ゴムの工業的合成法 第8回 ポリウレタンエラストマー

山 崎 聡

Industrial Synthetic Method of the Rubbers 8. Polyurethane Elastomers

Satoshi YAMASAKI (Specialty Polyurethane materials Development Group, Synthetic Chemicals Laboratory, R&D Center, 580-32, Nagaura, Sodegaura-City, Chiba 299-0265, Japan) Satoshi.Yamasaki@mitsuichemicals.com

This article reviews the outline, manufacturing method, producers and properties of PUR (Polyurethane elastomers). PUR is a kind of multi-block copolymer composed of soft segment reacted with long chain polyol and polyisocyanate and hard segment reacted with polyisocyanate and short chain polyol. PUR is mainly divided into TSU (Thermosetting polyurethane elastomers) and TPU (Thermoplastic polyurethane elastomers) which has accounted for about 90% of world-wide PUR market. In particular, AAGR (Annual average growth ratio) and the market volume of TPU are expected to reach about 5-7% and 540 thousands ton towards 2018, respectively. TPUs have been manufactured in bulk by batch and continuous polymerization method as the form of pellets for injection, extrusion, blow and calendar processes and also in water or organic solvent by suspension polymerization as the form of particles with mean average diameter size of about 150 micrometer for slush molding process. Most of TPUs and TSUs are applied to various markets such as mobility parts, medical, healthcare, fiber, packages, roll, electronics and industrial parts and so on. Recently, PUR based on a new specialty diisocyanate which satisfies elasticity, heat resistance and light stability are developed for specific application.

(Received on August 3, 2015)

Key Words : Polyurethane, TPU, TSU, Soft Segment, Hard Segment, Micro-phase Separated Structure, Specialty Isocyanate, Polyol

1. ポリウレタンエラストマーとは

ポリウレタンエラストマーは、主に、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボナートポリオールなどの長鎖ポリオールとジイソシアナートから構成されるソフトセグメントおよびジイソシアナートならびに鎖伸長剤（短鎖グリコール）から構成されるハードセグメントを一次構造とするマルチブロックコポリマーに分類される^{1, 2)}。特に、ポリウレタンエラストマーのハードセグメント中のウレタン基および／またはウレア基は、それらの水素結合に基づく分子間相互作用により、強固な物理架橋構造を形成する。そのため、ポリウレタンエラストマーは、ソフトセグメント相とハードセグメント相のミクロ相

分離構造が発達した高次構造となる。

ポリウレタンエラストマーを含むポリウレタン全般の略号は、PURである。しかし、工業界では、ポリウレタンエラストマーの略号として、その成形方法を明確化する目的で、TPU (Thermoplastic Polyurethane elastomers, 熱可塑性ポリウレタン) およびTSU (Thermosetting Poly-

山崎 聡：三井化学㈱ 研究開発本部 合成化学品研究所 特殊ポリウレタン材料開発グループ 兼ヘルスケア材料開発グループ 兼 経営企画部 (〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32) グループリーダー、博士 (工学)。平成18年、長崎大学大学院生産科学研究科 博士課程修了。平成2年、三井化学㈱入社。現在に至る。専門は、高分子化学、高分子物性。日本ゴム協会関東支部委員、日本接着学会関東支部委員および評議員、高分子学会エコマテリアル研究会委員、日本レオロジー学会代議員。Chairman of ISO/TC 61/SC 12

urethane elastomersあるいはCast Polyurethane elastomers, 熱硬化性ポリウレタン)を用いることが多い。

図1に, 典型的なポリウレタンエラストマーの一次および高次構造のモデル図を示す。

ポリウレタンエラストマーは, 長鎖ポリオール, 鎖伸長剤または硬化剤に代表されるポリオール類およびイソシアナートの化学構造により, 様々な分子構造を形成するため, 非常に複雑な組成である。しかし, その組成の複雑さが, 多様な物性を発現する根源とも言える。近年の研究から, ポリウレタンエラストマーのハードセグメント相は, その濃度にも依るが, 数十～数百nm程度のドメインを形成していることが明らかとなっている³⁾。つまり, ポリウレタンはナノ構造を形成するエラストマーとも言える。

