<技術論文>

(受理：平成 29 年 12 月 4 日)

新規なバイオイソシアネートである 1,5-ペンタメチレンジ
イソシアネートを用いたイソシアヌレートおよび
それから得られるポリウレタン塗膜の物性

中川 俊彦*・長谷川 大輔*・桑村 五郎**・森田 広一*・山崎 聡*

要 旨

「高い機能を有し、環境にやさしい材料」をコンセプトに、新規なバイオイソシアネートである 1,5-ペンタメチレンジイソシアネート (1,5-PDI, STABio® (スタビオ®) PDI®) およびそれを用いたイソシアヌレートを創製し、工業化した。バイオマス原料から合成される 1,5-PDI およびその 3 量体であるイソシアヌレートは、炭素数が一つ多い石油資源由来のヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) およびそのイソシアヌレートよりも、アルコールと高い反応性を示した。塗膜の形成過程において、硬化温度および硬化時間を低下させた場合、1,5-PDI イソシアヌレートを用いた塗膜は、HDI イソシアヌレートを用いた系と比較して、ともに硬化性に優れていた。さらに、1,5-PDI イソシアヌレートから得られたポリウレタン塗膜は、HDI イソシアヌレートを用いた塗膜と比較して、硬度やガラス転移温度が高く、耐溶剤性が向上していた。

1. 緒 言

ポリイソシアネートは、NCO で表わされるイソシアネート基を持つ化合物の総称である。それは、工業的に、ジイソシアネートモノマーを化学合成（誘導化）して、イソシアネート基の官能基数を 2 より多く調製したポリイソシアネートを指すことが多い¹⁾。多官能性化されたポリイソシアネートは、ポリオールに代表される活性水素化合物と反応させることにより、ポリウレタンのネットワーク構造の架橋密度を制御し、その硬度、強度、接着性および耐久性等の様々な物性を調整することができる。

ポリイソシアネートは、芳香族系、脂肪族系、脂環式および芳香脂肪族系に分類されるジイソシアネートを誘導化することにより得られる¹⁾。透明性や耐候（光）性が求められる用途では、脂肪族系および脂環式ジイソシアネートを誘導化したポリイソシアネート、特に、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 系ポリイソシアネートが最も多

く使用されている。HDI 系ポリイソシアネートは、他のポリイソシアネートと比較して粘度が低いため、希釈に要する有機溶剤の使用量を低減できるうえ、無溶剤プロセスにも適用可能である。しかし、昨今の市場ニーズである、低温あるいは短時間で硬化反応率を向上させるなどの省エネルギー化につながる「速硬化性」、揮発性有機化合物 (VOC) 規制に対応したハイソリッド化や塗膜表面の平滑性や光沢感に関わる「低粘度化」、酸性雨およびハンドクリームなどのコスメティック製品に対する「耐薬品性の向上」および環境負荷低減につながる「バイオマス化」などに対しては、課題が残されている。

我々は、市場ニーズに対応できるジイソシアネートとして、HDI よりも分子量が低く、バイオマス原料から合成される 1,5-ペンタメチレンジイソシアネート「スタビオ®PDI® (1,5-PDI)」を創製し、それを用いたイソシアヌレートを開発した。その結果、1,5-PDI およびそれを用いたイソシアヌレートは、各種物性において、HDI イソシアヌレートよりも優れることを見出した。本稿では、1,5-PDI およびそれを用いたイソシアヌレートならびにそれらを用いたポリウレタンの物性について報告する。

*三井化学㈱研究開発本部 合成化学品研究所
千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 〒299-0265

**三井化学㈱研究開発本部 機能材料研究所
名古屋市南区丹後通 2-1 〒457-8522
(原稿受付日：平成 29 年 11 月 16 日)

2. 実 験

2.1 1,5-ペンタメチレンジイソシアネート(1,5-PDI)の性状

1,5-PDI は、さとうきびあるいはキャッサバなどの主に糖蜜から誘導されるリジンを經由して得られるバイオジアミンの 1,5-ペンタメチレンジアミンをホスゲン法により、イソシアネート化して、合成した^{2~5)}。1,5-PDI のイソシアネート基含有率(NCO%)は、電位差滴定法、バイオマス度は C¹⁴ の存在比を基準とした ASTM D6866 Method-B により測定した。さらに、アルコールである 1-ブタノールと反応させて、イソシアネートモノマーの反応性を調査した。

