

氏 名	堤 陽 太 郎 つつみ よう た ろう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 489 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ウレタン化反応ならびにその積層材料の接着への応用に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 新 宮 春 男 教 授 福 井 謙 一 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はプラスチックフィルムの積層による包装材料の開発のためのポリウレタン系接着剤に関する基礎的ならびに応用的研究をまとめたもので、序論および2編7章からなっている。

序論において、まず、多官能イソシアネートを用いたポリウレタン系接着剤の特性と性能について研究文献を概括して述べ、これがとくに食品包装材料として決定的なポリエチレンフィルムの接着にすぐれていることに着目し、さらに、1960年 Continental Can 社の F. Shaw による二液反応型ポリエステルベースのポリウレタン接着剤が煮沸可能なポリエステル・ポリエチレン積層材料用に適しているとの発表に注目して種々の検討の結果これらの組合せによるプラスチックフィルム積層材料の接着の研究に着手したことを述べている。すなわち、接着剤としてはとくに2,4-トルイレンジイソシアネート (2,4-TDI) とポリエステルとによる NCO 末端を有する反応性プレポリマーとアミン成分との二液系を用い、その反応性とプラスチックフィルム間の接着性についての基礎研究を系統的に行い、その結果に基づき、ウレタン系プレポリマーを基体としこれに第二の反応剤を配合する二液型接着法をポリエステルとポリエチレンとのフィルム積層および金属はくとプラスチックフィルムとの積層物に応用して、いずれも耐熱水性の食品包装材としての実用化に成功するに至ったことを述べている。

第1編は、ポリウレタン系接着剤の特性を支配する基礎反応である TDI のウレタン化の速度論的研究をまとめたものである。

第1章ではまず、2,4-TDI とモノアルコールとの初期反応すなわちモノウレタン化の反応速度を無触媒およびトリエチルアミン触媒の存在において研究し、まず、この初速度定数はアミン触媒濃度と1次比例的に増大するが、その勾配が TDI に対するアルコール濃度の比率が小さいほど大であることを認めた。さらに、無触媒の反応の初速度を検討し、これが、Baker らによるフェニルイソシアネートのウレタン化の速度論的研究結果と同様に、アルコール濃度に特異的に依存しイソシアナートとアルコールとの錯体形成によってウレタン化が2次的に促進される機構に基づいて定量的に解析されることを示した。また、

これに対応してアミン触媒による反応促進機構もイソシアナートと第三級アミンとの錯体形成に基づくことを明らかにしている。かくして実測の初期速度2次反応定数 k_{exp} (トルエン溶液, 30°C, [1, mole⁻¹, sec⁻¹]) はつぎのように解析的に表わされる:

$$k_{exp} = k_0 + \frac{2.5}{0.83 + [\text{OH}]} \cdot [\text{Et}_3\text{N}]$$

$$k_0 = 0.00099 [\text{OH}] / (0.348 + [\text{OH}]) + 0.00132 [\text{OH}]$$

なお、無触媒反応につき $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の各種アルコールの反応性を比較測定し、その順位が $\text{Me}; n\text{-Bu} > n\text{-Pr} > \text{Et} > i\text{-Pr} > \text{Sec-Bu} \gg t\text{-(OH)}$ であることを認めている。

つぎに、第2章では、2, 4-TDI によるウレタン化の第一段階として、2-および4-位の二個のイソシアナート基 (NCO) と1価アルコールとによる逐次ウレタン化の速度論を研究している。すなわち、メタノール大過剰での NCO 濃度減少速度を精細に測定ならびに解析して、NCO 基についての1次逐次併発反応速度式を求め、ここにふくまれる四種の速度定数 (2-, 4-NCO のモノウレタン化に対する k_{12} , k_{14} , および、ジウレタン化に対するそれぞれの k_{24} , k_{22}) を経験的に試行錯誤法により求めつぎの数値を得た: k_{12} , 12.3; k_{14} , 39.4; k_{24} , 12.0; k_{22} , 1.95 (10⁻⁴sec⁻¹; 30°C, トルエン溶液)。この結果、2, 4-TDI のモノウレタン化に比しジウレタン化の速度は数分の一に低下するが、いずれの場合も4-位の NCO 基は2-位よりも数倍反応性が高いことが示されている。

