

●ポリカーボネートポリオールの特長と塗料用途展開

ウレタン研究所 コーティンググループ

齋藤 鉄平
田中 高廣
重安 真治

1. はじめに

コーティング、接着剤、シーリング材料などの用途分野では、更なる高性能・高機能化と共に環境負荷低減に対する関心が一段と高まっている。それに伴い各原料メーカーでは精力的に差別化に向け様々な手法で商品開発が行われている。

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、新たな観点から新規の材料およびその誘導製品を開発している。特にポリウレタン樹脂のソフトセグメントを形成するポリオールの一種であるポリカーボネートポリオール（以下、PCP）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、各用途分野に使用することで優れた製品の創出が期待され、今後その需要は高まるものと期待される^[1]。

本稿では、ソフトセグメントに求められる柔軟性と耐久性（耐摩耗性、耐加水分解性など）・耐薬品性（日焼止め剤、虫除け剤など）との両立と高性能化をコンセプトに開発した PCP 開発品と用途展開について紹介する。

2. PCP とは

PCP はジアルキルカーボネート類やアルキレンカーボネート類、その他カーボネート類と、グリコールとの反応によって得られ（図 1）、一般的に分子量 500～3,000 の分子鎖中にカーボネート基と水酸基官能基数が 2 以上を有するポリオールである。最も汎用的な PCP は、水酸基官能基数が 2 のポリカーボネートジ

オール（以下 PCD）で原料グリコールに 1,6-ヘキサジオール（以下 1,6-HG）を使用したもので、合成皮革用ポリウレタン樹脂や水性ポリウレタン樹脂の原料として使用される。当社の代表的な PCD 製品を表 1 に示す。

3. PCP の高性能・高機能化と開発品

PCD は高い耐熱性、耐水性、耐候性、耐薬品性を有するが、近年、需要の多い自動車内装材を中心とした合成皮革用途や塗料用途で、耐久性や耐寒性、耐摩耗性面でより高い性能を要求されている^[2]。そこで、これらの要求に対応する差別化・多官能型の PCP の開発に着手し、従来の PCP では得られなかった特徴を有する 3 種類の『ニッポラン 976』、『ニッポラン 993』、『PCP-100L』を開発した。各開発 PCP の特長について解説する。

4. 『ニッポラン 976』、『ニッポラン 993』、『PCP-100L』の基本性状

表 2 に開発製品である『ニッポラン 976』、『ニッポラン 993』、『PCP-100L』の代表性状を示す。『ニッポラン 976』、『ニッポラン 993』は液状 PCD でハンドリング良好、『PCP-100L』は平均官能基数が約 3 の PCP である。以下に各 PCP の特長を示す。

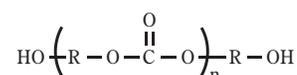


図 1 PCD 一般式

表 1 当社代表的 1,6HG ベース PCD 製品

製品名	外観 (25℃)	水酸基価 (mgKOH/g)	固形分 (%)	分子量 (g/mol)	平均 官能基数	粘度 (mm ² /s@75℃)
ニッポラン [®] 980R	白色固体	56	100	2000	2	2300
ニッポラン 981	白色固体	112	100	1000	2	400
ニッポラン 970	白色固体	224	100	500	2	100

表2 開発品 PCP の代表特性値

製品名	外観 (25℃)	水酸基価 (mgKOH/g)	固形分 (%)	分子量 (g/mol)	平均 官能基数	粘度 (mm ² /s@75℃)
ニッポラン 976	淡黄色液体	224	100	500	2	80
ニッポラン 993	淡黄色液体	37.4	100	3000	2	3500
PCP-100L	白色固体	146	100	1100	2.8	750

[1] 『ニッポラン 976』の特長

(1) 溶剤溶解性、他ポリオールとの相溶性

PCPのうち最も汎用的なニッポラン 980RなどのPCPは、それを用いた皮革、塗膜樹脂の性能に優れる反面、室温固体で結晶性が高く、低温での溶剤溶解性や他ポリオール、特にポリエーテルポリオール、アクリルポリオールとの相溶性が低いという課題がある。

一方、開発品『ニッポラン 976』は分子量 500 で室温液状、低粘度であるため、ハンドリングに優れる特長を有する。また、表3に示すように溶剤溶解性やアクリルポリオールとの相溶性に優れ、耐候性を改善する目的で、溶剤系2液塗料などのポリオール成分と併用して使用することができる。

