

# イミドアクリレート化合物の紫外線硬化特性

製品研究所第二研究グループ 岡崎栄一

環状酸無水物、アミノアルコールおよびアクリル酸よりイミド基を有するアクリレート化合物を種々合成し、これらのイミドアクリレートの紫外線硬化型樹脂としての応用を検討した。

その結果、他の汎用アクリレートと比較し、紫外線照射時の硬化性、各種基材への密着性および硬化塗膜の柔軟性に優れることがわかった。

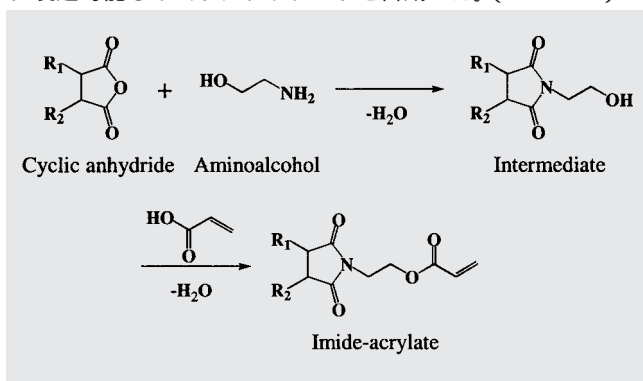
さらにマレイミド骨格を有するイミドアクリレートは、光開始剤無添加でも紫外線照射により硬化することがわかった。マレイミドアクリレートを使用することにより、従来から問題になっている光開始剤に起因する耐候性の悪さ、臭気および毒性等を改善できる可能性がある。

## 1 緒言

現在使用されている紫外線（UV）硬化型樹脂組成物は、多官能アクリレート、単官能アクリレート、光開始剤およびその他の添加剤から成っている。

そのなかで主に反応性希釈剤として使用される単官能アクリレートへの要求物性は、低粘度、低臭気、低毒性、速硬化、強靱性や高強度など非常に多岐にわたり、これまで様々な化合物が開発されてきているが、理想的なものはない。

また、これまでUV硬化型樹脂でイミド基を有する材料の検討はほとんどされていなかったため、今回、工業的にも容易に製造可能なイミドアクリレートを合成した。（Scheme 1）



Scheme 1

本報告では、イミドアクリレートのUV硬化特性として、UV照射時の硬化性、硬化塗膜の引張強度と伸び率、各種基材への密着性について調べた。

## 2 実験

### 2.1 原材料

ヘキサヒドロフタル酸無水物、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物および3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物は、新日本理化（株）製品を用いた。N-ヒドロキシエチル

タルイミドおよびN-ヒドロキシエチルコハクイミドは、明成化学（株）製品を用いた。エタノールアミンは東京化成（株）製試薬を用いた。アクリル酸は東亜合成（株）製品を用いた。これらのイミドアクリレートを合成するために用いた原材料は、精製はせずそのまま用いた。

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（HPPA）、フェノキシエトキシエチルアクリレート（PEEA）、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）、ウレタンアクリレート（アロニックスM-1100、M-1310およびM-1600）、アクリロキシエチルヘキサヒドロフタレート（HEA-HH）およびベンジルジメチルケタールは東亜合成（株）製品を用いた。エトキシエトキシエチルアクリレート（EEEA）は大阪有機化学工業（株）製品を、イソボルニルアクリレート（IBOA）は共栄社化学（株）製品を用いた。

これらのUV硬化特性を比較検討するために使用したアクリレート化合物や光開始剤は、市販品をそのまま使用した。

### 2.2 方法

#### 2.2.1 UV硬化性

UV硬化性は、タックフリータイム（TFT）とアクリロイル基の反応率（コンバージョン）を測定することで評価した。

TFTは、基板上に塗布したアクリレート化合物に一定のUVを繰り返し照射した後、指で塗膜をこすり、塗膜表面の粘着性（タック）がなくなるまでの回数で示したもので、硬化性が高いものほどTFT値は小さい。

UV照射条件は下記の通りである。

装置	: アイグラフィックス（株）製紫外線照射装置UB062-5B
光源	: 80W/cm集光型高圧水銀灯 (断面形状が楕円面の反射鏡を有し、集光を発する)
光源の高さ	: 10cm (焦点)
コンベアスピード	: 10m/min

UV照射量 : 1回あたり90mJ/cm<sup>2</sup>  
UVピーク強度 : 256mW/cm<sup>2</sup>  
標準塗工膜厚 : 10 μm  
基材 : ボンダライト鋼板 (日本テストパネル (株) 製)

光開始剤を用いて測定しているものに関しては、ベンジルジメチルケタールをアクリレート化合物に対し2Wt%用いた。一方、アクリロイル基の反応率測定は、塗工膜厚約3 μmのアクリレート化合物に上記条件で10回UV照射した後、実松ら<sup>1)</sup>が報告している方法と同様に赤外吸収スペクトル (IR) 分析で求めた。IRは、日立製作所 (株) 製270-30型赤外分光光度計を用いて測定した。

### 2.2.2 鉛筆硬度および密着性

TFT測定と同条件で作成した塗膜にさらに2パスUV照射したサンプルを用い、JIS K5400に従い、鉛筆硬度と密着性の試験を行った。密着性試験は、碁盤目セロテープ法で行い、セロハン粘着テープを剥がした後の100ます目中 (1mm幅) の残存したます目の数にて示した。

