熱硬化アクリル樹脂の硬化反応

UDC
667.621.633'1
: 678.744.32
: 678.028 : 541.12

The crosslinking reaction of thermosetting acrylic resins

本 山 卓 彦* 四十 宮 竜 徳*
MOTOYAMA Takuhiko YOSOMIYA Ryûtoku

1. 序

ビニル樹脂を主体とする熱可塑性樹脂が、成形材料をはじめ塗料、接着剤、織物加工の分野に広く用いられてきており、一方熱硬化性樹脂もこれらの分野に古くから実用されて来た。熱可塑性樹脂は加工性がすぐれているという大きい特徴があるが、一方耐熱性、耐薬品性、硬度などで熱硬化性樹脂に一步譲らざるを得ない状態であった。熱硬化性アクリル樹脂は両者の特徴を生かした点においてまさに「明日の樹脂」ということができよう。

熱硬化性アクリル樹脂の歴史は必ずしも新しくはない。しかし現在の発展を見たのは自己架橋形アクリル樹脂の開発によるものである。自己架橋形アクリル樹脂は従来のものとは異なり、共重合によって主鎖に導入された官能基が相互反応によって熱硬化するもので、添加物を加えなくとも十分目的が達せられる。

自己架橋形熱硬化樹脂がはじめて実用化されたのは織物加工の分野で、不織布製造バインダー、ナッ染糊のピグメントバインダーなどにエマルジョンタイプとして用いられ、柔軟性、耐クリーニング性、耐熱性、耐アイロン性などの厳しい条件に耐えることができた。一方塗料工業において熱可塑性アクリルラッカーが好評をもって迎えられたので、当然熱硬化性アクリルラッカーの研究が進められた。アクリル樹脂のすぐれた耐光性、光沢、耐衝撃性に加えて、熱硬化としての硬度、密着性、耐熱性、耐溶剤性がプラスされたのである。熱硬化アクリル樹脂はアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエンのような基本モノマーに共重合によって官能基を導入したものである。この官能基（ペンダントグループという）は加熱によって相互に反応して三次元構造をとる。官能基としてはカルボン酸またはその無水物、アミノ基、メチロール基、水酸基、エポキシ基などが選ばれ、これらの官能基は加熱処理、架橋剤の添加、触媒の作用などによって相互に反応して三次元

網目構造をとる。これらの熱硬化性アクリル樹脂の個々の性能については 2, 3 の総説^{1)~5)}、多くの特許があるので省略し、ここでは代表的な官能基をもつアクリル樹脂の硬化機構を展望してみたい。

2. 硬化反応の分類

従来から知られている熱硬化反応を分類すると次のようになる。

(1) 単独ポリマーの加熱

〔例〕 USP 2,987,508 (1961) Dow Chem. によるとポリビニルトルエンは加熱するだけで架橋して不溶になる。

(2) 縮合系樹脂の添加

〔例〕 非官能性ポリマーの縮合系樹脂を加える例として USP 2,554,262 (1951) Westinghouse によるとポリ酢酸ビニル溶液にフェノール樹脂、アニリン樹脂を添加する。

〔例〕 官能性ポリマーに縮合系樹脂を添加した例として BP 859,297 (1961) Rohm and Haas は OH を含むアクリレートに尿素樹脂、エポキシ樹脂イソシアネートなどで架橋する。

(3) 低分子化合物の添加

〔例〕 USP 2,886,557 (1959) Société Nobel Française によればアクリルアミドを含むアクリル共重合体をイソシアネートで架橋する。

(4) ポリマー同志の反応

〔例〕 GP 1,064,715 (1959) Höchst によるとポリマービニルアルコールにポリアクロレイン重亜硫酸アダクトを混合して架橋させる。

(5) 自己架橋

〔例〕 USP 2,729,625 (1956) Rohm and Haas によれば α -ブチルアクリレートとグリシジルアクリレートとの共重合物を加熱によって硬化させる。

