

無溶剤型アクリル系ポリマーを低コストで製造するUFO技術

UFOプロジェクト 栢森 聡

1 はじめに

化学産業においては各種ポリマーを多量の有機溶剤に溶解した形でコーティングする手法が古くから行われて来た。しかし火災・爆発の危険性が高く、臭気や人体への毒性も指摘され、地球環境の汚染原因として近年VOC削減や廃棄物削減が叫ばれている。そこで、できるだけ有機溶剤類を減らすために、ハイソリッド化、無溶剤化、水系化又はエマルションへと急速に樹脂製品が代わりつつある。一方ビジネス環境は長期にわたり景気が低迷し、造れば売れる時代から大幅な製品のコストダウンが強く要請される時代へと変遷した。この様に環境負荷が少なく且つ経済的なプロセスでポリマーを製造することが求められており、UFO (Uniform Functional Oligomer) はこうした時代の要請にマッチした低分子量アクリル系ポリマーの製造プロセスである。

当社は現在、日本及びアジア市場に向けた開発を進めており、まず種々の組成、Tg (ガラス転移点) 及び分子量領域におけるスチレン・アクリル系ポリマーやオールアクリル系ポリマー群のラインナップを開始した。そこで本稿ではUFO技術の特徴を概説するとともに、それによって製造される樹脂を使った事例を紹介する

2 UFOとは

2.1 SGO技術

McMaster大学 (カナダ) のDr. Hamielec教授は、スチレンとアクリル酸の共重合において200~300 程度の高温で連続塊状重合することにより、無触媒で分子量が小さく分子量分布の狭いポリマーが得られることを見出した (表1) これはスチレンの熱開始反応によってラジカルが発生し、重合開始剤の役割を担うことにより無触媒でラジカル重合できる技術を基にしている (図1)。この場合一般的にスチレンをある程度多量に用いる必要があるが、短時間の重合にも拘わらず80%から90%程度の転化率で分散度 (Mw/Mn) が2以下の樹脂が得られている。この発明を基に、米国S.C.Johnson Polymer (以下SCJP社) は無溶剤型スチレン/アクリル系ポリマーの工業化に成功した。その製造技術をSGO (Solid Grade Oligomer) 技術と名づけ、商品群「Joncryl」として全世界へ販売している。SCJP社ではスチレンを主体とした比較的高いTgのポリマーを中心に商品開発を進め、顔料分散剤、インキ用バインダー、OPV (Over Print Varnish) 粉体塗料、木工塗料、その他コーティング材などに展開している。

表1 Dr. Hamielecの基礎的研究

Thermal and Chemical-Initiated Copolymerization of St/AA at High Temperatures and Conversions in a Continuous Stirred Tank Reactor

θ (min)	Temp. (°C)	Conv. (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
30	260	88.5	3,550	6,240	1.76
26	240	79.5	7,380	13,060	1.77
	260	85.5	4,220	7,170	1.70
	280	88.5	1,727	3,360	1.95
15	300	91.9	1,066	2,460	2.31
	260	81.6	5,180	9,250	1.78
	280	85.5	2,370	4,210	1.78

