< 総 説 >

(受理：平成 16 年 3 月 3 日)

新規ビニルエーテル系ポリオール
Polyvinylether Polyol堀 田 巖^{*}
Iwao HOTTA

1. はじめに

ポリウレタンの構成要素の一つであるポリオールは、最終製品の特性を決める重要な因子の一つとなる。最近の多種多様な用途に対して求められるポリウレタンを設計する為には、既存のポリオールの組み合わせによる検討と併せて、従来にない構造（特性）を有するポリオールの開発が求められている。

本稿では、当社が最近開発した従来にない構造を有する新規なポリオール（開発品名：TOE-2000H）の特徴について紹介する。

2. 一般特性

2.1 構造及び特性

開発品 TOE-2000H の構造式を図 1 に示す。構造から明らかな様に、主鎖骨格が疎水性のパラフィンを、側鎖には極性の高いエトキシ基が担持されている。この特異な骨格から発現される一般特性を表 1 に示し、またその他の物性値を以下に纏めた。

図 1 TOE-2000H の構造

2.2 ガラス転移温度 (Tg)¹⁾

示差走査熱量計 (DSC) 測定による各種ポリオールのガラス転移温度を表 2 に示す。TOE-2000H は、ポリ

表 1 TOE-2000H の一般特性

		一般特性・物性値
外観	重量平均分子量	無色・透明・粘稠液体 約 2400
	屈折率	1.45 (25℃)
粘度		50~70Pa・s (23℃)
溶解性	水	不溶
	メタノール	可溶
	エタノール	可溶
	酢酸エチル	可溶
	トルエン	可溶
ヘキサン		可溶
Amse 試験 急性毒性試験 皮膚刺激性		陰性 LD ₅₀ >2000mg/Kg (経口・ラット) PCI=0 (無刺激物)

表 2 各種ポリオールのガラス転移温度 (Tg)

ポリオール	TOE-2000H	PPG2000 ¹⁾	PTG2000 ²⁾	PBD2000 ³⁾
Tg (℃)	-40	-64	-76	-17

1) ポリプロピレンポリオール (分子量：2000)

2) ポリテトラメチレンエーテルグリコール (分子量：2000)

3) 1,2-ポリブタジエンポリオール (分子量：2000)

堀 田 巖

略歴：1989年 名古屋工業大学工学部修了
協和発酵工業(株)入社
現在に至る
趣味：子供と遊ぶこと(釣り、スポーツ等)

^{*} 協和発酵ケミカル(株)

東京都中央区日本橋室町 3-2-15 〒103-0022

Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.

3-2-15 Nihonbashi-Muromachi, Chuo-ku, Tokyo,
103-0022, Japan

エーテルポリオールと比較し若干 T_g は高いが、結晶性を有しない為非晶性液状ポリオールとなる。

2.3 溶解度パラメータ (SP)¹⁾

Hansen 法²⁾により算出した溶解性パラメータを表3に示す。TOE-2000HのSPは、ポリエーテルポリオールとポリブタジエンポリオールの間位置し、何れのポリオールとも相溶する事が推察される。

2.4 粘度の温度依存性¹⁾

粘稠液体 TOE-2000H の粘度 vs 温度曲線を図2に示す。40℃～60℃にする事で大幅な粘度低下が確認されている。

図2 粘度 vs 温度曲線

3. 付着性に関する検討

3.1 構造と付着性

前述した様に、開発品 TOE-2000H は疎水性の強いパラフィンロッド（主鎖）に並行して極性の高いエーテル酸素が並ぶ構造を示している。この構造は付着性に優れるエポキシ樹脂（例えばビスフェノール A 骨格を有するエポキシ樹脂等）に似ている。即ち、高極性被着体に対しては TOE-2000H 中のエーテル酸素が配向し、逆に低極性被着体に対しては主鎖である疎水性パラフィンロッドが配向して接着力を発現するものと推察される。その概略図を図3に示す。但し、高極性被着体との接着は水素結合形成を主とした接着力の発現であるが、低極性被着体とのそれは Van der Waals 力を主とした疎水性相互作用に依る所が大きい。従って、付着性を向上させる特性は有するもののこの構造的特徴のみで例えば未処理ポリプロピレン板の様な非極性被着体に接着させる事は難しく、他の方法と併用する必要がある。

図3 被着体の極性と TOE-2000H の配向状態（概略図）

表3 各種ポリオールの溶解度パラメータ (Hansen 法)

