バインダー基礎講座(第XI講)

色材, 65 (8), 511-525 (1992)

架 橋 剤

中 道 敏 彦*

1. 架橋剤の持つべき特性

塗料は溶剤揮発による物理的乾燥や、化学的硬化によって成膜する^{1,2)}。架橋剤を用いて塗膜を三次元網目化する場合には以下のような利点があり、多くの塗料では何らかの形で架橋剤を用いている。すなわち、

- ① 比較的低分子量の樹脂を用いることができ、低粘度、高固形分の塗料が得られ、作業性も良好である。
- ② 乾燥、硬化時間の短縮ができる。
- ③ 強靱で耐薬品性、耐久性などにすぐれた塗膜を得ることができる。

後述のように多くの架橋剤が開発されているが、架橋剤には次のような一般的特性が要求される。

- ① 多官能性であること。架橋剤の化学構造、官能基の種類と濃度はその反応性と塗膜性能に極めて大きな影響をもつ。
- ② 溶解性、相溶性にすぐれること。系の粘度を低下する意味からも架橋剤は一般に低分子量である。
- ③ 塗膜の硬さ、柔軟性、耐熱性、耐候性といった種々の塗膜性能向上要求に寄与できること。
- ④ 着色、臭気、揮発性、毒性がないこと、あるいは硬化過程でこれらの原因となる化合物を生成しないこと。
- ⑤ 安価であること。

さて、架橋剤を用いる場合に一液型として使用が可能であるか、二液型使用であるかは実用上極めて重要である。図-1 に反応速度定数の対数と温度の逆数の関係を示したが、反応速度の温度依存性は Arrhenius 式、 $k=A \exp(-E_a/RT)$ に従う³⁾。図-1 の直線の傾き E_a は反応の活性化エネルギーであり、一液型塗料 A では 25~35 kcal/mol 程度、二液型塗料 B では 5~15 kcal/mol 程度である。この図からも低温での反応速度が大きく、かつ貯蔵安定性の良好な塗料は一般論としては成り立たないことがわらう。従って室温硬化型塗料は二液型にならざるを得ない。Pappas と Hill^{3,4)} は貯蔵安定性と焼付温度についての理論的な説明を行っているので参照頂きたい。

以下にメラミン樹脂、ポリイソシアネートを中心に架橋剤とその反応機構、最近の開発動向について述べる。

図-1 アレニウス・プロットと一液型 (A) および二液型塗料 (B) の反応性

平成 3.4.16 受理
Cross-linking Agent
Toshihiko NAKAMICHI

* ニチユ BASF コーティング R & D (株)
横浜市戸塚区下倉田町 296 (〒244)

〔氏名〕 なかみち としひこ
〔現職〕 ニチユ BASF コーティング R & D (株) 研究開発部長
〔趣味〕 登山, 旅行, 絵画, 詩作
〔経歴〕 昭和 44 年職業訓練大学校卒業, 昭和 48 年日本油脂入社, 粉体塗料, 自動車用塗料などの研究, 開発に従事。平成 3 年より現職。工学博士。

2. アミノ樹脂およびフェノール樹脂類

2.1 アミノ樹脂

アミノ樹脂とはメラミン、ベンゾグアナミン、尿素のようなアミノ化合物にホルムアルデヒドやアルコールを付加縮合させた樹脂である。

中でもメラミン樹脂（メラミンホルムアルデヒド樹脂）は一液型焼付塗料の最も代表的な架橋剤である。硬化膜は剛直で、耐薬品性、耐候性に優れるため、自動車、金属塗装を中心に幅広く用いられている。メラミン樹脂は通常、ポリマーポリオールと混合し、120~160°C 程度の焼付を行う。メラミン樹脂には（2）、（3）の完全あるいは部分アルキル化物があり用途に応じて使い分けられる。