(2) 耐摩耗性の向上

『ニッポラン 976』をポリオール原料に用いた水系ポリウレタンディスパージョン(以下PUD)を調製し、合皮材料のトップコート層(表面処理層)に使用した際の耐摩耗性の評価結果を示す。評価に用いた合皮材料のトップコート配合を表4に示す。

耐摩耗性の評価は、市販のポリウレタンレザーに0.1g/100cm²(2コート)スプレー塗布をし、80℃で3分間焼付け後に1週間25℃/50%RH養生後に行った。試験は学振摩耗堅牢度試験機を用い、荷重1kgfとした。その結果を図2に示す。『ニッポラン 976』は、結晶性が高く分子量の相違するニッポラン 980R、ニッポラン 970と比較し優れた耐摩耗性を示す。『ニッポラン 976』を用いることで高い耐摩耗性を発現するこ

表3 各原料に対する相溶性(2週間経時)

相溶性試験対象	溶剤				ポリオール		
	酢酸ブチル		メチルエチルケトン		アクリルポリオール	PTMG	
PCP濃度	50%		50%		20%	50%	
経時条件	25℃	5℃	25℃	5℃	25℃	5℃	50℃
ニッポラン 980R	○	×	○	×	×	×	×
ニッポラン 976	○	○	○	○	○	○	○

○: 相溶性良好、×: 固化、分離

PTMG: ポリテトラメチレングリコール Mn=2,000

アクリルポリオール: 固形分50% (トルエン、酢酸ブチル)

表4 評価に用いたトップコート配合

主剤	
PUD	48
艶消剤	3.6
表面調整剤	3.2
消泡剤	0.4
基材湿潤剤	0.8
水	24
TOTAL	80
硬化剤	
C-AQ-130*1	10
3-エトキシプロピオン酸エチル	10

*1 脂肪族イソシアネート硬化剤

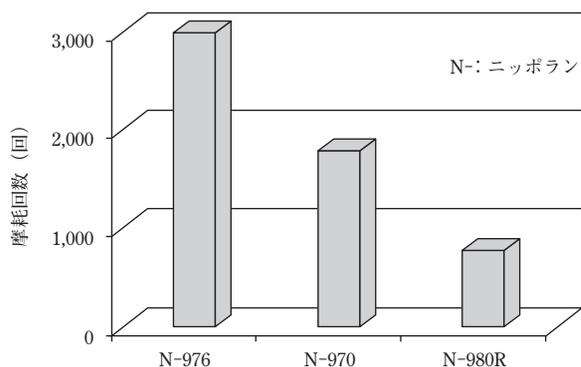


図2 トップコート皮膜の学振摩耗試験結果

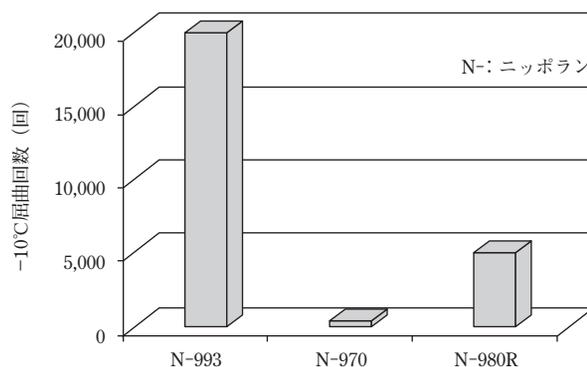


図3 トップコート皮膜の低温屈曲性試験結果

とから自動車内装を中心とした合成皮革用途や塗料用途の展開が期待される。

[2] 『ニッポラン 993』の特長

『ニッポラン 993』はポリオール主鎖の結晶性を抑制し、分子間力を低下させる構造を導入することで、ガラス転移温度が低下する。『ニッポラン 993』をポリオール原料に使用したポリウレタン樹脂は、柔軟性が付与され、ガラス転移温度低下に伴い耐寒性が向上する特長を有する。

(1) 耐寒性の向上

『ニッポラン 976』の試験と同様に、『ニッポラン 993』をポリオール原料に用いたPUDを調製し、合皮材料のトップコート層(表面処理層)に使用した際の耐寒性の評価を行った。評価に用いた合皮材料のトップコート配合を表4に示す。

