

●エステル交換法による多官能アクリレート

Multifunctional Acrylates via Transesterification

橋本 直樹、大塚 素生
Naoki Hashimoto, Motoo Ootsuka

Key Word : High Hardness, Low Viscosity, Glycerol Acrylate, Hydrophilic, High Hydroxyl Value, High Purity

1 緒言

分子内に複数個のアクリロイル基を有するアクリル酸エステルは、多官能アクリレートと称され、紫外線 (UV) や熱硬化型樹脂の配合原料に広く用いられている。

当社は、光硬化型樹脂アロニックスとして多官能アクリレートを1970年代に上市し、長年に亘り技術を培ってきたが、最近、新製法 (エステル交換法) による多官能アクリレートの製造技術を確立した。

本稿では、当社のエステル交換法により製造可能となった多官能アクリレート新製品の特長を紹介する。

- ・グリセリントリアクリレート (アロニックス MT-3547)
- ・超高水酸基価 PETA (アロニックス MT-3548)
- ・高純度 DPHA (アロニックス MT-3549)

2 東亜合成の多官能アクリレート新製品

2.1 グリセリントリアクリレート(アロニックス MT-3547)

市場に流通する多官能アクリレートの多くは、ペンタエリスリトールやトリメチロールプロパンなどの石化資源由来のアルコールを原料にして製造されている。

一方、グリセリンは動物油脂やバイオマスである植物油から得られるアルコールであり、脂肪酸エステル形で大量に含まれている。

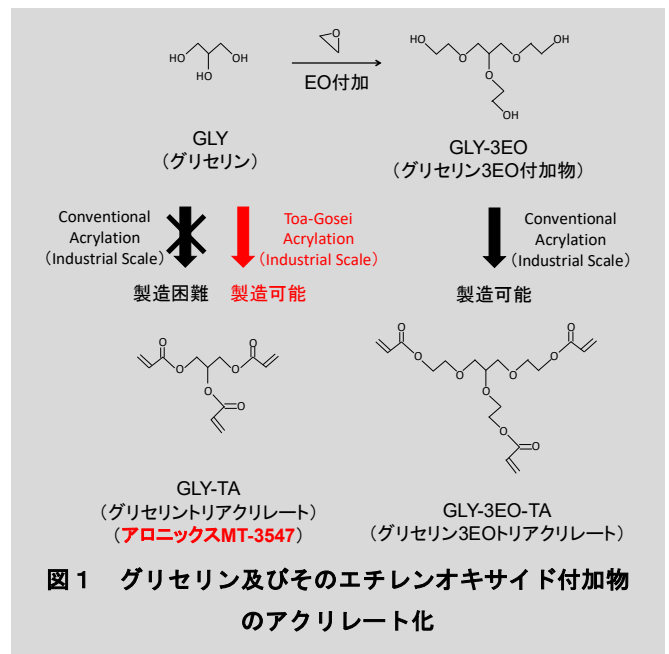
原料アルコールの供給安定性やカーボンニュートラルの観点からは、グリセリンを原料とする多官能アクリレートの開発が望まれる。しかし、これまで商業スケールで流通するグリセリン由来の多官能アクリレートは、グリセリンにアルキレンオキサイドを付加した構造のアクリレートに限定されており、グリセリンの直接アクリレート化物 (グリセリントリアクリレート) は入手できなかった (図1)。

その理由は、グリセリンは水酸基が密集した構造 (1,2-ジオール構造) のため、アクリレート化時にマイケル付加などの副反応を起しやすく、得られる製品の純度が著しく悪化すること、また、反応で生成するグリセリントリアクリレート

は、アクリロイル基が密集した構造で非常に重合しやすく、製造トラブルが懸念されたためである。従来はこれらの技術的難題を回避する意味合いもあり、水酸基へのアルキレンオキサイド付加により官能基間距離を広げることが行われてきた。

製品性能の観点から考察すると、多官能アクリレートの特長である速硬化性と硬化後に形成される硬い塗膜は、分子中のアクリロイル基濃度と相関があると言われている¹⁾が、グリセリントリアクリレートは、高硬度材料と言われるペンタエリスリトールテトラアクリレート (PETTA) よりも更に高いアクリロイル基濃度を有することから、性能面でも魅力ある材料と言える。

また、多官能アクリレートの欠点に挙げられる粘度の高さは、多官能アクリレートの分子量が大きいことに由来するが、グリセリントリアクリレートは、低粘度材料であるトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPPTA) よりも分子量が小さく、更なる低粘度化を達成できる。



このようなグリセリン及びその直接アクリレート化物のポテンシャルに注目した当社は、その製造技術開発を進め、独自のエステル交換技術により工業化に成功した。

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.

