa・s at 25°C)	2,300	480	1.6	11,900
溶剤組成	—	酢酸エチル	酢酸ブチル	—

塗膜乾燥性の一般的な評価指標としては、指触乾燥時間、指圧乾燥時間、完全硬化時間がある。指触乾燥時間は、塗膜のべたつきがなくなるまでの時間、指圧乾燥時間は、べたつきがなくなった塗膜を強く押さえつけても跡が残らなくなるまでの時間を指し、これら二つは初期乾燥性の指標ともなる。また、完全硬化時間は、塗膜が溶剤に曝されても塗膜外観が損なわれなくなるまでの時間を指す。

表1に示した4種類の硬化剤に加え、比較として、初期乾燥性に優れるTDI系ポリイソシアネートを用い、表2の条件に従い塗料配合液を基材へ塗装した後、80°Cで乾燥した場合の塗膜乾燥性を評価した。なお、ここでの完全硬化時間は、メチルエチルケトンを含ませた脱脂綿で塗膜を100往復擦った後でも塗膜外観に変化が見られなくなるまでの時間とした。

表2 塗料配合条件

主剤	アクリディック A-801 (DIC 製)
配合比 R (NCO/OH)	1.0
配合固形分 (%)	45
希釈溶剤	酢酸ブチル

評価の結果、コロネート HX の乾燥性は、指触乾燥時間 90 分、指圧乾燥時間 240 分、完全硬化時間 360 分であったのに対し、開発品のコロネート 2715 は指触乾燥時間 20 分、指圧乾燥時間 60 分、完全硬化時間 80 分であり、いずれの項目でも約 4 分の 1 以下まで乾燥時間が短縮されていることがわかる。さらに、コロネート 2716 とコロネート 2851 の指触乾燥時間と指圧乾燥時間は、初期乾燥性に優れる TDI 系ポリイソシアネートと同等の 10 分以下、完全硬化時間は TDI 系ポリイソシアネートの 90 分よりもさらに短く、コロネート 2716 は 40 分、コロネート 2851 は 30 分であった。この結果から、開発品を用いることで完全硬化時間を標準品よりも大幅に短縮することができ、また、コロネート 2716 とコロネート 2851 は TDI 系ポリイソシアネート同等以上の乾燥性を有することがわかった。

### [3] ポットライフ

2液硬化型ウレタン塗料は、ポリオールとポリイソシアネートのウレタン化反応を伴う塗料である。これらを混合すると三次元架橋構造を形成しながら高分子化するため、塗料配合液は、徐々に粘度が上昇し、や

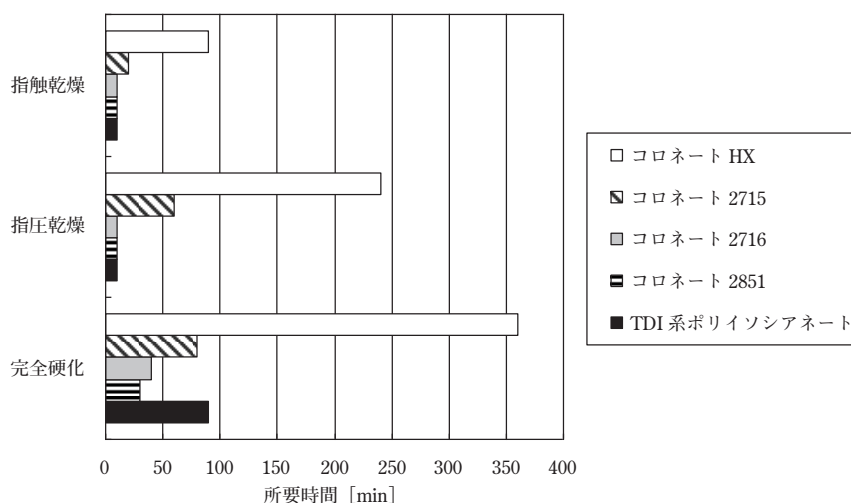


図4 塗膜乾燥性

がてはゲル化するため、塗装することができなくなる。従って、実生産においては、塗装に適する粘度が保たれる時間、すなわちポットライフ（可使用時間）がより長いことが理想的である。

表1に示した4種類の硬化剤に加え、比較として、最も乾燥性の高いコロネート2851と同等の、80℃環境下での完全硬化時間30分となるように一般的に用いられるスズ触媒（ジブチルスズジラウレート）を主剤側に添加したHDI系ポリイソシアネートの粘度変化を測定した。塗料配合液は表2の条件に従い作製した。

コロネート2715とコロネート2716は、前述の通り乾燥性の面でコロネートHXよりも優れているにもかかわらず、それらの塗料配合液の粘度変化はコロネートHXとほぼ同等であった。また、スズ触媒を添加したポリイソシアネートは6時間経過後から急激に粘度が上昇し、9時間経過時点でゲル化したのに対し、コロネート2851は10時間経過時点でもゲル化せず液状を保っていた。これらの結果から、開発品は速乾性を示し、かつロングポットライフを有することがわかる。

