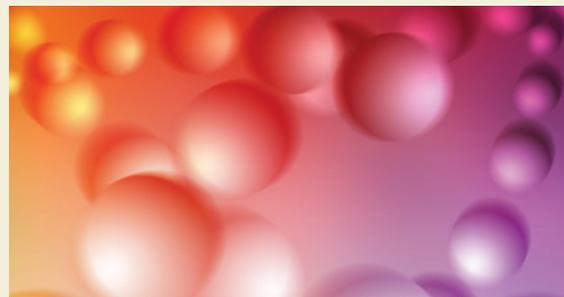




## 水系化技術を支える 水系ウレタン樹脂

竹川 淳



地球温暖化、大気汚染、オゾンホール、水質汚染などの地球環境汚染問題がますます深刻化し、さまざまな環境保護規制が制定されその対応が取り組まれている。たとえば光化学スモッグに端を発したVOC規制(Volatile Organic Compounds)や特定化学物質値を規制したHAPs規制(Hazardous Air Pollutants)などの有機溶剤排出規制が現実のものとなってきている。

地球的規模で環境が考えられるなか、塗料・コーティング・接着剤・インキのように有機溶剤を希釈剤として使用し、それを揮発させて商品機能を発現させてきた産業界においては、希釈剤のVOCを削減することが大きな課題となっている。水系化技術については、これまでにさまざまな検討がなされ、塗料・コーティング分野を中心に採用が進んでいる<sup>1)</sup>。要求性能の多様化に柔軟に対応できる水系ウレタン樹脂は、水系化技術を支える樹脂として、さまざまな分野で使用されている<sup>2)</sup>。

本稿では、水系ウレタン樹脂の種類、用途から、物性の高能化に不可欠な最新の技術情報を紹介する。

### 1. 水系ウレタン樹脂の種類と用途

ウレタン樹脂は、ウレタン結合を有する高分子化合物の総称であり、工業的にはポリイソシアネートとポリオールとの重付加反応によって得られる。表1にイソシアネート基と活性水素を有する化合物(水酸基・アミノ基・水など)との代表的な反応例を示す。ポリイソシアネートおよびポリオール

の種類は多種多様であり、無限の組み合わせの中から、要求される性能やコストなどを考慮してウレタン樹脂の構成成分が選定される。

水系ウレタン樹脂は、ウレタン樹脂を乳化させて得られる<sup>3)</sup>。当社の水系ウレタン樹脂の分類を図1に示すが、非反応型と反応型に大別される。非反応型水系ウレタン樹脂は、ウレタン樹脂の乳化物である。反応型水系ウレタン樹脂は、ポリイソシアネートとポリオールの反応によって生成した末端のイソシアネート基をブロック剤で保護し乳化したものである。

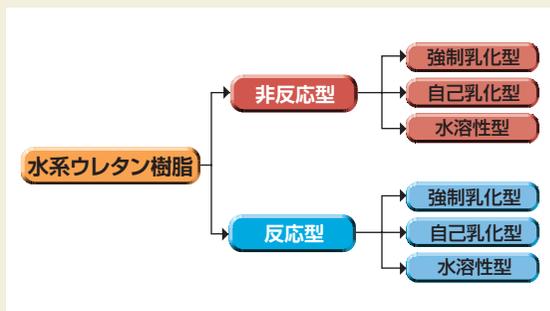


図1 水系ウレタン樹脂の分類

さらに、これらは水への乳化方法によって、細分化される。強制乳化型は、疎水性のウレタン樹脂を界面活性剤にて強制的に乳化したものである。自己乳化型または水溶性型は、親水基(アニオン性・カチオン性・ノニオン性)または親水性セグメントを付与したウレタン樹脂を乳化したものである。

<p><b>【ウレタン結合の生成】</b> アルコールと反応してウレタン結合を生成する。</p>	$R-NCO + R'-OH \longrightarrow R-NH-C(=O)-O-R'$
<p><b>【ウレア結合の生成】</b> アミンと反応してウレア結合を生成する。</p>	$R-NCO + R''-NH_2 \longrightarrow R-NH-C(=O)-NH-R''$
<p><b>【ウレア結合の生成】</b> 水と反応してカルバミン酸を経由して二酸化炭素を出し、さらにもう一つのイソシアネート基と反応してウレア結合を生成する。</p>	$2R-NCO + H_2O \longrightarrow R-NH-C(=O)-NH-R + CO_2$

