

●新規塗料原料の開発 アロニックスUVT-302

機能樹脂研究所 岡崎 栄一

1 はじめに

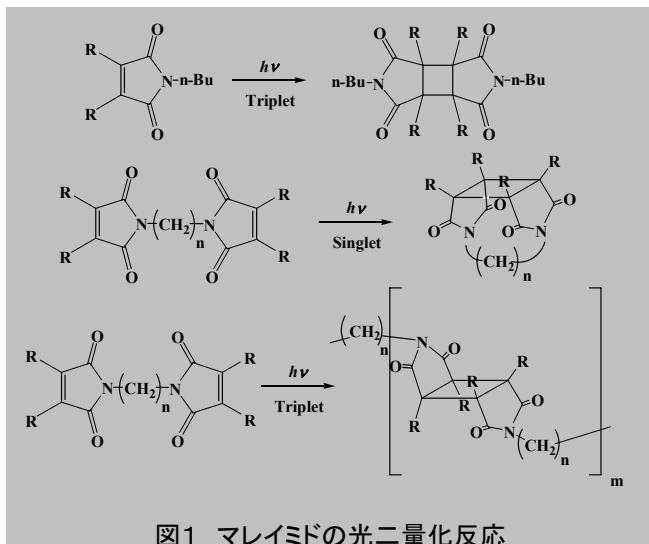
紫外線(UV)および電子線(EB)硬化技術は、ゼロエミッション、省エネルギー、高生産性などの優れた特徴を有するため、効果的に環境負荷低減が可能で、塗料、インキ、フォトレジスト、接着剤などの材料に応用され、各種産業分野において広く利用されている。

東亜合成株式会社では、特定のマレイミド基を有するアクリルポリマーが紫外線硬化型塗料の原料に好適であることを見出し、その工業的製造に成功した。本稿では、マレイミド化合物の光化学について解説するとともに、開発された新規塗料原料であるアロニックスUVT-302の特性についてまとめる。

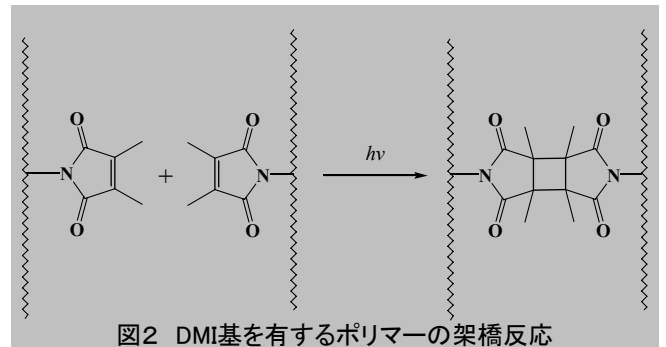
2 マレイミド化合物の光化学

マレイミド化合物は、光硬化材料以外の分野において、古くから工業的に使用されている。例えば、マレイミドモノマーはスチレンやアクリルモノマーと共重合して耐熱性のあるポリマー材料として使用されているし、ビスマレイミドはアクリル樹脂などと組み合わせ、熱硬化型樹脂として使用されている。

マレイミドの光反応では、二量化反応が古くから知られており、モノマレイミドの二量化およびビスマレイミドの分子間光重合反応は励起三重項経路で進むが、ビスマレイミドの分子内光環化反応は一重項励起錯体経路で進行することが報告されている(図1)^{1,2)}。



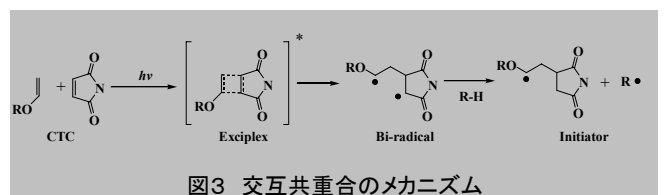
マレイミドの光二量化反応の応用例としては、ジメチルマレイミド基(DMI基)を有するポリマーの像形成材料への適用がある(図2)。DMI基の光感度は、同様に光二量化反応するポリケイ皮酸ビニルと比較して非常に高いことが報告されている³⁾。



最近になって、マレイミド材料を光重合性の材料として応用し、光開始剤を使用する必要が無いUV硬化樹脂(光開始剤フリーシステム)として利用する試みが盛んに行われるようになった。この光開始剤フリーシステムでは異なるいくつかのアプローチがなされており、マレイミドとビニルエーテルの交互共重合を利用したもの、マレイミドとアクリル系モノマー・オリゴマーの混合系、(ビス)マレイミドを単独で使用するものがある。