基材のメタクリル板 (PMMA)、ポリカーボネート板 (PC)、塩化ビニル樹脂板 (PVC) およびABS樹脂板 (ABS) は、日本テストパネル (株) 製のものを使用した。

### 2.2.3 引張強度、伸び率、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) および動的粘弾性スペクトル

物性評価を行うために用いた硬化物は、以下のように作成した。アクリレート化合物をゴム製の型に流し込み、UVランプの直下で、ガラス板 (1mm) およびPETフィルム (50 μm) 越しに表側と裏側からそれぞれ30秒ずつUV照射した後、ガラス板およびPETフィルムを剥がし、直接硬化物に表側と裏側から2分ずつUV照射することで、十分に硬化させたものを用いた。

UV照射条件は下記の通りである。

装置 : アイグラフィックス (株) 製紫外線照射装置UE032-5B  
光源 : 60W/cm平行型高圧水銀灯  
(断面形状が放物面の反射鏡を有し、平行光を発する)  
光源の高さ : 30cm  
UVピーク強度 : 30mW/cm<sup>2</sup>  
標準塗工膜厚 : 1mm

光開始剤としては、ベンジルジメチルケタールをアクリレート化合物に対し1Wt%用いた。

また、引張強度および伸び率の測定に使用した硬化物はダンベル2号の形状のものを用い、引張速度10m/minでJIS K5400に従い測定した。伸び率は、初期長さに対する伸長部の伸び率で示した。測定機器には、東洋測器 (株) 製テンシロン/UTM-1/500を用いた。

示差走査熱量測定 (DSC) は、セイコー電子工業 (株) 製RDC220型示差走査熱量測定装置を用い、窒素気流中、昇温速度10 /minで行い、DSCカーブの変曲点をT<sub>g</sub> (ガラス転移温度) とした。

動的粘弾性スペクトルは、(株) 岩本製作所製VES-F- を用い、振動数10Hz、3 /minの昇温速度で測定した。本報告では、貯蔵弾性率 (E') のみ示した。

### 2.3 イミドアクリレートの合成

イミドアクリレートは環状酸無水物、アミノアルコールおよびアクリル酸から、東ら<sup>2)</sup>の報告と同様の方法で合成した。一例として、ヘキサヒドロフタル酸無水物、エタノールアミンおよびアクリル酸からイミドアクリレート (1) を合成した方法を記す。

攪拌器、冷却管、水分離器 (ディーンスタークトラップ) を備えたフラスコに、ヘキサヒドロフタル酸無水物308.3g (2.0モル) とトルエン (500g) を仕込み、均一に溶解するまで攪拌した。

反応液を攪拌しながら油浴上で70 に加熱し、エタノールアミン122.2g (2.0モル) を30分かけて滴下した。その後120 で3時間攪拌し、36gの水を共沸脱水した。

反応液を40 に冷却後、アクリル酸158.5g (2.2モル)、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.15g、硫酸11.8gを加え、さらに120 で3時間攪拌し、36gの水を共沸脱水した。

冷却後、反応液を分液ロートへ移し、400gの10%NaOH水溶液で1回および400gの水で1回、トルエン層を洗浄した。

そのトルエン溶液をフラスコに移し、トルエンを減圧で留去し、イミドアクリレート (1) を450g得た。純度は約90%であった。

一方、フタル酸骨格およびコハク酸骨格を有するイミドアクリレート (3) (4) は、それぞれに対応する中間体であるN-ヒドロキシエチルフタルイミドおよびN-ヒドロキシエチルコハクイミドを出発原料とし、同様の方法<sup>2)</sup>に従い合成した。

ただし、イミドアクリレート (3) は融点が120 の針状結晶として得られたが、この結晶は、汎用アクリレート類に対する溶解性が低く、加熱して溶解しても、冷却すると針状結晶が析出したため、諸物性の評価はできなかった。

## 3 結果と考察

### 3.1 イミドアクリレートのUV硬化特性

#### 3.1.1 イミドアクリレート単独での諸物性

Table 1に合成したイミドアクリレートの構造、粘度、比重、屈折率、UV硬化ポリマーのT<sub>g</sub>、TFT、鉛筆硬度および硬化フィルムの各種基材への密着性の結果を示した。単官能アクリレートの比較として、UV樹脂で汎用的に使用されているエトキシエトキシエチルアクリレート (EEEA) および2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート (HPPA) を使用した。

Table 1. General Properties of Imide-acrylates and other monoacrylates

Acrylate	Specific gravity $d_{25}^{25}$	Refractive index $n_D^{25}$	Viscosity mPa·s/25°C	Tg °C	TFT passes	Pencil hardness	Cross-Hatch Adhesion			
							PMMA	PC	PVC	ABS
1	1.194	1.506	530	32.8	2	H	100	100	100	100
2	1.215	1.515	730	47.4	4	2H	20	100	100	100
3	—	—	crystal m.p.120°C	—	—	—	—	—	—	—
4	1.231	1.494	200	44.6	2	H	100	100	100	100
HPPA	1.162	1.530	140	17.0	10	2B	100	100	70	60
EEEA	1.013	1.437	<10	-70	>10	—	—	—	—	—

今回合成したイミドアクリレート(1)(2)および(4)のTFTは2パスあるいは4パスであった。一方、比較として使用したEEEAは10パス照射しても完全硬化せず、HPPAのTFTは10パスであった。

