

●植物由来原料アクリレートの開発

Development of Acrylates Prepared from Plant-derived Alcohol

大房 一樹^{*}、大塚 素生^{**}
Kazuki Oofusa, Motoo Ootsuka

Key Word : Plant-derived, Water Solubility, Carbonate Acrylate, Hydrophilic, High Hydroxyl Value

1 緒言

「持続可能な開発」という概念が社会に広く浸透しつつある中で、従来の石化資源由来に代わり、植物由来原料を利用して製造される樹脂・プラスチックが数多く実用化されている¹⁾。

インキ・塗料・レジストなどの光硬化材料では、光硬化性の高さから各種アクリレート化合物が多用されている。近年、これらのアクリレートも植物由来原料から合成される例が報告されている²⁾。

当社は、アクリレートの高機能化を目的に、従来用いられていた脱水エステル化法に代わり、エステル交換法の技術開発によって、3官能以上の多官能アクリレートの製造を可能としている³⁾。本製法によれば、植物由来原料であるグリセリンやソルビトール等を原料とした、従来にないアクリレートを合成することが可能であり、従来の石化資源由来原料に代わる材料として期待される。

本報告では、これら植物由来原料から得られたアクリレートの特徴及び性能について述べる。

2 植物由来原料アクリレート

2.1 グリセリンカーボネートアクリレート(アロニックス M-910)

グリセリンカーボネートは、グリセリンと炭酸エステルから合成される、カーボネート骨格を有するアルコールである(図1)。

アクリレートの光重合においては、酸素による重合阻害が問題となるが、グリセリンカーボネートのアクリレートは酸素阻害に強い、光硬化性に優れたモノマーであることが知られている⁴⁾⁵⁾。

しかし、脱水エステル化法あるいは従来のエステル交換法では、カーボネート骨格が分解するため合成が難しく、また高価で取り扱いにくいアクリル酸クロライドを用いる合成法

は工業生産に不向きであった。

そこで当社のエステル交換法によりグリセリンカーボネートのアクリレート化を検討し、カーボネート骨格を維持したまま、アクリレート化することに成功した。

以下、得られたグリセリンカーボネートアクリレート「アロニックス M-910」の評価を行った。

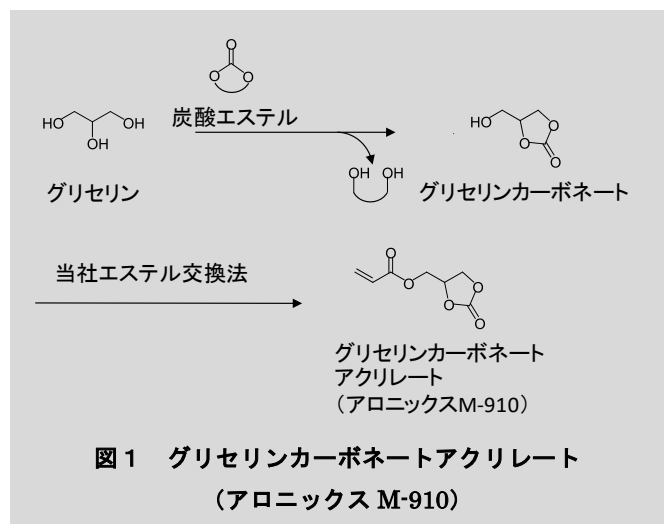


Photo-DSC を用いて、M-910 と他の単官能モノマーの光重合性を評価した(図2)。

その結果、M-910 は、代表的な単官能モノマーであるテトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA) よりも光重合性が非常に高く、アクリロイルモルホリン (ACMO) とほぼ同程度であった。また、窒素下と空気下での光重合性の差が比較的小さく、酸素阻害に強いことが確認された。

次に、M-910 の物性を他の単官能モノマーと比較した(表1)。M-910 は、THFA やフェノール EO 変性 (n=2) アクリレート (PEA) よりも非常に高い UV 硬化性と硬化物 Tg を示し、単官能モノマーとして優秀な性能を示した。

また M-910 は ACMO と比較して、硬化物の吸水率が非常に低かった。ACMO は、高 UV 硬化性、高 Tg な単官能モノマーとして広く使用されているが、硬化物が水溶性であり、塗膜の耐水性が低下する問題がある。M-910 は高 Tg、高 UV

* 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.