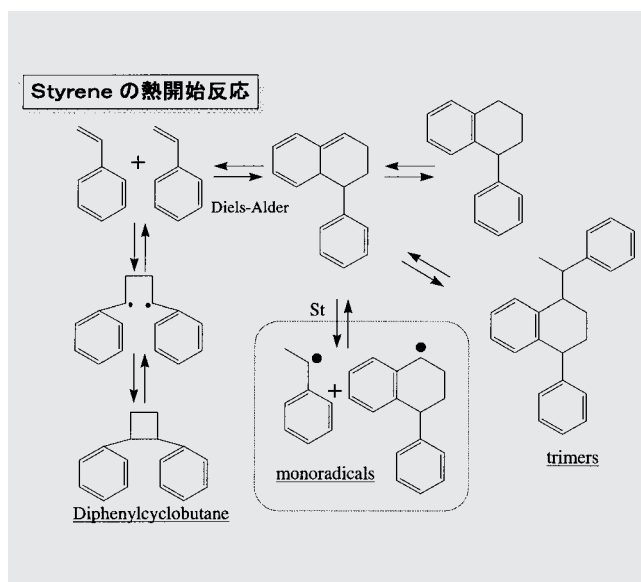


図1 スチレンの熱開始反応

2.2 UFO技術

当社は数年前からSCJP社のSGO技術を導入し、長年培ったアクリルポリマー合成技術と融合させ、UFO技術と呼んで製造基礎技術の確立及び応用開発を進めてきた。UFO製造プロセスの基本フローはSGO製造プロセスとほぼ同一である (図2)。スチレン系モノマーやアクリル系モノマーを必要に応じて少量の重合開始剤を使用しながら、加熱された反応機 (CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor) へ連続的に供給し、重合後にアクリル系ポリマーと残存モノマーを分離して残存

モノマーはリサイクルさせ、ポリマーは連続的に取り出すという極めてシンプルな製造工程である。1998年5月にSCJP社と新たな契約を結び日本及びアジア市場における実施権（製造、販売）を得た。1998年12月からUFOプロジェクトを組織して開発を加速させ、1999年には約100kg/hrの製造能力を持つパイロットプラントを完成し、試運転を順調に終えて種々の試作品の市場打診を開始した。

SCJP社ではスチレンを主成分とした高Tgのアクリル系ポリマーをラインナップしているのに対し、東亜合成ではオールアクリル系やアクリルリッチな組成のポリマーの開発に重点をおき、低Tgの常温液状樹脂までカバーした開発を進めている。

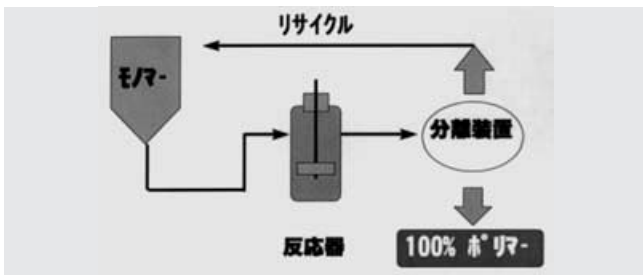


図2 UFOプロセスの基本フロー図

3 UFO技術の特徴

表2にUFO技術と現行技術（溶液重合）の比較を示した。また図3にUFO技術の基本的特徴の概念図を示した。以下にその主な特徴を説明する。

表2 UFO技術と現行技術（溶液重合）の特徴比較

比較項目	UFO技術	現行技術	
製造条件	生産方式	連続・塊状	(セミ) バッチ
	温度	高温	50~150℃
	反応時間	極めて短い	数~十数時間
	副重合開始剤	無し/極少量	数%
	連鎖移動剤	無し	少量~数%
製品特性	有機溶剤	無し/少量	30~70%
	分子量	数百~数万	数千~十数万
	分子量分布	狭い	広い
	組成分布	狭い	広い
臭い	無臭~低臭	メルカプト臭、溶剤臭	
製品形態	100%固形・液状	30~70%液状	



図3 UFO技術の基本的特徴の概念図

3.1 無溶剤型

数百~数万の低分子量アクリルポリマーの製造に際して、通常アクリルポリマーを溶液重合で製造する場合にはモノマー量に匹敵する程の有機溶剤量を必要としている。それに対し、UFO技術では短時間で連続的に無溶剤の樹脂を得ることができる。従って、近年市場ニーズが高まっている塗料の無溶剤化やハイスリッド化に最適なプロセスと言える。形態は高Tg樹脂であれば一般に固形である。低Tg樹脂であれば常温で液状の場合も多く、そのままの形で使用可能である。

3.2 組成分布と分子量分布が狭い

連続重合なので組成分布や分子量分布の極めて狭いポリマーが得られやすい。従って、そのポリマーの本来の特徴を最大限に活かすことが可能である。アクリルモノマー2元共重合系における代表的なシミュレーションを行なってみると、セミバッチ重合では時々刻々モノマー組成や濃度が変化し、とりわけ重合の初期や後期には組成及び分子量の違うポリマーが生成して混入しやすい。それに対し、連続重合技術では定常状態になってからは均一な組成のポリマーが得られやすいことがわかる(図4)

