

## 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）

## 論文の要約

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

瓶詰食品に使用される広口金属キャップのシーリング材として、ポリ塩化ビニル(PVC)プラスチックが広く用いられている。しかしながら、食品衛生の観点から代替シーリング材の開発が望まれている。代替材の開発において、密封性を向上させるには、材料が広範な温度範囲で一定の弾性率を示す、いわゆる、ゴム状プラトーを有することが必要不可欠である。また、理想的には、低硬度、適度な耐クリープ性(圧縮永久ひずみ)を有することも望まれる。架橋ゴムでは、架橋点間の分子量を適切な値に調整することで低弾性率が実現し、ゴム状プラトーを有することも期待できる。一方、開栓性の観点からは、脂肪酸アミドやシリコーンなどの滑剤が材料表面に局在化することが重要である。安全性(食品衛生)の観点からは開発したポリウレタンが低溶出性であり、推定摂取量が小さく、また、遺伝子毒性試験が陰性であることが求められる。

本論文では、架橋構造の導入と制御が容易であり、可塑剤を使用しないポリウレタンに着目し、シーリング材の重要機能である密封性、開栓性、安全性に優れたシーリング材用ポリウレタンとウレタン・シーリング材を開発することを目的とした。

第一章では本論文の背景と目的を述べた。

第二章では密封性に優れたポリウレタンとウレタン・シーリング材の設計、開発、評価について論じ、優れた開栓性を発現する滑剤の表面局在化のメカニズムを明らかにした。ポリイソシアネート成分として、ヘキサメチレンジイソシアネートと1,3-ブチレンジグリコールからなる脂肪族ジイソシアネート・アダクトを、ポリオール成分として、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを主体に、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、架橋成分としてAA、MPD、トリメチロールプロパン(TMP)からなる3官能性ポリエステルポリオールを使用している。これらのプレポリマー成分を適正な架橋構造が得られるような分子量、配合比とすることで、ゴム状プラトーを有し、低硬度、低圧縮ひずみを示すポリウレタン(PU)を調製している。このPUに熱膨張性中空粒子を配合することで、適切な硬度と耐クリープ性を有する密封性に優れたウレタン・シーリング材を得ることに成功している。開栓性に関し、ポリイソシアネートとポリオールからなるプレポリマー中にタルクと滑剤からなる凝集体を形成させ、液面から凝集体が浮上した構造とした。ウレタン化反応中に凝集体が溶融し、シーリング材表面を被覆することで優れた開栓性が発現することを見出している。

第三章ではポリウレタンの特性がNCO基とOH基のモル比で定義されるR値に大きく

依存すること、また、R 値が 1.00 から 1.15 の範囲で優れた機械的特性（動的粘弾性、硬度、圧縮永久歪み）および低溶出性を示すことを明らかにしている。添加剤を配合したシーリング材においても R 値が 1.00 から 1.15 の範囲で相反する性質である密封性と開栓性の両立を実現している。熱的性質においては、R 値が 1.00 未満の領域で結晶化が促進されること、一方、R 値が 1.00 以上の領域では架橋密度が上昇するため結晶化が抑制されることも明らかにしている。さらには、赤外分光測定に基づく、ポリウレタンの R 値推定法も提案している。

第四章では高速液体クロマトグラフ質量分析法によりポリウレタンからの溶出物を調査し、溶出物が環状ウレタン、環状エステル、環状エーテルからなる各種環状体で構成されていることを見出している。また、蒸発残留物量、モノマーおよび触媒溶出量を評価するとともに人間に対する摂取量を推定している。安全性保証に関し、蒸発残留物量は 2 種の遺伝子毒性試験が要求されるレベルであり、モノマーおよび触媒溶出量は非溶出に分類されるレベルであることも示している。

第五章では第二章から第四章を総括した。

以上のように、本論文では、優れた材料特性を有する PVC シーリング材の代替材料として、食品接触用途に使用できる密封性、開栓性、安全性を備えた新たなシーリング材用ポリウレタンとウレタン・シーリング材を設計、開発、評価した。