

●低温硬化ブロックイソシアネート

研究本部 石化・高分子研究センター ウレタン研究所 コーティング第1グループ

野口 周人
安田 齊弘
中島 雄次

1. はじめに

ポリウレタン樹脂は、OH 基含有化合物（ポリオール）と NCO 基含有化合物（ポリイソシアネート）を混合、硬化^[1]させることで得られる。生成するウレタン結合は、弾性や靱性に優れることから建築、自動車など広い分野で利用されている。

ブロックイソシアネート（BI）は、各種ブロック剤で NCO 基を保護した化合物であり、常温ではポリオールと反応せず比較的安定で、加熱することでブロック剤が脱離して NCO 基を再生し、ポリオール等と反応する（図 1）^{[1][2]}。BI を用いた一液型塗料は常温付近では反応せず安定なため可使用時間に制限がなく、施工が簡便であることから、自動車などライン塗装で多く使用されている^[3]。

近年では世界的な脱炭素の潮流が加速する中、CO₂ 排出抑制のため塗装工程の熱エネルギー削減要求が高まっており、より低温で反応し硬化する BI が求められている。

低温硬化 BI としては、ブロック剤をピラゾールや活性メチレン系（マロン酸ジエチルなど）としたものや、ブロック剤解離触媒を用いるものが知られているが、市場要求の 80℃での硬化性が不十分であることや、硬化温度を下げると常温でも硬化反応が進み、可使用時間が制限される（塗料安定性が悪い）という課題があった。

これらの課題解決に向けて、我々はブロック剤の解離触媒に着目し、感温性のある触媒と汎用ブロック剤であるメチルエチルケトンオキシム（MEK オキシム：解離温度 160℃）^[4]を組み合わせることで、80℃で硬化可能、かつ塗料安定性に優れる「コロネート[®] BI-80」を開発した。本報では、コロネート[®] BI-80 の硬化剤としての特長を紹介する。

※コロネート[®] は東ソーの登録商標。以下[®]は省略。

2. コロネート BI-80 の特長

コロネート BI-80 の性状、構成を表 1、図 2 に示す。感温性のある四級アンモニウム塩を触媒に用いることで、塗料安定性を維持したまま、汎用 BI に比べて硬化温度を大幅に低減した。

3. 性能評価

アクリルポリオールを主剤に、表 2 に示す BI を硬化剤に用いて、（1）低温硬化性、（2）塗料安定性、（3）塗膜物性を評価した。BI は汎用の他、従来低温硬化を比較対象とした。

（1）低温硬化性

60℃～160℃の各温度で 20 分間、焼き付け乾燥を行った塗膜のゲル分率測定結果を図 3 に示す。BI-80

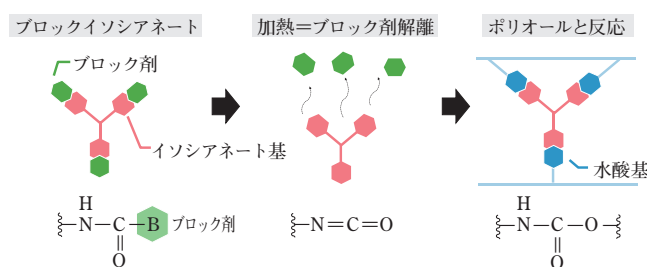
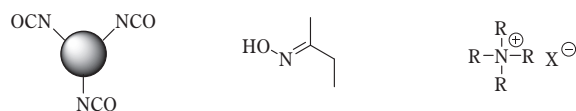


図 1 ブロックイソシアネートを用いたポリウレタン樹脂の形成

表1 BIの性状と硬化温度(代表値)

	有効 NCO [wt%]	固形分 [wt%]	希釈溶剤	25℃粘度 [mPa·s]	硬化温度 [℃]
BI-80	10.6	75	酢酸ブチル	1,200	80
汎用 BI	11.3	75	石油系	3,500	160



ポリイソシアネート ブロック剤: MEKオキシム解離触媒: 四級アンモニウム塩

図2 BI-80の構成

は70℃からゲル分率が上昇し、80℃×20分で90%に達した。汎用BIが140℃、従来低温硬化BIが80℃からゲル分率が上昇を始めるのに対し、BI-80は、70℃からゲル分率が上昇していることから、より低温でブロック剤解離が始まっていることが分かる。

<ブロックイソシアネートの反応解析>

BI-80の低温硬化性が向上した要因を考察するため、硬化過程を観察可能な加熱FT-IRによる反応解析を試みた。BIと*n*-オクタノールの反応をモデル系として観察、60→160℃(連続昇温)におけるFT-IRスペクトルを取得した。

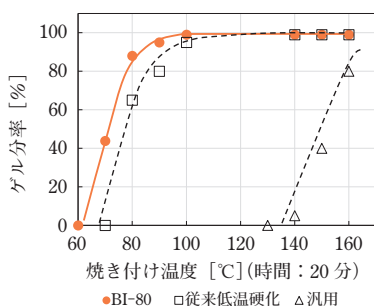
触媒非存在下では、60～140℃にかけて2250cm⁻¹

付近のイソシアネート基由来ピークが上昇、150℃以上ではイソシアネート基由来のピークは減少し、新たに1640cm⁻¹付近のウレタン基由来のピークが上昇した。この結果はBIの解離と、再生したイソシアネート基とオクタノールとの反応が、逐次的に進行することを示している(図4)。

一方、触媒存在下では、いずれの温度域でも2250cm⁻¹付近のイソシアネート基由来のピークは観測されず、1640cm⁻¹付近のカルボニル基由来のピークが上昇するのみであった。これは、イソシアネート基が再生せず、ブロック剤の脱離と同時に*n*-オクタノールと反応している(BIへの求核置換反応)と考えられ、触媒によりBIの反応機構が変化したものと推測され