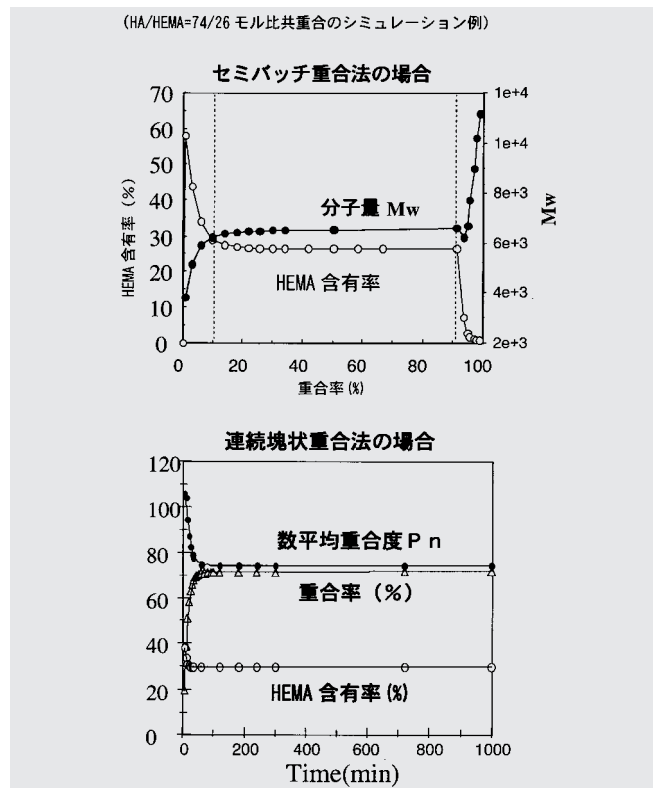


図4 組成分布、分子量分布の比較

3.3 低臭・耐黄変・高耐候

重合開始剤が不要若しくは少量で、連鎖移動剤も不要など、製造時の副原料が極めて少ないので、副原料に由来する不快な臭いや、経時黄変、耐候性低下などの問題がない。また高価な副原料を多量に使用する必要がないので、特に低分子量のポリマーにおいては経済性に優れた製法である。

4 UFO製品の特性

表3に現在ラインナップしている標準グレードの一覧を示した。図5には、それら標準品の分子量とT_gの関係図を示した。例えば、ヒドロキシル基を有する樹脂（UH-2000シリーズ）は、有機溶剤に溶解すれば環境対応型のハイソリッド塗料が得られ、イソシアネートやメラミン樹脂など各種架橋剤と組み合わせ、多様な用途の硬化塗膜を形成できる。組成分布が狭いので、架橋密度の均一な制御が可能である。また分子量分布が狭いので、高分子量成分の混入に起因する粘度上昇の影響が少なく理想的なハイソリッド化ができる。

一方、カルボキシル基を有する樹脂（UC-3000シリーズ）はアルカリ水で中和して可溶化させることができ、有機溶剤類を使用せずに水系の添加剤やコーティング材の用途に有用である。分子量が数千～2万程度のポリマーを任意に製造することができ、場合によっては数百のオリゴマーや数万のポリマ

ーを製造することもできる。アクリル系樹脂を主体としており、種々のモノマーの組み合わせによって、かなり広範囲にわたるT_gや官能基の樹脂を製造することができるので様々な用途に適用可能である。

従来行われているセミバッチ重合に用いられるモノマーの組合せは、高温で副反応さえ起きなければ本プロセスで問題なく共重合することができる。更に、高温で重合を行ないながら未反応モノマーはリサイクルさせるので、通常の方法では共重合性が低いためにポリマー中に導入が難しいモノマーでもその共重合割合を大幅に高めることができ、従来では得られなかった組成のポリマーも合成可能である。