イミドアクリレートは、汎用単官能アクリレートと比べ、優れた硬化性を与えた。

またイミドアクリレートは、鉛筆硬度もHあるいは2Hと比較して使用した単官能アクリレートよりも硬い結果を与えた。

各種基材に対する密着性は、PMMA、PC、PVCおよびABSの4種の基材を用いて行った。





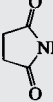
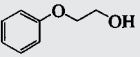
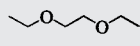
今回合成したイミドアクリレート(1)(2)および(4)のTFTは2パスあるいは4パスであった。一方、比較として使用したEEEAは10パス照射しても完全硬化せず、HPPAのTFTは10パスであった。

イミド基が最も高い融点および沸点を有し、SP値も最も高い。イミド基は他の置換基に比べ極性が高く、強い凝集力を有していることがわかる。

イミドアクリレートの硬化塗膜が各種基材に優れた密着性を与えたのは、イミド基が高い極性を有するため、基材表面と水素結合力により、強く接着したためと考えられる。

また、比較した単官能アクリレートより硬化物のTgおよび鉛筆硬度が高いのは、硬化後のポリマー鎖に付随するイミド基どうしの強い凝集力に起因していると考えられる。

Table 2. General Properties of cyclic compounds containing N and/or O atom and other compounds

Cyclic compounds	Fw	melting point		boiling point		Specific gravity $d_{20}^{20}$	Solubility parameter
		°C	°C	°C	°C		
	tetrahydrofuran	72.11	-108.5	66	0.889	9.6	
	γ-butyrolactone	86.09	-43-53	204	1.129	11.2	
	cyclopentanol	86.13	-19	140.9	0.949	10.7	
	cyclopentane-carboxylic acid	114.14	-7	212	1.053	9.9	
	succinimide	99.09	125-127	287-289	1.410	15.7	
	ethyleneglycol-phenylether	138.17	-	237	1.102	11.4	
	ethyleneglycol-diethylether	118.18	-	123.5	0.848	8.5	

今回合成したイミドアクリレート(1)(2)および(4)は、3種あるいは4種すべての基材に対して優れた密着性を示した。

また、汎用アクリレートとして比較して使用したHPPAは、2種の基材に対して優れた密着性を示した。

Table 2に、イミド基とその他のN原子およびO原子を含む置換基を有する環状化合物の融点、沸点、比重および溶解パラメーター(SP)値を示した。なお、SP値はHoyらによる方法<sup>3)</sup>で計算した。また、HPPA、EEEAと類似の骨格を有する化合物についても同様に示した。

コハクイミドが最も高い融点および沸点を有し、SP値も最も高い。イミド基は他の置換基に比べ極性が高く、強い凝集力を有していることがわかる。

イミド基が最も高い融点および沸点を有し、SP値も最も高い。イミド基は他の置換基に比べ極性が高く、強い凝集力を有していることがわかる。

イミド基が最も高い融点および沸点を有し、SP値も最も高い。イミド基は他の置換基に比べ極性が高く、強い凝集力を有していることがわかる。

また、比較した単官能アクリレートより硬化物のTgおよび鉛筆硬度が高いのは、硬化後のポリマー鎖に付随するイミド基どうしの強い凝集力に起因していると考えられる。

### 3.1.2 多官能アクリレートとの配合物の硬化性

先に述べたように、通常UV樹脂は、多官能アクリレートおよび単官能アクリレートの組み合わせで使用される。UV樹脂として汎用的に使用されている三官能アクリレートであるトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)にイミドアクリレート(1)および(2)を配合し、UV硬化性を測定した。

比較としてエトキシエチルアクリレート (EEEE) およびイソボルニルアクリレート (IBOA) を使用した。これらは、UV樹脂として汎用的に使用されているという点だけでなく、異なったTgおよび構造のアクリレートという観点から選択した。

また、UV硬化性の評価は、IRによるアクリロイル基の反応率測定およびTFT測定により行った。

Fig.1およびFig.2に反応率およびTFTの測定結果を示した。

反応率測定においては、イミドアクリレートの配合割合を増加させると、増大する傾向にあった。一方、EEEEおよびIBOAは、配合割合を増加させても、反応率は増大しなかった。

TMPTA単独では反応率が38%であったものが、イミドアクリレート(1)および(2)の50Wt%配合物は、それぞれ66%、76%まで向上した。一方、EEEEおよびIBOAの場合、配合割合が50Wt%の時、それぞれ10%、40%と低い結果となった。

TFT測定結果も、イミドアクリレートの配合割合を増加させると、硬化性は高くなる傾向にあった。

TMPTA単独では18パスであったものが、イミドアクリレート(1)および(2)の50Wt%配合物は、それぞれ13パス、8パスと向上した。EEEEの50Wt%配合物は、20パス照射してもタックフリーには至らなかった。IBOAの50Wt%配合物は16パスと硬化性向上の効果はほとんどなかった。

硬化性の判断にTFTを用いる場合、塗膜のTgや化合物の構造が重要な因子となることがある。例えば、アクリロイル基の反応率が低くても、Tgが高い場合や分子骨格自体が剛直であればタックフリーになりやすい。

ここでは、UV硬化性の評価をアクリロイル基の反応率測定およびTFT測定で評価を行ったが、どちらの測定法でも、明らかにイミドアクリレートの混合量が増えることにより硬化性が向上することが確認された。

一般にアクリレート化合物に三級アミン化合物を添加すると、空気中の酸素による重合阻害を抑制できることが知られている。<sup>4)</sup>

またDeckerら<sup>5)</sup>は、環状カルバメート基を有するアクリレートは、UV硬化性が非常に高いことを報告しているが、その理由として反応速度論的解析を用い次のように説明している。