イソシアネートモノマーの反応性は、1,5-PDI の他に、HDI、イソフロロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(H₁₂MDI)を用いた。各種イソシアネートモノマーのイソシアネート基に対して、8 倍モル量の水酸基となる 1-ブタノールを加えて、脱水トルエン中、無触媒にて 60℃ の温度条件で反応させて、経過時間におけるイソシアネート基の転化率を測定した。その転化率は電位差滴定法による NCO% から算出した。

2.2 1,5-PDI を用いたイソシアヌレートの合成および反応性

特許第 5849088⁵⁾ 号記載の方法に準じて、1,5-PDI イソシアヌレートを合成した。攪拌機、温度計、還流管および窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに、1,5-PDI およびイソブタノールを仕込み、窒素雰囲気下、攪拌混合しながら 80℃ で 2 時間ウレタン化反応を行った。次いで、イソシアヌレート化触媒を添加し、反応系中の NCO% を測定しながら、イソシアネート基の転化率が 10% に達するまで反応を継続した。所定の転化率に達した後、有機酸を添加して、イソシアヌレート化反応を停止した。得られた反応液

を真空度 0.093 kPa、150℃ に調整した薄膜蒸留装置に通液して、未反応の 1,5-PDI を留去し、1,5-PDI イソシアヌレートを得た。Fig. 1 に、1,5-PDI イソシアヌレートの合成プロセスを示した。

1,5-PDI イソシアヌレート、HDI イソシアヌレートを用いて、それぞれのイソシアヌレートの反応性を調査した。それらのイソシアネート基に対して、2 倍モル量の 1-ブタノールおよび固形分濃度が 25% となるように酢酸エチル溶剤を加えた。その後、無触媒にて、25℃ の温度条件で反応させて、経過時間におけるイソシアネート基の転化率を測定した。

2.3 高温での硬化性試験

それぞれのイソシアヌレートの硬化性の評価として、硬化温度の低下および硬化時間を短縮させた時の塗膜の硬度に与える影響を調査した。主剤にアクリルポリオール A (OH 価: 120mgKOH/g, 重量平均分子量 (M_w): 6000)、硬化剤に 1,5-PDI イソシアヌレートおよび HDI イソシアヌレート(三井化学製, 製品名: タケネート®D-170N)を用い、硬化剤および主剤中の [NCO]/[OH] 比が 1.0 となるように配合した。希釈溶剤は、酢酸ブチル/酢酸エチル/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート = 50/25/25 (重量%) を使用した。乾燥後の膜厚が 35 ~ 40μm となるようにバーコーターで塗布後、室温で 10 分間セッティングし、硬化温度をそれぞれ 120℃, 140℃, 硬化時間を各々 15 分, 30 分とした。イソシアヌレートの硬化性を評価するため、焼付 30 分後のペンドラム硬度 (BYK 社製, Pendulum hardness tester) を測定した。

2.4 室温での硬化性試験

主剤にアクリルポリオール B (OH 価: 90mgKOH/g, 重量平均分子量 (M_w): 4300) を主剤とし、硬化剤として、1,5-PDI イソシアヌレートおよび HDI イソシアヌレート

Fig. 1 Synthetic process for 1,5-PDI and the isocyanurate

を用いた。硬化剤および主剤の NCO/OH 比は 1.0 となるように配合した。希釈溶剤は、酢酸ブチル/酢酸エチル/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート = 50/25/25 (重量%) を使用した。乾燥後の膜厚が 35 ~ 40 μ m となるようにバーコーターで塗布後、室温で 10 分間セッティングし、硬化条件を 60 $^{\circ}$ C にて 30 分間とした。イソシアヌレートの硬化性を評価するため、上記の方法に従い、23 $^{\circ}$ C、相対湿度 50% の室内での養生過程におけるペンドラム硬度を測定した。

2.5 塗膜物性

上記した硬化性試験と同様の配合とし、基材はリン酸亜鉛処理銅板 (PB-N144, 0.8mm)、ポリプロピレン (PP) 板、ガラス板およびアクリル板を使用して、硬化条件 140 $^{\circ}$ C にて 30 分間、塗膜物性試験のためのフィルム板を得た。23 $^{\circ}$ C、相対湿度 50% の室内で 2 週間養生した後に塗膜物性を測定した。