2.1. マレイミドとビニルエーテルの交互共重合

マレイミドとビニルエーテルの交互共重合は、電子吸引基であるマレイミド基と電子供与基であるビニルエーテル基が弱い電荷移動錯体(CTC)を形成し、UV照射により励起錯体(エキサイプレックス)となり、ビラジカルを経由し最終的には水素引き抜き反応により発生したラジカルが開始種となり、交互共重合を起こすというものである(図3)⁴⁾。ラジカル種を利用した重合反応ではあるが、アクリル系材料とは重合成長末端の構造が異なるため酸素による重合阻害が少ないという特徴がある。



2.2. マレイミドとアクリル系モノマー・オリゴマーの混合系の反応

マレイミドとアクリル系モノマー・オリゴマーの混合系では、マレイミド材料としてモノマー・オリゴマー **1-5**⁵⁾ あるいはマレイミド基を有するポリマー **6**⁶⁾ の使用が提案されている(図4)。

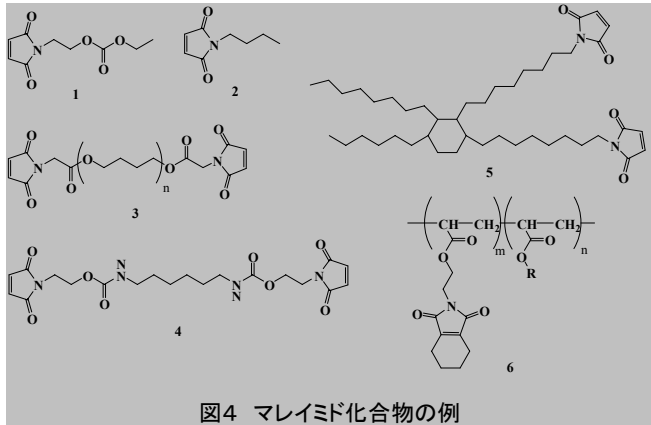


図4 マレイミド化合物の例

本系はUV照射により励起されたマレイミドから発生したピラジカルが水素引き抜き反応を経て生成したラジカルが開始種となり、アクリル材料を重合させる。

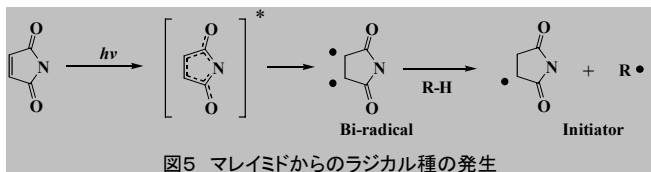


図5 マレイミドからのラジカル種の発生

また、マレイミド基は光二量化反応あるいはアクリル材料との共重合によっても並行して消費されると考えられる。(図5) この使用法では、重合の成長末端はアクリル系材料になるので、アクリル系材料と同程度の酸素による重合阻害を受けるが、従来から蓄積されているアクリル材料の知見を生かすことができるため有用である。マレイミドは紫外線照射により前述のような光二量化反応も起こすので、実際には重合反応と並行して光二量化反応も進行していると考えられる。

2.3. マレイミド単独の反応

マレイミドは単独でも、光二量化反応とラジカル重合の両方が進行する。ラジカル重合は、前述のように光照射により励起されたマレイミド基が、水素供与体から水素を引き抜き、マレイミド環上にラジカルが発生し、そのラジカルにより開始されると考えられる。

2.4. マレイミド環の置換基による反応性の差異

著者らはマレイミド環上の置換基の違いに着目し、その光反応の挙動の違いを調査している^{7,8)}。無置換マレイミドの場合、光二量化した反応生成物とラジカル重合反応により生成した比較的分子量の大きなポリマーの両方が生成する。一

方、メチル基を1個有するメチルマレイミドの場合、主反応は光二量化反応で、ラジカル重合が少量進行し低分子量のポリマーが生成した。メチル基を2個有するジメチルマレイミドの場合、光二量化反応のみが進行する³⁾。表1に、モノマレイミドについて、マレイミド環上の置換基の違いによる生成物の違いを表にまとめた。

二置換マレイミド基はラジカル重合を引き起こさないため、二官能マレイミド基を有するアクリレートに他の(メタ)アクリルモノマーと共重合すると、マレイミド基を有したアクリルポリマーを合成することができる。

表1 マレイミドの光反応様式の比較

	マレイミドの光反応様式	
	光二量化反応	ラジカル重合反応
無置換体	進行する	進行する 高分子量体が生成
一置換体 (シトラコンイミド)	進行する	進行する 低分子量体が生成
二置換体	進行する	進行しない

3 アロニックスUVT-302の特性

アロニックスUVT-302は、紫外線硬化型塗料用に設計されたマレイミド基を側鎖に有するアクリルポリマーである。(図6)