表1 イソシアネート基の代表的な反応例

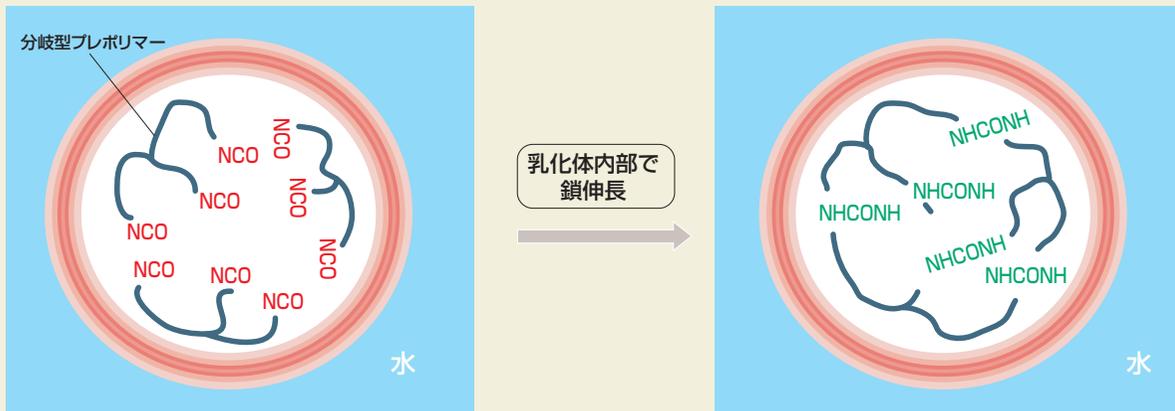


図2 内部架橋構造体の形成機構

現在、水系ウレタン樹脂が使用されている用途分野は、非常に多岐におよぶ。「自動車・建築・木材・プラスチック用の塗料」、「フィルム・シート・金属・紙・皮革用のコーティング剤」、「繊維・フィルム・木材用の接着剤」、「紙・繊維・不織布・ガラス繊維用のバインダー」などの用途に使用されている。

## 2.非反応型水系ウレタン樹脂の特長

非反応型水系ウレタン樹脂は、ウレタン樹脂に親水性を付与した自己乳化型、あるいは強制的に乳化したものであり、内部架橋構造体の形成やフィルム物性の発現に優れている。

### 1) 内部架橋構造体の形成

水系ウレタン樹脂では、溶剤系ウレタン樹脂に比べ、内部架橋構造体が比較的容易に形成できる。内部架橋構造体とは、乳化されたウレタン樹脂が網目状に架橋し、高分子量化した構造体である。ここでは、自己乳化型の内部架橋構造体の形成過程について説明する。

三官能のポリオールと親水基を有するポリオールおよび二官能ポリイソシアネートから、分岐型プレポリマー（イソシ

アネート基末端）を合成する。これを乳化させた後、乳化体内部のイソシアネート基を鎖伸長することによって内部架橋構造体となる（図2）。このように内部架橋を有することでウレタン樹脂が網目構造を形成し、さらに高分子量化（ $M_w = 10^5$ 以上）される。その結果、ウレタン樹脂の耐溶剤性や耐薬品性が飛躍的に向上する。

分岐型プレポリマーの代わりに、線状型プレポリマーを用いれば、熱融着性を有するウレタン樹脂とすることも可能である。

### 2) フィルムの形成機構

水系ウレタン樹脂では、水が揮発すればフィルムが容易に作製できる。フィルムの形成機構は図3に示すように、四つの段階を経る。第二段階、第三段階では水の揮発が次第に進み、第四段階で雰囲気蒸気が最低造膜温度（MFT: Minimum Film forming Temperature）以上でウレタン樹脂の粒子が融着し、均一なフィルムが得られる。