(2) 完全アルキル化メラミン樹脂

(3) 部分アルキル化メラミン樹脂

（2）のRがメチル基であるヘキサメトキシメチルメラミンはハイソリッド型塗料の硬化剤として代表的なものがあるが、工業的には（3）のように数量体~数10量体に自己縮合し、かつ、メチロール基（-CH₂OH）、イミノ基（>NH）が共存しているものが多い。変性に用いるアルコールはメタノール、ブタノール、イソブタノールが一般的であり、混合タイプも用いられる。従ってメラミン樹脂の選択に当たっては次の三点を考慮する必要がある。

- ① 官能基の種類：アルキル化度の反応性等への影響は、大略、図-2 のように考えられよう。
- ② アルキル基の種類：反応性は C₁>C₄ であるが、みかけの硬さは低分子量であるメチル化メラミンより縮合体であるブチル化メラミンの方がやすい。
- ③ 分子量（縮合度）：粘度、相溶性に影響する。

メラミン樹脂の選択は、従来、試行錯誤的になされてきたが、キャラクタリゼーション⁵⁾と硬化反応についての知見^{6~11)}も深まってきており、より論理的な理解が進んできている。メラミン樹脂は表-1 に示す多くの反応の可能性

図-2 メラミン樹脂の官能基と特性

表-1 メラミン樹脂の反応

①	$-\text{NCH}_2\text{OCH}_3 + \text{ROH} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{OR} + \text{CH}_3\text{OH}$
②	$2-\text{NCH}_2\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{N}- + \text{H}_2\text{C}=\text{O} + 2\text{CH}_3\text{OH}$
③	$-\text{NCH}_2\text{OCH}_3 + -\text{NH} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{N}- + \text{CH}_3\text{OH}$
④	$2-\text{NCH}_2\text{OCH}_3 \rightarrow -\text{NCH}_2\text{N}- + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$
⑤	$-\text{NCH}_2\text{OCH}_3 + -\text{NCH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{N}- + \text{CH}_3\text{OH}$
⑥	$-\text{NCH}_2\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$
⑦	$-\text{NCH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{NH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O}$
⑧	$-\text{NCH}_2\text{OH} + -\text{NH} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{N}- + \text{H}_2\text{O}$
⑨	$2-\text{NCH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{N}- + \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
⑩	$-\text{NCH}_2\text{OH} + \text{ROH} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$
⑪	$2-\text{NCH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{N}- + \text{H}_2\text{O}$

3. イソシアネート類

3.1 ポリイソシアネート

ポリイソシアネートは主としてポリオール、ポリアミンと混合して用いられる常温、あるいは低温焼付用の架橋剤として代表的なものであり、金属、木工、橋梁、自動車補修塗装などに幅広く用いられている。

イソシアネートはホスゲン法や、オレフィンへのイソシアネ酸の付加などの方法によって合成される。

現在、多くのイソシアネートモノマーが開発されているが以下に代表例を示す。

(12) 2,4-/2,6-トリレン
ジイソシアネート (TDI)

(15) ヘキサメチレンジイソ
シアネート (HDI)

(13) 4,4'-ジフェニルメタン
ジイソシアネート (MDI)

(16) イソホロンジイソ
シアネート (IPDI)

(14) m-/p-キシリレン
ジイソシアネート (XDI)

こうしたモノマーは毒性上の問題があり、塗料用途では蒸気圧を下げるため、通常、ビューレット(17)、トリメチロールプロパン (TMP) アダクト¹⁸⁾、イソシアヌレート 3 量体 (19) などの形にして用いる。TDI, HDI 等はいずれも対応する化合物が上市されている。

イソシアネートは (20) のような共鳴構造をもち、活性水素化合物 HX と (21) のように付加反応を生じる。イソシアネートの N は[⊖], C は[⊕]に帯電しており, HX の求核性が大きいほど反応しやすいと考えると良い。