すなわち、環状カルバメート基を有するアクリレートは、他のアクリレートと比較して成長反応速度定数Kpの値はそれほど差がないものの停止反応速度定数Ktの値が小さいので、結果的に全体の反応速度が大きい。Ktの小さい理由は、カルバメート基を有するアクリレートが連鎖移動反応を起こしやすいためとしている。

イミドアクリレートのUV硬化性が高い理由は、この三級アミンおよびカルバメート化合物と同様の効果がイミド基にあるためと考えられる。

すなわち、イミド基のN原子の 位にあるメチレン基の水

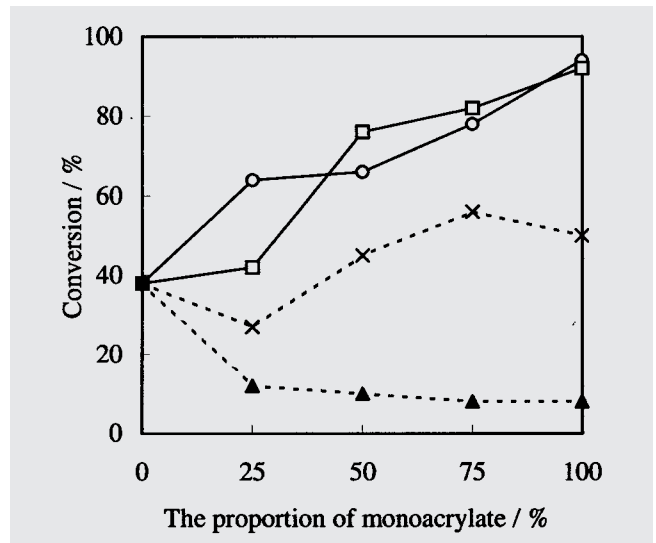


Fig.1. Conversion of the mixture of monoacrylates and TMPTA

—○— Imide-acrylate 1  
—□— Imide-acrylate 2  
---▲--- EEEA  
---×--- IBOA

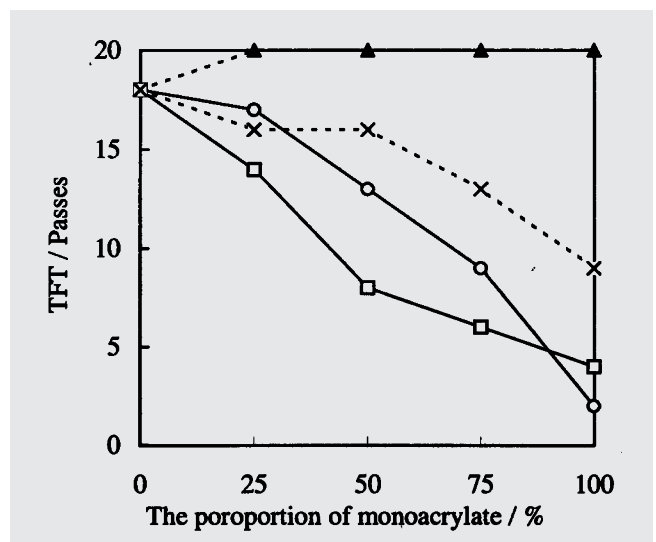


Fig.2. TFT of the mixture of monoacrylates and TMPTA

—○— Imide-acrylate 1  
—□— Imide-acrylate 2  
---▲--- EEEA  
---×--- IBOA

素が、連鎖移動反応などにより引き抜かれ、その結果生成した炭素ラジカルが、空気中あるいは配合物中に溶存している酸素を補足して、重合阻害を抑制しているためと考えられる。

### 3.1.3 硬化物物性の温度依存性

イミドアクリレート(1)(2) および(1)と類似の構造を持ちイミド基を有しないアクリロキシエチルヘキサヒドロ

フタレート (HEA-HH) の硬化物を作成し、伸び率の温度依存性を調べた。

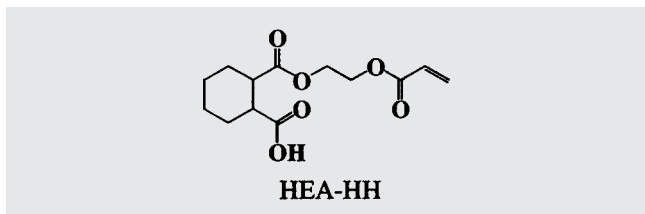


Fig.3には、温度に対して伸び率をプロットした結果を示した。

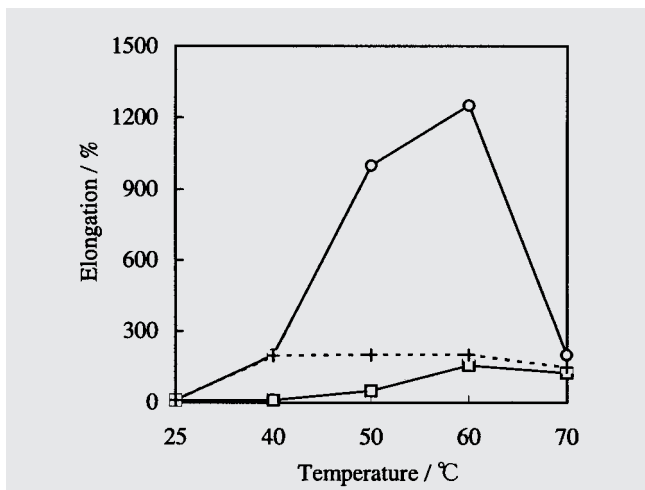


Fig.3. Temperature dependence of elongation of UV cured homopolymer

—○— Imide-acrylate 1  
—□— Imide-acrylate 2  
··+·· HEA-HH

イミドアクリレート (1) は、 $T_g$ より低い25 °Cではほとんど伸びないが、 $T_g$ を越えた相転移領域の50 °Cおよび60 °Cでは1000%以上の非常に高い伸び率を示した。

