熱硬化アクリル樹脂エマルション

UDC
667.621.633
:678.072-404.8
:678.744.32

Thermosetting acrylic emulsions

野間 央之*・四十宮 竜徳**・福村 正**

NOMA Kaisi YOSOMIYA Ryutoku HUKUMURA Tadaki

要 旨

官能基グループとして $-\text{COOH}$ と $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$ を有するエマルションポリマーの性能を検討した。すなわちメタクリル酸 (MAA) とメタクリル酸グリシジル (GMA) を有する数種の熱硬化性アクリルエマルションを作成し、熱硬化性能と塗料化物の一部の性能を調べた。その結果、両官能基モノマーは全モノマー中の 20 モル% 近辺でよい硬化性と塗料皮膜性能を示した。MAA を使用しない場合でも重合温度が高い場合 (80°C) では重合中にかなりの架橋反応が進行して一般の有機溶媒に約 80% 不溶性のポリマーが得られ、GMA に対し等モルの MAA を使用したレドックス重合系では架橋がさらに進行していた。

赤外線吸収スペクトルによるエポキシ基の消失率と処理時間の関係から硬化の完了には 170°C×40 分、または 200°C×10 分の熱処理が必要であり、エポキシ基の消失速度と処理温度の関係から直線関係を満足することがわかった。

1. 緒 言

近年数多い熱硬化性樹脂の中でも従来の溶剤形に対して特に水性のアクリル樹脂が多方面に研究開発されて来ているが、これらに関する報文には総説的なものが多く^{1)~7)}、同じ熱硬化性アクリル樹脂の中でもエマルションタイプの研究報告はほとんど見受けられない。

ポリマーの三次元化には種々の方法が行なわれるが本報では官能基グループとしてカルボキシル基とエポキシ基を有する最も一般的なメタクリル酸—メタクリル酸グリシジルを用いたエマルションポリマーについて研究を行った。従来この種の官能基グループによる熱硬化アクリル樹脂についてはすでに多くの特許にもみられるが^{8)~13)}、その詳細なるデータについては何ら報告されていない。本報ではこれら官能基グループを含む数種のエマルションポリマーを作り、主として金属塗料用ビヒクルとして研究を行なった。

2. 試料と実験方法

2.1 試料エマルションポリマー

官能基モノマーとしてメタクリル酸 (MAA), メタク

リル酸グリシジル (GMA), ベースモノマーとしてメタクリル酸メチル (MMA), 乳化剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル 4.00%/全モノマー, ポリオキシエチレンノニルフェノール硫酸ソーダ 0.30%/全モノマー, 重合触媒として過硫酸アンモン (APS), を使用し, 重合温度 80°C, 全モノマー濃度 40% で滴下方式によりエマルションポリマーを作成した。2, 3 の試料については重合触媒としてアスコルビン酸—過酸化水素のレドックス系で重合温度 35°C で重合した。

生成エマルションの pH は 2.0~2.6 であり, 凝析値もほとんどの試料が 0.7 以上を要求し, 電解質安定性はよかった。-18°C で 13 時間の凍結融解安定性も全試料共に全く異常を認めなかった。

$$\text{*凝析値} = \frac{1\text{N-Na}_2\text{SO}_4 \text{ の所要 cc 数}}{10 + 1\text{N-Na}_2\text{SO}_4 \text{ の所要 cc 数}}$$

2.2 耐溶剤性試験

熱処理試料の作成は常法によりガラス板上にて皮膜を作り, これより 15×40 mm の試料片を作り, 種々の熱処理を行なった。耐溶剤性は室温 (約 21°C) で 72 時間, トリクレン, ハイソリッドラッカーシンナー中に浸漬し, 次式より溶出率, 膨潤度を算出した。

重量膨潤度%

$$= \frac{\text{膨潤試料重量} - \text{浸漬乾燥後試料の重量}}{\text{原試料重量}} \times 100$$

昭 38. 12. 4 受理

* 京都大学工学部高分子化学教室

** 高分子化学工業株式会社研究所

$$\text{溶出率}\% = \frac{\text{原試料重量} - \text{浸漬乾燥後試料の重量}}{\text{原試料重量}} \times 100$$

2.3 塗料化処方

表-1 の実験番号 10~16 で示された各種エマルジョンを用いて塗料とした。ビグメントペーストは次の注 1 に示す処方により、あらかじめニーダーで均一に混合し次に 3 本ロールミルにてペースト状にして、このものと上記試料エマルジョンその他を注 2 の配合割合で混合して 20~30 分ホモミキサーで攪拌したものを塗料として試験に供した。