水系ウレタン樹脂は、溶剤系ウレタン樹脂に比較して、融着過程での絡まり不足や不均一性のために造膜性が一般的に劣ると言われている。フィルム形成時の乾燥温度を上げ

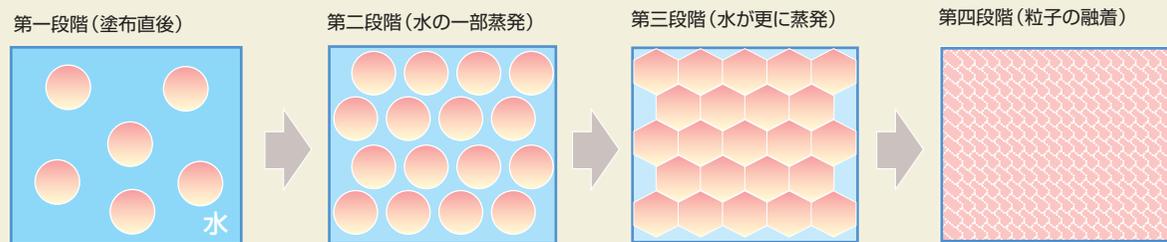


図3 フィルムの形成機構

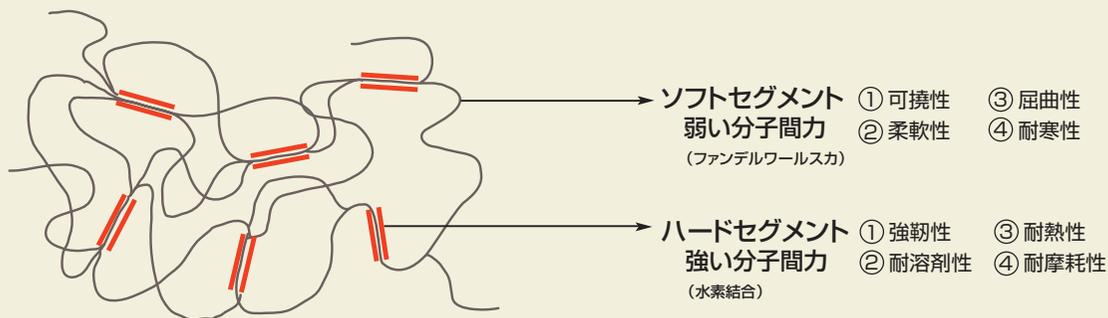


図4 ウレタン樹脂の基本構造

ることで性能が大きく変化するのは、水分の蒸発や粒子の融着が促進されるためである。また、高沸点溶剤などの造膜助剤により、融着を促進させる方法もある。

### 3) フィルム物性の発現機構

ウレタン樹脂の基本構造は、図4に示すようにソフトセグメントとハードセグメントから構成されている。ソフトセグメントは主にポリオール为非結晶性部分であり、ウレタン樹脂に可撓性・柔軟性・屈曲性を与える。一方、ハードセグメントは主にウレタン結合、ウレア結合からなる結晶性部分であり、ウレタン樹脂に強靱性・耐溶剤性・耐熱性を与える。これら相反する性質をウレタン樹脂にバランスよく配合することによって、柔軟性と強靱性を兼ね備えたフィルムを作製できる。

図5に当社製品のフィルム物性(伸度と抗張力の関係)を示す。伸度が大きく抗張力の小さいフィルムや、抗張力が大きく伸度の小さいフィルムなど、水系ウレタン樹脂は種々のフィルム物性を容易に発現可能であることがわかる。

また、ウレタン樹脂の大きな特長の一つに、各種基材に対する優れた密着性がある。被着体に適した組成や構造を選択できることや、ウレタン結合やウレア結合の高い凝集力がその大きな理由であるが、水系ウレタン樹脂では導入した極性基(親水性基)が配向することで、さらに密着性が向上すると報告されている<sup>4)</sup>。

### 3. 反応型水系ウレタン樹脂の特長

反応型水系ウレタン樹脂は、イソシアネート基をブロック剤で保護したウレタン樹脂に親水性を付与した自己乳化型、あるいは強制的に乳化したものであり、ブロック剤を解離することで次に示すように架橋剤として利用されている。