表2 BIの構造(青色部がブロック剤)

	BI-80 MEKオキシム+解離触媒	従来低温硬化BI マロン酸ジエチル	汎用BI MEKオキシム
化学構造			



塗膜配合・焼き付け乾燥条件
 主剤 : 市販アクリルポリオール
 (水酸基価=100mgKOH/g, Tg=50℃)
 塗料固形分: 40%(酢酸ブチルで希釈)
 配合比 : NCO/OH=1.0(mol)
 膜厚 : 20μm(焼き付け乾燥後)
 基材: リン酸亜鉛処理銅板

ゲル分率: 硬化フィルムをMEK中に23℃、24時間浸漬した後の重量残存率

図3 塗膜焼き付け温度とゲル分率の関係

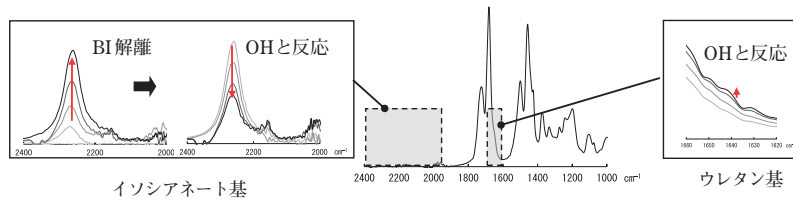


図4 加熱FT-IRスペクトル(60→160°C連続昇温、触媒非存在下)

る。より高性能なBIの開発に繋げるべく、現在さらなる詳細な解析を進めている。

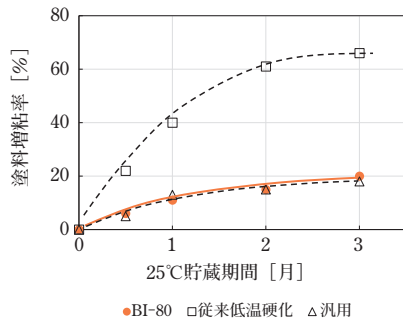
(2) 塗料安定性

25°Cで3ヶ月間貯蔵した塗料の粘度経時変化を図5に示す。低温硬化BIは解離温度が低いがゆえに、室温においても徐々にブロック剤が解離し、再生したイソシアネート基と主剤水酸基の反応が進行することで

塗料粘度が上昇する場合がある。従来低温硬化BIは著しく粘度が上昇したのに対し、コロネートBI-80は3ヶ月後の粘度変化率が汎用BIと同等であり、塗料安定性に優れることを確認した。

(3) 塗膜物性

80°Cで焼き付け乾燥した塗膜のケーニッチ硬度、耐溶剤性、耐候性を評価した結果を表3、図6に示す。



塗料配合条件は図2と同様
 <増粘率評価>
 B型粘度計(ローター No.21, 60rom)で測定
 増粘率は下式により算出

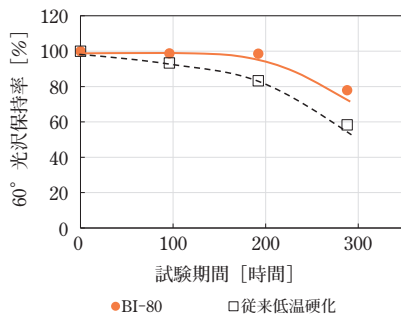
$$\text{増粘率}[\%] = \frac{[\text{貯蔵後粘度}] - [\text{初期粘度}]}{[\text{初期粘度}]} \times 100$$

図5 貯蔵安定性試験における塗料粘度変化

表3 塗膜物性比較(数値が高いほど良好)

	ケーニッチ硬度	耐溶剤性 ¹⁾
BI-80	60	20
従来低温硬化BI	40	1

1) 溶剤(MEK)を含む脱脂綿で500g荷重で擦り塗膜が剥離するまでの回数



塗料配合条件：図2と同様
 塗膜作製：80°C×20分焼き付け乾燥
 <耐候性評価>
 促進耐候性試験機による下記サイクル試験
 UV照射(UVB313)@70°C×8hr→温水噴霧@50°C×4hr
 試験後、塗膜の60°光沢保持率(%)にて評価

図6 耐候性試験による光沢変化

BI-80 は、いずれの性能においても従来低温硬化 BI より優れていることが分かる。80℃でのゲル分率が高いことや塗膜にブロック剤が残存しないためと考えられる。

5. おわりに

本報で紹介したコロネート BI-80 は、80℃の焼き付け乾燥で従来低温 BI よりも優れた塗膜物性を示し、塗料安定性は汎用 BI と同等であった。現在、環境対応プロセスへの転換が課題となっている自動車塗装への応用に向け、更なる塗膜物性の向上や、水系塗料への適応検討を進めている。また、木材やプラスチック等、耐熱性が低い素材にも塗装可能な一液型塗料として利用分野の拡大も検討している。この分野で使用されてきた二液型塗料は、可使時間の制約から一部廃棄を余儀なくされていたが、本技術をベースにした一液型塗料への転換が進むことで、廃棄物量の削減に貢献できるものと期待している。

本技術は、塗装工程におけるエネルギー削減及び CO₂ 排出量削減に貢献し、持続可能な社会の実現に大きく寄与することが期待できる。

6. 参考文献

- [1] E. Delebecq et al., Chem. Rev., **113**, 80-118 (2013)
- [2] G. Glotz et al., Org. Proc. Res. Dev., **25**, 2367-237 (2021)
- [3] K.I. Jung et al., Prog. Org. Coat., **125**, 160-166 (2018)
- [4] D.A. Wicks et al., Prog. Org. Coat., **36**, 148-172 (1999)