

●高耐久性無溶剤型軟質ポリウレタン樹脂

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2グループ

井邊 裕介
竹内 裕也
城野 孝喜

1. はじめに

ポリウレタンは、OH基を有するポリオールとNCO基を有するポリイソシアネートを反応させて得られる樹脂であり、弾性と靱性に優れることから、コーティングやエラストマー材料として幅広い分野で使用されている。これらのうち基材上に均質なポリウレタン被膜を形成させる必要がある合成皮革や接着剤用途では、環境負荷の高いジメチルホルムアミド（DMF）を含む有機溶剤を使用した溶剤型が主流であるが、安全性や環境の面から水分散化や無溶剤化が求められている。

しかしながら、水分散型はVOCの排出量を削減できるものの乾燥工程において多大な熱エネルギーを必要とし、溶剤型よりCO₂排出量が増加するという課題がある。これに対して、無溶剤型はVOC、CO₂排出量ともに少なく環境に優しいという特徴を有するが、加工性や得られるポリウレタン樹脂被膜の物性が劣ることが課題である。これまでも強度や耐熱性の改善を目的に、架橋構造の導入が検討されてきたが、樹脂被膜の柔軟性が損なわれるため、市場に浸透していないのが現状である^{[1][2]}。

我々は、加工性（流動性）と環境負荷低減の観点からポリオールとポリイソシアネートからなる無溶剤型の2液系を選択し、架橋構造の制御を検討した。その結果、溶剤型同等以上の柔軟性と耐熱性を両立した高耐久性無溶剤型ポリウレタン樹脂を形成するポリオール主剤とイソシアネート硬化剤の開発に至った（以下、開発処方とする）。本報では、その設計のポイントと特徴について紹介する。

なお本技術は、VOC排出量削減を通じた環境負荷の低減、およびCO₂排出量削減を通じた気候変動リスクの低減に貢献するものである。

2. 樹脂設計の特徴と性状

[1] 架橋構造の制御と効果

2液系である無溶剤型樹脂は、加工メーカーの生産

設備上で混合、塗工され、短時間で加熱硬化させる。予め形成させた樹脂を塗工、乾燥する溶剤型や水分散型と比較すると一般的に高分子量化しづらく、機械物性や耐久性が低下しやすい傾向にある。特に分子量の影響が大きい耐熱性においては顕著な差異が見られる。それを補うため、トリメチロールプロパン等の短鎖架橋剤による架橋構造の導入が行われるが、樹脂が剛直化し合成皮革などに求められる柔軟性を満足することは難しい（図1）。そこで、自社独自製品である長鎖ポリカーボネートポリオール（以下、長鎖PCP）を架橋剤として用いることで、架橋点とウレタン基の局在化を抑制し、柔軟性の保持と耐熱性の向上が両立できることを見出した（図2、3）。図4にモデル処方における樹脂フィルムの性能を示す。なお、柔軟性の指標として100%伸長時のモジュラス（以下、100%モジュラスとする）を用い、低モジュラス程軟らかいことを示している。また、耐熱性の指標として軟化