** 東亜合成株式会社 R&D総合センター 生産技術研究所

Productive Technology Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

硬化性かつ低吸水性であり、ACMOの代わりに用いることで、塗膜の耐水性が改善されることが示唆される。また M-910 の塗膜硬度は ACMO とほぼ同程度であった (表 2)。

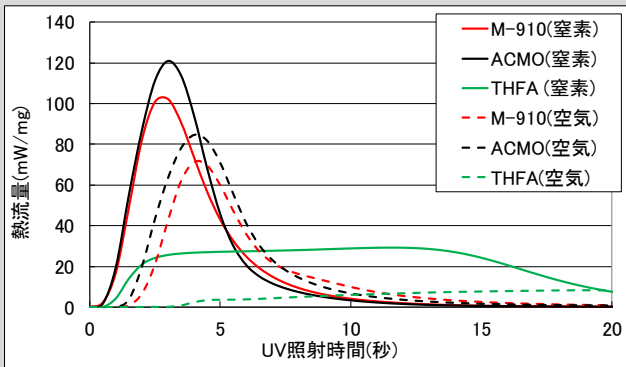


図2 M-910の光重合性
(Photo-DSC法、水銀キセノンランプ、5mW/cm²、Omnirad 184D 1%配合)

モノマー名称	25℃粘度 (mPa·s) 代表値	UV-LED 硬化性 (mJ/cm ²) *1	硬化物 T _g (°C) *2	硬化物 吸水率 (%) *3
M-910	50	97	71	0.8
ACMO	6	122	145	溶解
THFA	3	>486	-12	3.6
PEA	15	>486	-8	1.0

*1:DPHA/モノマー/TPO=50/50/10、UV-LED(385nm)、200mW/cm²

アト紙、5μm

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

TPO:2,4,6-トリフェニルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

*2:動的粘弾性スペクトル(引張モード、1Hz)のtanδ最大値

*3:23℃の水に24時間浸漬後の重量増加から算出

表1 M-910の物性

樹脂原料			塗膜硬度	
DPHA	ACMO	M-910	鉛筆 硬度 *1	マルテンス 硬さ (N/mm ²)
100			3H	294
50	50		2H	226
	100		H	162
50		50	2H	252
		100	2H	232

モノマー/Omnirad 907D=100/5、高圧水銀ランプ、800mJ/cm²

500mW/cm²、PET、5μm

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

Omnirad 907D:IGMジャパンから入手

*1:鉛筆硬度:JIS K5600準拠

表2 M-910塗膜硬度

2.2 完全水溶性アクリレート(アロニックス M-926)

ソルビトールは、でんぷんの加水分解により生じるグルコースを還元することで得られる糖アルコールの一種であり、比較的安価に入手可能な植物由来の多価アルコールである。

ソルビトールは水溶性であるため、反応を抑えて水酸基を残すことにより、これまでにない高い水溶性を有するアクリレートが開発できる。

またソルビトールの水酸基にエチレンオキシド(EO)を平均1モル付加させた、ソルビトールのEO6モル付加体のアクリレートは、UV硬化性に優れることが知られている⁶⁾。

従来の酸性触媒を用いる脱水エステル化法では、触媒および未反応のアクリル酸を除去する水洗工程を経るため、水溶性の成分を製品中に残すことが困難である⁷⁾。

一方当社のエステル交換法では、従来にない水準まで水溶性成分の含有量を高めた製品が製造可能である³⁾。そこでソルビトールの水溶性、およびソルビトール6EOアクリレートのUV硬化性に対する高いポテンシャルに着目し、検討を進めた結果、水に任意の割合で溶解する、完全水溶性の速硬化アクリレート「アロニックス M-926」を開発した(図3)。

