

●UFOプロセスを利用した低分子量、低粘度タイプのアクリルアクリレート Low-Molecular-Weight and Low-Viscosity Acryl Acrylate Based on UFO Process.

望月 克信

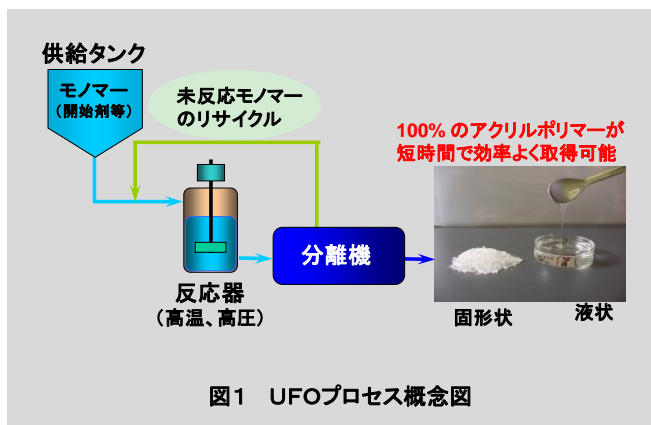
Katsunobu Mochizuki

Key Word : Acryl Acrylate, UV Curing, Weatherability

1 緒言

分子内に複数個のアクリロイル基を有する多官能アクリレート化合物は、熱、紫外線（UV）、電子線硬化性樹脂として用いられ、コーティング材、インキ、接着剤、レジスト等様々な分野で応用されている。

一方、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等を重合して得られる、いわゆる、アクリルポリマーは、耐熱性、耐候性に優れた樹脂として、コーティング材、粘接着剤、各種バインダー等に使用されている。当社でも、UFOプロセスを利用して得られるアクリルポリマーを、商品名「ARUFON」として市場展開している。UFOプロセスとは、高温、高圧下で、連続重合することを特徴とするプロセスである（図1参照^{1, 2)}。



本プロセスの特長としては、高温、高圧下で重合を行うため、開始剤、溶剤、連鎖移動剤をほとんど使用せず、不純物が少ないポリマーを得ることができる。また、高温下での重合であることに起因して、ポリマーへの連鎖移動反応が切断反応であるため³⁾、効率的に低分子量ポリマーを得ることができ、無溶剤あるいは低粘度のポリマーを容易に得ることができる。

本稿では、UFOプロセスで合成したポリマーの側鎖にアクリレート基を変性反応させた側鎖にアクリロイル基を有するアクリルポリマーである“アクリルアクリレート”について

紹介する。

尚、現在、市販されているアクリルアクリレートは、多くの場合、図2に示すように、エポキシ基を有するアクリルポリマーとアクリル酸とを反応させることにより、側鎖にアクリロイル基を有するアクリルアクリレートを合成している。今回、紹介するアクリルアクリレートは、図3に示すように、アクリロイル基とカルボン酸の間にスペーサーを有する不飽和カルボン酸化合物を用いて変性反応を行い、主鎖から離れた位置にアクリロイル基を有するアクリルアクリレートを合成した。

2 新規アクリルアクリレート

2-1. アクリルアクリレートの性状

今回、ベース樹脂のガラス転移点およびアクリロイル基の濃度を变化させた4サンプルを合成した。そのアクリルアクリレートの性状を、表1に示す。ACA-235およびACA-236は、前駆体ポリマーのガラス転移点を -50°C とし、室温で液状、粘度がそれぞれ、 22000 および $44000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の変性体を得た。ACA-237およびACA-238については、室温付近のガラス転移点で、常温固体状の樹脂の酢酸ブチル溶液を得た。

表1 性状

グレード	ACA-235	ACA-236	ACA-237	ACA-238
不揮発分 (%)	>98	>98	75	75
重量平均分子量	6800	7400	6700	7200
前駆体 Tg(°C)	-50	-50	29	25
二重結合当量 (g/eq)	930	700	930	750
粘度 /25°C (mPas)	22000	44000	10000	5000
特長	軟質 低アクリレート 密度	軟質 高アクリレート 密度	硬質 低アクリレート 密度	硬質 高アクリレート 密度