耐寒性の評価は、市販のポリウレタンレザーに0.1g/100cm²(2コート)スプレー塗布をし、80℃で3分間焼付け後、1週間25℃/50%RH養生後に行った。

試験はフレキシオメーターを用い-10℃の低温とした。その結果、図3に示す通り、先の評価と同様、ニッポラン 980R、ニッポラン 970と比較し『ニッポラン 993』を使用したトップコート被膜は、ガラス転移温度が-30℃以下となり、良好な低温屈曲性が得られることを確認した。ガラス転移温度(Tg)は図4に示す通りで、耐寒性はTgが低いほど良好な傾向を示す。Tgは動的粘弾性の損失弾性率E''の数値から確認した。

[3] 『PCP-100L』の特長

近年、塗料用途を中心に高い薬品性が要求される分野に対し、『PCP-100L』を開発した。図5に示すイメージの多官能型PCPで、それを用いたポリウレタン樹脂において、特長ある架橋構造から優れた耐薬品性と柔軟性を併せ持つ。

(1) 耐薬品性と触感の両立～2液型塗料処方例～

『PCP-100L』を用いた溶剤系2液型触感塗料塗膜の諸性能を示す。評価に用いた塗料処方の配合例を

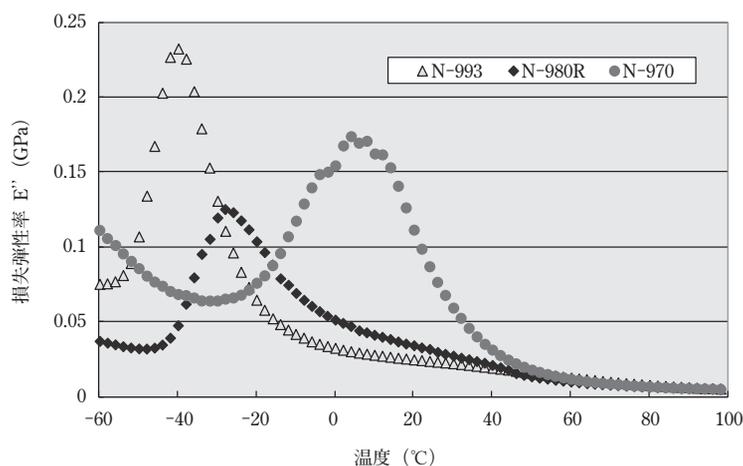


図4 動的粘弾性測定結果

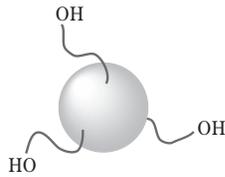


図5 多官能型 PCP-100L 構造イメージ

表5に示す。PCP20gに対し、レベリング剤、艶消剤、触媒、及びシンナーとして酢酸ブチルを最終的な固形分が30%となるように配合、混合することで主剤を得た。これを硬化剤と所定の条件で混合、塗工し、塗膜評価を行った。

表6に耐薬品性の結果を示す。各種薬剤を1滴塗

膜上に滴下し、23℃で一定時間放置後、表面を洗浄して塗膜の状態を評価した。判定基準は、塗膜外観に変化が無いもの、薬液痕のみ残るものを「+」、膨潤や溶解するものを「-」とした。『PCP-100L』は、2官能の市販ポリオールと比較して優れた耐薬品性を示した。

図6に柔軟性の指標とした触感の評価結果を示す。試験方法は、調製した塗膜の表面を摩擦感テスターを用い測定し、 μ (平均摩擦係数)と μ MD (摩擦係数の標準偏差)の数値から以下の様に算出し数値化した。一般的に、この数値が大きい程、触感が良好とされ^[3]、『PCP-100L』は優れた触感と耐薬品性とを両立することを確認した。

表5 PCPを用いた溶剤系2液型塗料処方例

主剤		
PCP-100L	20	
基材湿潤剤	0.25	
艶消剤	5	*2 脂肪族イソシアネート硬化剤
ジオクチル錫ジラウレート	0.05	OH/NCO=1/1 (mol)
酢酸ブチル	82	WET100 μ m
		基材:ABS樹脂
		硬化条件:25℃/30分+80℃/30分+25℃/2日
硬化剤		
C-HXR*2	10	