塗料の架橋に用いられるイソシアネートと各種活性水素化合物の反応は以下のものがあげられる。

表-2 各種イソシアネートと活性水素化合物の反応速度定数 (k) と活性化エネルギー (E_a), 100°C

Diisocyanates	Active hydrogen materials			
	Hydroxyl-terminated polyethylene adipate $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}\left[\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{O}\right]_n\text{H}$		Water $\text{H}-\text{O}-\text{H}$	
<i>p</i> -Phenylene diisocyanate	$k^\dagger$ 36.0	$E_a^\ddagger$ 11.0	k 7.8	E_a 17.0
2,4-Tolylene diisocyanate	21.0	7.9	5.8	10.0
2,6-Tolylene diisocyanate	7.4	10.0	4.2	24.0
1,5-Naphthalene diisocyanate	4.0	12.0	0.7	7.7
Hexamethylene diisocyanate	8.3	11.0	0.5	9.2

Diisocyanates	Active hydrogen materials					
	Diphenyl urea $\text{Ph}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{Ph}$		3,3'-Dichlorobenzidine		<i>p</i> -Phenylene dibutyl urethane $\text{NHCOOC}_4\text{H}_9$
<i>p</i> -Phenylene diisocyanate	k 13.0	E_a 15.0	k 17.0	E_a 7.9	k 1.8 at 130°C	E_a —
2,4-Tolylene diisocyanate	2.2	17.0	36.0	9.5	0.7 at 130°C	—
2,6-Tolylene diisocyanate	6.2	11.8	6.9	9.0	—	—
1,5-Naphthalene diisocyanate	8.7	13.0	7.1	12.0	0.6	—
Hexamethylene diisocyanate	1.1	17.0	2.4	17.0	2×10^{-5} at 130°C	—

† k , liters/(mole) (sec) $\times 10^4$. ‡ E_a , kcal/mole.

この中でイソシアネートに対する活性水素化合物の反応性は、ほぼ次のようである¹⁰⁾。

また、イソシアネートの R は電子吸引性のものほど反応性が高い。

表-2 に TDI, HDI の 100°C における各種活性水素化合物との反応速度定数, 活性化エネルギーを示す¹⁸⁾。この表から, TDI の方が HDI よりアロハネートを形成しやすい, 2,6-TDI の方が 2,4-TDI よりビュレット結合を生じやすく, 尿素結合を生じにくいといったことなどがわかる。芳香族イソシアネートは脂肪族イソシアネートより反応

表-3 アルコールに対するジイソシアネートの最初と2番目のイソシアネートの相対反応速度

	k_1	k_2
400	33
27	10
1	0.5

表-4 2,4-TDI のブタノールへの反応

	k (l/mol·sec)	E_a (kcal/mol)
k_1	21.33×10^{-4}	4.0
k_2	3.16×10^{-4}	7.2
k_3	1.18×10^{-4}	9.8
k_4	4.16×10^{-4}	8.4

性に優れるが耐候性に劣るため用途に応じた使いわけが必要である。

塗料ではポリオールとイソシアネートを組み合わせて用いることが一般的であるが、一価アルコールと二価アルコールの反応速度の比は3~4倍である¹⁹⁾。また、ジイソシアネート/アルコールの反応において、最初のイソシアネートと2番目のイソシアネートの反応速度の比

は表-3 のようになる¹⁹⁾。2,4-TDI/ブタノールの反応の $k_1 \sim k_4$ を表-4 に示す¹⁹⁾。

IPDI においても、一級のイソシアネートと二級のイソシアネートの反応速度比 k_1/k_2 は約 10 倍といわれてきた。しかし、Ono ら²⁰⁾は IPDI/ブタノールの反応速度には触媒依存性があり、①無触媒の場合は $k_1/k_2=1/1.3 \sim 1.7$ 、②ジブチル錫ジラウレート (DBTDL) 触媒の場合は $k_1/k_2=1/2.5$ 、③DABCO 触媒の場合は $k_1/k_2=1.7/1$ であるという報告を出している。こうした反応速度差の知見は、架橋のみでなく、ハーフブロック化やポリマー変性上も重要である。また、従来、溶液中のイソシアネート/アルコールの反応は二次式に従うことが知られているが、アクリル樹脂を用いた塗膜状態の反応も二次式に従うことが知られている^{21,22)}。