これらのうち、最近注目を浴びているのは最後の自己架橋形であって、何らの添加物を加えず、加熱のみで不溶化する。

昭 39. 7. 31 受理

* 高分子化学工業株式会社

3. エポキシ基含有ポリマー

エポキシ基含有モノマーとしてよく知られているのはアリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートなどであり、これらを含むアクリル樹脂は不織布、塗料接着用樹脂としてすぐれた性能が認められている。このようなモノマーを含むアクリル共重合体は反応性に富むエポキシ基を含有しているため、鉱酸、二塩基性酸、酸無水物、アミン類によって架橋できる。

グリシジルメタクリレートを含むアクリル樹脂はケトンを含む溶剤中で鉱酸⁹⁾⁷⁾⁸⁾としてたとえばリン酸を用いて熱処理すると次のような反応が起こり、すぐれた性能の硬化皮膜を与える。

この場合の架橋反応はケトン置換基の炭素数が小なるものほどよく、(図-1) ケトン濃度の影響はほとんどみられない。またリン酸濃度の影響はエポキシ基/リン酸

図-1 ケトンの種類と架橋効果との関係

図-2 リン酸濃度と架橋効果との関係

1.5 モル比の時架橋反応は最もよく進行し (図-2)、その硬化皮膜はすぐれた物理的・化学的性格を示す⁹⁾。

表-1 共重合物、ポリマーブレンド物および重合方法の相違における耐溶剤性の比較

官能基モノマー (モル%/[M])			10		20		20	
官能基			GMA		MAA/ GMA 共重合		ポリマー ブレンド	
重合温度℃ 測定			80	35	80	35	80	35
皮膜	未 処 理	SW %	2050	∞	710	426	1010	3400
		SoL %	20.0	95.0	18.0	14.3	44.0	80.0
(165℃×10 分)	熱 処 理	SW %	310	735	85	49	340	190
		SoL %	6.7	17.4	4.2	3.7	2.8	12.5

SW % : 重量膨潤率, SoL % : 溶出率 MAA/GMA :

1.00 溶剤 : ハイソリッドラッカーシンナー

アクリル酸またはメタクリル酸のようなカルボキシ基を含むモノマーとの共重合では重合中に架橋しやすく、塊状、溶液重合では安定なコポリマーを得るには極めて困難であり、エマルジョン重合でも重合中にかなりの架橋反応が起こっていることがわかるが (表-1)¹⁰⁾、この場合重合系の pH を 4.5~7.5 に保つと比較的安定なコポリマーを得ることができる⁸⁾。アクリル酸またはメタクリル酸のようなモノマーの代わりに *t*-ブチルアクリレート、*t*-アミルアクリレート¹¹⁾を併用することが提案された。これらのモノマーは加熱処理すると次のような機構でカルボン酸基¹²⁾を生成するから、このカルボン酸基とエポキシ基によって架橋反応が起こる。

ル樹脂はその含有量によって性状変化が著しく起こるが⁹⁾ (図-3), 一般によい皮膜を形成し, 適当な架橋密度を与える含有量は 3~25% である。

アミノ基同志は酸性触媒で NH_3 を放出して分子間イミド化し, メチロール基同志も同様酸性触媒でメチレンエーテル架橋し, さらに脱水ホルマリンしてメチレン架橋に進行する^{1), 2), 17), 18), 19)}。

また過硫酸カリのような触媒を用いると次のようなラジカル的架橋も起こる²⁰⁾。

メチロール基とエポキシ基の反応は¹⁸⁾ *p*-トルエンスルホン酸のような酸触媒を用いると比較的低温で架橋反応が起こる。

図-4 ベースモノマー系を変えたときの官能基含有モノマー量と樹脂の滲出量との関係

たとえばこれら官能基をもったアクリル樹脂で不織布を加工した時の脱落樹脂量と官能基含有量との関係 (図-4)²¹⁾ から, かなり効果があることがわかる。

カルボキシル基との反応では次のようなエステル結合^{18), 22)} で, またメチロール化架橋剤でメチレン結合¹⁸⁾ で架橋される。

またアルキド樹脂の-OH 基, あるいは繊維素分子の-OH 基と次のように反応するから, たとえば, 不織布に使用すると恒久的な加工が可能となる^{23)~25)}。

