

●ポリウレタンディスパージョンの高耐久化と応用

ウレタン研究所 コーティンググループ

高橋 優
千葉 充
城野 孝喜

1. はじめに

コーティング材料、接着剤、シーリングなどの用途分野では環境負荷低減に対する関心が一段と高まっており、その背景には、中国における VOC 削減へ向けての強化、自動車や建材（特に内装材）に関する自主規制の気運の高まりが挙げられる。

その中、ウレタン樹脂を水媒体に分散させたポリウレタンディスパージョン（以下、PUD）は、環境調和型材料として注目されており、様々な企業、機関で研究開発されており¹⁾⁻⁴⁾、市場投入されている。その一方で、従来の PUD は性能面では耐久性に劣ることから未だに溶剤系が主流になっているのが現状である。

当社はポリウレタンの原料であるイソシアネートやポリオール等の原料を保有する強みを生かし、新たな観点から PUD の開発を行ってきた。特にポリオールの一種であるポリカーボネートジオール（以下、PCD）はポリエステルやポリエーテル骨格よりも耐水性、耐熱性など優れた特性を有しており、PUD に使用することで貯蔵安定性や被覆材料の耐水性などの性能に優れた製品の創出が期待される。本稿では、高耐久 PUD の開発製品について紹介する。

2. PUD の高耐久化へのアプローチ

[1] PCD 骨格の安定性

コーティング材料（特に自動車塗料）では高耐久性が要求されるため、PUD を設計するに当たり、主骨格であるポリオールの影響について検討した。図 1 に示す貯蔵安定性試験の結果から、PCD を用いた PUD は加水分解による分子量低下抑制に効果があることを確認した。特に高温環境下では、ポリカーボネート系 PUD と同等の樹脂強度を有する標準的なポリエステル系 PUD と比較し優れていた。

[2] ポリウレタン樹脂の高分子化と高架橋化

一般的に溶剤系樹脂は予め高分子・高架橋したポリマーを溶媒に溶かすため高粘度・ゲル化する課題がある。一方、PUD はプレポリマー或いはオリゴマーを水分散するため低粘度であり、塗膜にした後に縮重合し高分子化するため高架橋化が容易である（図 2）。この PUD の特長を生かし、ハードセグメントの高架橋化制御を行うことで（図 3）、塗膜としての耐水性は溶剤系以上の性能を持たせ、更に弾性挙動の制御を行った。

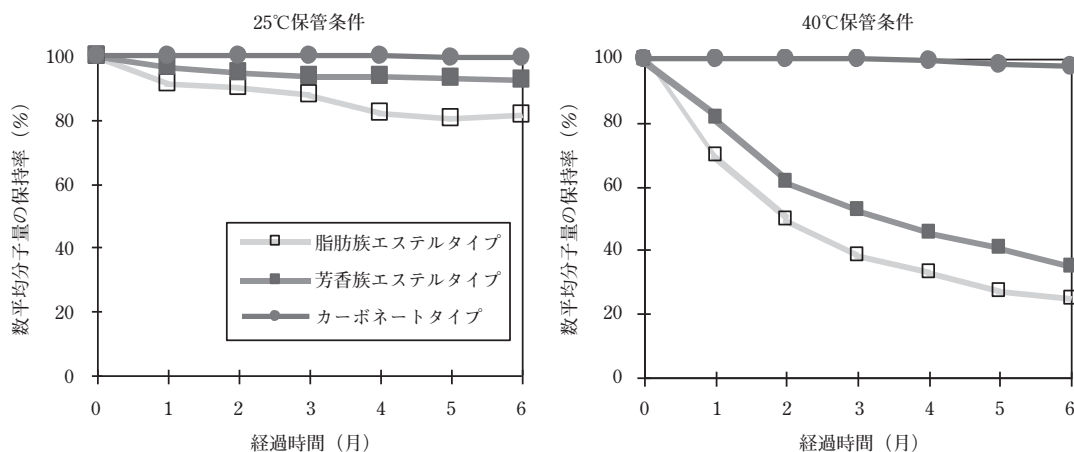


図 1 PUD 骨格変更での加水分解性の違い

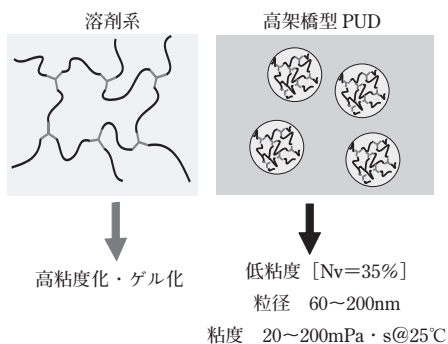


図2 溶剤系とPUDの架橋の影響

比較し、架橋度を増加させることでハードセグメントに起因したピークとPCD由来のソフトセグメントに起因したピークが明確になっていることを確認した。更に各ピークに挟まれるゴム弾性温度領域が広がることも確認できた。