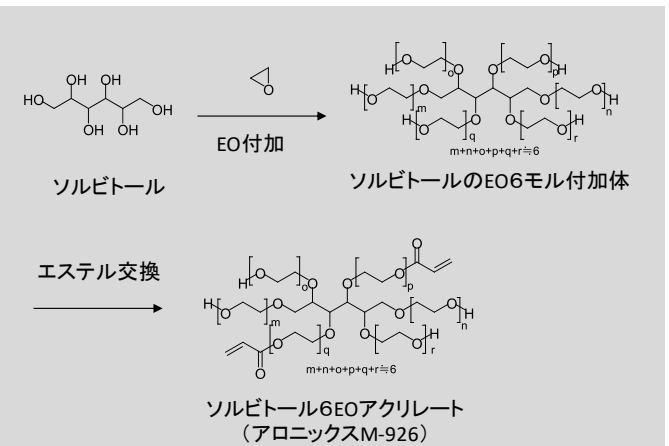


図3 ソルビトール6EOアクリレート
(アロニックス M-926)

得られた M-926 の主な物性を示す(表3)。多官能アクリレートとしては従来にないほど水酸基価が高く、任意の割合で完全に水に溶解する特徴がある(写真1)。また、硬化物の吸水率も非常に高い。

次に、Photo-DSCを用いて、M-926および代表的な多官能アクリレートであるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)の光重合性を評価した(図4)。

物性 (すべて代表値)	アロニックス M-926
25°C粘度(mPa・s)	4,000
水酸基価(mgKOH/g)	300
水溶解度	任意に混合
硬化物T _g (°C) *2	53
硬化収縮率(%)	7.0
硬化物吸水率(%) *3	28.5

*2:動的粘弾性スペクトル(引張モード、1Hz)の
tan δ 最大値

*3:23°Cの水に24時間浸漬後の重量増加から算出

表3 M-926の物性



製品 20g/水 20gを混合後、ろ過

写真1 M-926水溶解性

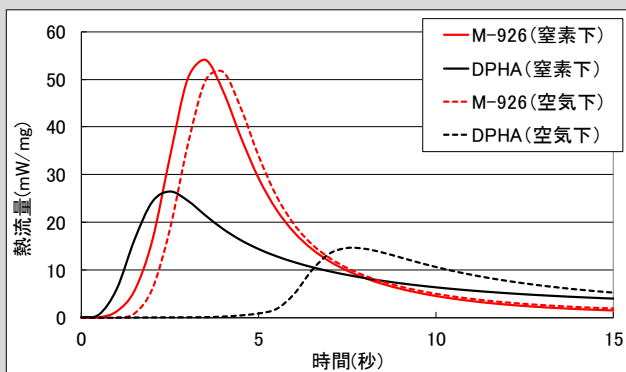


図4 M-926の光重合性

(Photo-DSC法、水銀キセノンランプ、5mW/cm²、
Omnirad 184D 1%配合)

M-926は、DPHAと比較して窒素下と空気下での発熱挙動の差が小さく、酸素阻害を受けにくいことが判明した。これは、M-926の分子中にエチレンオキサイド鎖と水酸基が多く存在することによるものと推測される。

次に、M-926の塗膜性能を他のモノマーと比較した結果を

示す(表4)。

M-926は光重合性の高さを反映して、塗膜にしたときのUV硬化性も良好であった。また、親水性が高いため、帯電防止剤などを配合しなくても硬化塗膜の表面抵抗率が低く、一般的に帯電防止能を有するといわれる10¹²Ωを下回っていた。一方、同じく帯電防止能を示すポリエチレングリコール(n=14)ジアクリレート(PEG14DA)と比較すると、塗膜硬度を示すマルテンス硬さが高かった。これは、硬化物のT_gが比較的高いことを反映しているものと思われる。

モノマー名称	UV-LED 硬化性 (mJ/cm ²) *1	表面 抵抗率 (Ω) *2	マルテンス 硬さ (N/mm ²)
M-926	162	6 × 10 ¹¹	68
TEGDA	>2430	1 × 10 ¹⁵	99
PEG14DA	>2430	7 × 10 ¹⁰	29
DPHA	97	>1 × 10 ¹⁵	294

*1:モノマー/TPO=100/10、UV-LED(385nm)、200mW/cm²、
アート紙、5μm

TPO:2,4,6-トリフェニルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

*2:モノマー/Omnirad 907D=100/5、高圧水銀ランプ、800mJ/cm²
500mW/cm²、PET、5μm

Omnirad 907D:IGMジャパンから入手

表面抵抗率:25°C、50%RH、二重リング法(100V印加)