2. ポリウレタンエラストマーの生産能力とメーカー

図2に, 富士経済社「ウレタン系エラストマー (TPU)」「ウレタンゴム (ポリエステルウレタン (AU), ポリエーテルウレタン (EU))」の調査^{4,5)}による, 主要なポリウレタンエラストマーであるTPUおよびTSUの全世界の販売数量を, 図3に, 日本国内のそれを示す。

2013年における全世界のTPUの販売数量は423千トンであるのに対して, TSUのそれは50千トンであった。一方, 同年における国内のTPUの販売数量は16.9千トンであるのに対して, TSUのそれは4.5千トンであった。TPUとTSUの販売数量の比率を比較すると, 全世界のポリウレタンエラストマー市場におけるTPUの比率は約90%に対して, 日本のそれは約79%であった。国内もさることながら, 世界市場においても, TPUの販売数量の比率が圧倒的に高いことがわかる。今後, 全世界的に, TPUは約5～6%の年平均成長率が, TSUのそれは約2～3%と予測されている。特に, 他のゴムと同様, 中国, インドでの高い市場成長率が見込まれている。

表1に, 同じく富士経済社「ウレタン系エラストマー (TPU)」「ウレタンゴム (AU, EU)」の調査^{4,5)}に基づく全世界および国内におけるTPUおよびTSUの販売金額の推移を示す。

2013年における世界のTPUの販売金額は, 約3,355億円に対して, TSUは385億円であった。一方, 国内のそれは, TPUで136億円, TSUで36億円であった。全世界および国内にて, TPUの販売金額ベースの比率は, それぞれ約90%および約79%であり, 販売数量と一致していた。表2に, TPUおよびTSUの主要な生産メーカー^{4,5)}を示す。

図2 TPUおよびTSUの全世界の販売数量

図3 TPUおよびTSUの日本の販売数量

図1 ポリウレタンエラストマーの一次および高次構造のモデル図

表1 全世界および国内におけるTPUおよびTSUの販売金額

(販売金額 (百万円))

<世界>							
年次	2012年 (実績)	2013年 (実績)	2014年 (見込)	2015年 (予測)	2016年 (予測)	2017年 (予測)	2018年 (予測)
TPU	314,200	335,500	354,600	373,800	392,100	410,400	428,600
TSU	37,700	38,500	39,800	41,200	42,700	44,100	45,700
<日本>							
年次	2012年 (実績)	2013年 (実績)	2014年 (見込)	2015年 (予測)	2016年 (予測)	2017年 (予測)	2018年 (予測)
TPU	13,200	13,600	13,800	14,000	14,080	14,160	14,160
TSU	3,600	3,600	3,600	3,600	3,600	3,600	3,600

表2 TPUおよびTSUの主要な生産メーカー

<TPU>

企業名	商標、製品名
BASF BASF INOAC ポリウレタン	Elastollan [®] ログラン [®]
Bayer Material Science (Covestroに改称予定)	Desmopan [®] , Desmoflex [®] , Texin [®] など
Lubrizol	Estane [®] , Pearlthane [®] など
Huntsman	Irogran [®] , Irostick [®] など
Yantai Wanhua Polyurethane	Wanthane [®]
クラレ	クラミロン [®]
大日精化工業	レザミン [®]
日清紡テキスタイル	モビロン [®]
東ソー (日本ミラクトラン)	ミラクトラン [®]
三井化学	フォルティモ [®]

<TSU, 混練型ポリウレタンエラストマー>

企業名	商標、製品名
三井化学	タケネート [®] , タケラック [®] , ハイブレン [®] , サイアナブレン [®] , フォルティモ [®]
東ソー	コロネート [®]
DIC	パンデックス [®]
Chemtura	Adiprene [®] , Vibrathane [®] など
TSE Industries	Millathane [®] など

