



渡邊 聡哉 わたなべ としや
樹脂材料研究所 水系ウレタン研究グループ

ウレタン・アクリル 複合エマルジョンの技術開発



近年、家電、建材などに用いる金属の高性能化が進み、耐食性に加え、耐候性、耐薬品性、密着性などの両立が求められていることから、表面処理に対する性能向上の要求が高まっている。表面処理に用いられる高分子材料は単一では特性が限られてしまうため、高い要求を満足させることが困難である。また、あらゆる要求を満たす新しい高分子材料を開発するには膨大なコストと時間を要するため、短期間での開発には適していない。

課題の解決の手段として、異なった性質を持つ二種類以上の高分子材料の複合によって高性能化する「ポリマーアロイ」という手法がある。新規に高分子材料を開発するよりも効果的な複合により、相反する特性を付与することで、低コストかつ短期間に新しい機能を持つ材料の開発ができるため、この研究には注目が集まっている。

しかし、単純なポリマー同士の混合だけでは各ポリマー固有の特性を十分に活かすことができず、目的の性能や機能が発現しないという課題があった。しかし当社はエマルジョン化技術を駆使することで、ナノオーダーでの複合を可能とし、相反する2つの特性を有する材料を開発することに成功した。上述の2つの手法を区別するために特に前者をポリマー「混合」、後者をポリマー「複合」と呼ぶことにする。

本稿では、「ウレタン樹脂」と「アクリル樹脂」という異なる2つの高分子材料を用いた「ウレタン・アクリル複合エマルジョン」の合成方法やエマルジョン構造の優れた特性について述べる。

1. ウレタン・アクリル双方の特長を有する複合樹脂

当社は同一粒子中にウレタン樹脂とアクリル樹脂という2つの異なる成分からなるエマルジョンの検討を行い、その結果、2つの樹脂の優れた抗張力、耐候性を兼ね備えるウレタン・アクリル複合エマルジョンの開発に至った。

1) ウレタン樹脂とは

ウレタン結合を有する高分子化合物の総称であり、工業的にはポリイソシアネートとポリオールとの重付加反応に

よって得られる。表1にイソシアネート基とヒドロキシル基、アミノ基、水などの活性水素を有する化合物との代表的な反応を示す。ポリイソシアネートおよびポリオールの種類は多種多様であり、無限の組み合わせの中から、要求される性能やコストなどを考慮してウレタン樹脂の構成成分が選定される。これは、抗張力、耐溶性、加工性、耐摩耗性、各種基材への密着性に優れている。

| 反応基 | 結合 | 反応機構 |
|---------|------|-------------------------------------------------|
| ヒドロキシル基 | ウレタン | $R-NCO + R'-OH \rightarrow R-NH-CO-O-R'$ |
| アミノ基 | ウレア | $R-NCO + R''-NH_2 \rightarrow R-NH-CO-NH-R''$ |
| 水(※) | ウレア | $2R-NCO + H_2O \rightarrow R-NH-CO-NH-R + CO_2$ |

※カルバミン酸を経由して二酸化炭素を出し、さらにもう1つのイソシアネート基と反応

2) アクリル樹脂とは

図1に示すアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルモノマーの重合反応によって合成される高分子化合物の総称であり、一般的には有機ガラスとして知られるメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) を指す。また、他のモノマーと共重合することで改質が可能であり、用途に応じて種々のアクリル樹脂が開発されている。これは、耐候性、透明性、着色性、耐衝撃性に優れている。

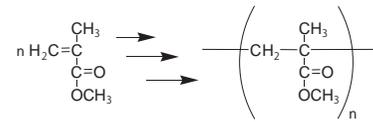


図1 メタクリル酸メチルの重合反応

3) ウレタン・アクリル複合エマルジョンとは

ウレタンエマルジョンと、ウレタン・アクリル複合エマルジョンの合成工程を図2で比較する。

従来のウレタンエマルジョンはウレタンプレポリマーの合成時に低粘度化のために有機溶剤を使用し、乳化、ポリマー化を経てさまざまな物性を有する最終ポリマーを得ているが、脱有機溶剤の工程が必須である。