表4 M-926の塗膜性能

次に、M-926をエッチングレジストに応用した結果を示す(表5)。同じ親水性モノマーのテトラエチレングリコールジアクリレート(TEGDA)や、エッチングレジストで用いられる代表的なアクリレートであるDPHAと比較して大幅にアルカリ現像性に優れており、かつDPHAよりも高感度であった。

TEGDA	DPHA	M-926	COOH基 含有アクリル ホリマー	アルカリ 現像性 (秒)	必要 UV量 (mJ/cm ²)	限界 解像度 (μm)
60			40	90	25	50
	60		40	40	566	40
		60	40	15	283	40

樹脂100部に対し、光開始剤 3.5部配合

アルカリ現像性:銅張積層板、200mJ/cm²露光、1%炭酸Na水溶液(30°C)、スプレー現像
必要UV量:ステップタブレット12段相当の露光量

表5 エッチングレジストへの応用

2.3 分子骨格に占める植物由来原料の比率

これまでに開発した植物由来原料アクリレートについて、分子骨格に占める植物由来原料の比率を図5に示す。

従来の石化資源由来アクリレートは植物由来原料の比率がゼロであるのに対して、図5に示すアクリレートは植物由来原料の比率が高く、カーボンニュートラルの観点から環境負荷の低減に寄与できる。

なお、これらの中でもグリセリンジ/トリアクリレート M-920、M-930 は、一般社団法人日本有機資源協会よりバイオマス度 35%の認定を取得している。これらを配合することにより、配合品のバイオマス度を向上することができる。

3 おわりに

当社独自のエステル交換法によって、バイオマス原料であるグリセリンやソルビトールを原料としたアクリレート化合物を合成した。

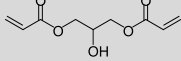
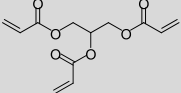
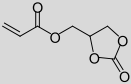
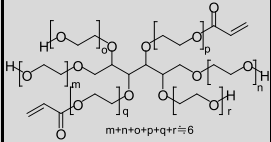
グリセリンカーボネートアクリレート「アロニックス M-910」は、汎用的な単官能アクリレートと比較して酸素阻害を受けにくく、高い光硬化性を示した。また、硬化物の Tg も高く、吸水率も低いことから、高光硬化性・高 Tg な単官能モノマーとして汎用の ACMO などの置き換えにより、硬化塗膜の耐水性向上などが期待できる。

また、ソルビトール 6 EO アクリレート「アロニックス M-926」は、高水酸基価であって完全な水溶性であり、酸素阻害を受けにくく、帯電防止能や高いアルカリ現像性という特徴をもっている。

これまでのバイオマス原料由来のアクリレートは、従来の石化資源由来原料のアクリレートと比較し、性能の面で必ずしも優位性はみられないことが多かった。しかし、今回当社が開発したバイオマス原料のアクリレートは、従来品に勝る性能が数多く見出されており、単なる既存品の置き換えではない、新しい光硬化材料として市場に評価されると確信している。

引用文献

- 1) 大島一史, ファインケミカル, Vol.46, NO.3 (2017).
- 2) Arkema S.A. "Sarbio®, specialty acrylates based on renewable raw materials"
<https://www.arkema.com/en/products/product-finder/range-viewer/Sarbiosup-sup-specialty-acrylates-based-on-renewable-raw-materials>, (参照 2019-9-24)
- 3) 橋本直樹, 大塚素生, 東亜合成グループ研究年報, 22, 8 (2019).
- 4) J. P. Fouassier and J. F. Rabek, RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY VOLUME III, 1993, pp. 55~57.
- 5) J. F. G. A. Jansen, et al. *Macromolecules* 36, 3861~3873(2003).
- 6) 小林明洋, 秋間敏夫, アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造法及び被膜用組成物, 特願平 02-256621, 1992-05-11.
- 7) 林克則, 亀井純一, 日立化成テクニカルレポート, 46 (2006).

アロニックス銘柄名	M-920	M-930	M-910	M-926
構造式				
植物原料の比率 (%)※1	45	37	53	31
バイオマス度 (%)※2	35		未取得	

※1: 植物由来原料骨格の分子量 ÷ 全分子量 × 100
 ※2: 一般社団法人日本有機資源協会より認定を取得
 バイオマス度: 製品に含まれるバイオマス原料の含有率(乾燥重量割合)

図5 分子骨格に占める植物由来原料の比率