TPUおよびTSUともに参入メーカーが多いため、TPUでは世界および国内の主要メーカーならびに新規参入メーカーを、TSUでは国内の主要メーカーを中心にまとめた。TPU市場では、Lubrizol, BASF, Bayer Material Science (現Covestro社) およびHuntsmanが世界的に主要なメーカーである。これらのメーカーは、欧米のみならず、アジアを含めて世界各国に生産拠点を有している。国内では、BASF Japan, DIC-Bayer, 東ソーおよび大日精化が主要メーカーである。一方、表に掲載していない三洋化成は、自動車の内装材を中心としたスラッシュ成形用途に、パウダー状のTPUを開発し、生産している。三洋化成は、TPUの最も一般的な製造方法である塊状重合法では無く、溶媒法により、数千トン規模の能力にてパウダーTPUを製造している⁶⁾と言われている。近年、三井化学が独自の新規特殊イソシアナートをベースとして、TPU市場への参入を表明している⁷⁾。

TSUは固体のTPUと異なり、主に液状の主剤となるイソシアナート基末端ポリウレタンプレポリマー（以下、プ

レポリマーと略する）と硬化剤を処方した形態で顧客へ販売するケースが多い。そのため、TSUの生産数量の大部分は、プレポリマーのそれに相当する。TSUの国内の主要なメーカーは、三井化学、東ソーおよびDICである。海外では、Chemtura, TSE IndustriesならびにCoimが主要なメーカーである。

3. ポリウレタンエラストマーの製造法

TSUは、顧客先にて、液状のプレポリマーと硬化剤を混合攪拌した反応混合液を金型へ注型し、所定時間、熱硬化反応させることにより、製造されることが多い。工業的には、専用の注入機があれば、TSUの製造が可能である。一方、TPUはTSUと異なり、様々な方法で製造されている。本項では、TPUの製造方法について紹介する。塊状重合法と溶液法の二つの方法がある。

3.1 塊状重合法

図4に、塊状重合法によるTPUの製造方法の概要を示す。

大部分のTPUは、ペレットの形状とするために、塊状重合法で製造されている。長鎖ポリオール、鎖伸長剤である短鎖グリコールおよびジイソシアナートを同時に重合させるワンショット法と、長鎖ポリオールとジイソシアナートとを予め反応させ、プレポリマーを合成後、短鎖グリコールを添加し、重合させるプレポリマー法に大別される^{1,8,9)}。これらの方法を用いて、バッチ法、バンドキャスト法および反応押出法によって、TPUは工業的に製造されている¹⁾。これらの製造方法のうち、バンドキャスト法と反応押出法は連続プロセスであり、現在、最も広く採用されている。バッチ法とは、所定温度に調整した長鎖ポリオールと短鎖グリコールに、ジイソシアナートを添加し、通常、数分間程度攪拌後、該反応混合液を約100～120℃に調整されたトレイに移液する。その後、約120～130℃にて24時間程度、重合反応させて、樹脂塊を得る。その樹脂塊を切断し、粉碎後、押出機を用いてペレットを製造する¹⁾。切断、粉碎工程時に吸湿した水分を除去するために、十分に乾燥した後、押出機を用いてペレットを製造する方法が一般的である。バッチ法だと、幅広い硬度あるいは熔融粘度のTPUの製造が可能であるが、ペレット