一方、当社のウレタン・アクリル複合エマルジョンの製造工程は、アクリルモノマーを反応溶剤として使用してウレタンプレポリマーを合成する。その後ウレタンエマルジョンと同様に乳化・ポリマー化を行うが、最終的にはアクリルモノマーを高分子量化するために脱有機溶剤の工程が不要である。

全工程が有機溶剤フリーの状態での合成可能であるため、さらなるVOC削減へとつながる。また、界面活性剤などの乳化剤を使用しない活性剤フリーエマルジョンであるため、耐水性に優れたフィルムを形成することができ、乳化剤が表面にブリードアウトすることもない。

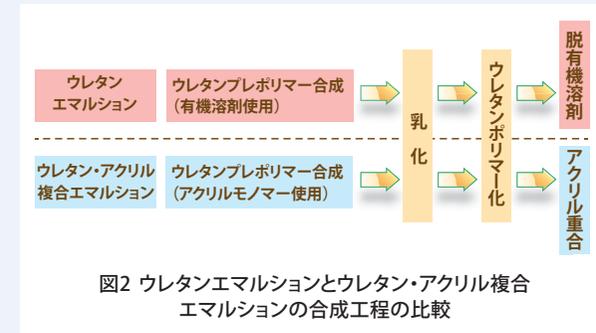


図2 ウレタンエマルジョンとウレタン・アクリル複合エマルジョンの合成工程の比較

2. ウレタン・アクリル複合エマルジョンの構造

エマルジョンの性質を知るための有用なデータとして粒子径が挙げられる。図3はウレタンエマルジョンを有機溶剤中で合成した場合と、アクリルモノマーを使用してウレタン・アクリル複合エマルジョンを合成した場合の粒子径分布を比較した結果である。有機溶剤を使用した場合の合成工程で脱溶剤するため有機溶剤の残存はない。しかし

当社のウレタン・アクリル複合エマルジョンは、反応時に有機溶剤として使用しているアクリルモノマーを高分子量化する。その場合ウレタンとアクリルは同一粒子中に存在するため、ウレタン単独のエマルジョンと比較して粒子径が増大する。

また、親水性がないアクリル成分は親水基を持つウレタン成分に包まれる状態でエマルジョン化されていることが予想でき、粒子としてはコアシェル構造、マイクロ相分離構造、相互貫入高分子網目 (IPN) 構造の3つの構造が考えられる(図4)。

コアシェル構造は、2種類の成分の一方が核(コア)を形成し、もう一方の成分がその周囲を囲む殻(シェル)を形成した構造である。マイクロ相分離構造は反発力が働く高分子成分が分子内に共存するとき、その分子の凝集状態で分子

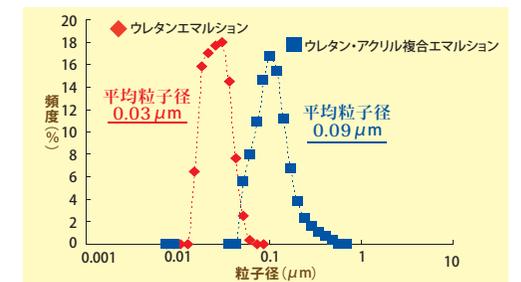


図3 ウレタンエマルジョンとウレタン・アクリル複合エマルジョンの粒子径分布の比較

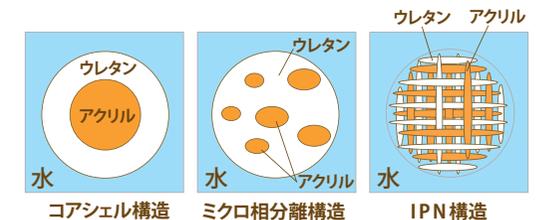


図4 ウレタン・アクリル複合エマルジョンの予想構造

内相分離と同種成分の凝集という過程を経て起こる構造である。IPN構造は異種の架橋高分子が相互に侵入し合った網目構造である。

3. ウレタン・アクリル複合エマルジョンのフィルム物性

ウレタン・アクリル複合エマルジョンのフィルム特性を検証するために、①ウレタンエマルジョン②アクリルエマルジョン③ウレタンとアクリルの混合エマルジョン④ウレタン・アクリル複合エマルジョンの4タイプで比較を行った(表2)。