本アクリルポリマーを多官能アクリレートに配合することにより、各種プラスチックに対する密着性が向上する。またマレイミド基が紫外線照射時に光二量化するとともにラジカルを発生するため、塗料配合物における光開始剤の使用量を削減できる可能性がある。表2にアロニックスUVT-302の性状を示した。固形分濃度が40%程度の溶液で供給される。

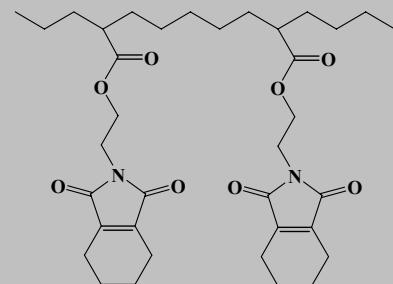


図6 UVT-302(マレイミド基を側鎖に有するアクリルポリマー)

表2 アロニックスUVT-302の性状

外観	淡黄色透明液体
固形分濃度	38-42%(溶剤: 酢酸イソブチル)
粘度(25°C)	10-100mPa・s

引用文献

表3に3官能アクリレートEO-TMPTAおよび2官能アクリレートTPGDAにUVT-302を配合した場合の各種硬化特性を示した。EO-TMPTAやTPGDAにUVT-302を配合しても硬度はほぼ同等を維持し、耐溶剤性の低下も見られない。また、硬化速度の大きな向上が見られ、さらに光開始剤濃度を1/4倍に削減しても、十分な硬化性を示すことがわかる。つまり、UVT-302を配合することにより、塗料の硬度や耐溶剤性は維持したまま、使用する光開始剤の添加量を削減できる可能性が示唆される。また、各種プラスチックに対する密着性もUVT-302の配合により向上していることがわかる。

最後に、UVT-302を使用する際の注意点について触れる。マレイミド基の吸収波長は380nm以下であることから、芳香族系の材料を混合する場合や顔料や紫外線吸収剤を配合する場合には、紫外線が十分に透過せず、結果的に硬化不足となることがある。感度向上のために増感剤を使用すると良い。ベンゾフェノン類やチオキサントン類等の三重項増感剤が好適で、特にチオキサントンは三重項状態の寿命が長いため効果が高い³⁾。

- 1) J. Put, F. C. De schryver, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 137 (1973).
- 2) F. C. De schryver, N. Boens, G. Smets, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6463 (1974).
- 3) H. Zweifel, *Photographic Science and Engineering*, **3**, 114 (1983).
- 4) S. Jonsson, J. Hultgren, P. Sundell, M. Shimose, J. Owens, K. Vaughn, C. E. Hoyle, *Radtech95. Conference Proc. Academic day*, 34 (1995).
- 5) 上田喜代司, 工業材料, **2002**, 107.
- 6) E. Okazaki, *Radtech Europe, Proceedings*, 729 (2001).
- 7) E. Okazaki, *Radtech Europe, Proceedings*, 670 (2005).
- 8) 岡崎栄一, 東亜合成研究年報, **2006**, 13.

表3 UVT-302の紫外線硬化特性

	Run1		Run2		Run3	Run4	
アロニックス UVT-302	125部 (固形分50部)		125部 (固形分50部)				
アロニックスM-350 (EO-TMPTA)	50部				100部		
アロニックスM-220 (TPGDA)			50部			100部	
イルガキュア651 (BDK)	2部	0.5部	2部	0.5部	2部	2部	
硬化性 (タックフリータイム)	2パス	3パス	3パス	4パス	17パス	35パス	
鉛筆硬度 (基材:ボンデライト鋼板)	3H		H		3H	2H	
耐溶剤性 (アセトンラビング)	50回以上		30回		50回以上	50回以上	
密着性	ボンデライト鋼板		100		100	0	0
	ポリカーボネート		100		100	100	100
	ポリ塩化ビニル		100		100	20	100
	ポリMMA		100		100	0	0
	ABS		100		100	100	100
	ポリスチレン		100		100	0	0
	ゼオノア		0		0	0	0
	ゼオノア(コロナ処理)		0		100	0	0
	アートン		0		0	0	0
	アートン(コロナ処理)		95		60	0	0
PET		0		0	0	0	
PET(コロナ処理)		100		100	0	0	

塗布:バーコーター塗布、乾燥後膜厚約10μm

乾燥条件:熱風オープンにて、80℃で5分乾燥した。

UV照射条件:80w/cm高圧水銀、h=10cm、Speed=10m/min、積算光量UV-A(約250mJ/cm²)

密着性は、基盤目セロテープ剥離試験後の残目数で示した。