イソシアネートの硬化反応に及ぼす触媒の影響は極めて大きく、多くの報告がある。表-5 に各種イソシアネートとポリエステルトリオールのゲル化時間への影響を示す²³⁾。代表的な金属触媒である DBTDL は脂肪族、芳香族いずれのイソシアネートにも効果が大きいが、アミン触媒である DABCO は脂肪族イソシアネートに対しては効果が小さい。

アミンの触媒作用は、イソシアネートと分極したアミン・アルコール錯体との相互作用により進行すると考えられる²⁴⁾。

表-5 各種ジイソシアネート/ポリエステルトリオールとのゲル化時間

Catalyst (1% pbw)	70°C でのゲル化時間 (分)				
	HDI	IPDI	H ₁₂ MDI	MDI	TDI
1) Stannous Octoate	8	90	15	4	10
2) Dibutyltin Dilaurate (DBTDL)	2	15	5	<1	5
3) 6% Manganese ^a	10	90	>240	30	60
4) 6% Zirconium ^b	120	>240	>240	35	120
5) 6% Cobalt ^b	10	120	90	5	25
6) 24% Lead ^c	15	25	20	3	10
7) Bismuth Stannate	5	30	15	2	15
8) Lead Stannate	2	20	5	2	10
9) Zirconium Octoate	120	>240	>240	45	150
10) Zinc Octoate	30	120	120	30	90
11) Dibutyltin Bis-O-Phenylphenate	3	10	8	2	5
12) Dibutyltin S ₁ S ₁ -Dibutyldithio-carbonate	180	>240	>240	30	120
13) Triphenylantimony Dichloride	120	>240	>240	45	180
14) Dibutyltin Maleate	1	6	3	1	4
15) Stannous Oxalate	45	150	150	7	15
16) Stannous Stearate	60	>240	>240	10	30
17) Barium Nitrate	90	>240	>240	10	60
18) Cadmium Octoate	10	75	30	4	60
19) Dibutyltin Diacetate	1	5	2	<1	1
20) Dibutyltin Dilauryl Mercaptide (DBTDLM)	1	6	3	<1	1
21) DABCO Catalyst	25	30	40	<1	1
22) DBTDL and DABCO Catalyst (1:1)	1	7	3	<1	1
23) Bismuth Stearate	30	60	90	5	15
24) Lead Stearate	25	45	40	5	10
25) Dimethyltin Dichloride (DMTDC)	1	6	2	1	4
26) Stannous Napthenate	40	240	150	8	30
None	220	>240	>240	100	180

^a The catalyst was not completely soluble in dioxane (0.5g catalyst : 4.5g dioxane) at 70°C.

^b Metal Octoates that contain 6% pbw metal.

^c Lead Octoate that contains 24% pbw lead.

一方, DBTDL では, アルコールに DBTDL が溶媒和して生成するカチオン性錫がイソシアネートの窒素に配位する機構が提案されている²⁵⁾。

最近, イソシアネート基と不飽和基を併せもったモノマー (33)²⁶⁾, (34)²⁷⁾ などが開発されポリマー中に共重合して架橋させる試みがなされている。

表-6 TDI と HDI のブロック剤解離温度 (°C)

		TDI ²⁹⁾	HDI ³⁰⁾
アルコール系	エタノール	180~185	
	イソプロパノール	170~175	
	<i>n</i> -ブタノール	195~200	
フェノール系	フェノール	140~145	160
	<i>p</i> -ニトロフェノール	120~125	
	<i>m</i> -ニトロフェノール		130
ラクタム系	ϵ -カプロラクタム		160
活性メチレン系	マロン酸ジエチル	115~120	130~140
	アセト酢酸メチル		140~150
	アセト酢酸エチル	125~130	
	アセチルアセトン	105~110	140~150

(33) *m*-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート

(34) イソシアネートエチルメタクリレート

3.2 ブロックド・イソシアネート

ブロックド・イソシアネートは活性なイソシアネートをあらかじめ封鎖し、硬化時に熱解離させるものであり、一液化の有力な手段である。ブロックド・イソシアネートは電着塗料などの水性塗料、コイルコート、金属塗装、粉体塗料等の架橋剤として用いられている。活性水素化合物 **HX** の存在下、ブロックド・イソシアネートはブロック剤 **HB** の解離によるイソシアネートの再成と置換反応の両ルートにより架橋する²⁹⁾。