それぞれの評価方法は、以下の通りである。JIS 法あるいは ISO 法に準拠した。

1) ビッカース硬さ

リン酸亜鉛処理銅板に塗工した試験片を用いて、超微小硬度計 (島津製作所社製, DUH-211) を用いて、圧子の種類: Triangular115, 試験モード: 負荷 - 除荷試験, 試験力: 10.00mN, 負荷速度 3.0mN/sec, 負荷保持時間: 10sec の条件にて、ビッカース硬さを測定した。

2) ガラス転移温度

以下の条件で測定した動的粘弾性測定における $\tan\delta$ のピーク温度をガラス転移温度とした。

装置: 動的粘弾性測定装置 DVA-200 (アイティー計測制御社製)

周波数: 10Hz, 変形モード: 引張

温度範囲: -50 $^{\circ}$ C ~ 270 $^{\circ}$ C, 昇温速度: 5 $^{\circ}$ C /min

3) 破断強度および破断伸度

PP 板に塗工し、JIS 4 号ダンベルにより試験片を作成した。引張試験機 (インテスコ社製, Model 205N) を用いて、引張速度: 5mm/min にて測定を行い、試験片が破断した強度を破断強度、その伸長率を破断伸度とした。

4) 耐溶剤性

試験液であるメチルエチルケトン (MEK) を十分に含浸させたガーゼを、ガラス板に密着した塗膜上に置き、200g 荷重がかかるようにして約 5cm の距離を往復させた。この作業を繰返し、塗膜に損傷が観察されたら時点で試験を終了させた。往復を 1 回とし、塗膜に損傷が観察されるまでの回数を耐溶剤性とした。

5) 耐候性

各種安定剤を配合し、アクリル板に塗工した試験板を用い、以下の条件にて耐候性試験を行った。1000 時間経過後の試験板の色相変化 (ΔE) を測定した。

装置: デューパネル光コントロールウェザーメーター (スガ試験機社製)

光源: 紫外線, 放射照度: 28W/m²

運転条件: 照射時 ブラックパネル温度 60 $^{\circ}$ C, 相対湿度 10%

非照射時 ブラックパネル温度 50 $^{\circ}$ C, 相対湿度 95%

サイクル条件: 照射・非照射を 4 時間サイクルで運転色差変化

装置: 色差計 SE2000 (日本電色工業社製)

3. 結果と考察

3.1 1,5-PDI の性状

Table 1 に、1,5-PDI の特徴を示した。1,5-PDI のイソ

Table 1 Properties of 1,5-PDI

High reactivity With alcohol
High NCO content	54.45
High Biomass content	71%

シアネート基濃度 (NCO %) は 54.45 % であり, 理論値 54.50 % とほぼ同等の値を示した。バイオマス度は 71 % であり, バイオマス炭素の数である 5 を全炭素数の 7 で除した理論値 71 % と同等の値を示した。これらの性状は工業化されているイソシアネートモノマーにおいて, 最も高い値であった。

1,5-PDI と 1-ブタノールとの反応性は, 工業化されている脂肪族および脂環式イソシアネートモノマーにおいて最も高かった。ジイソシアネートモノマーと 1-ブタノールとの反応の実験結果をもとに, 反応速度定数を求めた。Fig. 2 に, 反応速度定数の計算式を示す。これらの結果から, 1,5-PDI の反応速度定数は, HDI のそれと比較して, 約 1.8 倍高かった。炭素数が低下した 1,5-PDI が HDI よりも高い反応性を示した結果は, 1,5-PDI の分子量が低いいため, その分子運動性が向上し, ウレタン結合を形成する際

の活性化エネルギーが低下したことが大きな要因と推定している。

3.2 1,5-PDI イソシアヌレートの合成および反応性

Table 2 に得られた 1,5-PDI イソシアヌレートの性状を示した。NCO % は 25 %, バイオマス度は 70 % であり, これらの性状についても, 工業化されているイソシアヌレートの中で最も高い値であった。25℃における粘度は, 2000mPa・s であり, HDI イソシアヌレートよりも低かった。これらの結果から, 1,5-PDI イソシアヌレートは, HDI イソシアヌレートと比較して, 高い NCO %, 低い粘度, そして, 高いバイオマス度を有していることがわかった。

Fig. 3 に, イソシアヌレートの 1-ブタノールとの反応性を示す。1,5-PDI イソシアヌレートは, HDI イソシアヌレートと比較して, 高い反応性を示した。1,5-PDI イソシアヌレ