#### 1) 架橋剤としての利用

イソシアネート基は非常に反応性が高いため、直接水と接触させると脱炭酸を伴い、発泡・ゲル化する。そこで考えら

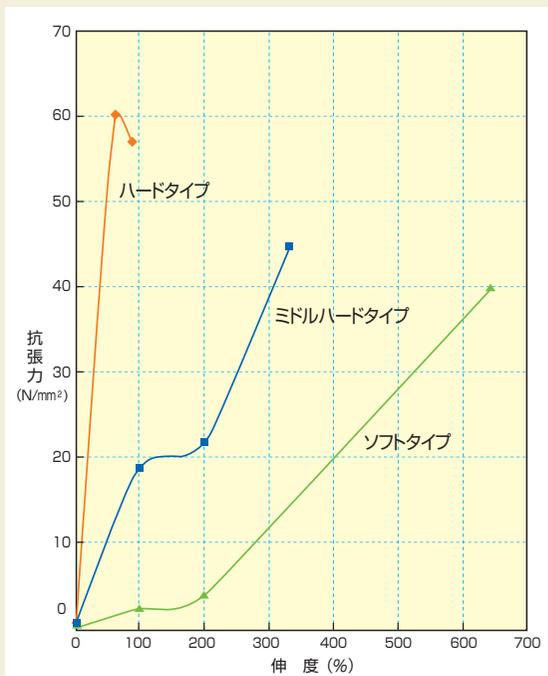


図5 フィルム物性 (伸度と抗張力の関係)

れたのが、イソシアネート基をブロック剤で保護するという方法である。まずブロック剤はイソシアネート基と反応して一時的に安定な化合物を作り、後からの適当な熱処理によりブロック剤が解離し、イソシアネート基が再生する。

再生したイソシアネート基は、自己架橋および活性水素化合物(アミノ基・水酸基・水など)との反応などによりアロファネート結合、ウレタン結合などで三次元架橋する(図6)。

反応型水系ウレタン樹脂は、このような架橋反応によって物性の改良や密着性を向上する架橋剤として働く。

#### 2) ブロック剤の種類

ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)を例にブロック

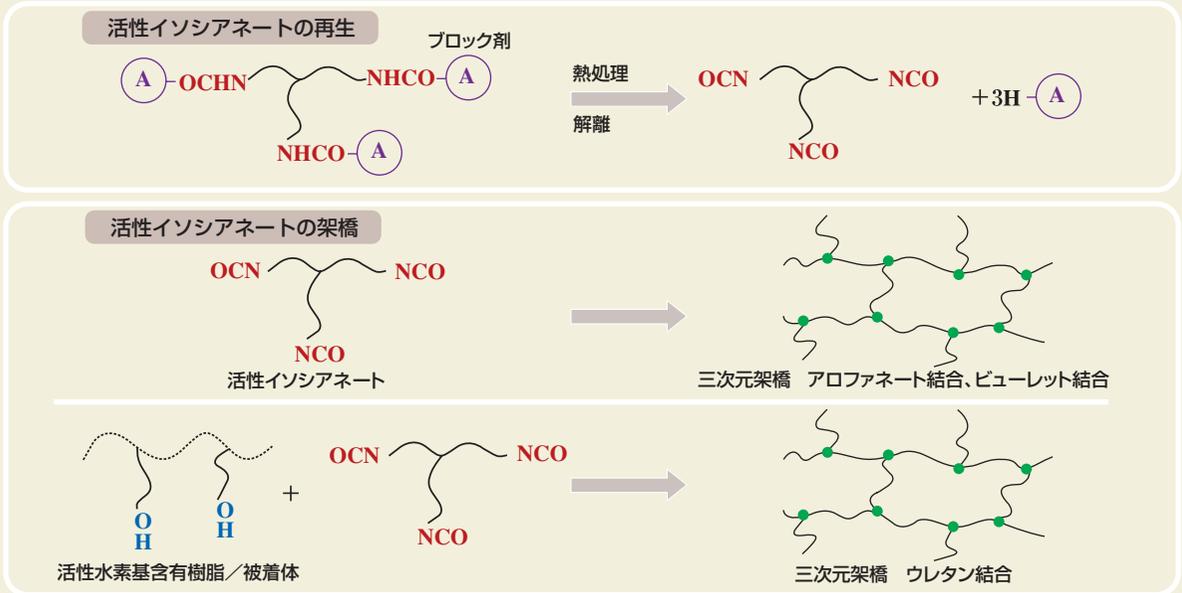


図6 反応型水系ウレタン樹脂の架橋剤としての利用

剤の種類とその熱開裂温度を表2に示す。メタノールやエタノールのような低級アルコールでは、180℃を超えるが、重亜硫酸塩では、50℃以上で熱開裂が起こる。このようにブロック剤の種類によって、熱開裂温度が異なるので実際に使用する場合には、加工温度に適したブロック剤の選定が必要である。反応型水系ウレタン樹脂では、低温解離型では120℃以上、中温解離型では150℃以上、高温解離型では180℃以上の加工温度が必要とされる<sup>5)</sup>。