表-6 にブロック剤の解離温度を示す^{29,30)}。ブロック剤として多く用いられるのはフェノール、オキシム、ラクタム、活性メチレン系であり、粉体塗料では ϵ -カプロラクタムでブロックしたイソシアネートを用いることが多い。

アセト酢酸エチル、マロン酸ジエチルなどの活性メチレン化合物は低温解離型ブロック剤としてよく知られているが、その解離機構は単純でなく^{31,32)}、たとえばフェニルイソシアネート/マロン酸エステルでは次のような反応を生じるため性能上の問題がある。

シクロヘキシルイソシアネートでもイソシアネートの再生はわずかであり、メタントリカルボン酸のエステルとイミドの混合物が生成したと報告されている。ヒドロキサミック酸エステルが低温解離型ブロック剤として有用であるとの報告³³⁾もあるが、低温型ブロック剤の開発は重要な課題である。

ブロックド・イソシアネートについては Wicks はじめ多くのレビューがあるので参照頂きたい^{34~37)}。ブロック剤の解離には Sn, Zn などの金属触媒が用いられることが多い。

イソシアネートの二量体であるウレトジオン (40) も熱解離するので一種のブロック化と考えられるが、環状尿素化合物 (41) を用いる方法も提案されている³⁸⁾。

4. ア ミ ン 類

エポキシ樹脂の代表的な架橋剤であり、第一、第二、第三アミンのいずれもが用いられる^{39,40)}。第一アミンはグリシジルエーテル、グリシジルエステル型エポキシ樹脂との反応が速く、常温硬化型塗料にも用いられる。脂肪族アミンには (42)~(46) の他、分岐したアミン、スピロ環をもつもの、ビベラジン環をもつもの、ダイマー酸との縮合物など多くのものが開発されている。

また、芳香族ジアミンは (47)~(50) などが代表例としてあげられる。

芳香族アミンは脂肪族アミンより塩基性が弱く、加熱硬化の必要がある。DDM(47) などの芳香族アミンは毒性上の問題があり、新しいアミンが開発されている⁴⁰⁾。また、キシリレンジアミンとエピクロルヒドリンを反応させた硬化剤も開発されており、性能バランスが良いとされる⁴¹⁾。

第二アミンの代表例として (51), (52) を、第三アミンの代表例として (53)~(56) を示す。

(55) 1,4-ジアザシクロ(2.2.2)オクタン：
トリエチレンジアミン

(56) ベンジルジメチルアミン

第二, 第三アミンはポリアミン, 酸無水物をエポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合の促進剤としても用いられる。第一アミンはエポキシと反応して第二ヒドロキシアミンを生成し, さらにこれが反応して第三アミンを生成する。この反応は水分や水酸基などの活性水素化合物 HX により促進される次の機構が提案されている⁴²⁾。

この反応は系中の HX による反応速度, 生成した OH 基による反応速度が関与する三次式が適合することが知られている^{43,44)}。

また, たとえば (58) の DMHDA のようにアミンに立体障害をもたせると, 一級アミンと生成した二級アミンのエポキシに対する反応速度の比は 9~15 倍になるといった報告があり^{44,45)}, あらかじめ主剤と硬化剤を混合し, 部分的に反応させておく B-ステージ化に極めて有効である。

(58) 2,5-ジメチル-2,5-ヘキサン
ジアミン (DMHDA)

ケチミンはアミンのブロック化技術としてよく知られており, ポリイソシアネートと混合した一液型塗料も報告されている⁴⁶⁾。

最近, 無水フタル酸とジエチレントリアミンから生成した環状化合物は 80°C 以上の加熱によりジエチレントリアミンを生成することから, 一液型エポキシ塗料に用いることができるとの報告がある⁴⁷⁾。これも一種のブロック技術といえよう。