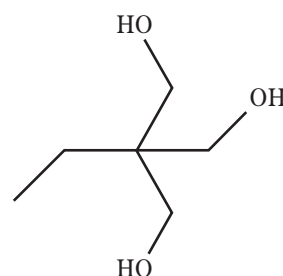


図1 トリメチロールプロパンの構造式

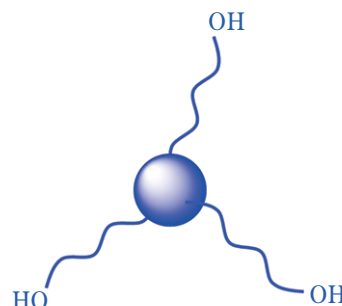


図2 長鎖PCPの構造イメージ

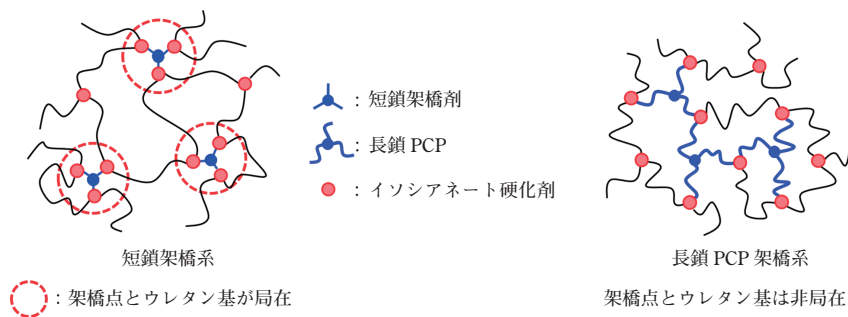


図3 樹脂構造における架橋点とウレタン基の非局在化イメージ

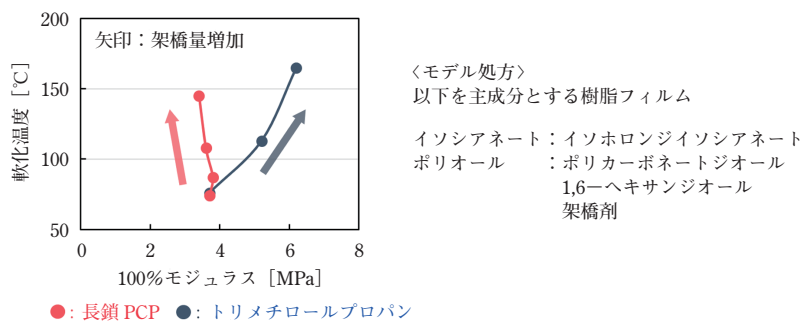


図4 架橋剤の違いによる軟化温度と柔軟性の推移

温度を用いた。軟化温度は次の方法により測定した。JIS ダンベル状 2 号形に試験片を打抜き、2cm の標線を引く。標線間の中央の厚みを測定し、断面積に対し 500g/cm² の荷重となる錘を片端に付け、窓付き乾燥機に吊るす。乾燥機を 5℃/分 で昇温し、2cm の標線が 4cm となる温度を軟化温度とした。

[2] 開発処方の基本性状

表 1 に開発処方の基本性状を示す。長鎖 PCP を含むポリオール主剤およびイソシアネート硬化剤は無溶剤ながら常温液状で事前加温なく取り扱うことができる。

3. 樹脂物性

[1] 樹脂フィルムの作製

自動車内装用途で実績のある当社溶剤型と水分散型モデル処方、上記開発処方 A、B から得られる樹脂フィルム（以下、無溶剤型 A および B とする）を比較評価した。樹脂フィルムの作製条件を表 2 に示す。

[2] 引張特性

評価は、オートコム型万能試験機（AC-10kN-CM-PL、ティー・エス・イー社製）を用い、25℃×50% RH 環境下で引張速度 200mm/分、JIS ダンベル状 4 号

表 1 開発処方の性状と配合

		開発処方 A (低温タイプ)	開発処方 B (高耐久タイプ)
ポリオール主剤	主骨格	ポリカーボネート	ポリカーボネート
	外観 (25℃)	淡黄色液体	淡黄色液体
	粘度 (mPa・s at 25℃)	16,000	19,000
	水酸基価 (mgKOH/g)	82	81
イソシアネート硬化剤	主骨格	MDI	MDI
	外観 (25℃)	淡黄色液体	淡黄色液体
	粘度 (mPa・s at 25℃)	1,300	9,000
	NCO 含量 (%)	13.6	17.5
触媒	名称	CAT-NSO-007	
	金属種	非 Sn 系	
配合	重量比 (ポリ/イソ/触媒)	66 / 34 / 0.5	72 / 28 / 0.5

表2 樹脂フィルムの作製条件

	溶液型	水分散型	無溶剤型 (開発処方)
配合液固形分	40%	20%	100%
膜厚	wet 200 μm	wet 500 μm	wet 100 μm
加熱	50℃×3分→120℃×10分	25℃×17時間→80℃×5時間	150℃×6分
養生	50℃×17時間	25℃×1週間	60℃×17時間
塗工方法	バーコーター	バーコーター	バーコーター

形試験片にて実施した。柔軟性の指標として100%モジュラスを用いた。一般に合成皮革等の柔軟性が要求される用途では5MPa以下が目安となるが、無溶剤型は自動車内装材用途で実績のある当社溶剤型、水分散型に比べ、良好な値を示した(図5)。また、破断伸度を図6に示すが、自動車内装材としては十分な値であった。

[3] 軟化温度

耐熱性の指標の一つとして軟化温度の測定を実施。比較対象は、100%モジュラスが5MPa以下となる前出の当社溶剤型及び水分散型とした。図7に示すように、無溶剤型は溶剤型および水分散型よりも高い軟化温度を示した。図8には100%モジュラスと軟化温度

の関係を示すが、無溶剤型は長鎖 PCP 架橋の導入により柔軟性と耐熱性の両立を達成した。

[4] 長期耐久性

長期耐久性として、耐熱性および耐湿熱性試験後の破断強度保持率を示す(表3)。無溶剤型は、溶剤型(1液)にはやや劣るものの、耐熱性と耐湿熱性の両方を良好なレベルで有していると言える。なお、破断強度保持率は耐久性試験後の破断強度を耐久性試験前の破断強度で除して算出した。