#### [4] 耐候性

塗膜の基本的な役割として、基材の劣化を防止するとともに塗装物の外観を長期間美しく保つことが挙げられる。塗膜が劣化する主な要因は天候（太陽光中の紫外線や熱、湿度）によるもので、これらの影響を受けた塗膜は黄変し光沢が失われ、最終的には白亜化（チョーキング）し、基材を保護する役割を失う。従って、長期にわたりそれらの要因に対する耐久性、すなわち耐候性に優れた塗料が求められる。

表1に示した4種類の硬化剤に加え、比較として、TDI系ポリイソシアネートの耐候性を促進条件にて評

価した。評価に用いた塗膜は、表2の条件に従い塗料配合液を基材へ塗装した後、80℃で乾燥したものをを用いた。測定した項目は60°鏡面光沢の光沢保持率（図6）と塗膜の色差 $\Delta E$ （図7）である。まず、光沢保持率をみると、無黄変硬化剤であるコロネートHXおよびコロネート2715、コロネート2716、コロネート2851は、試験時間約300時間まで高い光沢保持率を維持しているのに対し、TDI系ポリイソシアネートは試験開始直後から著しい光沢低下が見られ、約200時間経過時点で塗膜が分解しチョーキングしていることが確認された。また、色差をみると、コロネートHXおよびコロネート2715、コロネート2716、コロネート2851は同等の挙動で推移しており、その値が最大でもおよそ $\Delta E = 2$ と比較的小さいことから、紫外線による塗膜の色の変化が少ないことがわかる。一方、TDI系ポリイソシアネートは、色差変化が大きいことからわかるように、試験後の塗膜は著しく黄変していた。

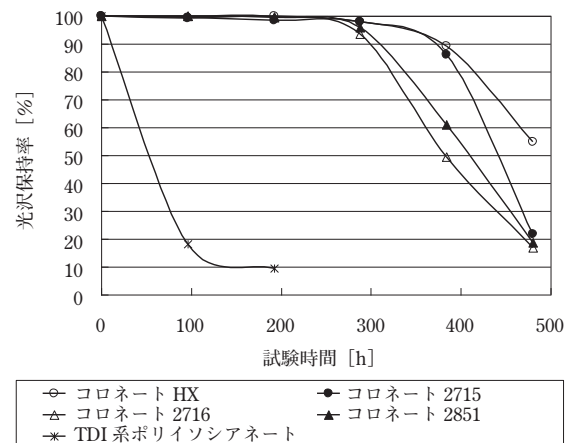


図6 光沢保持率 (60° 鏡面光沢)

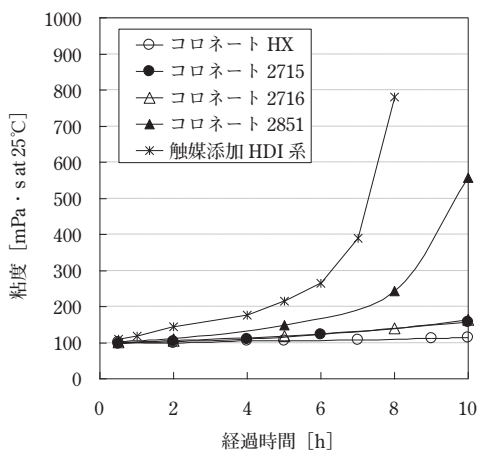


図5 塗料配合液の粘度変化

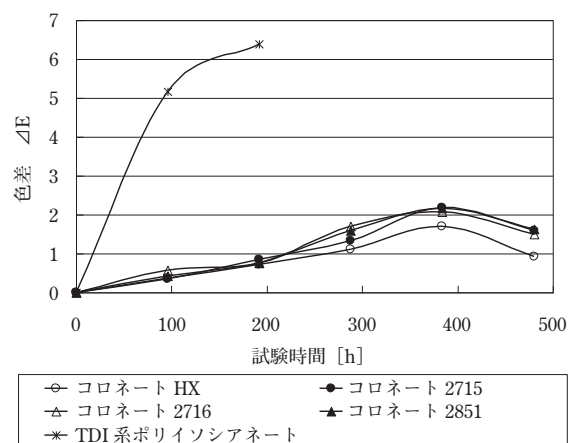


図7 色差

#### 4. おわりに

末端ユーザーの生産ラインにおいては、生産性の向上と乾燥に必要なエネルギーコストの削減、さらに常温乾燥可能となれば加熱乾燥工程の排除に繋がるという理由から、塗料の乾燥性向上に対するニーズは高い。一方で、特に塗料の置き換えに際しては、ポットライフを含め従来使用していた塗料と同様に使用可能であることといったハンドリング面の要望もある。

新開発の無黄変速乾硬化剤は、本稿で述べた速乾性とロングポットライフとの両立が塗料メーカーから評価され、現在、自動車補修用塗料クリアトップコート用硬化剤や木工塗料トップコート用硬化剤、プラスチック塗料用硬化剤として使用されている。今後、新規に開発した無黄変速乾硬化剤を国内外で積極的に紹介し、また塗料だけでなく、接着剤、インキ分野にも幅広く横展開を図っていきたい。

#### 5. 引用文献

- [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 (2002)
- [2] 河合宏紀, 最新・工業塗装ハンドブック (2008)
- [3] 岩田敬治, ポリウレタン樹脂ハンドブック (1987)