注 1)		注 2)	
98%酸化鉄粉	40.0部	75%ビグメント	
硫酸バリウム	20.0	ペースト	38.5部
タルク	15.0	40%試料エマルジョン	
湿潤分散剤	0.6		55.0
水	24.4	皮膜形成助剤	6.5
計	100.0	計	100.0
		(顔料分/樹脂固形分比 1.32)	

3. 結果と考察

3.1 官能基モノマーの影響

MAA と GMA の架橋反応は一般に右式に示すように等モルの反応であるが、この点について MAA-GMA の種々の割合の試料について、耐溶剤性の点から検討すると表-1 に示すように等モル使用時明らかに耐溶剤性は良い。

さらに塗料化した試料についての諸試験結果をみて

表-1 皮膜性能に及ぼす官能基モノマー比の影響

実験番号	10	11	12	13	14	15	16	測定条件
MAA/GMA モル比	2.00	1.75	1.65	1.50	1.25	1.00	0.78	—
エマルジョン単独	造皮膜性*	×	×	○	○	○	◎	40℃
	トリクレン							
	SW %	202	160	146	120	120	110	室温
	SOL %	6.5	5.2	5.5	4.7	4.5	3.8	72 時間
*塗料化皮膜	ハイソリッドラックカーションナー							
	SW %	210	138	115	98	91	86	
	SOL %	6.2	5.4	5.0	4.2	3.9	3.5	
	クロスカットセロテープ	98	100	100	100	100	100	1m/m ² 100 枚中の残目数
*塗料化皮膜	耐衝撃性	△	△	○	◎	◎	◎	500g/60cm
	エリクセン値(mm)	3.8	4.3	4.5	5.1	5.4	5.6	14 m/mφ ポンチ
	耐屈曲性	×	△	△	△	○	◎	6m/mφ × 180°
	上塗ニジミ	○	○	○	◎	◎	◎	アミノアルキド

SW % : 重量膨潤率

SOL % : 溶出率

熱処理 : 165℃ × 30'

官能基モノマー濃度 : 15.5 モル % / [M]

*ペースモノマー比(モル %) : エチルアクリレート/MMA 1.50

等モル使用時が最も良好な結果を示す。

3.2 ベースモノマーの架橋反応に及ぼす影響

ベースモノマーとしてMMAを用い、これと官能基モノマーの種々濃度の異なる試料についての膨潤度、溶出率の測定結果を図-1、および図-2に示す。予想されるよう

図-1 官能基モノマー濃度と架橋効果の関係 (1)

図-2 官能基モノマー濃度と架橋効果の関係 (2)

マー濃度85モル%以下ではこれらの値はほとんど一定となる。しかるに官能基モノマー中のGMA濃度の低い系では官能基モノマー濃度20モル%近辺で膨潤度、溶出率共最小値を示すようになり、官能基モノマー中のGMA濃度の低い系では架橋密度は、ベースモノマー濃度に大きく左右されることは明らかである。

さらにベースモノマーとしてメチルアクリレート (MA), エチルアクリレート (EA), *n*-ブチルアクリレート (*n*-BA), を用いた場合、表-2に示すように溶出率はほとんど変らぬが、膨潤度はベースモノマー置換基の炭素数の増加に従って増加の傾向にあり、先に示した架橋反

表-2 ベースモノマーの種類と耐溶剤性

ベースモノマー		MMA	MA	EA	n-BA
トリクレン	SW %	110	118	124	131
	SOL%	3.8	4.1	4.0	4.0
ハイソリッドラ ッカーシンナー	SW %	86	84	95	98
	SOL%	3.5	4.2	4.4	4.2

SW%:重量膨潤率 SOL%:溶出率 熱処理:165°×30'
MAA/GMA モル比:1.00
官能基モノマー濃度:15.5 モル%/[M]

応において架橋密度はベースモノマーの置換基に影響されるものと思われる。

3.3 重合中の架橋反応について

今、熱処理条件の異なる試料について膨潤度、溶出率を測定すると表-3に示すように、溶出率は熱処理条件のいかににかかわらず余り大差がない。このことは重合中エマルジョン粒子中で架橋反応が一部おこっているも

表-3 熱処理条件の変化と耐溶剤性の関係

3-1 165°C の場合

時間(分)	10	20	30	40	50
重量膨潤率%	85	84	79	76	66
溶出率%	4.2	4.2	4.3	4.4	4.0

3-2 30 分の場合

温度(°C)	65	90	115	140	165
重量膨潤率%	228	190	143	90	79
溶出率%	8.5	7.4	5.8	6.0	4.3

官能基モノマー濃度:20 モル%/[M]