第3章では、2, 4-TDI と二価アルコール DEG (ジエチレングリコール) によるポリウレタン化の溶液重合速度論を研究している。まず、生成ポリマーを均一に溶解する溶媒を探索してニトロベンゼン, DMSO, DMF, シクロヘキサンを得たが、反応速度の適当なニトロベンゼン溶媒を採用し、反応条件と重合度ならびに速度定数を検討した。その結果、TDI と DEG のモル比1においてこの溶媒中 130°C 56 時間で重合度7000に達する線状高分子が得られ、その末端基は NCO のみよりなることを分析的に確めている。また、この反応の初速度定数のアルコール濃度依存性を調べ、この場合はメタノールとの反応と異なり Baker らのアルコール錯体を経由する単純な活性化形式に従うことを認めている。

最後に第4章では接着剤に用いるウレタンプレポリマーの合成のため、ポリエステル型プレポリマーとして両末端水酸基分子量2600のジエチレニアジペート DEA を選び、これに対する2, 4-TDI の付加反応を研究した結果、トルエン中 DEA 対 TDI モル比1/2の無触媒反応により70°C 4時間で、末端水酸基を残留しない、TDI からの副反応生成物をふくまない、線状の TDI 付加体分子量3000のプレポリマーを得たことを述べている。このものの組成はモル分率で TDI-DEA-TDI 型75%, TDI-DEA-TDI-DEA-TDI および TDI がいずれも12.5%であった。

第2編は、このように化学性質の明かにされたウレタンプレポリマーを接着剤に用いる耐熱水性プラスチック積層材料の開発研究を3章にまとめたものである。

まず、第1章ではプラスチックフィルムの接着に関する基礎研究として、第1編の研究による DEA と2, 4-TDI とで合成した両末端に NCO 基を有する直鎖状プレポリマーを基体としこれに第二反応剤としてポリエステル系のジオール成分あるいは芳香族ジアミンを配合して重合硬化せしめる二液型接着方式について、ポリエステルとポリエチレンのフィルム接着体試料の赤外分析による反応基 NCO の跡跡を溶液反応と対比させて行ない、接着硬化反応の進行状況とフィルム接着強度の関係を詳細に検討した。その結

果、この二段ウレタン化によるプラスチックフィルム接着は、第二段反応において溶液反応でのゲル化に対応した三次元網目構造の形成の速度ならびに程度によって決定的に支配され、この点でとくに、芳香族アミン配合が接着力耐熱性ともにすぐれていることが明かにされた。さらに、各種の硬化条件、とくに湿度およびフィルム素材表面の化学性質の影響について詳細に調べた結果、ウレタン化による接着の効果は、従来考えられていたように NCO 基と素材表面の活性（水素）基との一次化学結合によるものでなく、接着界面に滲透してゲル化した三次元網目構造により粘弾性の強力となった高分子体の表面に対する物理的ないわゆる二次結合に主としてよるといふ重要な結論を得ている。

このように二液反応型ウレタン接着剤によるフィルム接着の基本因子が明かとなったので、この研究結果を耐熱水性の食品包装材料の開発に応用し、各種のプレポリマーおよび反応剤の組合せにつき包装素材の種類と実用性能の要求とに応じた系統的な試験研究を行い、ポリエステル・ポリエチレンフィルム積層による Boil-in Bag または Cook-in Pouch、および、アルミはくとポリエステル、ポリエチレンフィルムとの三層接着による Retortable Pouch としての Flexible Can または Foil Can をそれぞれ従来にない優秀な新製品として完成したことを第2章および第3章に述べている。すなわち、前者は TDI プレポリマーと芳香族ジアミンとを用い、後者はヘキサメチレンジイソシアネート・トリメチロールプロパン付加体プレポリマーと変性ポリエチレンテレフタレートとを用いる二液型接着によって、それぞれ、低温処理から沸とう水殺菌にまで耐える冷凍食品包装用および 120°C のスチーム殺菌を安全に行いうる罐詰保存食品包装用の実用性能を確立したものである。