また、逆に高温での副反応や共重合時の特異性を有効に活用して様々な構造のポリマーを得ることができる。例えば、単官能型オリゴマー、多官能型オリゴマー、ブロックポリマーなども安価に合成することが可能である。

但し連続重合プロセスなので多品種少量生産には不向きであ

り、ある程度まとまった量の使用が望ましく、できれば1ロットが10トン以上の製造となることが望ましい。

表3 標準グレード 性状一覧表

樹脂タイプ	品名	外観	Mw	T _g (°C)	OHV (mgKOH/g)	AV (mgKOH/g)	不揮発分 (%)	溶媒溶解性(40%)				組成分類	主な用途
								アルコール	IPA	酢エチ	トルエン		
無官能基樹脂	UP-1000	液状 (600)	3,000	-55	—	—	≥96	—	○ (7)	○ (5)	○ (5)	オールアクリル	樹脂改質剤、レベリング剤。
OH基含有樹脂	UH-2000	液状 (8,000)	10,000	-55	20	—	≥98	—	○ (14)	○ (8)	○ (8)	オールアクリル	ウレタン用ポリオール。
	UH-2010	フレーク状	10,000	30	90	4	≥98	—	○ (90)	○ (20)	○ (48)	オールアクリル	ハイソリッド塗料用ポリオール。
	UH-2011	フレーク状	16,000	50	105	4	≥98	—	○ (194)	○ (47)	×	オールアクリル	塗料用ポリオール。
	UH-2020	フレーク状	10,000	50	100	—	≥98	—	○ (129)	○ (69)	○ (101)	ステレンアクリル	ハイソリッド塗料用ポリオール。
	UH-2030	液状 (4,000)	2,500	-63	140	—	≥97	—	○ (20)	○ (15)	○ (20)	オールアクリル	ハイソリッド塗料用液状ポリオール。
	UH-2900	フレーク状	16,000	50	94	—	≥98	—	△	○ (55)	○ (157)	ステレンアクリル	塗料用ポリオール。
COOH基含有樹脂	UC-3000	フレーク状	10,000	65	—	74	≥98	○	△	○ (42)	○ (1280)	オールアクリル	顔料分散、添加剤、コーティング。
	UC-3900	フレーク状	4,600	60	—	108	≥98	○	×	×	○ (425)	ステレンアクリル	顔料分散、添加剤、コーティング。
	UC-3910	フレーク状	8,500	85	—	200	≥98	○	×	×	×	ステレンアクリル	顔料分散、添加剤、コーティング。
	UC-3920	フレーク状	15,500	102	—	240	≥98	○	×	×	×	ステレンアクリル	顔料分散、添加剤、コーティング。