表2 ウレタン・アクリル混合と複合のフィルム特性の比較

| タイプ | ①ウレタン | ②アクリル | ③混合 | ④複合 |
|-------------------------|-------|--------|-----|-----|
| 最低造膜温度(°C) | 5以下 | 150以上 | 30 | 5以下 |
| フィルム外観 | 透明 | (作製困難) | 白濁 | 透明 |
| 抗張力(N/mm ²) | 10 | | 40 | 35 |
| 伸度(%) | 500 | | 5 | 300 |

1) フィルム形成機構

ウレタンエマルジョンは、水が揮発すればフィルムが容易に作製できる。フィルムの形成機構は図5に示すように、4つの段階を経る。第二段階、第三段階では水の揮発が次第に進み、第四段階で雰囲気が最低造膜温度(MFT)以上でウレタンエマルジョンの粒子が融着し、均一なフィルムが得られる。

一方、②のアクリルエマルジョンは最低造膜温度が150°C

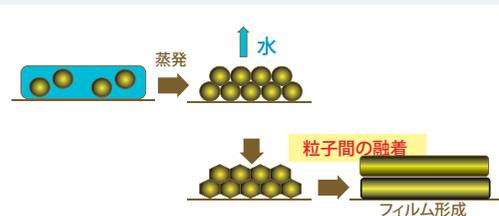


図5 エマルジョンのフィルム形成機構

以上と非常に高く、単品でのフィルム形成は困難である。アクリルエマルジョンにウレタンエマルジョンを混合することによりウレタン成分が造膜し、③のように比較的低温でフィルム形成が可能になる。しかしウレタン成分中に分散しているアクリル成分のサイズは不均一で大きく、透過する光が乱反射するために、白濁したフィルムになってしまうことが多い。

当社のウレタン・アクリル複合エマルジョンは、エマルジョン粒子一つひとつにウレタン成分とアクリル成分が存在するために、フィルム形成時にはそれぞれがより均一に分散している。そのため図6のように透明度が高く、抗張力・伸度の高い優れたフィルムを得ることができる。

2) フィルム特性の違い

ウレタンエマルジョンのフィルムは伸度が高いが、アクリルとのエマルジョン混合フィルムでは抗張力は高くなるものの、伸度の大幅な低下が見られる。しかし、複合エマルジョンのフィルムでは、伸度・抗張力の両方がバランスよく保持されており、2つの樹脂それぞれの特長を併せ持つフィルム特性を保持していることがわかる。

図7では得られたフィルムの動的粘弾性測定データより損失弾性率E''の値の比較を行っている。ウレタン由来とアクリル由来の特長的なピークが見られるが、混合と比較

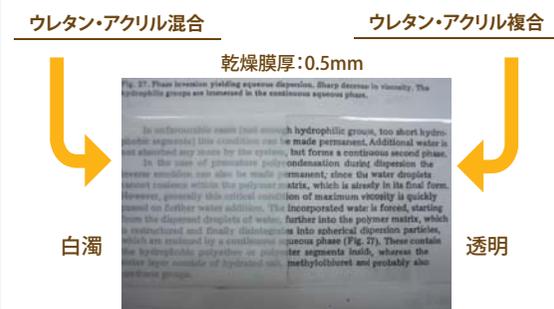


図6 ウレタン・アクリル混合と複合のフィルム透明度の比較

して複合エマルジョンは顕著にウレタン単独のピークに近い値を示していることがわかる。このデータからも複合エマルジョンにより形成されたフィルムはウレタンとアクリルが均一に分散していることがわかる。

4. 複合エマルジョンの現状と今後

1) 当社のウレタン・アクリル複合エマルジョンの開発例

当社のウレタン・アクリル複合エマルジョンはアニオン性2品種、カチオン性1品種の計3品種を開発品として提案している(表3)。

この開発品は金属の表面処理用途向けに開発したため全て高硬度品であるが、ベースとなるウレタン成分とアクリル成分の組み合わせによって幅広いカスタマイズが可能であり、さまざまな性能・機能を付与できる特長がある。