表1に当社が販売を開始したグリセリントリアクリレート（アロニックス MT-3547）の特長を示す。

硬化塗膜の硬さの指標である鉛筆硬度は、PETTA と同等の高いレベルを発現した。PETTA は常温で固体であり、ハンドリングにやや難があるが、MT-3547 は液体である点で優位性がある。

また、粘度は TMPTA の半分以下であり、3官能以上の多官能アクリレートでは従来ないレベルである。

表1 アロニックス MT-3547 と既存アクリレートの比較

	GLY-TA アロニックス MT-3547	GLY- 3EO-TA	PETTA	TMPTA
アクリロイル基濃度 (理論値、mmol/g)	11.8	7.8	11.4	10.1
アクリロイル基濃度 (実測値、mmol/g)	10.7	6.2	10.6	9.4
鉛筆硬度 ^{a)} (750gf)	5H	2H	5H	2H
粘度 (mPa・s/25°C)	30	117	ワックス状 固体 ^{b)}	90

- a) 配合：多官能アクリレート/イルガキュア184(BASF製)=100部/5部
 基材：ガラス
 塗布：空気下、膜厚 5 μm
 光源：高圧水銀ランプ、照度 200 mW/cm²、光量 5.4 J/cm² (UV-A)
- b) 75 mPa・s/50°C

MT-3547 の好適な使用例に、硬質タイプウレタンアクリレートの反応性希釈剤として配合することが挙げられる²⁾。

ウレタンアクリレートは粘度が高く、塗工時のハンドリングを改善するために溶剤や反応性モノマーで希釈することがよく行われる。しかし、溶剤の使用は塗工後に乾燥工程が必要となったり、作業環境の問題から塗工場所に制約が生じる。

また、従来の希釈用反応性モノマーは、塗工に必要なレベルの低粘度と硬度を両立したものが無く、硬質タイプウレタンアクリレートを反応性モノマーで希釈すると、塗膜硬度の低下を避けられなかった。

表2に硬質タイプウレタンアクリレートを各種反応性モノマーで希釈した場合の物性変化を示す。

MT-3547 は十分な粘度低減効果を発揮しつつ、硬質タイプウレタンアクリレートの特長である硬度をほぼ維持できる。

表2 アロニックス MT-3547 の使用例
(多官能ウレタンアクリレートの反応性希釈剤に使用)

	ブランク	GLY-TA アロニックス MT-3547	TMPTA	TMP- 3EO-TA ^{a)}
配合組成 ^{b)}	100/0	50/50	50/50	50/50
粘度 (mPa・s/25°C)	18,050	380	1,040	600
ユニバーサル硬さ ^{c)d)} (N/mm ²)	318	302	276	223
耐擦傷性 ^{e)f)} スチールウール #0000	傷なし	傷なし	傷あり	傷あり
屈曲性 ^{e)} マンデル試験 mm Φ	6	6	6	3

- a) トリメチロールプロパン3EOトリアクリレート
 b) 多官能ウレタンアクリレートの重量部/反応性希釈剤の重量部
 c) 配合：配合組成物/イルガキュア907(BASF製)=100部/5部
 光源：高圧水銀ランプ、照度 500 mW/cm²、光量 200 mJ/cm² (UV-A)
 d) 基材：ガラス
 塗布：空気下、膜厚 20 μm
 e) 基材：易接着PET(東洋紡製コスモシャインA4300、厚さ100 μm)
 塗布：空気下、膜厚 5 μm
 f) 500 gf/cm²、100往復

2.2 超高水酸基価 PETA(アロニックス MT-3548)

ペンタエリスリトールのアクリレートを合成する際の反応率を意図的に抑え、水酸基を残すことにより、分子内に複数のアクリロイル基と水酸基を併せ持つ、高機能材料を得ることができる(図2)。

この水酸基は、樹脂に親水性を付与したり、イソシアネートと反応させて多官能ウレタンアクリレートを製造するのに利用されるが、既存製法の範疇では水酸基を持つ成分の含有量を十分に高めることができなかった。

その理由は、アクリル酸と硫酸などの酸性触媒を使う脱水エステル化では、反応終了後に未反応のアクリル酸と酸性触媒を抽出洗浄で除く必要があり³⁾、その際に水酸基を持つアクリレート成分は水層側に分配され易く、製品として取得するのが難しかったためである。また、抽出洗浄が必須ではないエステル交換法もあるが、ペンタエリスリトールは殆どの有機溶剤に難溶で反応性が低く、公知のエステル交換触媒では実用的な反応速度を得ることが困難であった。

