

色素退色抑制技術を用いたウレタン黄変防止剤の開発

堂ノ脇 靖巳*1 浦川 稔寛*1 杉山 渚*2 久家 彩*2 泉田 博志*2 織田 博則*3

Development of Urethane Yellowing Inhibitors Which Applied Pigment Fading Restraint Technology

Kiyoshi Donowaki, Toshihiro Urakawa, Nagisa Sugiyama, Saya Kuga, Hiroshi Izumida and Hironori Oda

ウレタンは強度物性が高い有用な材料であるが、光による黄変が課題である。本研究では新規な一重項酸素クエンチャーを従来の耐光処方に加えた新しいウレタン黄変防止技術の開発を行った。各耐光剤の最適な配合を調査し、キセノンフェードメーター耐光試験で従来手法よりも最大 88% の黄変防止を達成した。

1 はじめに

ウレタンは車両、寝具、家具・インテリアなど多くの分野で使用されている汎用の樹脂材料であり、日本ウレタン工業協会の調査では出荷量は増加傾向を示している（図 1）。

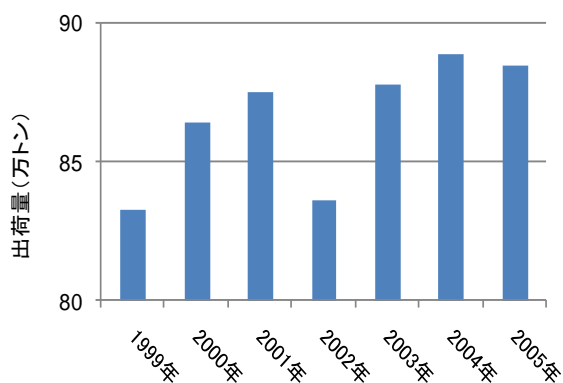


図 1 ポリウレタン需要動向

ウレタンは材料の中でも摩耗強度などの物性が高いため、材料の量や厚みが少なくでき、軽量化にもなるため有用な材料として注目されている。しかしながら、ウレタンは光による酸化反応で黄変することが知られており、外観の意匠性を損ねることが問題となっている。この黄変メカニズムは図 2 に示すように、光によってジフェニルメタン部分にラジカルが生じ、有色物質であるキノンイミド構造に変化して黄変すると言われている¹⁾。さらに、この構造から加水分解反応でウレタンの劣化が進行することから、黄変防止は意匠性

のみならず、ウレタンの物性保持のためにも必要な研究課題である。

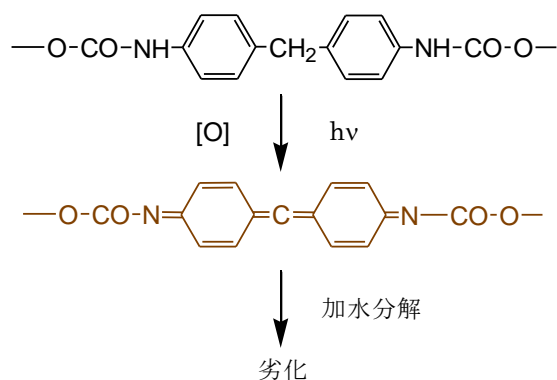


図 2 ポリウレタンの劣化メカニズム

この黄変を防止するために様々な研究がなされている。例えば、図 2 に示すウレタンのジフェニルメタン部分の芳香環を脂肪環や脂肪族で置換した無黄変ポリウレタンが開発、市販されている²⁾。しかしながら、一般的な 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを原料としたウレタンよりも数倍高価になり、一般的な材料としては使えない。またコストアップを比較的少なく抑えるための手法として様々な耐光剤の開発が行われている。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、過酸化剤抑制剤が開発されたが、黄変防止に効果的な添加剤はない。

そこで、我々は酸化反応の酸化剤の一つである一重項酸素(1O_2)に着目した。 1O_2 は色素などが光照射によって励起した三重項状態から基底状態に移行する際に発生して酸化剤となるもので、可視光照射によっても発生するのが特徴である。ウレタンは本来、僅かに黄

*1 化学繊維研究所
*2 (株)ピラミッド
*3 大阪教育大学

色になっていることから他の材料よりも可視光を吸収しやすいために、可視光に対応した酸化防止技術は必要である。しかしながら、 $^1\text{O}_2$ クエンチャーは、一般的にニッケル錯体が使われており、この耐光剤は濃色であるため材料の意匠性を損なう問題があった。そこで、本研究では $^1\text{O}_2$ クエンチャー能が高く、無色に近い4-トルエンスルホン酸ニッケル塩³⁾を用いて、図3に示すように既存の耐光剤と併用することでウレタンの黄変防止技術を確立することを目的として検討を行った。