一方、イミドアクリレート (2) およびHEA-HHの場合、最大の伸び率はそれぞれ60 °Cで160%、50 °Cおよび60 °Cで200%であった。

イミドアクリレート (1) の伸び率が非常に高い理由は、3.1.1で述べたようにイミド基の極性が高いため、硬化後の塗膜中において水素結合による分子間力が大きく、分子鎖のからみ合いがあたかも架橋のように作用し、 $T_g$ を超えた温度すなわち相転移領域においてゴム状態のような運動をしているものと考えられる。

70 °Cで伸び率が低くなっているのは、相転移領域を越えて流動領域に到達したため、水素結合力を上回る分子運動が生じ、水素結合力による分子間力のからみ合いが効力を失い、分子鎖が滑りあってしまい、低い伸び率で破断したためと考えられる。

一方、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物から誘導したイミドアクリレート (2) の伸び率は (1) ほど高くなかった。イミドアクリレート (1) および (2) の動的粘弾性スペクトルを測定し、Fig.4に貯蔵弾性率 ( $E'$ ) を示した。

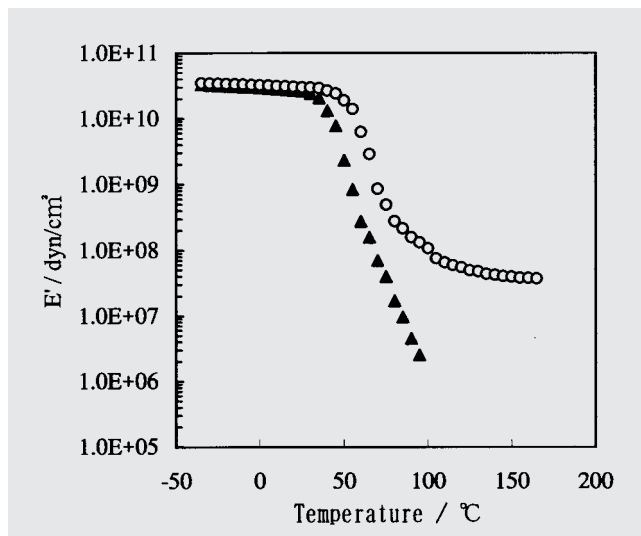


Fig.4. Viscoelastic curves of imide-acrylate 1 and 2

▲ Imide-acrylate 1  
○ Imide-acrylate 2

温度を上げガラス領域から相転移領域へ移ると、イミドアクリレート (1) の $E'$  は $10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>まで低下した。

一方、イミドアクリレート (2) は (1) に比べ $E'$  の低下が少なく、 $10^7$ - $10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>の間ではほぼ一定になった。

これは、イミドアクリレート (2) のシクロヘキセン環を構成する不飽和基の一部がUV硬化中にアクリロイル基と共重合し、架橋反応が起きたためと考えられる。その結果、イミドアクリレート (2) は、一種の二官能モノマーとして働き、硬化物の架橋密度が高くなり、イミドアクリレート (1) より伸び率が小さくなったと考えられる。

また、比較として用いたHEA-HHも、イミドアクリレート (1) ほどの伸び率は得られなかった。これより、カルボキシル基による水素結合は、イミドアクリレート (1) で見られたゴム様構造を示すほどの強度を有しないことが示唆される。

3.1.4 ウレタンアクリレートとの配合物の引張強度、伸び率  
ウレタンアクリレートは、硬化後の塗膜が非常に柔軟であり、UV樹脂として広く用いられている。

ここでは、多官能アクリレートとして二官能ウレタンアクリレートを選び、イミドアクリレート (1) と種々の割合で混合し、UV硬化させ、硬化物物性 (引張強度、伸び率) を測定した。

汎用単官能アクリレートとしては、フェノキシエトキシエチルアクリレート (PEEA) およびHPPAを使い比較した。

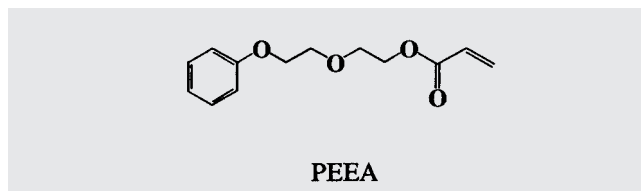


Fig.5およびFig.6に、ポリエーテルタイプのウレタンアクリレートとしてアロニックスM1600 (Tg=82 )を用い、イミドアクリレート(1)、PEEAおよびHPPAの割合を種々変更した配合物の引張強度と伸び率を測定した結果を示した。

PEEAおよびHPPAの場合、配合割合を増加させていくと、引張強度が低下した。一方、イミドアクリレート(1)では、配合することによる引張強度の低下は見られなかった。(Fig.5)