図4 塊状重合法によるTPUの製造方法の概要

を得るまでの工程が非常に長いことが欠点である。二つ目の方法であるバンドキャスト法は、長鎖ポリオール、短鎖グリコールおよびジイソシアナートをミキシングヘッドに送液し、素早く攪拌後、その反応混合液を連続的に所定温度に調整されたスチール製もしくは樹脂製のコンベア上に供給し、TPUを重合する。得られる形態は板状であるため、それを細かく切断後、押出機を用いてペレットを製造する方法である。コンベアの速度によって、TPUの重合時間が調整される¹⁾。この方法だと、連続的にTPUを重合することが可能であるが、通常、重合工程とペレット化工程が分離しているために、連続的にペレットを製造することが困難であるうえ、溶融粘度が大きく異なる銘柄を製造する場合、ベルトのクリーニングが必要になる。また、原料を混合後、オープンな状態に解放されるため、蒸気圧が高いイソシアナート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)や4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート(H₁₂MDI)などを使用する場合、労働衛生上、過大な設備が必要となる。これらの課題を克服するために開発された製造方法が反応押出法である。通常、反応押出法には、二軸押出機に代表される高粘度のポリマーを混練できる装置が使用されている¹⁾。重合温度を上昇させることにより、反応時間の短縮化を図るとともに、押出機の先端にストランドダイを装着することによって、重合反応からペレットまで連続的に製造できる利点を有する。近年、この反応押出法を基に、様々なTPUの製造技術が開発されている。90年代の後半および2000年代になると、管型反応器もしくはスタティックミキサーを用いた重合装置が考案されている。通常、二軸押出機を用いる場合、事前に長鎖ポリオール、短鎖グリコールおよびジイソシアナートを高速攪拌機によって十分に攪拌した後、その反応混合液を二軸押出機に送液する。低粘度の液体を押出

機に送液し、混練しながら重合させて、高粘度のポリマーを得る方法である。しかし、二軸押出機を用いて連続的にTPUを製造すると、押出機内のスクリーとバレルの間隙もしくはスクリーに樹脂が堆積し、最終的にはTPUに微細なゲルを副生することが指摘されている。この欠点を解決するために、管型反応器やスタティックミキサーを用いた重合装置が考案されており、この方法によると、高い生産性を有し、微細なゲルが少ない、あるいは溶融挙動が制御されたTPUの製造が可能であると報告されている⁹⁻¹²⁾。

3.2 溶媒法

主として、微粒子(パウダー)状のTPUを製造するために溶媒法が適用されている。溶媒法では大きく、水中でポリウレタンを合成する「水中懸濁重合法」^{6,13)}と、ポリウレタンに対する溶解性が低い有機溶媒中で合成する「非水分散重合法」¹⁴⁾の二つが工業的に実用化されている。両方法ともに、従来の方法では工業的に困難であった数百ミクロンオーダーの粒子径を有するTPUの合成およびその粒子径の制御が可能であると言われている。まず、水中懸濁重合法について概説する。この技術のポイントは、主にケチミンを用いて、水中で素早く粒子状のTPUを合成することにある。ケチミンとは、脱水反応により、アミンをケトンと反応させた化合物(C=N-R-N=C)であり、ケトンがアミンのブロック剤の役割を果たしている。このケチミン化反応は可逆反応であるため、ケチミンに水が接触すると、アミンとケトンに解離する。この原理を用いて、プレポリマーにジアミンから調製したケチミンを混合させた後、水と高速で攪拌、分散させることにより、水中で鎖延長反応を素早く完結させる方法である。通常、この製造方法に用いるプレポリマーは水に不溶であるため、水中にプレポリマーを分散させた時には、表面張力によりプレポリマーが球状となる傾向を示す。表面張力の制御、す

なわち得られるTPUの粒子径を精密に制御する場合には、界面活性剤を添加することもある。重合反応が終了した後は、脱水、乾燥工程を経て、製品を得る。この方法により製造されたTPUは、主にパウダースラッシュ成形用途やトナーバインダー用途に使用されており、150 μm 程度の真球状の粒子であることが報告されている^{6,13)}。