表6 耐薬品性評価結果

ポリオール名称		PCP-100L	N-981	N-970
耐薬品性 点滴法 (23℃)	付着性 JIS K5600-5-6	+	+	+
	日焼止め剤*3	+	-	+
	虫除け剤*4	+	-	+

*3 市販日焼止め SPF45

*4 10%DEET溶液(N,N-ジエチル-3-メチルベンズアミド/エタノール=10/90)

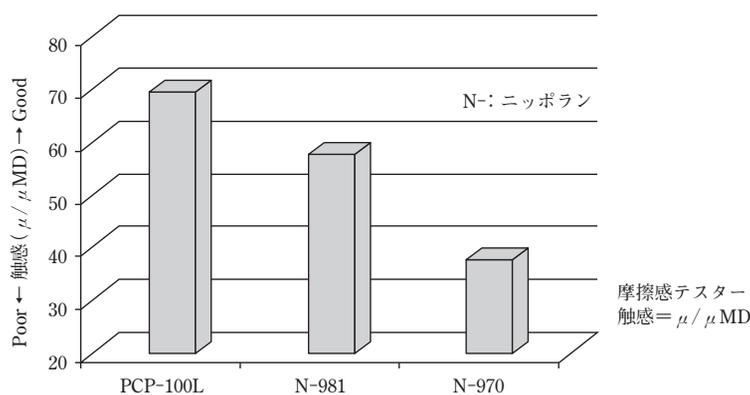


図6 触感評価結果

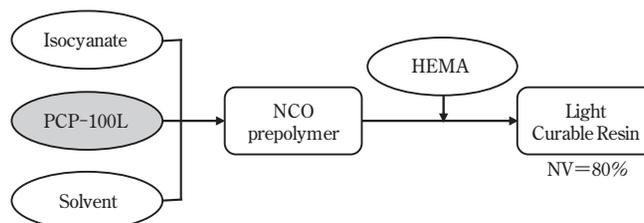


図7 ウレタンアクリレートオリゴマー合成フロー

表7 UVアクリレート塗膜評価結果

ポリオール名称		PCP-100L	N-980R	N-981
付着性 JIS K5600-5-6	ABS	+	+	+
	PC	+	+	+
	PET	+	+	+
耐薬品性 点滴法 (23℃)	日焼止め剤	+	-	-

WET100 μ m
重合開始剤：5%添加
予備乾燥：50℃/1時間
UV照射：1,200mJ/cm²

(2) 耐薬品性と付着性の両立～UV硬化型塗料処方例～

『PCP-100L』を用い評価に用いるウレタンアクリレートを調製した。図7の合成フローに示す様にNCO末端プレポリマーにHEMA(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)を反応させることでオリゴマーを得た。プラスチック基材に対し塗工し、予備乾燥後、UV硬化装置を用い硬化させることで、評価塗膜を作製した。その塗膜を用い、基材付着性と耐薬品性を評価した。

表7に評価結果を示す。判定基準は、付着性の評価は剥がれの少ない分類0～1を「+」、剥がれの多い分類2～5を「-」とした。『PCP-100L』は優れた耐薬品性を有すると共に、硬化収縮の抑制に起因すると推定される各種基材に対し、2官能PCDと同等に高い付着性であることを確認した。

4. おわりに

ポリカーボネートポリオール(PCP)の優れた耐久性に更に特化した性能を付与することで、相溶性と耐摩耗性に優れる『ニッポラン976』、低温屈曲性(耐寒性)に優れる『ニッポラン993』、耐薬品性と柔軟性の両立を可能とする『PCP-100L』を開発し、様々な塗料形態(溶剤系、水系、UV硬化系)に応用可能であることを確認できた。今後、本稿で紹介した開発PCPは、よりハイエンドな塗料や合成皮革、更には接着剤やエラストマーなど様々な用途分野の性能向上に貢献できるものと期待している。

5. 参考文献

- [1] 岩田敬治, ポリウレタン樹脂ハンドブック (1987)
- [2] (株)富士キメラ総研, 機能性塗料・コーティングの現状と将来展望 (2010)
- [3] 安田一美, 工業塗装, 147, 87-92, (1997)

ニッポラン[®]、コロネート[®]は日本における東ソー株式会社の登録商標です。