東亜合成株式会社 R&D総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

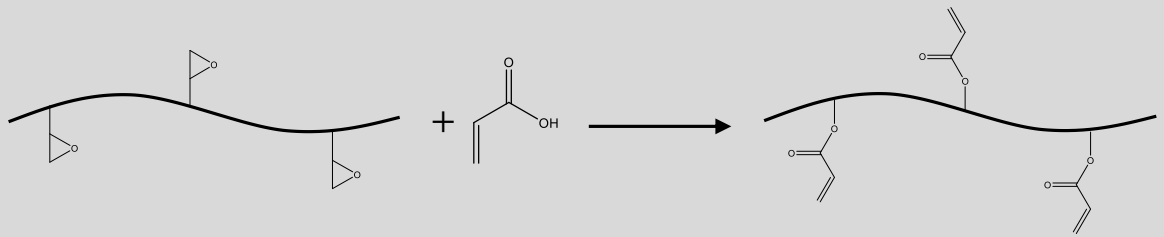


図2 従来のアクリルアクリレート合成反応

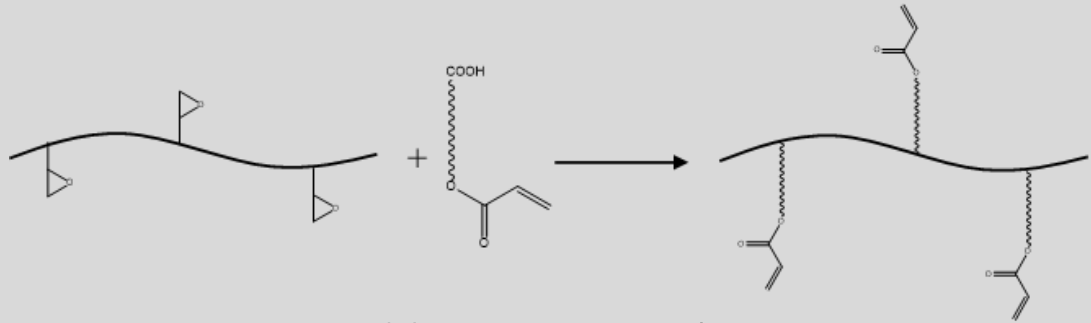


図3 新規アクリルアクリレート合成反応

市販のアクリルアクリレートが、溶剤希釈した30～50%溶液で、粘度が数千～1万Pa・sであることと比較すると、ACA-237および238は、高樹脂分で、低粘度の溶液が得られていることが分かる。

2-2. 硬化物の引張物性

合成したアクリルアクリレートについて、以下の条件で、UV硬化を実施し、硬化物の引張試験を実施した。尚、ACA-238の合成に用いた前駆体ポリマーをアクリル酸で変性させたACA-204を比較サンプルとして、評価を実施した。

<評価条件>

(配合条件)

合成樹脂/Omnirad 184D (IGMジャパン製)
= 100/3

(硬化物作成条件)

PETフィルム (ルミラーT60) に塗工。

90℃、10分乾燥。

高圧水銀ランプ (集光式)

500mW/cm²、1600mJ/cm²で照射。

硬化物を切断後、PETフィルムより剥離。

試験片膜厚：100±20μm

試験片幅：10mm

(引張試験条件)

チャック間距離：50mm

引張速度：5mm/分

引張物性の評価結果を表2に示す。軟質タイプであるACA-235、236については、最大強度が5MPa以下に

留まった一方、硬質タイプであるACA-237、238については、それぞれ、23.5、45.2MPaと高い値を示し、かつ、伸び率も高い値を示した。ACA-237と238の強度、伸びの大幅な違いは、側鎖アクリロイル基の濃度の違いによるものと考えられる。また、アクリル酸による変性物であるACA-204の値と比較して、強度、伸びともに高い値を示した。これは、側鎖アクリロイル基がポリマー主鎖から離れたところにあり、ガラス転移点が低下したこと、および/またはUV硬化によるアクリロイル基の転化率が高かったことが理由と推測される。図4に、ACA-237、238および204の応力-歪曲線を示す。