次に、非水分散重合法について概説する。非水分散重合は、主に、エチレン性不飽和基含有モノマーを用いた粒子分散型のエマルジョンの合成に利用されている。この方法によるパウダー状TPUの合成の技術ポイントは、有機溶剤中で粒子の会合や凝集を抑制するための分散安定化剤の使用である。分散安定化剤の構造について、特公平02-038453号公報には、分子中に不飽和結合を有するポリオールに炭素数6以上の炭化水素基からなる側鎖を有するエチレン性不飽和モノマーを反応して得られる化合物であることが例示されている。この分散安定化剤をポリオールとイソシアナートとの合計量に対して、数重量部用いることにより、有機溶剤中で粒子径の揃ったTPUが得られる。有機溶剤としては、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系の溶媒が用いられている。重合反応が終了した後は、水中懸濁重合法と同様、乾燥工程を経て、製品となる。この方法により製造されたTPUも主にパウダースラッシュ成形用途に使用されている¹⁴⁾。

4. ポリウレタンエラストマーの物性と用途¹⁵⁾

ポリウレタンエラストマーの物性は、用いるポリオール類やイソシアナートの化学構造や配合比に大きく影響される。ジイソシアナートとして、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) やトリレンジイソシアナート (TDI) に代表される芳香族イソシアナートが最も広く使用されている。一方、耐光性を要求される用途では、HDIなどの脂肪族イソシアナートや H_{12} MDI、イソフロンジイソシアナート (IPDI) などの脂環族イソシアナートが使用されている。TPUの用途では、HDIおよび H_{12} MDIを用いた無黄変タイプの開発が旺盛である。これらのイソシアナートを用いたTPUは自動車のインスツルメンタルパネルの表皮、スイッチあるいはグリップの部材やゴルフボールの表皮など多くの用途で実用化されている。また、TSUの分野では、ジイソシアナートモノマーの他、これらを誘導化した多官能のポリイソシアナートも適用されている。

短鎖グリコールについても脂肪族から芳香族あるいは脂環族など様々な化合物が使用されている。短鎖グリコールとして、ハードセグメントの凝集性および結晶性が向上しやすく、融点や吸湿性などを含めた取り扱いが容易である1,4-ブタンジオール (BD) が最も広く用いられている。ポリウレタンエラストマーの軟化温度の向上が要求される用途では、ビスフェノール類にアルキレンオキシドを付加重

合した芳香族グリコールやポリエチレンテレフタレート (PET) の解重合で得られる1,4-ビス (ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) などの使用が適用されている。

ポリウレタンエラストマーの原料の大部分を占める長鎖ポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) に代表されるポリエーテルポリオール、アジピン酸と脂肪族あるいは芳香族グリコールとの縮重合系、 ϵ -カプロラク톤を開環重合したポリカプロラクトンポリオール (PCL) などのポリエステルポリオールが最も広く使用されている。通常、耐水性 (耐加水分解性) を要求される用途ではポリエーテルポリオールが、耐熱性を要求される用途ではポリエステルポリオールが使用される。さらに、耐熱性および耐水性などの耐久性が要求される用途では、ポリカーボナートポリオールが用いられている。

ポリウレタンエラストマーはソフトセグメントやハードセグメントの比率およびその化学構造を変えることによって、幅広い硬さを発現することができる。通常、ソフトセグメントの比率を多くすると柔軟になり、耐屈曲性や低温特性に優れる。一方、ハードセグメントの比率を多くすると、硬くなり、耐熱性や引張強度などの機械物性が向上する。射出および押出成形など熱成形用途に用いるTPUは、ウレタン結合の分解温度より低い温度でハードセグメントの凝集を低下しなければならないため、ハードセグメントを構成する鎖伸長剤として、1,4-BDなどの短鎖グリコールが使用されるが、スラッシュ成形のように短時間で溶融させる用途では、ジアミンを鎖伸長剤とする少量のウレア基によりハードセグメントが構成されることもある。通常、塊状重合で製造されるポリウレタンエラストマーのハードセグメントは、ジイソシアナートと短鎖グリコールが反応したセグメントが3~5程度、繰り返されていると言われる。イソシアナート基に対する短鎖グリコールおよび長鎖ポリオールの水酸基の反応性が異なるため、ハードセグメント長に分布が生じる。さらに、ソフトセグメントを構成する長鎖ポリオールの化学構造や重合温度の影響により、ハードセグメントとの分子間相互作用が異なってくる。これらの要因がハードとソフトセグメント間のミクロ相分離性に大きく影響を与えるため、ポリウレタンエラストマーの物性は大きく変化する。