2) さらに高性能化に向けて

塗料、コーティング剤、バインダーなどの用途に用いられているウレタンエマルジョンには高度な耐水性、耐溶剤性、耐薬品性、耐候性、密着性などが要求されている。その解決手段としては官能基の各種架橋機構を利用した性能の向上が一般的だが、ウレタンエマルジョンに官能基を導入することは合成上限界があり、一定量を超えた導入は非常に困難である。

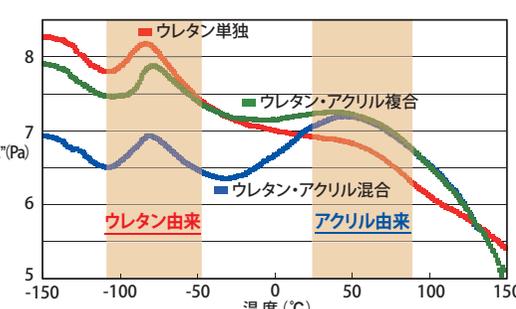


図7 ウレタン・アクリル混合と複合の損失弾性率E''の比較

そこで当社は種々のアクリルモノマーをウレタン・アクリル複合エマルジョンに導入することで幅広い官能基を導入し、新たな性能の発現するエマルジョンを開発している。

今後の複合エマルジョンはさらなる高機能化に対応するため、ウレタン・アクリル複合エマルジョンだけでなく、第三、第四の高分子材料とのハイブリッド化も検討している。これまではそれぞれの単独樹脂で困難であった性能の両立を達成することが可能となり、多くの分野でますます中心的な存在として活躍していくものと考えている。

表3 ウレタン・アクリル複合エマルジョンの開発品例

| 開発品情報 | 開発品名 | 開発品A | 開発品B | 開発品C |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | ウレタン/アクリル(重量比) | 75/25 | 50/50 | 60/40 |
| イオン性 | アニオン | アニオン | カチオン | |
| 性状 | 外観 | 乳白色半透明液状 | 乳白色液状 | 乳白色半透明液状 |
| | 不揮発分(%) | 32~34 | 32~34 | 24~26 |
| | pH(有姿) | 7.0~9.0 | 7.0~9.0 | 7.5~9.5 |
| | 粘度(mPa·s/20°C) | 20~100 | 5~50 | 5~50 |
| | 平均粒径 ^{※1)} (μm) | 0.01~0.02 | 0.03~0.10 | 0.01~0.02 |
| | 最低造膜温度 ^{※2)} (°C) | 約30 | 約30 | 約80 |
| | 造膜助剤の有無 | あり | あり | なし |
| フィルム物性 | 抗張力(N/mm ²) | 43 | 48 | 35 |
| | 伸度(%) | 200 | 7 | 10 |
| | ガラス転移点 ^{※3)} (tan δ)(°C) | 125 | 125 | 114 |
| | 熱軟化温度 ^{※4)} (°C) | 186 | 178 | 222 |
| | 熱溶解温度 ^{※4)} (°C) | 203 | 190 | 241 |
| フィルム外観(目視) | 透明 | 透明 | 透明 | |
| 鉛筆硬度 | H | 2H | H | |
| 耐溶剤性試験 ^{※5)} | 温水(40°C) | 3/2 | 0/4 | 3/6 |
| | 酢酸エチル/トルエン=1/1 | 89/117 | 105/134 | 69/118 |
| | IPA | 36/43 | 28/35 | 10/17 |

※1) 平均粒径測定方法: ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150(日機装機)、測定原理: 動的光散乱法
 ※2) 最低造膜温度測定条件: 造膜温度(MFT)試験装置(ヨシミツ精機機)膜厚約300μm(wet)
 ※3) ガラス転移点測定方法: 動的粘弾性測定装置(Rheogel-E4000; 株式会社島津製作所)
 ※4) 熱軟化温度測定条件: 流出開始温度を「熱軟化温度」とする。
 熱溶解温度測定条件: 1/2法温度を「熱溶解温度」とする。島津7079 CFT-500D(株式会社島津製作所)
 ※5) 浸漬試験結果の記載値=面積増加率/重量増加率を示す。
 各液24時間浸漬、初期(2×4cm)を0%とした増加率を示す。