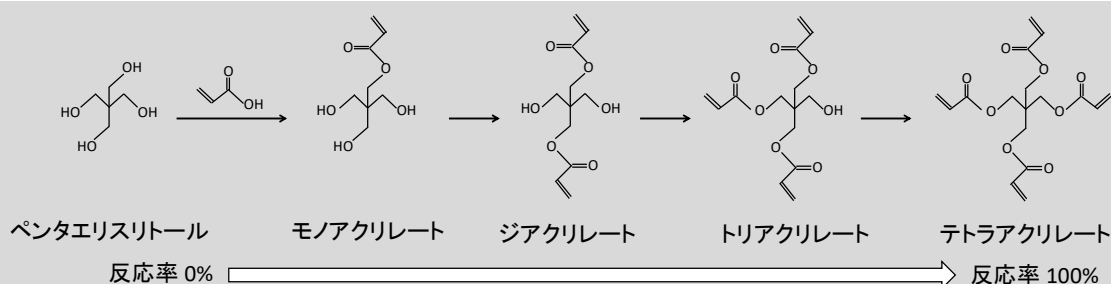


図2 ペンタエリスリトールのアクリレート化反応

親水性硬化材料の可能性に注目した当社は、この技術課題を克服すべく、高活性な実用的エステル交換触媒の開発を進めた。そして、従来ないレベルまで水酸基成分の含有量を高めた製品を得ることに成功した。

表3に当社が販売を開始した超高水酸基価ペンタエリスリトールアクリレート（超高水酸基価 PETA、アロニックス MT-3548）の特長を示す。

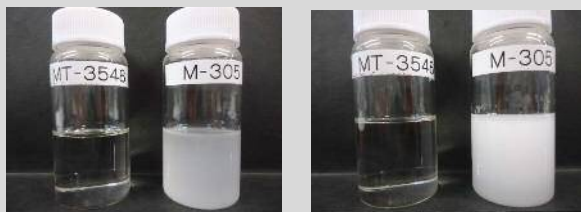
水との相溶性（写真1）、硬化塗膜の水接触角は、既存製法で得られる PETA を凌駕しており、防曇塗料やレジスト材料への適用が期待される。

表3 アロニックス MT-3548 と既存 PETA の比較

	超高水酸基価PETA アロニックス MT-3548	既存製法PETA アロニックス M-305
粘度 (25°C、概略値) (mPa・s)	600	600
製品組成 (概略値) モノ/ジ/トリ/テトラアクリレート	5/30/50/15	0/0/55/45
水酸基価 (概略値) (mgKOH/g)	280	120
水との相溶性 ^{a)}	> 15	< 5
水接触角 ^{b)} (°)	54	64

- a) 製品100gに水を添加し、濁り(層分離)が発生する水量(g)
b) 配合：モノマー/イルガキュア184(BASF製)=100部/3部
基材：易接着PET(東洋紡製コスモシャインA4300、厚さ100 μm)
塗布：空気下、膜厚 5 μm
光源：高圧水銀ランプ、照度 500 mW/cm²、光量 800 mJ/cm² (UV-A)

写真1 水との相溶性評価の様子



製品100g/水5g

製品100g/水15g

2.3 高純度 DPHA(アロニックス MT-3549)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) などの多官能アクリレートの合成は、硫酸などの酸性触媒を用いて、脱水エステル化反応で行われることが多い。

しかし、硫酸などの酸性触媒は触媒活性に優れる反面、マイケル付加などの副反応を惹起し易い(図3)。これらマイケル付加体は精製分離が難しく、そのまま残留して製品が高分子量化、高粘度化する原因になっている。

また、酸性触媒に由来する微量の不純物が製品に残留し、品質の経時変化や金属腐食を引起すことが知られている³⁾。特に、水酸基を多数持つアルコールを原料とした場合に、その傾向が顕著である。

多官能アクリレートの品質向上を追求する当社は、硫酸などの酸性触媒を使わない新製法の開発を進め、独自のエステル交換技術により DPHA の低粘度化、高純度化を実現した。

表4 アロニックス MT-3549 と既存 DPHA の比較

	高純度DPHA アロニックス MT-3549	既存製法 DPHA (硫酸使用)
粘度 (25°C、概略値) (mPa・s)	3,000	7,000
色調 (概略値) APHA	50	30
硬化性 ^{a)b)} タックフリーパス数	1パス	1パス
鉛筆硬度 ^{a)c)} (750gf)	3H	3H
ユニバーサル硬さ ^{a)d)} (N/mm ²)	400	390
耐擦傷性 ^{a)c)e)} スチールウール #0000	傷なし	傷なし