[5] 低温屈曲性

低温タイプである開発処方Aでは、低温特性を向上させるため低温性改質ポリオールをイソシアネート

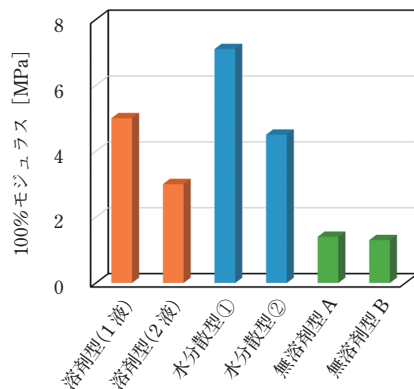


図5 100%モジュラス

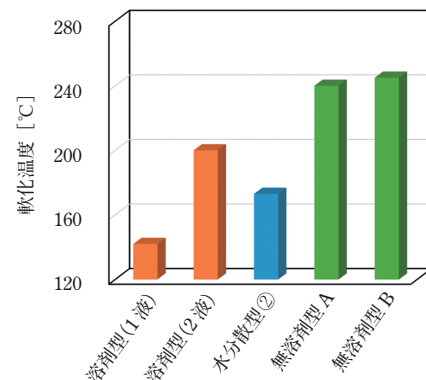


図7 軟化温度

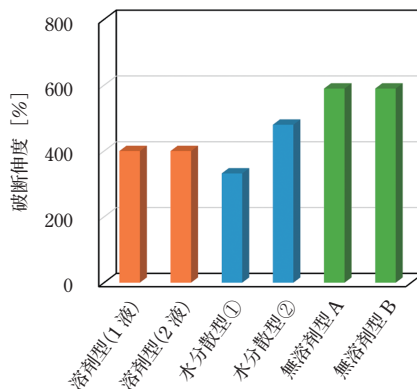


図6 破断伸度

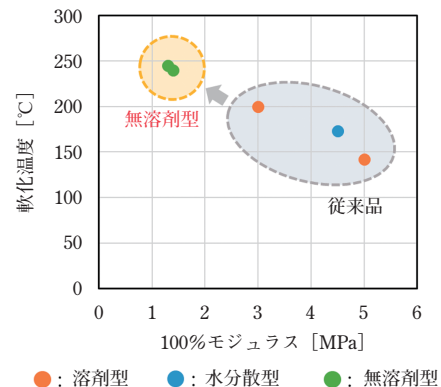


図8 柔軟性と耐熱性

表3 耐久性試験後の破断強度保持率

		溶剤型		水分散型②	無溶剤型	
		1液	2液		A	B
耐熱試験後*1	(%)	91	40	20	66	79
耐湿熱試験後*2	(%)	81	78	73	69	78

*1: 120℃×400 時間

*2: 80℃×95%RH×400 時間

硬化剤中に導入しているが、低温性改質ポリオールを導入方法が低温屈曲性へ及ぼす効果について示す。低温性改質ポリオールを単純にポリオール主剤に混合し、イソシアネート硬化剤と硬化させて樹脂フィルムを得た場合（ワンショット法）、低温屈曲性は低下した。一方、予めイソシアネートとウレタン化させた後、ポリオール主剤と硬化させて樹脂フィルムを得た場合（プレポリマー法）、低温屈曲性は大きく向上した（図9）。AFMによる弾性率マッピングを図10に示すが、ワンショット法では低温性改質ポリオールの大きなドメインが形成されているのに対し、プレポリマー法ではマイクロレベルで均一に樹脂に取り込まれていること

が分かる。この均一性が低温屈曲性に優位に作用していると考えられる。

4. おわりに

本報で紹介した開発処方、環境に優しい無溶剤型でありながら、従来の溶剤型に劣らない樹脂物性を有する樹脂フィルムを形成するため、有機溶剤の使用量削減と省エネ化によるCO₂排出量削減の両立を達成できる。現在は自動車内装材を想定した設計としているが、接着剤用途を含めた多用途への展開も進めていく。

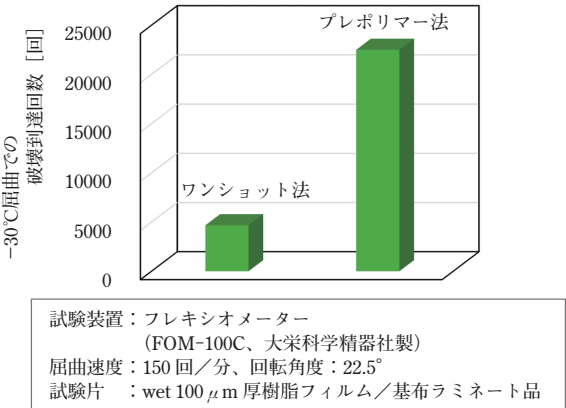


図9 低温性改質ポリオール導入方法と低温屈曲性

5. 参考文献

- [1] S. Oprea et al., *Adv. Polym. Technol.*, **35**, 21532 (2016)
- [2] John O. Akindoyo et al., *RSC Adv.*, **6**, 114453 (2016)

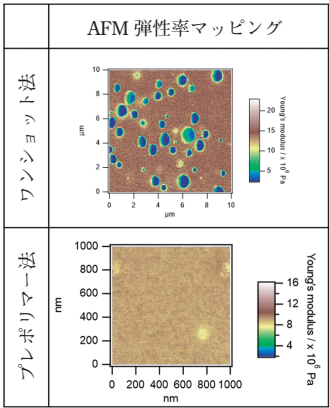


図10 低温性改質ポリオール導入方法と弾性率マッピング