

シーリング材用ポリウレタンとウレタン・シーリング材の開発に関する研究

森賀, 俊典

<https://hdl.handle.net/2324/1500696>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 森賀 俊典

論文題名 : シーリング材用ポリウレタンとウレタン・シーリング材の開発
に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

瓶詰食品に用いられる広口ガラス瓶用金属キャップ (ex. ツイストオフキャップ) のシーリング材としては、PVC プラスチゾルが広く使用されている。塩ビシーリング材は可塑剤の食品への移行等、問題があり、代替材料の開発が望まれてきた。本研究では、シーリング材用ベースポリマーとして優れた機械的特性を備えた低溶出性のポリウレタンを開発し、添加剤を配合して密封性、開栓性に優れたウレタン・シーリング材を開発したので報告する。

広口ガラス瓶の口部は寸法や形状が安定しないため、キャップ・シーリング材は密封のために低硬度であることが要求される。また、瓶詰食品は高温充填、高温殺菌が行われ、常温では容器内部が減圧状態になり、シーリング材には気圧差による圧縮応力が掛かる。クリープ変形が大きければ、密封性を維持する圧縮応力が失われ漏洩が発生するため、シーリング材には耐クリープ性 (低圧縮永久歪み) が要求される。現行の塩ビシーリング材では弾性率の温度依存性が大きく、0 °C 付近の低温では弾性率が高く、落下衝撃で漏洩が起こる。故に、新規開発のシーリング材は広範な温度域で一定の低弾性率を示すことが望ましい。弾性率 E は $3pRT/M_c$ で表され、架橋点間分子量 M_c が 5,000 g/mol とすると、 E は 2 MPa 程度となり、シーリング材はゴム状プラトールを示すことが期待できる。架橋構造が導入でき、可塑剤の溶出問題を解決し、優れた生産性が期待できる衛生的材料として、脂肪族ジイソシアネート・アダクトと多官能ポリオール・プレポリマーからなるポリウレタンに着目し、代替材料の開発を行った。

脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) と 1,3-ブチレンジグリコール(1,3-BG)からなるアダクト体、分子量 430 g/mol の C-2612 (HDI-[1,3-BG]-HDI) を用いた。2 官能ポリオールには耐加水分解性に優れたポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) と、アジピン酸 (AA) と 3-メチル-1,5-ペンタンジオール (MPD) からなるポリエステルポリオールを組合せて使用した。何れも分子量は 1,000 g/mol であった。また、架橋



C-2612	<chem>OCN(CH2)6NCOO(CH2)4O(CH2)6O(CH2)4O(CH2)6NCO</chem>
PTG-1000SN	<chem>HO(CH2)10OH</chem>
P-1010NF	<chem>HO(CH2)10O(CH2)4O(CH2)10O(CH2)4O(CH2)10OH</chem>
F-510	<chem>HO(CH2)10O(CH2)4O(CH2)10O(CH2)4O(CH2)10OH</chem>

成分としては、AA, MPD にトリメチロールプロパン (TMP) を組合せた分子量 500 g/mol の 3 官能ポリエステルポリオールを使用した。得られたポリウレタン (TOYO-UR) は、-10 から 180 °C の広範な温度域でゴム状プラトーを示し、JISA 硬度 (H_A) が 60, 圧縮永久歪み (CS) が 5 %未満であった。これに、滑剤として脂肪酸アミドとシリコーンを、発泡剤として熱膨張性中空粒子を、充填剤としてタルクを配合することで、同様に広範な温度域でゴム状プラトー

を示し、 H_A : 35 の低硬度、 CS : 30 %の適度な耐クリープ性を備えた理想的なシーリング材 (UR1080) が得られた。また、C-2612 と添加剤配合ポリオールを混合した 2 液コンパウンド中で、タルク、脂肪酸アミド、シリコーンからなる添加剤が凝集体を形成することが優れた開栓性の発現に重要である。加熱昇温によるウレタン化反応と並行して凝集体が溶融し、タルクがシーリング材表面を覆うと同時に脂肪酸アミドとシリコーンが表面局在化することが示唆された。

一般にポリウレタンでは R 値 (NCO 基/OH 基) がポリマー特性に影響することが知られている。C-2612 と前記ポリオール混合物の配合比 : R 値がウレタンガasketのシーリング特性に及ぼす影響を精査した。TOYO-UR では、R 値は NCO 基が過剰な 1.00 から 1.15 の範囲で優れた機械的特性を有し、優れた低溶出性を示した。添加剤を配合した UR1080 においても 1.00 から 1.15 の R 値範囲で優れたシーリング特性が得られた。特に最適 R 値範囲は 1.05 から 1.07 であった。また、IR スペクトルの (2270 cm^{-1} の NCO 基ピーク面積) / (2900 cm^{-1} のアルキル基ピーク面積) から簡便、迅速に R 値を決定することが可能となった。

食品シミュラントとして 10 %および 95 %エタノールを用い TOYO-UR の溶出試験を実施し、ポリウレタン溶出物の定性、定量分析を行った。溶出物の LC/MS から、溶出物は環状ウレタン、環状エステル、環状エーテル類の不活性化化合物であることが特定できた。モノマー溶出量は GC/MS で、触媒溶出量は ICP/MS で定量した。これらのデータから、TOYO-UR からの溶出成分の累積最大 1 日摂取量 (CEDi) を推定した。モノマー類、触媒の CEDi は 0.5 ppb 未満であり、人体に一切影響を及ぼさないレベルであった。環状溶出物の CEDi は 0.5 から 50ppb の範囲であった。2 種の遺伝子毒性試験 (変異原性試験, 染色体ダメージ試験) を実施して陰性であることを確認し、TOYO-UR の衛生性保証を行った。