(2) 塗膜性能

『AQD-473』は、カーボネート骨格で且つ高架橋設計であることから、塗料として求められる耐水性、耐

3. PUD 開発製品

[1] 高架橋型 PUD 『AQD-473』

(1) 代表性状と粘弾性挙動

表1に高架橋型PUDの開発製品である『AQD-473』の代表性状を示す。また、図4に高架橋型PUDを用い作製したフィルムの動的粘弾性測定結果を示す。基本原料組成を同一にし、三次元架橋度を変化させた場合の損失正接の挙動を観察した。結果、標準と

表1 高架橋型PUD『AQD-473』の代表性状

基本骨格	カーボネート系 水系ポリウレタン樹脂
極性タイプ	アニオン
外観	乳白色～淡黄色水分散液
粘度 (mPa·s at 25°C)	20~150
不揮発分 (%)	34~36
pH	7.4~8.4
平均粒径 (nm) [参考値]	40~120
OH 価 (KOHmg / g-solid)	<5

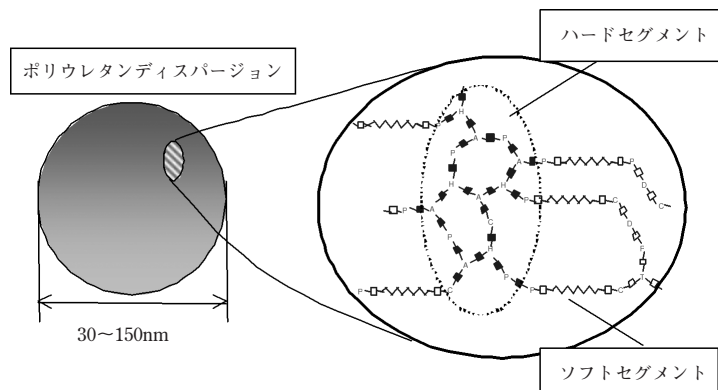
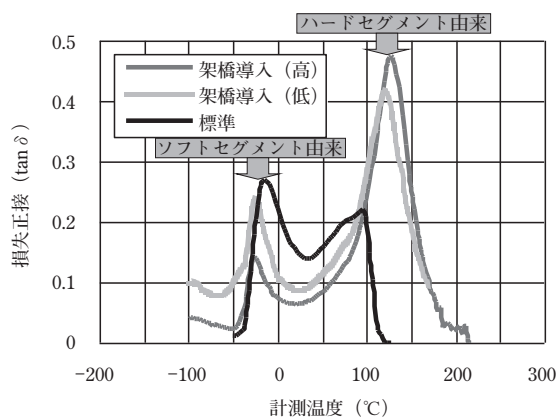


図3 高架橋 PUD のイメージ



測定装置：RHEOVIBRON DDV II -FP
周波数 35Hz, 昇温速度：2°C/min

図4 PUD フィルムの架橋導入量と粘度性挙動

熱性に優れる利点を有する。図5に、調製したPUDを用いてクリア塗料を調製し、鋼板にスプレーにて塗工後、120℃で30分間乾燥した後、その試験板を各温度の温水に24時間浸漬させた場合の塗膜外観を示す。試験板を蛍光灯で照らした場合、光沢を維持し表面状態が良好な状態を“判定1”とした。また、光沢は維持しているが、水膨れ状の細かい塗膜の浮き（ブリストア）が発生している状態を“判定2”とした。更に、光沢が低下し塗膜全体が劣化した状態を“判定3”とした。

表2に『AQD-473』の評価結果を示す。比較として、PUDの骨格変更（ポリカーボネート系→ポリエーテル系、ポリエステル系）したサンプル（低架橋型）を評価した。評価の結果、ポリエステル系は低温でも樹脂の加水分解に起因した光沢低下の発生、ポリエーテル系は耐熱性に起因するブリストアが80℃程度から発生することを確認した。一方、ポリカーボネート系は光沢性に優れ、更に高架橋化することで沸騰水でも耐え得る性能を保持していることを確認した。

表3には耐ブロッキング性の評価結果を示す。試験

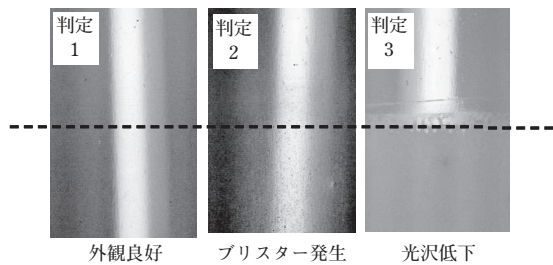


図5 塗膜の耐水性評価の判定レベルと外観状態

表2 各PUDを用いた塗膜の耐水性評価結果

PUD タイプ		試験温度 (°C)				
		25	40	40	80	100
開発製品 AQD-473	高架橋型	1	1	1	1	1
ポリカーボネート系	標準	1	1	1	1	2
ポリエーテル系	標準	1	1	1	2	2
ポリエステル系	標準	1	2	3	3	3