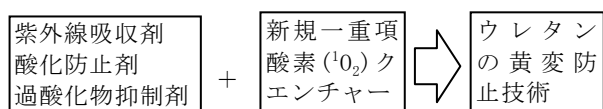


図3 黄変防止技術の概要

2 実験方法

2-1 一重項酸素クエンチャーの合成

ここで用いた $^1\text{O}_2$ クエンチャーの構造式を図4に示す。既に色素の退色防止効果が明らかとなっている4-トルエンスルホン酸ニッケル塩(2)を基に4位の置換基を変化させたベンゼンスルホン酸ニッケル塩(1)、4-エチルベンゼンスルホン酸ニッケル塩(3)を合成した。合成は既報に従って行った⁴⁾。

また、用いた従来の耐光剤は図5に構造式を示す。紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(4)、2-(2-ベンゾトリアズリル)-4-クレゾール(5)、酸化防止剤としてヒンダートフェノール系のIRGANOX 1135(BASF製)(6)、TINUVIN 765(BASF製)(7)、過酸化剤抑制剤としてビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスフィン(8)を用いた。

2-2 ウレタン試料の作成

ウレタン試料の作成はBASF(株)製のエラストラン® ET685-10を用い、グレー顔料を2部、各種耐光剤は適量添加して、ブランバンダー社製の試験用混練装置 PL2100にて温度200℃にて混練りし、厚さ約2mmのフィルムを成型した。

2-3 耐光試験

耐光試験は紫外線量が多い促進試験をスガ試験機(株)製の紫外線フェードメーター U48HBRRを用いて、温度は63℃±5℃、湿度は50%にて行った。また太

陽光の波長分布に近い促進試験として強エネルギーロングライフキセノンフェードメーター SC700-FAを用いて、照射エネルギーは150 W/m²、温度は63℃±5℃、湿度は50%にて行った。各照射時間での耐光性評価は、日本電色工業(株)製 SE2000にて照射部分と未照射部分を測定し、Lab*表色系の色差値ΔEab*にて行った。

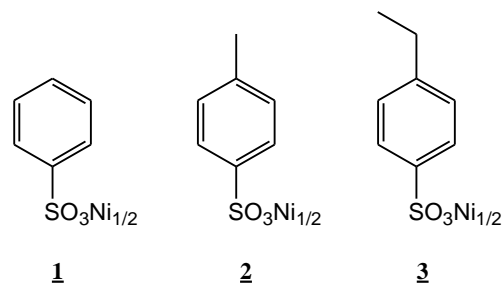


図4 新規な一重項酸素($^1\text{O}_2$)クエンチャー

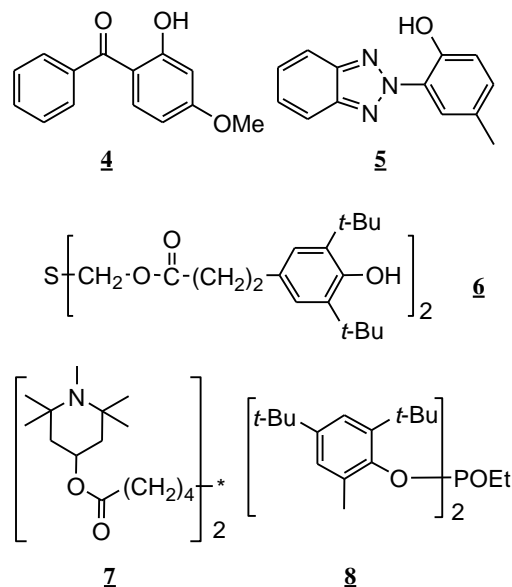


図5 検討した従来の耐光剤

3 結果と考察

3-1 一重項酸素クエンチャーの添加効果

まず、紫外線吸収剤の効果を確認するために化合物4と5を添加して紫外線フェードメーター20時間照射の耐光試験を行った。この結果を図6に示すが、ベンゾトリアゾール系の5の効果が大きく、今後の実験では5を用いて行った。次に、 $^1\text{O}_2$ クエンチャーを加えたサンプルを作製し、同様に耐光試験を行ったところ、既報にて色素退色抑制効果が明らかとなっている2がΔEab*を4低減させてウレタン黄変防止でも効果が高いことが明らかとなった。また、4位への疎

水性置換基効果は見られず、この結果も色素退色抑制と同様であった。色素の退色機構は色素の構造によって異なるが、主に不飽和結合を有する発色団の-N=N-, -N=O, >C=O, などへの¹O₂の攻撃であり、これを¹O₂クエンチャーが抑制していると考えられている。従って、ウレタンでも同様な二重結合性が高いウレタン結合(-N-COO)への¹O₂の攻撃を¹O₂クエンチャーの2が効果的に抑制していると考えられる。