5. カルボキシル基含有ポリマー

カルボキシル基の導入はこの分野では最も早くから行なわれたものであって, アクリル酸, メタクリル酸, イタコン酸等をコモノマーに用いて得られる。コポリマー中の酸含有量が少ない時はアミノプラスト樹脂等を併用しないと架橋は困難であるが, 含有量が増すと自己架橋性となる。この場合の架橋ポリマーの耐久性は一般のアミノプラスト樹脂による架橋に匹敵するといわれているが, この架橋機構はまだ知られていない¹⁾。

カルボキシル基は Ba, Ca, Zn, Al などの多価金属塩あるいは金属酸化物によって架橋する¹⁾。たとえば塩基性酢酸アルミでは次のようであり

また酸化亜鉛では次のように架橋する。

これらの金属塩または酸化物を使って NBR カルボキシラテックス (Hycar 1571) を硬化するとかなりの効果があることがわかる (表-2)。

表-2

No.	1	2	3	4
Hycar 1571 (%)	100	100	100	100
ZnO (%)	0	5.0	9.0	—
アルミン酸ソーダ (%)	—	—	—	0.5
抗張力 (kg/cm ²)				
室温 3 日間後	—	—	141	115
120°C×10 分	74	250	—	—
155°C×5 分	—	—	231	173
伸 長 率 (%)				
室温 3 日間後	—	—	700	915
120°C×10 分	1590	720	—	—
155°C×5 分	—	—	730	730

先にも述べたがエポキシ基およびその水和物のグリコールとの架橋反応では 180°C, 30 分以上という高温長時間の熱処理でエステル化, またはエーテル化して架橋するのがトリエチラウリルアンモニウムヒドロオキサイド, ヒドロキシトリエチルアンモニウムバイカーボネートのような塩基性触媒²⁷⁾²⁸⁾で比較的低温で架橋する。

またメチロール化架橋剤と一種のエステル結合で架橋する。たとえばジメチロール尿素との架橋反応は次のようである。

6. ヒドロキシル基含有ポリマー

側鎖の短いヒドロキシル基は自己架橋性がなく, 外部

より架橋剤添加の必要があるが, 長い側鎖の末端に官能基とヒドロキシル基を有するもの, たとえば β-ヒドロキシエチルビニルエーテル, 5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル, 等をモノマーに用いると加熱処理または塩化アンモン, 第2リン酸アンモン等の触媒の添加によって自己架橋する。また尿素, メラミン樹脂等を併用しても架橋するがアクロレイン²⁹⁾によってもメチレンエーテル化して架橋する。

7. そ の 他

官能基を異にしたアクリル, またはメタクリルモノマーのコポリマーは, いろいろの角度から用途に応じて選択的に変化させることができる。このようなモノマーとして β-ビニルオキシエチルメタクリレート³⁰⁾, アリルオキシエチルアクリレート³¹⁾ 等がある。たとえば β-ビニルオキシエチルメタクリレートはイオン触媒で一方の官能基のみ重合し, ラジカル触媒で二つの官能基が同時に重合して三次元化するから, このような二段反応性を利用すると第1段のイオン重合ポリマーを用いて第一次膠着力を与え, これにラジカル触媒を加えて加熱し, 重合硬化させると第2次膠着力を与えることができる。

この種の樹脂の開発は今後の研究に待つ所が大きいが, 従来の樹脂との組み合わせによって, 熱硬化性, 耐衝撃性, 耐薬品性をかね備える主要な因子ともなり非常に興味のある問題である。