5. カルボン酸, 酸無水物類

5.1 ポリカルボン酸

カルボン酸は水酸基, イソシアネートとも反応するが, 塗料ではエポキシ樹脂の架橋剤として用いることが多い。カルボン酸を含有するポリエステル, アクリル樹脂の他, 粉体塗料ではドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸が架橋剤として用いられている。

エポキシ基と活性水素の反応は (61) のようにオキソニウムイオンの生成を経由する。生成物は正常付加 (I) と異常付加 (II) があり, その生成比率はエポキシの種類, 酸・塩基性雰囲気などに依存し, 酸性下では II が相当生じ

(67) エポキシ化メラミン樹脂

エポキシ樹脂は前述のようにアミン、カルボン酸との反応が多い。この他、水酸基、メルカプト基との反応も考えられる。

7. アルコール類

水酸基は酸無水物、イソシアネート、クロルスルホン基 (SO_2Cl)、エポキシ基と反応する。またジメチロール尿素 ($\text{HOCH}_2\text{-NH-CO-NH-CH}_2\text{OH}$) などのメチロール化合物はポリマーの水酸基とも反応する。ポリエーテルポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリカプロラクトンポリオール (68)、THEIC (69) など多くのポリオールは架橋剤としても反応性希釈剤としても有用である。

(68) ポリカプロラクトンポリオール
(n=2, 3) (69) トリス(2-ヒドロキシエチル)
イソシアヌレート (THEIC)

水酸基のブロック化の例として、(70) のように空気中の水分により開環する化合物が報告されており、ポリイソシアネートと混合して一液型化が可能である⁵¹⁾。

(70)

8. ビニル化合物

ペルオキシドによるラジカル硬化、UV 硬化、電子線硬化型塗料では不飽和基含有化合物を用いる。架橋剤としてはジビニルベンゼンなどのポリビニル化合物、ジアリルフタレート (71)、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート (72) などのポリアリル化合物、エチレングリコールジアクリレートなど各種グリコール、THEIC、トリメチロールプロパンなどのポリオールと (メタ) アクリル酸の反応物、ポリエポキシサイドと (メタ) アクリル酸の反応物など様々な材料がある¹⁹⁾。ラジカル重合では、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシドなどの開始剤の他、有機金属化合物、アミンなどのレドックス分解促進剤を用いて硬化させることが多い。

最近、(67) のエポキシ基をビニル基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) で置換した形のビニル化メラミン樹脂⁵²⁾ や、(73) のポリアリル化合物⁵³⁾ が開発され、低温硬化塗料への応用が検討されている。

(71) ジアリルフタレート (DAP)

(72) ジエチレングリコールビスアリル
カーボネート

(73) ポリアリルグリシジルエーテル

9. 新しい架橋反応

最近、いくつかの新しい架橋反応が検討、実用化されつつあり、新しい架橋剤の出現も期待される。ここではいくつかの例を以下に示す。

9.1 オキサドリジン

これは水酸基、アミノ基のブロック化物ともいえるもので、空気中の水分により (74) のように開環し^{54,55)}、一液型ウレタン塗料に用いることができる。

9.2 MAGME

メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル (MAGME) は、アミンと常温で、水酸基とは加熱下、次のように反応する⁵⁹⁾。

9.3 アクリル・シリコーン

アクリル樹脂側鎖にトリメトキシシランをペンダントしたもので、耐候性のある常乾用塗料として用いられる⁵⁷⁾。

9.4 AAEM

アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM) 共重合体は、メラミン樹脂、イソシアネート、アミン（エナミン化）、不飽和基（マイケル付加）と以下のように反応する⁵⁸⁾。

(80), (81) は常温硬化反応であり, (80) はケチミンとの併用で一液型塗料が可能である⁵⁹⁾。

9.5 ヒドロキシプロピルカーバメート

イソシアネートを用いないでウレタン結合を得る方法として検討されている^{60,61)}。

9.6 複合硬化システム

たとえば耐酸性の向上などの塗膜の機能向上, 低毒性材料の使用, 低温硬化などを目的として, いくつかの硬化反応を複合化した材料開発が進められている。その中には従来のポリオール/メラミン樹脂系に酸/エポキシ, アクリルシリコン, ブロックド・イソシアネート等を併用したもの, エポキシ/シラノール/ポリオール化合物混合系⁶²⁾など様々な材料が試みられている。