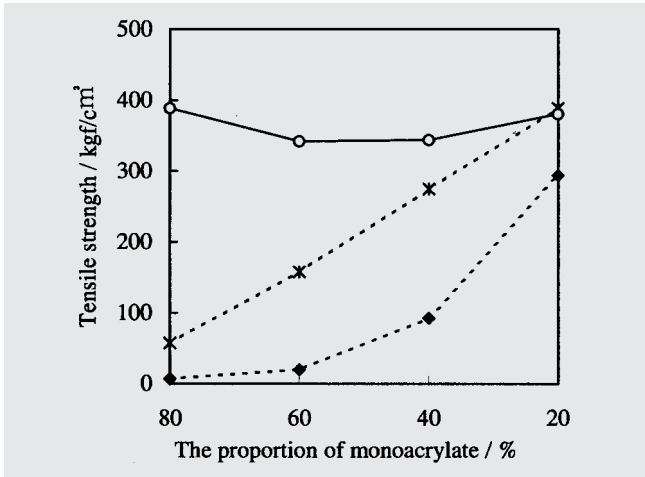


Fig.5. Tensile strength of the mixture of monoacrylates and urethaneacrylate(M1600)

---◆--- PEEA  
 ---\*--- HPPA  
 —○— Imide-acrylate 1

PEEAおよびHPPAの60Wt%配合物では、引張強度はそれぞれ20kgf/cm²、160kgf/cm²まで低下しているが、イミドアクリレート(1)の60Wt%配合物では340kgf/cm²であった。

一方、伸び率に関しては、PEEAでは配合割合の増加とともに伸び率が低下していく傾向があった。HPPAおよびイミドアクリレート(1)では、配合割合の増加とともに伸び率は高くなる傾向を示した。(Fig.6)

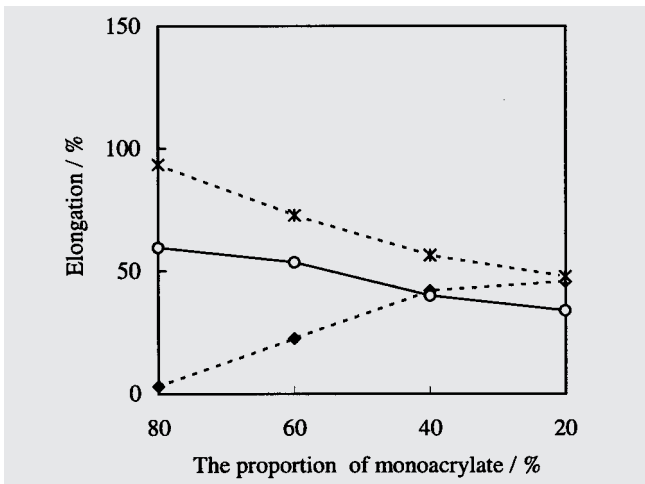


Fig.6. Elongation of the mixture of monoacrylates and urethaneacrylate(M1600)

---◆--- PEEA  
 ---\*--- HPPA  
 —○— Imide-acrylate 1

PEEAの60Wt%配合物では、伸び率は23%まで低下したが、HPPAおよびイミドアクリレート(1)はそれぞれ73%、54%まで高くなっている。

すなわち、イミドアクリレート(1)は配合することで、PEEAやHPPAと異なり、引張強度および伸び率の両特性をともに向上させることがわかった。

通常、硬化物のTgが低下すると弾性率が下がり、引張強度は低下する。しかし、イミドアクリレート(1)は、(1)よりTgの高いアロニックスM1600と配合することで、その硬化物のTgが低下するにも関わらず、引張強度は維持することができた。これは、イミドアクリレートの優れた特徴である。

次に、異なった化学構造のウレタンアクリレートに関し同様に調べた。

Fig.7およびFig.8に、イミドアクリレート(1)をポリエステルタイプのウレタンアクリレートであるアロニックスM1100 (Tg=47 )あるいはアロニックスM1310 (Tg=-25 )に種々の割合で混合し、UV硬化させ、硬化物物性(引張強度、伸び率)を測定した結果を示した。なお、Fig.7およびFig.8には先に述べたアロニックスM1600の結果も併せて示した。

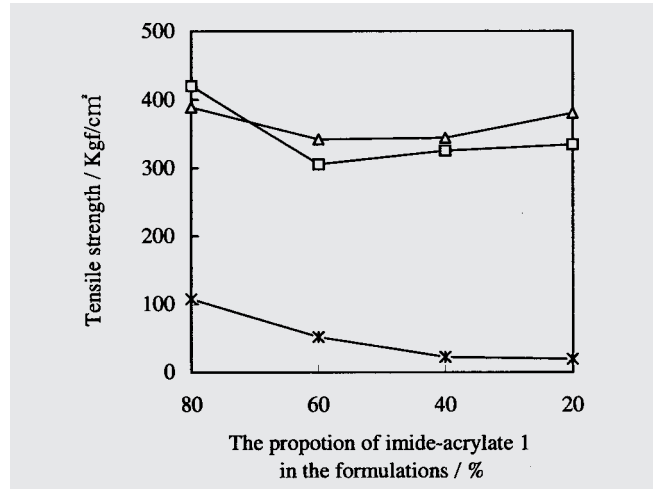


Fig.7. Tensile strength of the mixture of imide-acrylate 1 and urethaneacrylates

—□— Aronix M1100  
 ---\*--- Aronix M1310  
 —△— Aronix M1600

その結果、3種のウレタンアクリレートどれに対しても、イミドアクリレート(1)は配合割合が増加するにつれて、伸び率および引張強度をともに増加させるかあるいはほぼ維持させることがわかった。