注) ()内は粘度mPa・s/25°C 注) 上記の数字は規格値ではありません。注) ()内は粘度mPa・s/25°C, △は80°C加熱時溶解

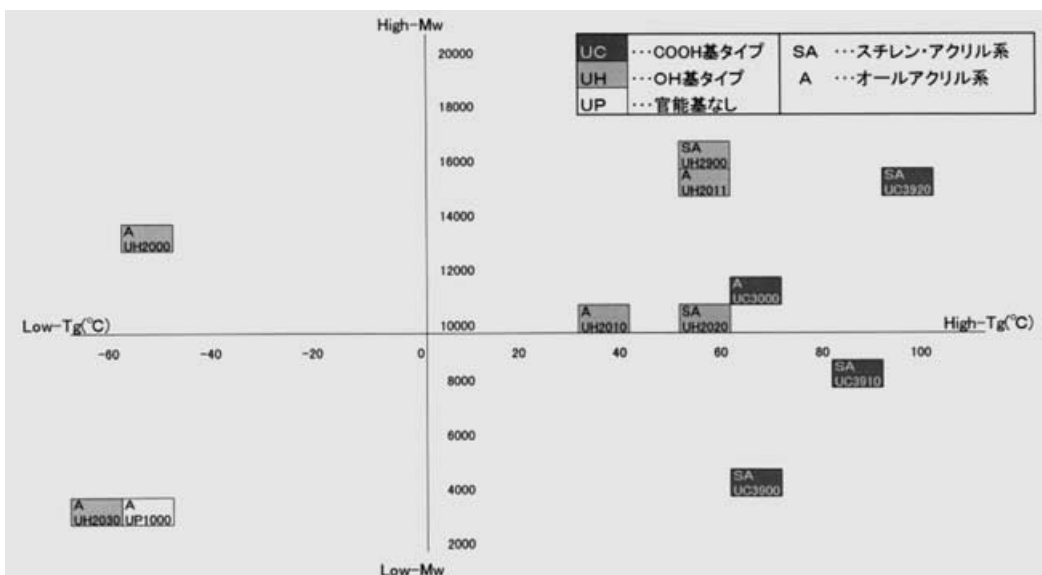


図5 標準グレードの分子量とT_gのマップ

5 用途・応用例

UFO技術により製造できる製品は、特に無溶剤液状、低VOC対応、環境ホルモフリー、高耐候性、コストダウンなどのニーズには最適である。SCJP社が実績を有する用途だけでなく、通常の製法によって製造された製品が使われてきた用途も広くカバーできる。例えば、紙用顔料分散剤、スケールコントロール剤、洗剤ビルダー、セメント分散剤、生分解性ポリマー、土木建材用資材、UV硬化樹脂、レベリング剤、樹脂改質剤、耐候性塗料、プラスチック用塗料、シーラー、塗り床塗料、コンクリート補修剤、接着剤、シーリング剤など多様な用途に適用可能である。それらの中からUFO技術の特徴を活かした最近の具体例を3つ紹介する。

5.1 ハイソリッド型耐候性塗料

従来製法では、ハイソリッド化を図る為には樹脂の分子量を下げるには、重合開始剤量を極端に多く用いたり、連鎖移動剤を使用する必要がある。その場合はそれら副原料が原因で黄変したり極端に耐候性が悪くなる傾向がある。しかし例えばUFO技術で製造したオールアクリル樹脂UH-2010やUH-2011はハイソリッド化が可能で、初期光沢も良く、HALS（ヒンダードアミン系光安定剤）を少量併用してイソシアネート硬化させた塗膜は、耐候性スーパーUV試験（S-UV）500時間において光沢保持率50%以上の性能を有している。一般の超耐候性塗料程の耐候性レベルまでは達しないものの、それらに使用されるフッ素・シリコン・シラン・特殊アクリレートなどの高価な原料を使用せずとも、汎用アクリル樹脂の価格帯でハイソリッド・高耐候性を実現している（図6）

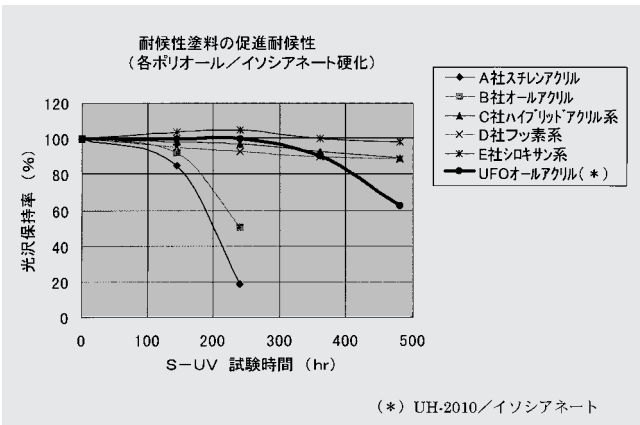


図6 各種塗料の耐候性

5.2 アクリルウレタンシーリング剤

低OH価のアクリル樹脂UH-2000は無溶剤液状樹脂の特徴を活かし、イソシアネートポリマーと混合することにより2液硬化型アクリルウレタンシーリング剤として有用であり、耐候性試験において伸びと強度の高い保持率を有している（表4）