$R-NCO$	+	$R'-OH$	$\longrightarrow$	$R-NHCOO-R'$
$t = 0$		a		b
$t = t$		$a - x$		$b - x$

$$-\frac{dx}{dt} = k'(a-x)(b-x)$$

$$-\frac{1}{(a-x)(b-x)} dx = k' dt$$

$$-\frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) dx = k' dt$$

$$\frac{1}{a-b} \{ \ln(a-x) - \ln(b-x) \} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = k't + c$$

$$a-x = a, b-x = b \text{ at } t = 0$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} = c$$

$$\frac{1}{a-b} \left(\ln \frac{a-x}{b-x} - \ln \frac{a}{b} \right) = k't$$

$$K = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k't$$

Reaction rate = y

$x = ay, b = \frac{a}{r}, r = [NCO]/[OH]$

$$\frac{1}{a - \frac{1}{r}a} \ln \frac{\frac{1}{r}a(a-ay)}{a(\frac{1}{r}a-ay)} = k't$$

$$\frac{1}{a(1 - \frac{1}{r})} \ln \frac{\frac{1}{r}(1-y)}{\frac{1}{r}-y} = k't$$

$$\frac{r}{a(r-1)} \ln \frac{1-y}{1-ry} = k't$$

$$K = \frac{r}{r-1} \ln \frac{1-y}{1-ry} = k'at = kt$$

here

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Fig. 2 Equation for the reaction rate constant between diisocyanate and mono-cohol

Table 2 Properties of isocyanurate

	1,5-PDI isocyanurate	HDI isocyanurate
Appearance	Clear, liquid	Clear, liquid
Solid content, %	100	100
NCO content, %	25	21
Viscosity at 25°C, mPa・s	2,000	2,900
Monomer content, %	less than 1	less than 1
Biomass content, %	70	0

Fig. 3 Reactivity with isocyanurate and 1-butanol

トの高い反応性は, 1,5-PDI と同様, その分子量が低いため, 分子運動性が向上した結果に基づくと考えている。

3.3 イソシアヌレートの硬化性

Fig. 4 (a) に, 硬化時間を 15 分一定とし, 硬化温度を 120°C, 140°C とした場合のペンドラム硬度 (硬化性) を示した。硬化温度 140°C において, 1,5-PDI イソシアヌレートを用いた塗膜は, HDI イソシアヌレートに対して, わずかに高い硬度であったが, 硬化温度を低下した 120°C では 1,5-PDI イソシアヌレートの硬度は HDI 系よりも有意に高い結果であった。

Fig. 4(b) に, 硬化温度を 120°C とし, 硬化時間を 15 分, 30 分とした場合のペンドラム硬度を示した。硬化時間 30 分において, 1,5-PDI イソシアヌレートを用いた塗膜は HDI イソシアヌレートに対して, わずかに高い硬度であったが, 硬化時間を短縮した 15 分ではその差が広がり, 1,5-PDI イソシアヌレートは高い硬度を示した。

Fig. 3 に示したように, 1,5-PDI イソシアヌレートは, HDI イソシアヌレートと比較して, アルコールとの反応性が高い。さらに, 1,5-PDI はその炭素数が短いため, 硬化反応後のネットワークの架橋点間分子量が低下, すなわち架橋密度が上昇するため, 弾性率が上昇する。イソシアネート基が水酸基と反応しやすく, かつ反応後に形成されるネットワーク構造の架橋密度が上昇するため, 低い温度や短い時間での反応において, 1,5-PDI イソシアヌレートは HDI 系のそれよりも高い硬化性を発現したと考えられる。

3.4 室温での硬化性試験

金属よりも耐熱性が低いプラスチックおよびその薄膜や温度が低い屋外でのコーティングにおけるイソシアヌレートの特性を明らかにするため, 塗膜を焼き付け後, 室温における硬化性を調査した。Fig. 5 に, 23°C, 相対湿度 50% の室内における養生過程でのペンドラム硬度を示した。1,5-PDI イソシアヌレートを用いた塗膜は, 60°C, 30 分間