10. ま と め

メラミン樹脂, ポリイソシアネートを中心に塗料用の架橋剤とその架橋反応, 架橋反応に影響する諸因子について述べた。塗料の分野ではこの他に, たとえばキレート架橋など, 様々な架橋形態が考えられる。本文では, できる限り基礎的な考えを述べるとともに, 最新のトピックスも紹介した。架橋剤の構造と反応性は直接的に塗膜性能に関わっている。本文が架橋剤を考える上での一助になれば幸いである。

引 用 文 献

- 1) 中道敏彦: 色材, 61 [11], 631 (1988)
- 2) 中道敏彦: 色材, 62 [1], 28 (1989)
- 3) S. P. Pappas, L. W. Hill: *J. Coatings Technol.*, 53, [675] 43 (1981)
- 4) S. P. Pappas: *High Solids Coatings*, 8[1], 2 (1983)
- 5) G. Christensen: *Prog. Org. Coatings*, 8, 211 (1980)
- 6) W. J. Blank: *J. Coatings Technol.*, 51 [656], 61 (1979)
- 7) 中道敏彦, 桜井文雄, 大江 収: 色材, 58 [9], 522 (1985)
- 8) T. Yamamoto, T. Nakamichi, O. Ohe: *J. Coatings Technol.*, 60, [762] 51 (1988)
- 9) T. Nakamichi: *Prog. Org. Coatings*, 14, 23 (1986)
- 10) R. R. Myers, J. S. Long ed.: "Treatise on Coatings", Vol. 1 Film Forming Compositions, Part 1 (1967), Part 2 (1968) Dekker
- 11) D. R. Bauer: *Prog. Org. Coatings*, 14, 193 (1986)
- 12) N. Albrecht: *13th Water-borne & Higher-Solids Coatings Symp.*, P-200 (1986) New Orleans
- 13) L. J. Calbo: *J. Coatings Technol.*, 52 [660], 75 (1980)
- 14) W. J. Mijs, W. J. Muizebelt, J. B. Reesink: *J. Coatings Technol.*, 55, [697] 45 (1983)
- 15) M. S. Chatta, D. R. Bauer: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 22, [5] 440 (1983)
- 16) S. P. Pappas, B. C. Pappas, X. Hong, R. Kirchmayer, G. Berner: *15th Water-borne & Higher-Solids Coatings Symp.*, P-24 (1988) New Orleans
- 17) W. Jacobs, F. W. Luciw, G. G. Perekh, R. G. Lees: *17th Water-borne & Higher-Solids Coatings, Symp.*, P-371 (1990) New Orleans
- 18) W. Cooper, R. W. Pearson, S. Darke: *Ind. Chemist*, p-121 (March 1960)
- 19) 山下普三, 金子東助編: 架橋剤ハンドブック, p. 44 (1981)
- 20) H. Ono, F. N. Jones, S. P. Pappas: *J. Polym. Sci., Polym. Letter ed.*, 23, 509 (1985)
- 21) D. R. Bauer, R. A. Dickie: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 25, 289 (1986)
- 22) T. Nakamichi, S. Ishidoya: *J. Coatings Technol.*, 60 [766], 33 (1988)
- 23) E. P. Squiller, J. W. Rosthauser: *Mod. Paint & Coatings*, p-28 (June 1987)
- 24) J. E. Kresta, C. S. Shen, I. S. Lin: *Polymer Prepr.*, 19 [21], 631 (1978)
- 25) K. Wongkamolesh, J. E. Kresta: *ACS Symp. Ser.*, 270, 111 (1985)
- 26) R. W. Dextor, R. Saxon, D. E. Fiori: *J. Coatings Technol.*, 58, [737] 43 (1986)
- 27) Dow Chemical 社技術資料
- 28) P. McBride: *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 65, 257 (1982)
- 29) 阿河利男: 色材, 38, 462 (1965)
- 30) S. Peterson: *An. Chem.*, 562, 205 (1949)
- 31) 阿河利男: 工業化学, 68 [12] 2370 (1965)
- 32) Z. W. Wicks, Jr., B. W. Kostyk: *J. Coatings Technol.*, 49 [634], 77 (1977)
- 33) W. J. Mijs, J. B. Reesink, C. J. Groenenboom, J. P. Vollmer: *J. Coatings Technol.*, 50 [647], 58 (1978)
- 34) Z. W. Wicks, Jr.: *Prog. Org. Coatings*, 3, 73 (1975)
- 35) Z. W. Wicks, Jr.: *Prog. Org. Coatings*, 9, 3 (1981)
- 36) 継国英義: 塗装の技術, 6 [1], 4 (1971)
- 37) 長倉 稔: 色材, 53 [11] 676 (1980)
- 38) P. W. Sherwood: *J. Coatings Technol.*, 54, [689] 61 (1982)
- 39) 垣内 弘編: エポキシ樹脂 (1973) 昭晃堂
- 40) 加門 隆: エポキシ樹脂技術協会講演会「最近のエポキシ樹脂硬化剤の動向」(1990. 11. 27) 東京
- 41) 宮本 晃, 西村敏秋: プラスチックス, 39 [2], 96 (1988)
- 42) T. T. Smith: *Polymer*, 2, 95 (1961)