通常のUV硬化物では、Tgが上昇すると弾性率が上がり、伸び率は低下する傾向にある。しかし、イミドアクリレート(1)は、(1)よりTgの低いアロニックスM1310と配合することで、その硬化物のTgが上昇するにも関わらず、伸び率を高めることができた。これもまた、イミドアクリレートの優れた特徴である。

また、ウレタンアクリレートは、硬化物の柔軟性が高く広

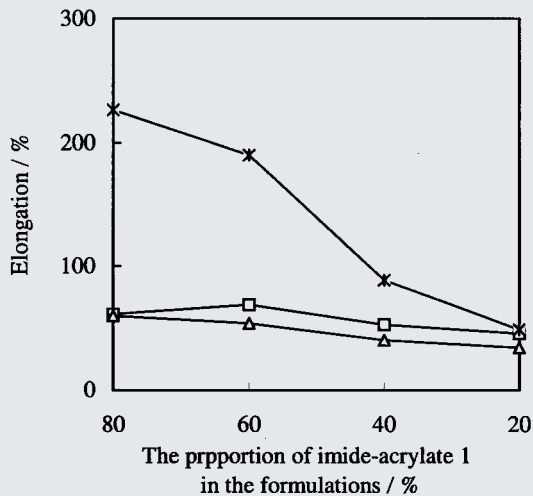


Fig. 8. Elongation of the mixture of imide-acrylate 1 and urethaneacrylates

- Aronix M1100
- \*— Aronix M1310
- △— Aronix M1600

く使用されているが、硬化前の粘度がかなり高いため取り扱いづらく、実際の使用で制限が加わることがある。粘度を低下させるために、これまでも反応性希釈剤として単官能アクリレートを使用していたが、ウレタンアクリレートの引張強度および伸び率を維持したまま、粘度を下げるができるものは少なかった。

イミドアクリレート(1)は、ウレタンアクリレートと配合した場合、引張強度、伸び率を低下させることなく、粘度を下げ、作業性を向上させることが可能になる。(Fig.9)

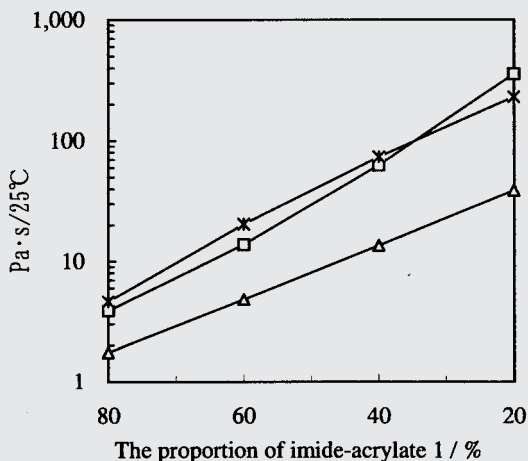


Fig. 9. Viscosity of the mixture of imide-acrylate 1 and urethaneacrylates

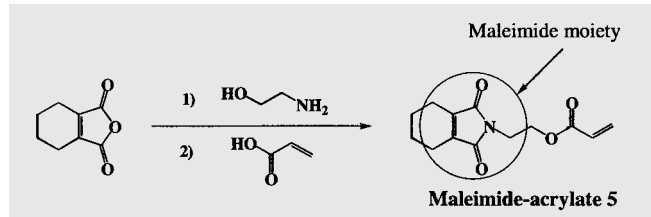
- Aronix M1100
- \*— Aronix M1310
- △— Aronix M1600

### 3.2 光開始剤フリーシステムへの応用

最近になって、マレイミド化合物とアクリレートを混合すると、光開始剤が無添加でもUV硬化が起こることが報告された<sup>6)</sup>。

マレイミド骨格を有するイミドアクリレートは、光開始剤が無添加でもUV硬化する可能性があり興味深い。

本報告では、先に使用した1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物と二重結合の位置が異なりマレイミドと同様骨格を有する3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物を原料として用い、マレイミドアクリレート(5)を合成した。(Scheme 2)



Scheme 2

マレイミドアクリレート(5)を光開始剤無添加でUV硬化をさせた結果をTable 3に示す。マレイミド骨格を有する(5)は、光開始剤無添加でも良好なUV硬化性を示した。

Table 3. Properties of maleimideacrylate

Acrylate	Viscosity mPa·s/25°C	TFT <sup>1)</sup> / passes		
		Thickness	Surface cure	Through cure
5	530	3μm 10μm	4 4	4 8

1) No photoinitiators were added.

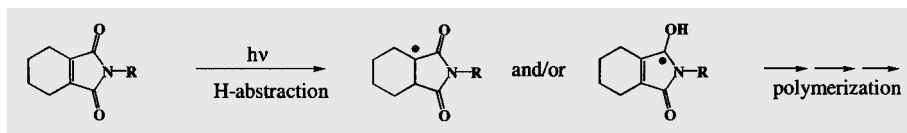
また、膜厚3μmと10μmとで硬化させた場合、マレイミドアクリレート(5)のUV硬化性は塗膜の表面と裏面で異なる結果を示した。

膜厚3μmでは表面および裏面ともにTFTは4パスであったが、10μmでは表面のTFTは4パスであったが、裏面のTFTは8パスであった。

一般的にUV硬化型樹脂は塗工膜厚が薄いほど、空気中の酸素による重合阻害を受けやすく、表面のUV硬化性が劣るが、マレイミドアクリレート(5)の場合はこれとは異なった現象が観測された。