8. 最近の熱硬化性アクリル樹脂

当社は従来のものと全く異なる熱硬化機構による熱硬化性アクリル樹脂溶液を市販しているので, 代表的な二つのタイプについて簡単に紹介したい。これらの特徴は硬化触媒を使用することなく, 十分な硬度, 密着性, 耐熱性, 耐溶剤性を示す塗膜をつくることのできる点である。一つは 130°C×30 分の焼付けを標準とするタイプ (TA-272) と他は 220°C×3 分の焼付けを標準とするタイプ (IC-7012) である。塗膜試験結果の一例を表-3, -4 に示す。

- 文 献
- 1369 (1959)
- 1) A. N. Nuessle, et al., Am. Dyest. Reporter, 50, 1007 (1961)
 - 2) H. Gerhart, et al., Off. Digest, 33, 679 (1961)
 - 3) H. L. Gerhart, et al., Ind. Eng. Chem., 53, 458 (1961)
 - 4) 植木, 色材, 36, 306 (1963)
 - 5) 中沢, 工業材料 12, 19 (1963)
 - 6) A. E. Brachman, J. C. Fang, J. Org. Chem., 42, 1369 (1959)
 - 7) U. S. P. 2,692,876, U. S. P. 2,723,971
 - 8) J. A. Simms J. Appl. Polym. Sci., 5, 58 (1961)
 - 9) 野間, 四十宮, 福村, 木谷: 色材, 37, 160 (1964)
 - 10) 野間, 四十宮, 福村: 色材, 37, 80 (1964)
 - 11) 日特 201288
 - 12) J. R. Schaefgen, I. M. Sarasohn, J. Polym. Sci 58, 1049 (1962)
 - 13) 野間, 四十宮, 福村: 色材投稿中

表-3 中温硬化形アクリル樹脂塗膜試験結果の一例 (TA-272)

熱処理 (°C×分)	120×50	130×30	140×25	150×15	170×10	測 定 条 件
テスト項目						
硬 度	2H~3H	<3H	3 H	3 H	3<H	鉛筆(三菱ユニ)塗面 90°, 焼付 24 時間後
密 着	100	100	100	100	100	1 m/m ² ゴバン目 100 コ中の残目数
エリクセン	∞	∞	∞	∞	∞	ボンチ 14 m/mφ (∞=6.8 mm<)
耐 衝 撃	5 (5)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	デュボン式 500 g×40 cm
屈 曲	5	5	5	5	5	3 mm φ×180°
耐 溶 剤	B~A B~A B~A	A B~A B~A	A A A	A A A	A A A	MIBK 脱脂綿含浸 錯ブチ " 市販ハイソリッドラッカーシンナー脱脂綿含浸
耐 汚 染	4~5 4~5 4~5 4~5 5 5 5	5 4~5 5 4~5 5 5 5	5 5 5 5 5 5 5	5 5 5 5 5 5 5	5 5 5 5 5 5 5	内田洋行マジックインキ(赤) " (青) " (黒) パイロット事務用インキ(ピュアレッド) " (ブルーブラック) " (リアルブラック) キスミー No.2 口紅 24 時間後空拭き
耐マシン油	5	5	5	5	5	常温 78 時間
耐 洗 剤	◎	◎	◎	◎	◎	40°C, 10 % ニッサンセブンK 8 時間浸セキ
耐 熱 水	△~◎	◎	◎	◎	◎	80°C, 2 時間
耐 酸	○~◎ ○ ◎	○~◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	10 % HNO ₃ 10 % HCl 10 % H ₂ SO ₄
耐アルカリ	× ◎	× ◎	△ ◎	△ ◎	△ ◎	10 % NH ₄ OH 30 % NaOH

注) 1. 判定が比較的容易なものは5点満点法による数字評価にした。結果が不明瞭で数字評価の困難なものは、5段階の記号評価にした。即ち ◎>○>△>×>×× である。