ポリオール	TOE-2000H	PBA ¹⁾	PPG	PTG	PBD
SP	9.2	10.2	9.7	9.5	8.1

1) ポリブチレンアジペート (ポリエステルポリオール)

3.2 応用例

前項で記した構造と付着性の相関から得られる結果を、実際の応用例にて紹介する。

3.2.1 インキバインダー³⁾

ポリウレタン系インキバインダー向けに TOE-2000H を検討した。比較には市販のポリエステルポリオールを用い、結果を表4に示す。基本配合はイソフロンジイソシアナート (IPDI), 1,4-ブタンジオール, イソフロロンジアミン, 及び n -ブチルアミンを用い、重量平均分子量約 15,000 のポリウレタンバインダーを調製した。成膜条件はアプリケーションにより乾燥膜厚 30 μm になるように塗装し、80℃にて 30 分間強制乾燥を施した。

TOE-2000H を用いたウレタンインキバインダーは、

表4 TOE-2000H を用いたウレタンインキバインダーでの付着性試験

被着体	TOE-2000H	PEPO ¹⁾
付着性 (基盤目試験 JISK 5400)	PP ²⁾	100/100
	PS	100/100
	ABS	100/100
	PC	100/100
	PET	100/100
	FRP	95/100
	ガラス	100/100
	アルミ板	100/100
	リン酸亜鉛処理板	100/100

1) ポリエステルポリオール OHV=57.8mgKOH/g

2) コロナ放電処理板：濡れ指数 40mN/m (JISK6768)

表5 各種ポリオールを用いた水性 UV 硬化樹脂単独評価結果

		TOE-2000H	PTG2000	PBD2000
UV 開始剤: Irgacure500 (2PHR)+Irgacure819DW (1PHR) ランプ: 高圧水銀ランプ (80W/cm)+メタルハライドランプ (80W/cm) 条 件: 照射距離 200mm 照射量 4J/cm 膜厚 約 100 μ m				
ゲル分率 (%) ¹⁾		92.6	97.0	94.1
T _g (°C) ²⁾		-13	-70	0
付着性 (基盤目試験)	PET	100/100	100/100	100/100
	FRP	25/100	0/100	0/100
	アルミ	36/100	0/100	0/100
	リン酸亜鉛処理板	100/100	0/100	0/100

1) THF で 8 時間還流した後、一晚真空乾燥し、重量保持率を測定

2) DSC 測定値

ポリエステルポリオール系バインダーでは付き難いポリスチレン (PS)、ガラス、アルミ等に良好な付着性を示した。この結果より、TOE-2000H 単独での使用も、又相溶性が良好である為従来使用されているバインダーにブレンドする事によっても付着性の向上が期待される。

3.2.2 水性 UV 硬化樹脂への応用³⁾

近年の環境問題・省エネルギー対応の中で注目されている水性 UV 硬化樹脂への検討を実施した。具体的には、カルボキシル基を有するウレタンアクリレートを合成し、水性ディスパージョン化したものを評価した。結果を表5に示す。今回はポリオール自身の特性把握をする為に、希釈モノマーを用いないポリオール単独での相対評価を行っている。乾燥膜厚は厚膜系とし約 100 μ m としている。TOE-2000H を用いた水性 UV 硬化樹脂は、非常に良好な力学特性を呈すると同時に、付着性試験結果の相対比較の中で、やはり優れた特性を示す事が確認された (100 μ m という厚膜の為に、付着性試験結果の数値は低い値を示している)。

4. まとめ

当社が開発した新規な構造を有するオリゴマー TOE-2000H は、その構造的特徴と疎水性/親水性部位のコントラストにより、他に見られない特徴を有している。特に、幅広い被着体に対する付着性に優れ、これはポリオール中の親水性部位或いは疎水性部位の被着体への配向により発現されるものと推察される。

また、相溶性にも優れる為、既存のポリオールに容易にブレンドする事ができ、従来にない特性を有する製品を得る事が可能となる。

現状、課題を抱えておられる皆様のご検討にお役に立てれば幸いである。

文 献

- 1) 協和発酵工業 (株) TOE-2000H に関する技術資料
- 2) Allam F. M. Barton, HANDBOOK of SOLUBILITY PARAMETERS and OTHER COHESION PARAMETERS (CRC Press)
- 3) 児玉 彩ら, 第 12 回ポリマー材料フォーラム予稿集, 194 (2003)