Fig. 4 Curability of lower temperature and shorter time

Fig. 5 Curability in the aging process at 23oC

の焼付後の硬度が高く、さらに 23℃、相対湿度 50%の養生条件での硬化性も高いことが示された。

これらの結果から、1,5-PDI イソシアヌレートは、60℃より低い温度においても硬化性が高いことが示された。

3.5 塗膜物性

Table 3 に、1,5-PDI イソシアヌレートおよび HDI イソシアヌレートを用いた塗膜の物性を示した。1,5-PDI イソシアヌレート系塗膜は、HDI イソシアヌレート系のそれに対して、マルテンス硬さ、ガラス転移温度、破断強度および耐薬品性で高い値を示した。一方、耐候性は同等であり、実用に耐えうる結果であった。

これらの結果は、1,5-PDI イソシアヌレートは脂肪族構造であるため、耐候性が良好で、かつ高い NCO%であるために、ポリウレタンネットワーク構造中のウレタン基濃度が増加するうえ、ジイソシアネートの炭素数の低下に伴

い、その架橋密度が上昇したことに起因すると考えられる。

4. 結 言

バイオ原料を用いた 1,5-PDI は、工業化されている脂肪族および脂環式ジイソシアネートモノマーにおいて、アルコールとの反応性、NCO%およびバイオマス度が最も高い。そのモノマーから誘導される 1,5-PDI イソシアヌレートは、高い NCO%、低い粘度および高いバイオマス度を有しており、さらに、ポリオールとの硬化反応性が高いため、低温硬化や硬化時間の短縮によるエネルギーコスト削減、CO₂ 排出削減ならびに生産性の向上が期待できる。それに加えて、1,5-PDI イソシアヌレートを用いたポリウレタンは、硬度や耐薬品性等の物性に優れ、高いバイオマス度を示す。

1,5-PDI およびそのイソシアヌレートは、塗料、接着剤の他、シーラント、エラストマー、フォーム、インキ、レ

Table 3 Properties of polyurethane film

Polyurethane film	1,5-PDI isocyanurate	HDI isocyanurate
Vickers hardness, N/mm ²	110	100
T_g , °C	89	82
Tensile strength, MPa	59	51
Elongation at break, %	8	6
Solvent resistance, MEK Rubbing times	125	100
Weather resistance, ΔE after 1000 hours (Color difference)	0.9	0.9

ンズおよび柔軟なゲル⁶⁾などの様々な用途への展開が可能であり、幅広い分野において使用できる新しいバイオマスベースのポリイソシアネートである。

文 献

- 1) Henri Ulrich, "CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ISOCYANATE", John Wiley & Sons Ltd. (1996).
- 2) 中川俊彦, 桑村五郎, 長谷川大輔, 清水兵衛, 吉田力, 鶴田学, 山崎聡, 特許第 5225813 号 (2013).
- 3) 中川俊彦, 桑村五郎, 長谷川大輔, 山崎聡, 特許第 5254121 号 (2013).
- 4) 桑村五郎, 中川俊彦, 長谷川大輔, 山崎聡, 特許第 5270446 号 (2013).
- 5) 中川俊彦, 武内寛, 佐藤邦章, 山崎聡, 特許第 5849088 号 (2015).
- 6) 山崎聡, 塗装工学, **51**, 4 (2016).

<Technical Report>

Properties for Polyurethane Coating Prepared by Isocyanurate Using Novel Biomass-based Diisocyanate, 1,5-pentamethylenediisocyanate

Toshihiko NAKAGAWA *, Daisuke HASEGAWA *, Goro KUWAMURA **, Hirokazu MORITA, Satoshi YAMASAKI *

* Synthetic Chemicals Lab., Mitsui Chemicals, Inc.
580-32, Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan

** Functional Materials Lab., Mitsui Chemicals, Inc.
2-1, Tangodori, Minami-ku, Nagoya 457-8522, Japan

(Accepted for publication : December 4, 2017)

Abstract

We have developed and commercialized novel biomass-based diisocyanate 1,5-pentamethylenediisocyanate, (1,5-PDI, STABio® PDI®) and the isocyanurate in which concept with high performance and sustainable material. 1,5-PDI and the isocyanurate which have been synthesized from biomass resource show high reactivity with alcohol and can be introduced high performance polyurethane compared to hexamethylene diisocyanate (HDI), which have been produced from oil resource has one more carbon atoms than 1,5-PDI and the isocyanurate based polyurethane. This paper describes the properties of 1,5-PDI, the isocyanurate and polyurethane coatings prepared by them.

Key words : biomass, 1,5-pentamethylenediisocyanate, isocyanurate, coating, polyurethane

(Received : November 16, 2017)