#### 4.水系ウレタン樹脂の高機能化

環境問題に対する意識の高まりの中で水系ウレタン樹脂は、塗料、コーティング剤、バインダーなどの用途に用いられているが、安全性の高さから水系ウレタン樹脂の使用が拡大しており、高度な耐水性、耐溶性、耐薬品性、耐候性、密着性などが要求される。

その解決手段として水系ウレタン樹脂の組成に官能基を導入する方法がある。官能基の各種架橋機構を利用して性

ブロック剤	熱開裂温度(℃)
低級アルコール(メタノールなど)	180以上
フェノール	170~180
脂肪族メルカプタン	170~180
芳香族メルカプタン	160以上
青酸(HCN)	120~130
第二級芳香族アミン(N-メチルアニリンなど)	170~180
オキシム(メチルエチルケトオキシムなど)	160以上
活性エチレン化合物(アセチルアセトンなど)	130~140
ラクタム(ε-カプロラクタムなど)	160以上
重亜硫酸塩	50以上

表2 HMDIについてのブロック剤の種類とその熱開裂温度

能の向上が図られる。水系ウレタン樹脂中のカルボキシル基と各種架橋剤との組み合わせが一般的であるが、その他にも図7に示すように種々の架橋が利用されている。

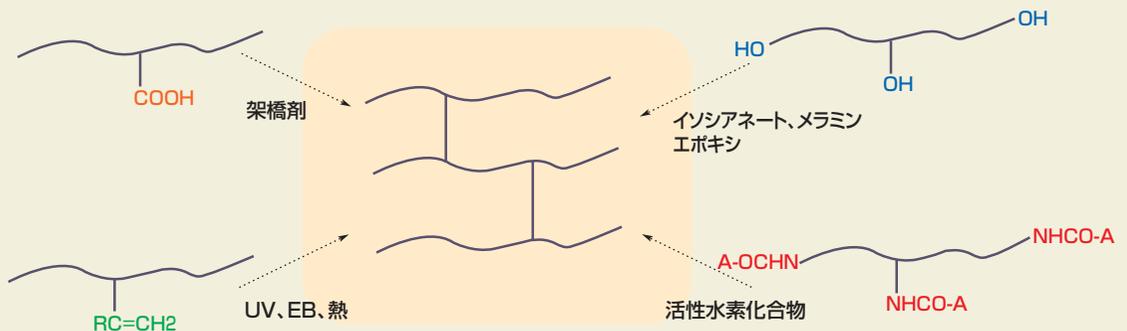


図7 架橋機構のモデル

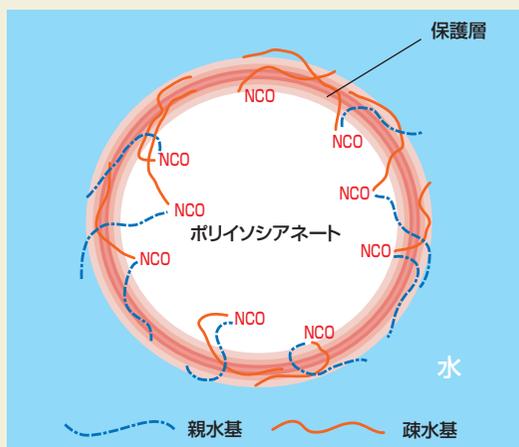


図8 保護層のモデル

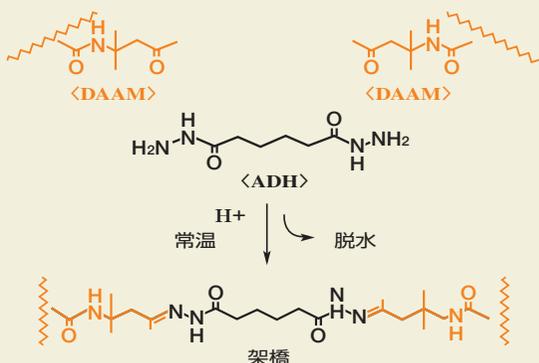


図9 ダイアセトンアクリルアミドとアジピン酸ジヒドラジドの架橋

### 1) 常温架橋技術(二液型)

使用時に架橋剤を混合する二液型水系ウレタン樹脂は、コーティング剤・接着剤用途などで活用されている。常温架橋剤として使用される場合、低温架橋性や架橋率(反応率)の低さが問題となる。アジリジン架橋剤は常温架橋特性に優れたものであるが、アジリジンが変異原性を示すことから、その使用は敬遠されてきている。乳化型のポリイソシアネート架橋剤は総合的に性能バランスがとれているが、反応性が高いために可使用時間(ポットライフ)の短い点が課題である。この課題を解決するために、図8に示すように、イソシアネート基を保護層で覆うことで、水との反応を抑制し可使用時間(ポットライフ)を制御する方法が提案されている<sup>6)</sup>。