表2 硬化物の引張物性

	ACA-235	ACA-236	ACA-237	ACA-238	ACA-204
最大強度 (MPa)	0.6	4.7	23.5	45.2	19.5
破断伸び (%)	19	15	31	7	0.7

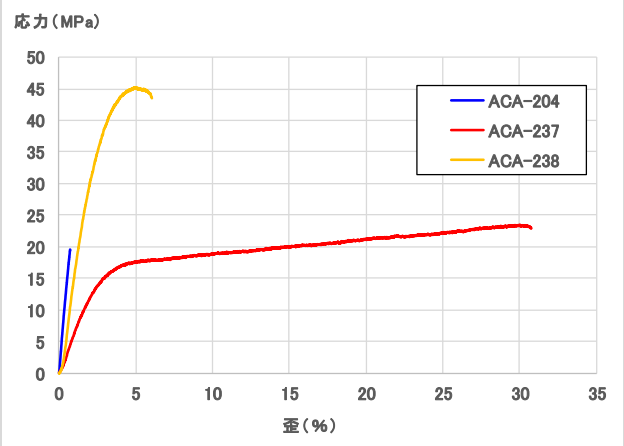


図4 硬化物の応力-歪曲線

2-3. 耐候性試験

次いで、UV硬化物について、促進耐候性試験を実施した。硬化物の作製方法は、引張試験に用いたサンプルと同じ方法で作製した。促進耐候性試験の条件については、以下の通りである。

(促進耐候性試験条件)

試験装置：メタルウェザーKU-R4Ci-A型

(ダイプラウインテス社製)

照度：80mW/cm²、連続照射

温度：63℃、湿度：70%RH

シャワー：2hに1回、2分

促進耐候性試験によるイエローインデックス（Y_i値、着色の指標）の変化を表3に、ヘーズ（H_z値）の変化を表4に示す。比較として、市販品のアクリルアクリレートおよびウレタンアクリレートについても同様に試験を実施した。

尚、Y_i値については、色差計によって測定されるX、Y、Zの値により、以下の式から求められる。

$$Y_i = \frac{100 \times (1.28X - 1.06Z)}{Y}$$

表3 促進耐候性試験結果（Y_i値）

	Y _i				
	初期	150h		300h	
	Y _i	Y _i	ΔY _i	Y _i	ΔY _i
ACA-235	1.3	0.9	-0.4	1.4	0.1
ACA-236	1.2	0.7	-0.5	0.9	-0.3
ACA-237	1.9	1.2	-0.7	1.9	0
ACA-238	1.4	1.4	0	2.5	0.9
市販品 アクリルアクリレート	1	3.5	2.5	5.1	4.1
市販品 ウレタンアクリレート	0.6	2.8	2.2	4.7	4.1

表4 促進耐候性試験結果（H_z値）

	H _z				
	初期	150h		300h	
	H _z	H _z	ΔH _z	H _z	ΔH _z
ACA-235	1.3	2.3	1	2	0.7
ACA-236	0.5	1.2	0.7	1.5	1
ACA-237	1.4	1.1	-0.3	2	0.9
ACA-238	0.7	1.4	0.7	2.6	1.2
市販品 アクリルアクリレート	0.6	1.1	0.5	1.1	0.5
市販品 ウレタンアクリレート	0.8	0.7	-0.1	0.5	-0.3

300時間試験を実施した結果、ACA-235～238は、いずれもY_i値の変化は、1以下の低い値を保った。一方、市販品のアクリルアクリレートは、4.1、ウレタンアクリレートも4.1の値を示した。