これはマレイミドアクリレート(5)のUVに対する吸光度が大きいため、UVが表面付近で多く吸収され、深部まで到達しにくくなっているためと考えられる。

光開始剤無添加でUV照射によりラジカルを発生するメカニズムは、Jönssonらが提唱しているように、光により励起された三重項状態のマレイミド基が、水素供与体より水素を引き抜き、開始ラジカルを発生させているものと考えられる<sup>6)</sup>。(Scheme 3)



Scheme 3

#### 4 結 言

Fig.10に、イミドアクリレート(1)とマレイミドアクリレート(5)のUV吸収スペクトルを示した。マレイミドアクリレート(5)の方が共役系が長いため、吸収が長波長側にシフトしていることがわかる。

また、Fig.11に一般的な高圧水銀灯の照射波長を示した。強度の高い光が310、365、430、550、580nm付近に発生している。マレイミドアクリレート(5)は、310、365nm付近の光を吸収することができるので光開始剤無添加でも十分に硬化反応が進むものと考えられる。

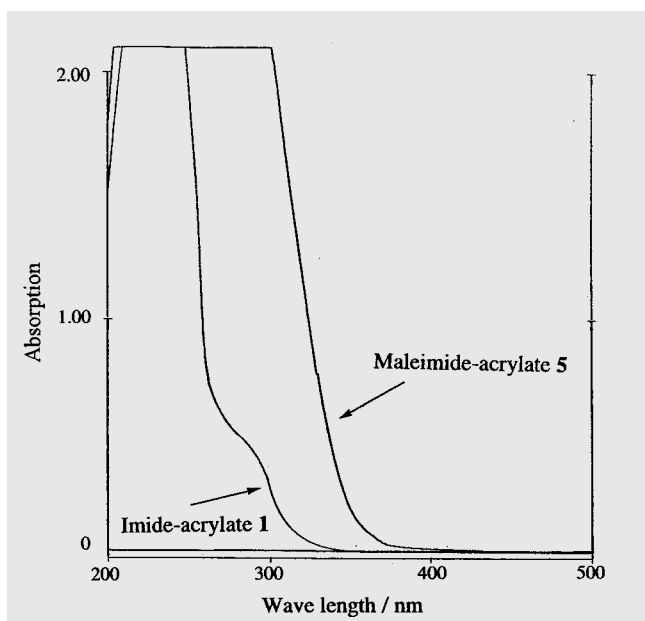


Fig.10. UV spectra of imide-acrylate 1 and maleimide-acrylate 5 in acetonitrile(0.01mol/dm<sup>3</sup>)

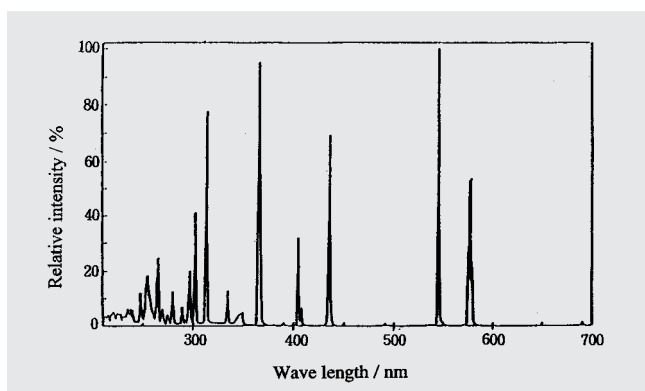


Fig.11. Relative intensity of light from high pressure mercury lamp

これまでの検討で、イミドアクリレート化合物はUV硬化樹脂として、以下の特徴を有することがわかった。

- (1) 硬化物が非常に柔軟性に富む。ウレタンアクリレートと配合した場合、配合物の粘度を下げて作業性を向上させるとともに、得られた硬化物の引張強度や伸び率を維持あるいは高めることができる。
- (2) 各種プラスチックに対する密着性に優れる。
- (3) 他の単官能アクリレートと比較し、硬化性が高い。
- (4) マレイミド基を有するものは光開始剤無添加でも、UV照射により硬化する。

従って、イミドアクリレート化合物は、いくつかの優れた特徴を有するため、従来の単官能アクリレートでは実用化が困難であった新規用途にも使用できる可能性があると考えられる。

さらにマレイミド基を有するアクリレートは、光開始剤無添加でもUV照射により硬化するため、従来から問題になっている光開始剤に起因する耐候性の悪さ、臭気および毒性等を改善できる可能性がある。

#### 5 文 献

- 1) 実松徹司, 松原秀樹, 高分子論文集, 44(10), 753(1987).
- 2) 東貴四郎, 加藤博之, 立道秀磨, 木村馨, 日本特許公報 特開昭50-59481.
- 3) K.L.Hoy, *Journal of Paint Technology*, 42(541), 76(1970).
- 4) E.Selli, I.R.Bellobono, "Radiation Curing in Polymer Science and Technology vol.3 Polymerization Mechanisms", ed. J.P.Fouassier and J.F.Rabek, Elsevier, London, UK,1993, p.18.
- 5) C.Decker, *ibid*, p.33.  
C.Decker, B.Elzaouk, D.Decker, *Radtech Europe95 academic day Proceedings*, 115(1996).
- 6) S.E.Jönsson, J.Hultgren, P.Sundell, M.Shimose, J.Owens, K.Vaughn, C.E.Hoyle, *Radtech Europe95 academic day Proceedings*, 34(1995).  
S. C.Clark, S.E.Jönsson, C.E.Hoyle, *Polymer Preprints*, 38(2), 363(1997).