### 2) 常温架橋技術(一液型)

一液型水系ウレタン樹脂は、二液型水系ウレタン樹脂と同様にコーティング剤などに用いられる。常温架橋への方

法として、ダイアセトンアクリルアミド(DAAM)とヒドラジド基を有する架橋剤であるアジピン酸ジヒドラジド(ADH)との反応がある<sup>7,8)</sup>(図9)。この反応は、脱水とともにADHの両末端にDAAMのケトン性カルボニル基が結合し、常温下で自己架橋する。

この架橋方法を利用することにより、従来からもつウレタン樹脂の優れた物性に加えて、さらに耐溶剤性などが向上する。

### 3) UV・EB架橋技術

ビニル基などの重合性不飽和基を導入した水系ウレタン樹脂で作製したフィルムにUV(紫外線)、EB(電子線)などのエネルギー線を照射し、架橋することでフィルムの抗張力の向上や吸水率の低下が達成できる<sup>9)</sup>。図10にUV・EB架橋型水系ウレタン樹脂乳化体のフィルム特性を示す。

## 5. 今後の水系ウレタン樹脂

今後ますます環境意識が高まる中で、水系化技術はその中心的役割を担っている。塗料・接着剤用途を中心とした国内の水系化の加速とともに、水系ウレタン樹脂は、そのさまざまな構造的な特徴とその技術発展により、これまで溶剤型樹脂が使用されている多くの分野でますます中心的な存在として活躍していくものと考えている。

#### 参考文献

- 1) (株)技術情報協会:塗料・インキ・接着剤の水性化技術,P7(2005)。
- 2) (株)富士経済:2008年水系ポリマー市場の世界市場動向,P211(2008)。
- 3) (株)シーエムシー出版:水性コーティング材料の開発と応用,P47(2004)。
- 4) 中前勝彦 他:日本接着学会誌,31(3),70(1995)。
- 5) 第一工業製薬(株):エラストロンBNシリーズ技術資料。
- 6) 中川満 他:月刊建築仕上げ技術'96年5月号,P55-56。
- 7) 関西ペイント(株)技術本部:水性塗料の基礎と最新技術,60(2001)。
- 8) 協和発酵(株):ダイアセトンアクリルアミド技術資料。
- 9) 第一工業製薬(株):スーパーフレックスRシリーズ技術資料。

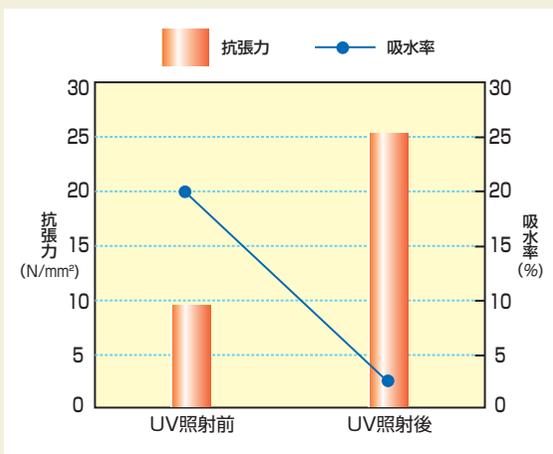


図10 UV・EB架橋型水系ウレタン樹脂のUV照射前後の物性変化