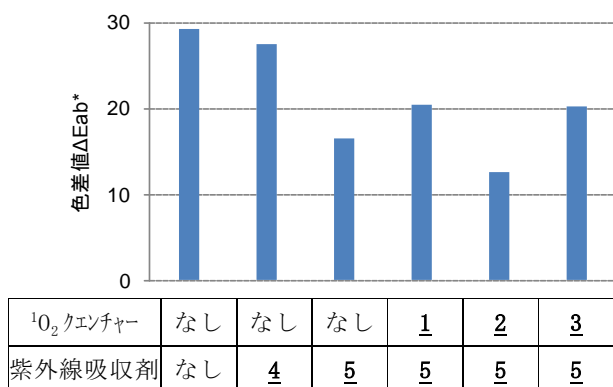


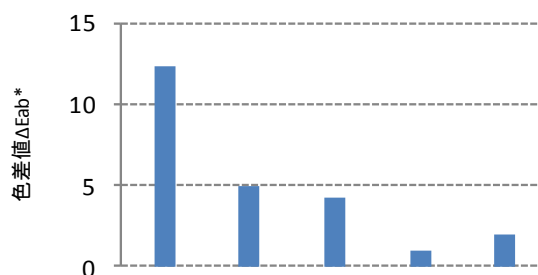
図 6 新規一重項酸素クエンチャーと紫外線吸収剤の添加効果

3-2 その他の耐光剤の添加効果

2と5の組み合わせでの酸化防止剤、過酸化物質抑制剤の添加効果を検討した。紫外線フェードメーター40時間照射後の結果(図 7)から、酸化防止剤の添加効果は大きく、 ΔEab^* を7.6低減させた。さらに過酸化物質抑制剤の添加効果を行ったところ、 ΔEab^* の低減率は60~80%と高く、ここでも添加効果が明らかとなった。この結果は先に示したウレタン黄変機構と矛盾なく、光で生じるラジカルを効果的に抑制していると考えられる。以上の結果から既存耐光剤と新規な¹O₂クエンチャーの組み合わせを2-5-6-8とした。

3-3 キセノンフェードメーターを用いた耐光試験

最適な配合の試料を作製し、キセノンフェードメーターによる耐光試験を実施した。この結果を図 8 に示す。¹O₂クエンチャーの添加による黄変防止効果は最大で88%もあり、本手法がウレタン黄変防止に大きく寄与することが明らかとなった。先の紫外線フェードメーターの結果よりも効果が高いのは、本実験は可視光が多く照射されており、可視光でも発生する¹O₂を効果的に抑制したためであると考えられる。



酸化防止剤	なし	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
過酸化物質抑制剤	なし	なし	なし	<u>8</u>	<u>8</u>
¹ O ₂ クエンチャー等	<u>2-5</u>				

図 7 酸化防止剤、過酸化物質抑制剤の添加効果

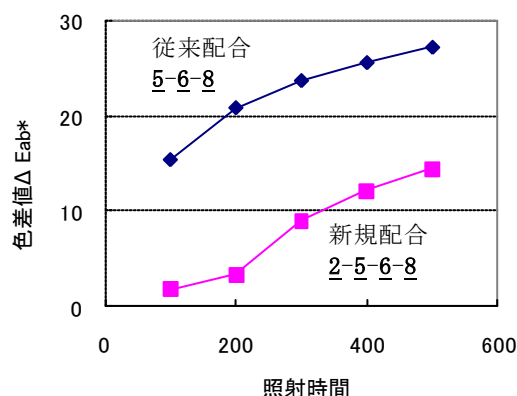


図 8 キセノンフェードメーターによる耐光試験結果

4 まとめ

従来の耐光手法に加えて新たな¹O₂クエンチャーの添加によってウレタン黄変防止効果が高まることを明らかとした。今後は商品化を目指したスケールアップを行う予定である。

5 参考文献

- 1)(財)化学物質評価研究機構: CERI NEWS, 49 巻, p.5(2005)
- 2)DIBATTISTA G., PEERLINGS H. W. I. and KAUFHOLD W.: Pap Meet Rubber Div Am Chem Soc, Vol.162, No.42, P.14(2002)
- 3)織田博則: 機能性色素の合成と応用技術, pp.321-338, シーエムシー出版刊(2007)
- 4)Oda H. and Kitao T., *J. Soc. Dyers. Colour.*, 101, p.177(1985)