MAA/GMA モル比:1.00

溶剤:ハイソリッドラッカーシンナー

表-4 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	
皮膚膜測定	官能基	GMA		MAA/ GMA 共重合		ポリマー ブレンド	
	重合温度						
	(°C)	80	35	80	35	80	35
未 処 理	SW %	2050	∞	710	426	1010	3400
	SOL%	20.0	95.0	18.0	14.3	44.0	80.0
熱 処 理 (165°C ×10)	SW %	310	735	85	49	380	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

のと考えられる。この点に関し重合条件の異なる試料を作成し、各々の耐溶剤性を測定すると表-4に示すようであり、官能基モノマーとしてGMA単独の場合でも重合温度 80°C ではかなりの架橋反応がおこなっていることが常温乾燥試料の溶出率から推定される。さらにこの場合でもレドックス触媒を使って重合温度 35°C で得た試料の溶出率から架橋反応はほとんど起こっていないことが明らかである。また官能基モノマーとしてMAAのみを含むエマルジョンとのポリマーブレンド物について比較すると、先の低温重合で得たグリシジル基がほとんど残存しているような試料でもこの官能基部分としてMAAのみを含むエマルジョンブレンドすると溶出率は幾分低くなる。このことは室温で皮膜形成中に架橋反応が幾分進行するものと思われる。また官能基モノマーGMA, MAA の共重合系について比較すると低温重合物の方が重合中の架橋反応の度合いが大きいことが溶出率の比較から推察される。このことは重合触媒の相違による重合系の pH に一因しているものと考えられる¹⁴⁾。これらのことから同時滴下方式によるエマルジョン重合では、重合温度のいかんによらず、重合中すでにかなりの架橋反応が進行していることが明らかであり、熱処理を行なうことにより残存官能基が更に架橋反応にあずかるものと思われる。

3.4 熱処理による架橋反応

試料 No. 15 を用いて種々の熱処理条件下の赤外線吸収スペクトルより、エポキシ基に基因する 910cm^{-1} ¹⁵⁾ の吸収変化は処理時間と共に減少し、それと共に 3400cm^{-1} の OH 基の吸収は増加する。また処理温度が高くなると (たとえば 200°C) $1700\sim 1800\text{cm}^{-1}$ のカルボニル吸収帯に酸化生成物に基因する新しい吸収が3本表われてくる。今種々の熱処理条件とエポキシ基の消失率との

図-3 熱処理時間の変化とエポキシ基の消失率

図-4 熱処理温度の変化とエポキシ基の消失速度

関係を図示すると図-3のようであり、処理温度 160°C では処理時間1時間でエポキシ基の消失率は40%近辺であり、エポキシ基が完全に消失するにはかなりの長時間を要することが明らかである。さらに熱処理温度を 170°C , 180°C ,

200°C とすると消失率も急激に増加し、エポキシ基が完全に消失するには 170°C で40分、 180°C で20分、 200°C で10分要する、この関係よりエポキシ基消失速度と処理温度の関係を図示すると図-4のようにほぼ直線関係を満足する。すなわち、

$$-\frac{d[V_0]}{dt} = kT \quad \text{但し, } T: \text{温度, } k: \text{恒数}$$

の実験式を満足する。

以上官能基モノマーとしてのMAA-GMA系のエマルジョン重合では、重合中に架橋反応が一部進行していること、熱処理による架橋反応の完結には少なくとも 170°C 以上の高温処理が必要であることが明らかとなった。

付記

本研究にあたり御懇篤なる御指導下さいました京都大学工学部、桜田一郎先生、高分子化学本山研究所長に感謝する。

なお本研究は色材協会研究発表会(昭和38年11月・大阪)において発表した。

文 献

- 1) H. L. Gerhart et al ; I. E. C. 53, 458(1961)
- 2) A. G. North ; J. Oil. Color. Chem. Asso. 44, 119 (1961)
- 3) R. M. Christeuson et al ; Official Digest 33, 679 (1961)
- 4) W. S. Ropp ibid 34, 336(1962)
- 5) (Rohm & Hass Co Ltd) Resin Review 10, No. 4, 11, No. 1
- 6) J. A. Simms ; J. Apply. polymer Sci. 5, 59(1961)
- 7) A. C. Nuessle ; Amer. Dyest. Report 50, 1011 (1961)
- 8) U. S. P. 2, 729, 625
- 9) U. S. P. 2, 604, 463
- 10) U. S. P. 2, 760, 886
- 11) U. S. P. 3, 052, 659
- 12) 日特 昭 29-2647
- 13) B. P. 681, 031
- 14) 石井, 有機合成 21, 570(1963)
- 15) H. Dannenberg Anal. Chem. 28, 86(1956)