- a) 配合：モノマー/イルガキュア184(BASF製)=100部/5部
b) 基材：易接着PET(東洋紡製コスモシャインA4300、厚さ100 μm)
塗布：空気下、膜厚 5 μm
光源：高圧水銀ランプ、照度 460 mW/cm²、光量 100 mJ/cm² (UV-A)
c) 基材：易接着PET(東洋紡製コスモシャインA4300、厚さ100 μm)
塗布：空気下、膜厚 5 μm
光源：高圧水銀ランプ、照度 530 mW/cm²、光量 800 mJ/cm² (UV-A)
d) 基材：ガラス
塗布：空気下、膜厚 20 μm
光源：高圧水銀ランプ、照度 530 mW/cm²、光量 800 mJ/cm² (UV-A)
e) 500 gf/cm²、100往復

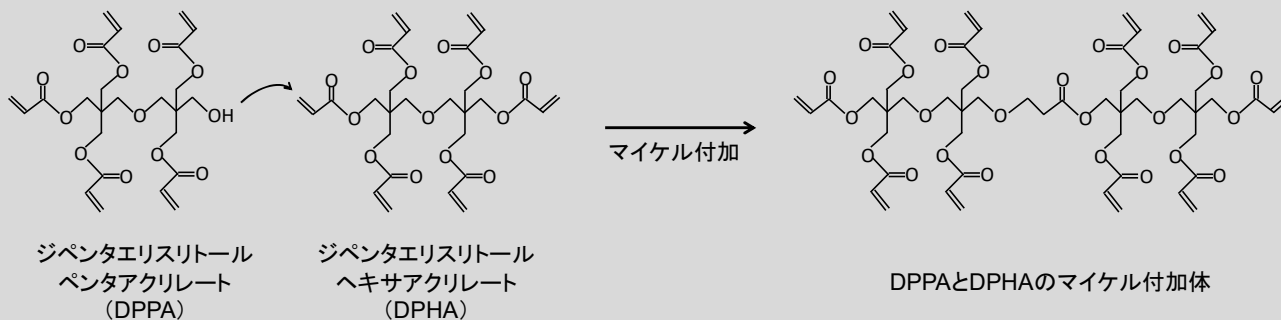


図3 DPPAとDPHAのマイケル付加反応

3 おわりに

塗料やインキ、接着剤、パターン形成剤などの硬化型樹脂を開発する分野の技術者は、複数の樹脂成分を配合して製品性能の最適化・最大化を行う。その際、配合の設計幅を広げて新しい機能を見出すために、従来ないレベルの特長を持つ樹脂材料を求めている。

本稿で紹介した当社エステル交換法により得られる多官能アクリレートは、塗膜硬度、粘度、水酸基価、相溶性および純度の点で従来ないレベルの特長を有しており、硬化型樹脂の発展に貢献できると確信している。

引用文献

- 1) 佐内康之, “機能性ハードコートにおける最適調整・設計・評価と将来展望”, 株式会社 AndTech (2007) pp. 43 ~54.
- 2) 谷内健太郎, 東亜合成グループ研究年報, 20, 6 (2017).
- 3) 林克則, 亀井純一, 日立化成テクニカルレポート, 46 (2006).

表4に当社が販売を開始した高純度ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（高純度DPHA、製品名：アロニックス MT-3549）の物性を示す。MT-3549は、硫酸を使用した既存製法で得られるDPHAよりも大幅に粘度が低い。

さらに、MT-3549は酸性触媒由来の不純物を含まないため、経時変化性と金属腐食性が改善される（表5、表6、写真2）。

MT-3549の優れた経時安定性と耐金属腐食性により、車載機器用途での耐久性改善や、レジスト用途でのマイグレーション抑制が期待できる。

表5 アロニックス MT-3549と既存DPHAの比較

(アクリル酸濃度の経時変化^{a)})

		高純度DPHA アロニックス MT-3549	既存製法 DPHA (硫酸使用)
アクリル酸 (wtppm)	試験前	5	109
	70℃- 2週間後 ^{a)}	8	2,540

a) 100ccの樹脂容器にモノマーを50g入れ、70℃のオープン内で2週間放置。放置前後でのアクリル酸濃度を液体クロマトグラフにより測定。

表6 アロニックス MT-3549と既存DPHAの比較

(金属腐食性の評価^{a)})

		高純度DPHA アロニックス MT-3549	既存製法 DPHA (硫酸使用)
アルミニウム (wtppb)	試験前	< 30	< 30
	70℃- 2週間後 ^{a)}	< 30	34
鉄 (wtppb)	試験前	< 30	< 30
	70℃- 2週間後 ^{a)}	< 30	220
銅 (wtppb)	試験前	< 30	< 30
	70℃- 2週間後 ^{a)}	44	49,000

a) 100cc樹脂容器にモノマーを50g入れ、さらに金属テストピース(アルミニウム、鉄、銅)を浸漬し、70℃のオープン内で2週間放置。その後、テストピースを取出し、モノマー液中へ溶出した金属成分の濃度をICP質量分析にて測定。

写真2 金属腐食性評価の様子