表3に、各種長鎖ポリオールをソフトセグメントに用いたTPUの特徴を示す。

前述したように、TPUにはアジペート系のポリエステルポリオールが広く使用されているが、エステル系の中でもさらに耐熱性を重視した用途には、ポリカプロラクトンポリオール (PCL) が用いられている。耐水性 (耐加水分解性) や耐菌性 (防かび性) が重視される用途では、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) が、耐久性が重視される用途では、ポリカーボナートポリオール

表3 各種長鎖ポリオールをソフトセグメントに用いたTPUの特徴

用途	ポリエステルポリオール		ポリエーテルポリオール		ポリカーボナート ポリオール
	アジペート系	ポリカプロラクトン系	ポリテトラメチレン エーテルグリコール	耐水・耐菌性重視	
機械強度	◎	◎	○	◎	◎
低温特性	○	○	◎	◎	○
耐熱性	○	◎	△	◎	◎
耐加水分解性	△	○	◎	◎	◎
耐油性	◎	◎	◎	◎	◎
耐菌性	△	△	○	○	○

(PCD) が用いられる。PCD系TPUは、TPUの中で最も高い耐久性を示すため、長期にわたって繰り返し使用されるフィルムやパッキンなどの用途に適している。

表4に、これら各種ポリオールを用いたTPUの一般物性を示す。

通常、エーテル結合からなるPTMEGを用いると、ハードセグメントとのマイクロ相分離性が向上するため、ソフトセグメントのガラス転移温度 (T_g) は低下する。しかし、PCDや芳香環を導入したポリエステルポリオールなどのポリオールは、その結晶性が高く、分子鎖が剛直であるため、ソフトセグメントの T_g は上昇する傾向である。

ハードセグメントの化学構造を変えることにより、ポリウレタンエラストマーの物性は大きく変わる。ポリウレタンエラストマーにおいてMDIが最も広く使用される理由は、MDIと短鎖グリコールから形成されるハードセグメントの凝集性が高いためである。ポリウレタンエラストマ

ーの黄変を抑制するために、脂環族あるいは脂肪族イソシアナートが使用されているが、異性体の存在やイソシアナート基間のアルキル鎖が長いと、グリコールで鎖延長すると、その凝集性はMDIのハードセグメントより低下する傾向にある。近年、三井化学から、無黄変性でありながら、芳香族イソシアナートよりも、弾性および熱的性質が大幅に改良された新規の脂環式イソシアナートおよびそれを用いたポリウレタンエラストマー（フォルティモ[®]）の商業化がアナウンスされている⁷⁾。

表5に、TPUの成形方法と主な用途を示す。

TPUは他の熱可塑性エラストマーと同様、様々な成形加工法の適用が可能である。射出成形法では、自動車、工業部品およびスポーツ・レジャー用品が、押出成形法では、メディカル、ヘルスケア用品、ホース・チューブ、ベルト、電線被覆が、スラッシュ成形法では自動車の内装材用途が挙げられる。さらには、カレンダー成形法、インフ

表4 各種ポリオールを用いたTPUの一般物性

特性	単位	エステル系		ラクトン系		エーテル系		カーボナート系	
比重	—	1.21	1.22	1.18	1.20	1.11	1.12	1.20	1.21
硬さ	JIS A	81	90	78	90	83	93	81	90
100%モジュラス	MPa	3.9	6.8	3.9	6.3	4.6	10	4.9	8.3
引張強度	MPa	39	44	39	44	39	43	42	44
破断伸び	%	400	400	500	450	500	450	500	450
引裂き強度	kN/m	78	103	78	103	76	120	83	123
反発弾性	%	63	53	62	55	65	60	50	37
圧縮永久歪	%	56	38	53	37	45	45	52	34
テーパー摩耗	mg	30	60	40	43	30	56	34	43
低温脆化温度	℃	< -70	< -70	< -70	< -70	< -70	< -70	< -70	< -70