- 43) 加門 隆: 高分子論文集, 42 [9] 577 (1985)
- 44) J. V. Duffy, E. Hui, B. Hartmann: *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2959 (1987)
- 45) D. J. Glover, J. V. Duffy, B. Hartmann: *J. Polym. Sci., Part A*, **26**, 79 (1988)
- 46) M. Bock, R. Halpaak, H. Hamann: XVIIIth FATIPEC Congress Book, Vol. I/A, p-79 (1986) Venice
- 47) M. Agostinho, V. Brytus: *15th Water-borne and Higher-solids Coatings Symp.*, p-373 (1988) New Orleans
- 48) S. F. Thames: *ibid*, p-154 (1988) New Orleans
- 49) D. M. Gardner, L. W. Hill, P. J. Mormile, W. F. Pfohl: *XIXth FATIPEC Congress Book*, Vol. I, p-301 (1988) Aachen
- 50) 垣内 弘: エポキシ樹脂技術協会第 14 回公開技術講座, p-1 (1990.7.5)
- 51) Mobay 社技術資料
- 52) J. J. Gummeson: *J. Coatings Technol.*, **62** [785], 43 (1990)
- 53) J. W. Knapczyk: *J. Coatings Technol.*, **60** [756], 63, (1988)
- 54) B. Taub, G. H. Petschke: *16th Water-borne & Higher-solids Coatings Symp.*, p-377 (1989) New Orleans
- 55) W. D. Emmons, A. Mercurio, S. N. Lewis: *J. Coatings Technol.*, **49**, [631] 65 (1977)
- 56) R. G. Lees, N. J. Albrecht, G. A. Gelineau, W. Jacobs, F. M. Lee, H. R. Lucas: *16th Water-borne & Higher-solids Coatings Symp.*, p-505 (1989) New Orleans
- 57) 加藤 康: 色材, **61**, 669 (1988)
- 58) F. Del Rector, W. W. Blount, D. R. Leonard: *15th Water-borne & Higher-solids Coatings Symp.*, p-68 (1988) New Orleans
- 59) P. M. Vandevord: *XIXth FATIPEC Congress Book*, Vol. III, p-137 (1988) Aachen
- 60) G. G. Perekh: *14th Water-borne & Higher-solids Coatings Symp.*, p-492 (1987) New Orleans
- 61) W. Blank: *17th Water-borne & Higher-solids Coatings Symp.*, p-279 (1990) New Orleans
- 62) O. Isozaki: *Polymers Paint Color J.*, **180** [4264], 486 (1990)