表3 各PUDを用いた塗膜の耐ブロッキング評価結果

PUD タイプ		試験温度 (°C)				
		60	80	100	120	140
開発製品 AQD-473	高架橋型	○	○	○	○	×
ポリカーボネート系	標準	○	×	×	×	×
ポリエーテル系	標準	×	×	×	×	×
ポリエステル系	標準	○	×	×	×	×

方法としては、上記の耐水性評価で用いたものと同様の試験板に500gの加重で、各温度に加熱した後、試験板を傾けた場合の滑り度合いを確認し評価した。評価の結果、カーボネート系高架橋型PUDの『AQD-473』は他のサンプルと比較し、120℃まで評価良好であり大幅に優れることを確認した。

[2] ブロックイソシアネート (BI) との複合化 PUD 『BWD-102』

(1) 基本設計と代表性状

耐水性、耐熱性に優れた高架橋型PUD『AQD-473』の骨格を応用し、一液系で更に耐溶剤性に優れたPUDを開発した。手法としては、図6に示す様にブロックイソシアネートを高架橋水系樹脂で分散させたいわゆるコアシェル構造とすることでPUDの貯蔵安定性とブロックイソシアネートとしての塗料調製時のハンドリング性を向上させることを同時に達成した。表4にBI複合型PUD (BWD-102)の代表性状を示す。

(2) 熱解離性

BI複合型PUD『BWD-102』と高架橋型PUD『AQD-473』の混合液を用い熱解離性を評価した結果を図7に示す。評価方法は、混合液を100ミクロンのドクター

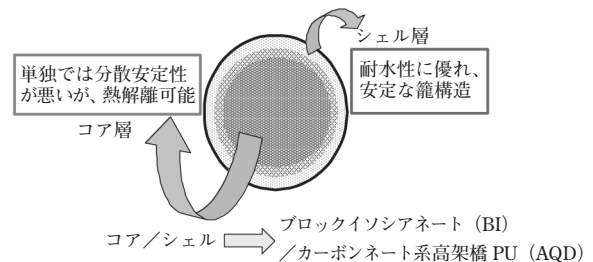


図6 BI複合PUDのイメージ

表4 BI複合型PUD『BWD-102』の代表性状

基本骨格	カーボネート系 ブロックイソシアネート含有 水系ポリウレタン樹脂
極性タイプ	アニオン
外観	乳白色水分散液
粘度 (mPa・s at 25°C)	20~350
不揮発分 (%)	35~38
理論有効 NCO 含量 (%-solid) [参考値]	6.5~7.5
pH	7.4~8.4
平均粒径 (nm) [参考値]	50~150

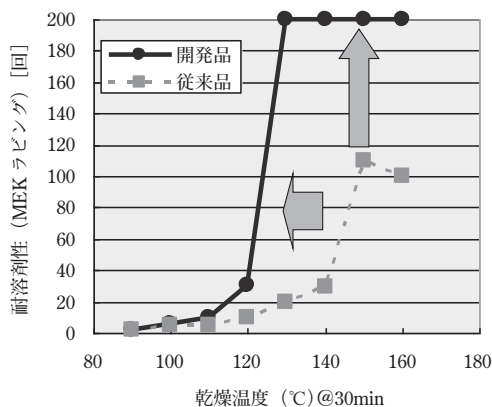


図7 AQD-473/BWD-102の熱解離性

ブレードで銅板に塗工し、温度勾配式オープンにて乾燥温度を変化させ、MEKでラビング試験（耐溶剤性）を行い、塗膜が溶解あるいは剥がれる回数にて評価した。

その結果、開発品は無触媒環境下でも120°C付近から硬化が始まり、130°C付近で急激に熱解離性が高まることを確認した。比較として用いた従来のブロックイソシアネートの水分散液系と比較しても明確な違いを確認することができた。

4. おわりに

ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の耐水性、耐熱性といった特長を生かし、更にPUDの高架橋化することで新製品『AQD-473』、『AQD-473』を開発した。今後、PCDの種類を変更することでハードコートからソフトコートまで更に硬度幅を広げる可能性がある。更には、イソシアネートやカルボジイミドなど他架橋剤を併用することで二液系、一液系の塗料としてのアプリケーションの充実化が図れると期待される。今後も引き続き、自動車、建材、プラスチックなど様々な用途分野に貢献できれば幸いである。

5. 引用文献

- 1) Geurink, P. J. A., T. Scherer, R. Buter, A. Steenbergen, H. Henderiks, *Progress in Organic Coatings*, 55, 119-117 (2006)
- 2) Galgoci E.C., C. R. Hegedus, F. H. Walker, D. J. Tempel, F. R. Pepe, K. A. Yoxheimer, A. S. Boyce, *JTC Coatings Tech*, 28-35 (2005)
- 3) Lahtinen, M., C. Price, *Polym Int*, 51, 353-361 (2002)

- 4) Chinwanitcharoen. C., S. Kanoh, T. Yamada, K. Tada, S. Hayashi, S. Sugano, *Macromol.Symp.*, 216, 229-239 (2004)