測定条件：圧縮永久歪25%圧縮，70℃，22時間，テーパー摩耗 摩耗輪H-22，荷重1 kg，1000回転

表5 TPUの成形方法と主な用途

成形法	分野	主な用途
射出成形	自動車	タイヤチェーン，サイドモールド，ダストカバー，ボールジョイント
	工業部品	キャスター，ローラー，パッキン，シール材，コネクタ
	スポーツ・レジャー用品	スキーブーツ，サッカーボール，ゴルフボール，スポーツシューズ，マリンスポーツ
	雑貨	時計バンド，婦人靴のヒールトップ
押出成形	ホース・チューブ	耐圧ホース，消防ホース，油圧チューブ，エアチューブ
	ベルト	コンベア，エアーマット，駆動ベルト
	電線	自動車配線，コンピュータ配線，電線・電力ケーブル被覆
	その他	メディカルのディスプレイ製品，OA機器のコネクター
スラッシュ成形	自動車	インパネ，ドアトリム
カレンダー成形	工業部品・OA機器	コンベアベルト，キーボードシート，ガスケット，シール材
インフレーション成形	自動車・医療	フィルム
ブロー成形	雑貨・工業部品	フィルム，容器類
溶媒キャスト	衣料	合成皮革，人工皮革，接着剤

表6 TSUの主な用途

成形法	分野	主な用途
注型 (cast) RIM (Reaction Injection Molding) ポリウレタン	自動車・特殊車両	ソリッドタイヤ, ベルト, ブレード, トラックホイール, スノーブラウ
	工業部品	製紙ロール, 印刷ロール, 鉄鋼ロール, ベルト, Oリング, オイルシール, ガasket, 刃受け, ダイパッド, スプリング, 緩衝材, 電気器具・OA機器部品
	スポーツ・レジャー用品, 雑貨	スケートローラー, キャスター, パイプ, 板, シート
	工業部品	ローラー, ベルト, Oリング, ガasket, シール材, 防振材, OA機器部品
	スポーツ・レジャー用品, 雑貨	スポーツシューズ, 靴底, 成型物, ゴム部品
	その他	医療機器部品, 航空宇宙用部品

レーション成形法, プロー法および溶媒キャスト法などが適用でき, 各種用途に展開されている。

表6に, TSUの主な用途を示す。

工業用のキャスターロール, 製紙ロール, コピーおよびプリンターのロールなど高い耐摩耗性や耐薬品性が要求される分野, ソリッドタイヤや非常に硬度が低いゴム部材など幅広い硬さを網羅することができる。

5. 関連するゴム

5.1 混練型ポリウレタンエラストマー²⁾

分子鎖中の二重結合を導入した比較的, 分子量が低いポリウレタンを合成ゴムなどの架橋方法と同様, 硫黄もしくはパーオキサイドにより化学架橋して得られるエラストマーである。ロールおよびバンバリーなど加硫ゴムと同様の成形方法にて, 硬度が低く, かつ高い破断伸びのポリウレタンエラストマーが得られる。

5.2 水分散型ポリウレタンエラストマー²⁾

コーティングやラミネート工法により得られる薄膜のポリウレタンエラストマーである。親水性基をブランチしたアイオノマータイプの分子構造であり, 水にナノオーダーで分散されたポリウレタンエラストマーである。有機溶剤の使用が困難な衣料, フィルム積層体およびパッケージ材料などに適用されている。

6. ま と め

ポリウレタンエラストマーが商業化されてから約60年強が経過している。構造や配合を変えることにより, ポリウレタンエラストマーは様々な機能を発現するため, 継続的に活発な研究開発が続けられている。近年では, 反発性が高い軽量なシューソールに代表される新たなTPUの用途開拓により, その需要が伸長している。それと同時に, ポリウレタンらしい弾性と耐熱性を備え, かつ耐光性が良好な無黄変性のポリウレタンエラストマーあるいは成形加工が容易なTPUの開発などが市場から求められている。ポリウレタンが持つ機能を最大限に発揮し, 他のゴムでは得られない物性を発現させることが, ポリウレタンエラストマーの拡大にとって重要な鍵であると共に, 今後も高機能で様々な用途に展開できるポリウレタンエラストマーが