表4 アクリルウレタンシーリング剤の耐候性

試験項目	UFO品 (*)	他社変成イソシアネート系A	他社シリコン系B	他社ポリエーテルウレタン系C
破断強度 (kgf/cm ²)	6.0	6.0	7.0	10.1
破断伸び (%)	600	600	800	1100
50%引張応力 (kgf/cm ²)	1.3	0.9	1.4	2.1
耐候性外観 (クラック)	○	×	○	×
(SWOM) 強度保持率 (%)	88	50	97	30
1000h) 伸び保持率 (%)	85	58	98	19
耐汚染性 (曝露6ヶ月)	○	○	×	×
価格帯	○	×	×	○

(*) UH-2000/イソシアネート

5.3 水系UV硬化型アクリレート

UFO技術で製造したカルボキシル基含有樹脂を変性して多官能型アクリレート化し、UV硬化型樹脂を合成できる。この樹脂をUV硬化させたものは当社の市販UV硬化型樹脂Aronixに比べて、各種基材への密着性に優れている（図7）

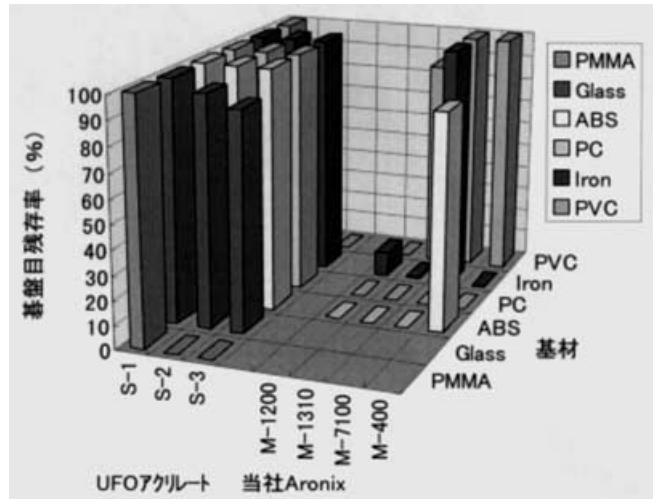


図7 UFOアクリレートの各種基材への密着性

この手法を使い、多官能型アクリレート化する際にカルボキシル基の一部を残し、これをアルカリで中和して水分散することにより分散安定性のよい水系UV硬化型樹脂を合成した。この樹脂を各種基材に塗布して乾燥しUV硬化させると、得られた塗膜は光沢が高く、各種基材に対する密着性にも優れている（表5）

表5 水系UV硬化型アクリレートの硬化性能

評価項目	結果 (*)
塗膜厚	10 μm
硬化性	2パス
鉛筆硬度	3H
光沢 (60° グロス)	90
耐溶剤性 (アセトンラビング)	50回以上
密着性 (基材)	木 (ナラ) 2.5 / 2.5 (2mm幅)
	PVC 100 / 100
目セロテープ	ポリカーボネート 100 / 100
剥離	ボンデライト鋼板 100 / 100
	コート紙 100 / 100

(*) 「Aronix UVX-1318ver.2」を塗装して80℃で5分間乾燥後にUV硬化させた。

6 市場展開

1998年6月にPRを開始して以来、現在までに各方面より多大な反響が寄せられている。日本への市場開発はジョンソンポリマー株式会社と、アジアへの市場開発はS.C.Johnson Polymer Ltd.と連携をとりながら進めており、様々なニーズに対するサンプル提供を行なっている（表6）そして2000年以降に商用プラントの建設を計画している。

表6 日本及びアジア市場開発の分担

群	マーケットセグメント	開発商品の販売	
		日本市場	アジア市場
A	グラフィックアート	JPC	JPL
B	コーティング 接着剤 プラスチック 電気・電子材料	東亜合成 JPC	東亜合成 JPL
C	水性分散剤	東亜合成	東亜合成

注) JPC: 日本におけるSC Johnson Polymer 社の子会社 (ジョンソンポリマー株式会社)
JPL: アジアにおけるSC Johnson Polymer 社の子会社 (ジョンソンポリマー株式会社)