論文審査の結果の要旨

多官能イソシアネートと活性水素を有するジオールまたはアミン成分との付加反応によるポリウレタンまたはポリ尿素化合物が粘弾性のすぐれたエラストマーを与え、またこれを各種の材料の接着剤に応用することは O. Baeyer (1947—1950年) の発表以来よく知られている。しかし、プラスチックフィルムの接着に対する応用は成功例がなく、とくにポリエチレンフィルムの積層に対しては耐水性のよくない有機チタネート塗布による熱圧着法があるのみであった。ただし、1960年に Continental Can 社の F. Shaw が、二液反応型ポリエステルベースのウレタン接着剤が耐熱水性ポリエステル・ポリエチレン積層用に適すると発表していたが、これを食品包装用に充分開発するに至らなかった。本論文は、食品包装用のポリエチレンフィルム接着の重要性の認識に立ってこの発表に注目し、二液反応型接着法の特徴とする末端基にイソシアネート基 NCO をもつ反応性プレポリマーの合成ならびにこれに配合する第二段反応剤による硬化接着のそれぞれのウレタン化反応について基礎的な反応速度論ならびに重合体構造の研究を行い、プレポリマーの反応特性を明かにするとともにこの二液型ウレタン系接着法によるプラスチックフィルム接着の基本因子を解明し、さらにその結果を活用して耐熱水性食品包装用積層材料の優秀な新製品を開発したものである。すなわち、

第1編ではウレタン化反応に関する基礎研究として、まず、2,4-トルイレンジイソシアネート (TDI) と一価アルコールによるウレタン化の初期速度および逐次反応速度を詳細に測定解析して基本の反応特性を明かにし、ついで二価アルコール DEG とのポリウレタン化の溶液重合速度論を研究した上で、接着剤

に用いるウレタンプレポリマーの合成研究を系統的に実施し、2,4-TDI とジエチレンアジペート DEA のポリウレタン化により化学組成の明確な両末端基 NCO の線状 TDI 付加体プレポリマーの合成技術を確立した。

第2編では、まず、このように化学特性の明かにされたウレタンプレポリマーを用いる二液型接着法によるプラスチックフィルムの接着の基礎研究を行い、ポリエステルとポリエチレンのフィルム接着体試料について、プレポリマーと第二段反応剤としてのジオールまたはアミン成分の組合せを系統的に変えて接着硬化の進行状況と接着強度の関係を調べた結果、このフィルム接着は、第二段反応においてのゲル化に対応する三次元網目構造の形成速度および程度により決定的に支配され、従来考えられていた NCO 基と素材表面の活性基との一次化学結合によるものではなく、接着界面に滲透してゲル化し粘弾性の強力となった高分子体の表面に対する物理的ないわゆる二次結合によることを明かにした。

ついで、この研究結果を耐水性の食品包装材料の開発に応用し、各種のプレポリマーおよび反応剤の組合せにつき、包装素材の種類と実用性能の要求とに応じた系統的な試験研究を行なった結果、ポリエステル・ポリエチレンフィルム積層によって Boil-in Bag または Cook-in Pouch、および、アルミはくとポリエステル、ポリエチレンフィルムとの三層接着によって Retortable Pouch としての Flexible Can または Foil Can を、それぞれ、在来に比を見ない新製品として完成した。すなわち、前者は TDI プレポリマーと芳香族ジアミンとを用い、後者はヘキサメチレンジイソシアネート・トリメチロールプロパン付加体と変性ポリエチレンテレフタレートとを用いる二液反応型接着によって、それぞれ、低温から沸とう水殺菌に耐える冷凍食品包装用および 120°C のスチーム殺菌を安全に行いうる罐詰保存食品包装用の実用性能を確立したものである。

以上を要するに、この論文は、二液反応型ポリウレタン接着法によるポリエチレンフィルムの接着に注目して、これに関連するウレタン化反応の基礎研究を反応速度論ならびに重合体構造論について系統的に行い、さらにポリウレタン系フィルム接着の基本因子を解明し、この新知見に立ってポリエチレンフィルム接着を中心とする耐熱水性食品包装材料の優秀な新製品を開発したものであって、工業上はもちろん学術上にも貢献するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。