出現するものと期待される。

References

- 1) Randall, D.; Lee, S. Eds.: "The Polyurethanes book", Wiley, New York, Chapter 21 (2000)
- 2) Hepburn, C. Ed.: "Polyurethane Elastomers (2nd ed.)", Elsevier Applied Science, London, Chapter 9 (1992)
- 3) Mitsui, A.; Motokuchō, T.; Kojio, K.; Furukawa, M.: Rheology Toronkai Koen Yokoshu, **54**, 346 (2006)
- 4) Fuji-Keizai, Tokyo Marketing Division Ed.: "2015 Nen Kokinou Erasutoma・Oyoseihin Shijo No Tenkai To Gurobaru Senryaku", Fuji-Keizai, Tokyo, p.99 (2015)
- 5) Fuji-Keizai, Tokyo Marketing Division Ed.: "2015, Kokinou Erasutoma・Oyoseihin Shijo No Tenkai To Gurobaru Senryaku", Fuji-Keizai, Tokyo, p.230 (2015)
- 6) Omori, H.; Matsuura, K.: "Toso To Toryo", **627**, 27 (2002)
- 7) http://jp.mitsuichem.com/release/2014/2014_1211.htm
- 8) Oertel, G.: "Polyurethane Handbook, (2nd ed.)", Hanser, Munich, Chapter 8 (1993)
- 9) Müller, M.; Bräuer, W.; Heidingsfeld, H.; Röhrig, W.; Hoppe, H.-G.; Winkler, J.: US Patent 5905133A (1999)
- 10) Kaufhold, W.; Bräuer, W.; Liesenfelder, U.; Heidingsfeld, H.; Röhrig, W.; Hoppe, H.-G.: US Patent 6355762B (2000)
- 11) Bräuer, W.; Kaufhold, W.; Müller, F.; Winkler, J.; Heidingsfeld, H.; Röhrig, W.; Hoppe, H.-G.: US Patent 6930163B (2000)
- 12) Tomata, T.: Jpn. Tokkyo Koho 3899064 (2007)
- 13) Takeuchi, M.; Ukai, J.; Nomura, M.: TOYOTA Technical Review, **51**, 216 (2001)
- 14) Hayashi, M.; Tsuchida, T.: API Polyurethanes Tech. Conference 2005, 57 (2005)
- 15) Yamasaki, S.: "NetsuKasei Erasutoma No Zairyo Sekkei To Seikei Kako - Kouseinoka To Oyo Gijyutsu Tenkai", Yamashita, S. Ed., Joho Gijutsu Kyokai, Tokyo, p.108 (2007)

日本語表記参考文献

- 3) 光井愛貴, 本九町卓, 小椎尾謙, 古川睦久: レオロジー討論会講演要旨集, **54**, 346 (2006)
- 4) 株式会社富士経済 東京マーケティング本部編: 2015年 高機能エラストマー・応用製品市場の展望とグローバル戦略, 富士経済, 東京, p.99 (2015)
- 5) 株式会社富士経済 東京マーケティング本部編: 2015年 高機能エラストマー・応用製品市場の展望とグローバル戦略, 富士経済, 東京, p.230 (2015)
- 6) 大森英樹, 松浦一成: 塗装と塗料, **627**, 27 (2002)
- 12) 遠又達郎: 特許3899064 (2007)
- 13) 竹内誉人, 鶴飼順三, 野村真人: トヨタテクニカルレビュー, **51**, 216 (2001)
- 15) 山崎聡: 熱可塑性エラストマーの材料設計と成形加工－高性能化と応用技術展開－, 山下晋三監修, 技術情報協会, 東京, p.108 (2007)