市販品のアクリルアクリレートと比較して、ACAシリーズが低い値を示したのは、前駆体の重合方法に起因しており、UFOプロセスによる開始剤残渣等の不純物が少ないポリマーを使用しているためと考えられる。

一方、ヘーズの変化については、試験したいずれのサンプルにも顕著な差異は認められなかった。

2-4. 耐熱性試験

同様に、硬化物について、耐熱性試験を実施した。90℃加熱を150および300時間行い、加熱後のY_i値およびH_z値の変化を測定した。Y_i値の変化を表5に、H_z値の変化を表6に示す。

表5 耐熱性試験結果（Y_i値）

	Y _i				
	初期	150h		300h	
	Y _i	Y _i	ΔY _i	Y _i	ΔY _i
ACA-235	0.7	1.3	0.6	1.2	0.5
ACA-236	0.9	1.2	0.3	1.3	0.4
ACA-237	1.5	2.4	0.9	2.2	0.7
ACA-238	1.1	1.7	0.6	1.6	0.5
市販品 アクリルアクリレート	0.7	0.9	0.2	1.1	0.4
市販品 ウレタンアクリレート	0.6	0.6	0	0.5	-0.1

表6 耐熱性試験結果（H_z値）

	H _z				
	初期	150h		300h	
	H _z	H _z	ΔH _z	H _z	ΔH _z
ACA-235	1.9	3.1	1.2	3.3	1.4
ACA-236	1.5	3.1	1.6	3.2	1.7
ACA-237	1.1	割れ	—	割れ	—
ACA-238	0.9	1.6	0.7	割れ	—
市販品 アクリルアクリレート	1.8	割れ	—	割れ	—
市販品 ウレタンアクリレート	1.1	2	0.9	2.5	1.4

耐熱性試験の結果、Y_i値については、ACAシリーズおよび市販品ともに、ほとんど変化は認められなかった。H_zの変化については、硬質タイプのアクリルアクリレートであるACA-237、238および市販のアクリルアクリレートにおいて、ヘーズメーター測定時に割れを生じ、測定でき

2-5. 塗膜物性評価

硬質タイプのアクリルアクリレートのUV硬化物について、塗膜物性の評価を行った。評価条件は、以下の通りである。

(配合条件)

合成樹脂/Omnirad 184D (IGMジャパン製)
= 100/3

(硬化物作製条件)

基材フィルム：コスモシャインA4300 (50 μm)

高圧水銀ランプ (集光式)

500 mW/cm²、800 mJ/cm²

硬化物膜厚：4～5 μm

(評価条件)

カール性：100×100 mmのフィルムの四隅の高さの
平均値

評価結果を表7に示す。ACA-237、238ともに、鉛筆硬度がHを示し、屈曲性 (マンドレル試験)、カール性ともに優れた値を示す結果となった。

表7 硬化物の塗膜物性

	鉛筆硬度	マンドレル試験 (mmφ)	カール性 (mm)
ACA-237	H	<2	0
ACA-238	H	<2	0
市販品 アクリルアクリレート	2H	3	0

4 まとめ

新規アクリルアクリレートであるACA230シリーズは、市販品と比較して低分子量であり、無溶剤で低粘度、あるいは高固形分でも低粘度である。また、低分子量であるため、他のアクリレート化合物との相溶性に優れ、配合設計の自由度が高くなることが期待できる。また、アクリロイル基の変性において、アクリロイル基とカルボン酸の間にスペーサーを有する不飽和カルボン酸化合物を使用することにより、優れた被膜物性が得られることを確認した。さらに、耐候性試験において、優れた耐候性を示す結果が得られた。

これらのことより、今回紹介したアクリルアクリレートは、今後、コーティング材、粘接着剤等の幅広い分野で使用されることを期待する。

- 1) 栢森聡, 木村次雄, 工業材料, **47**, 106 (1999)..
- 2) 栢森聡, 東亜合成研究年報, **3**, 42 (2000).
- 3) 河合道弘, 東亜合成研究年報, **5**, 2 (2002).