2) 耐溶剤性の評価は 30 ストローク以下.....C

30~60 ストローク.....B

60 ストローク以上.....A とした。

3) 被塗板は全部 0.5 mm 厚下地なしの軟鋼板を使用し、膜厚は耐酸、耐アルカリ性テストの場合のみ 10~15 (μ) であり、他はすべて 35~40 (μ) で行なった。

表-4 高温短時間硬化型アクリル樹脂塗膜試験結果の一例 (IC-7012)

熱処理 テスト項目	180°C				200°C				230°C				測定条件 (分)
	20	25	30	35	5	10	15	20	2	3	4	5	
硬 度	<3H	<3H	<3H	3 H	<3H	3 H	3H<	3H<	<3H	3 H	3H<	<4H	鉛筆 (三菱ユニ) 塗面 90°
密 着	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1m/m ² ゴパン目 100 ⁺ 中の残目数
エリクセン	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	ボンチ 14mmφ (∞=6.8mm<)
耐 衝 撃	4~5 (5)	4~5 (4~5)	5 (4~5)	5 (4~5)	5 (3~4)	5 (4~5)	5 (4~5)	5 (5)	4~5 (5)	5 (4~5)	5 (4~5)	5 (4~5)	デュボン式 500g×40cm
屈 曲	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3mmφ×180°
耐 溶 剤	A	A	A	A	B~C	B~A	A	A	B~A	A	A	A	MIBK 脱脂綿含浸
耐 汚 染	4 2~3	4~5 3~4	5 4~5	5 5	2~4 2~3	4~5 3	5 5	5 5	4~5 3~4	5 5	5 5	5 5	マジックインキ赤青 24時間後石油ペンジン空ぶき
	4~5	4~5	5	5	3~4	4~5	5	5	4~5	5	5	5	パイロット事務用インキ (赤) 浸セキ
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	キスミー No.3 口紅
													24時間後空ぶき
耐マシソ油	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	常温 48 時間
耐 洗 剤	○	○	○~◎	○~◎	○~◎	◎	◎	◎	○~◎	◎	◎	◎	40°C, 10% ニッサンセブン K 8 時間
耐 熱 水	×~△	△	△~○	△~○	○~△	◎	◎	◎	○~△	◎	◎	◎	85°C, 2 時間
耐 酸	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	5% 酢酸 (10時間)
	◎	◎	◎	◎	×	○	◎	◎	×	○~△	○~△	○~◎	" (20時間) } 常温
耐アルカリ	△	△	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	30% カセイソーダ (10 時間)
	×	×	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○~◎	○~◎	" (20 時間) } 常温

- 14) たとえば垣内: エポキシ樹脂の製造と応用 (高分子化学刊行会) (1963)
 15) 石井: 有機合成誌, 21, 570 (1963)
 16) 桜田, 野間, 四十宮: 高化投稿中
 17) K. E. Piggott, J. Oil. Color. Chem. Aso., 46, 1009 (1963)
 18) D. P. Kelly, et al., J. Apply. Polym. Sci., 7, 1992 (1963)
 19) BP. 826, 625
 20) 鴨川, 関谷: 工化 63, 1636 (1960)
 21) 杉田, 小阪: 接着 No. 1. 43 (1961)
 22) R. Saxon, J. H. Daniel, J. Apply. Polym. Sci.,

- 8, 325 (1964)
 23) 特公昭 35-12281
 24) 鴨川, 関谷: 工化, 62, 1117 (1959)
 25) 鴨川, 関谷, 村瀬: 繊維学会誌, 16, 183 (1961)
 26) 鳥越: ゴム協会誌, 36, 268 (1963)
 27) U. S. P. 2, 604, 463
 28) BP. 681, 031
 29) 竹本: 架橋の化学と応用, 高分子化学刊行会講演 (1963)
 30) J. Lal, E. E. Devlin, G. S. Tick, J. Polymer, Sci., 44, 523 (1960)
 31) 桜田, 野間, 四十宮: 高化投稿中