

新規ラクトン環含有アクリルポリマー 「アクリビューア®」の開発



企業レポート

上田 賢一*

Development of New Acrylic Polymer “ACRYVIEWEA”
Containing Lactone-rings

Key Words : Acrylic polymer, Lactone-rings, Reactive processing, Optical film

1. はじめに

日本触媒が開発し企業化した新規なアクリルポリマーであるラクトンポリマー「アクリビューア®」は、液晶テレビやスマートフォンに使用される光学フィルム用材料として需要が拡大している。このラクトンポリマーは、 α -ヒドロキシメチルアクリレート（以下、RHMAと略称）とメタクリル酸メチル（以下、MMAと略称）を共重合した後、分子内でラクトン環化する事で得られる。

このラクトンポリマーを用いる事で、アクリルポリマー特有の透明性と共に、耐熱性を付与でき、また本技術に共重合やポリマーアロイの技術を組み合わせる事で、光学物性のコントロールが可能となり、液晶表示装置の視野角を拡大する事が可能となる。

日本触媒は、1941年の創業以来、触媒を用いた酸化技術による基礎化学品類とその誘導品の合成をキーテクノロジーの一つとしてきた。特にアクリル酸とその誘導品、例えば高吸水性樹脂は当社の主要製品として世界シェアトップの位置を占めるまでになっている。また、新規なキーマノマー及びそれを用いたポリマー類を開発、企業化し高機能化製品として世界に送り出してきた。

本稿では、そのキーマノマー（RHMA）の合成技術と、メタクリル酸メチルと共重合した後、分子内環化して得られるラクトンポリマーの合成技術、そして現在本ポリマーの主用途となっている光学フィルムへの展開について述べる。

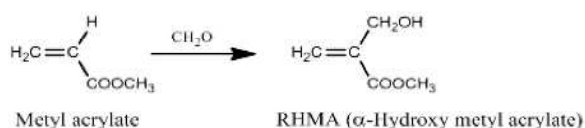


Fig.1

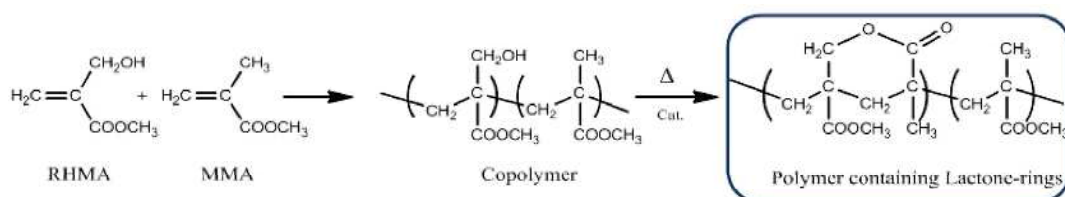


Fig.2



* Kenichi UEDA

1961年9月生まれ
大阪大学大学院 工学部 応用精密化学
科修士課程 (1986年)
現在、株式会社日本触媒
経営企画室 開発部 部長
修士 高分子化学・合成化学
TEL : 06-6223-9243
FAX : 06-6223-9236
E-mail : ken-ichi_ueda@shokubai.co.jp

2. キーマノマー（RHMA）の開発

RHMA 合成反応の反応メカニズムは Fig.3 で示すが、この反応は 1973 年に森田-Baylis-Hillman 反応として見出され¹⁾、BASF 社にてアクリル酸エステル (AR) に直接メチロール基を導入する反応²⁾として改良検討された。反応は、触媒の三級アミンの窒素原子の孤立電子対が、AR の β 位の貧電子ビニル基炭素にマイケル付加反応することから始まる。

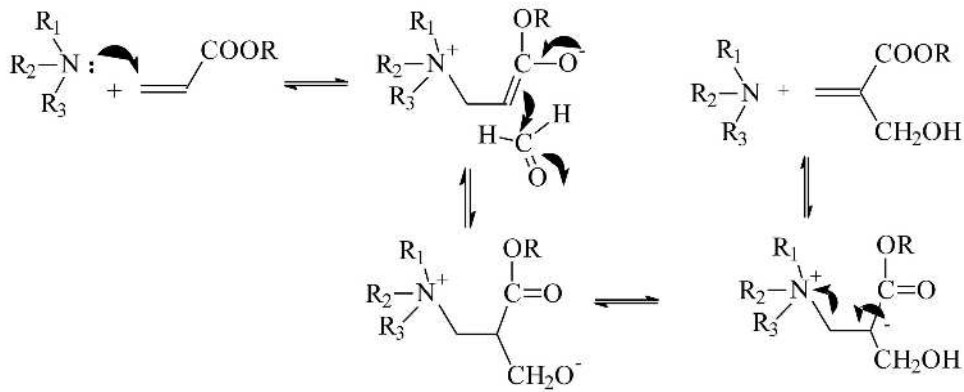


Fig.3

当社はこの触媒として、N,N-ジメチルアミノ基を有する三級アミン（特にトリメチルアミン）に特定量の水を添加し水層を反応場、油層を生成物の安定場として油／水の不均一系を形成することで、触媒の失活を抑制すると共に反応速度と選択率を著しく向上できることを見出した。

この比較的安価な触媒を用いた反応系を見出したことで、高い生産性／反応収率と共に触媒回収が可能となり工業化製法として確立した。

3. 分子内環化反応によるラクトンポリマーの合成

RHMAとMMAの共重合体が分子内で環化反応しラクトン環を形成する事は、既に知られていた³⁾が工業化はされていなかった。

我々は、環化に伴い発生するメタノールを定量することで、環化反応の反応速度を測定し解析した。その結果、触媒としてリン酸エステルを用いることで反応を大きく加速でき、200℃以上の高温では、

連続的な処理も可能な反応速度となることが分かった。(Fig.4, 5)

これら環化反応に関する知見を元に、工業的な製造プロセスを検討し、RHMAとMMAの共重合を溶媒下で行い、引き続きラクトン化触媒であるリン酸エステルを注入、押出機にポリマー溶液として導入し脱溶媒と共に200℃以上でラクトン環化を完結する革新的なりアクティブプロセッシング（反応押出）技術を確認し、工業化に成功した。

4. 光学フィルムへの展開

本ラクトンポリマーを光学フィルムに適応しようとした際に、分子内環化で発生する微小なポリマーゲルの抑制が必要となる。我々は、重合段階からポリマーの分岐を抑制する為、重合開始剤として特殊なt-アミル型過酸化触媒を用いる事で分子からの水素引き抜き反応を抑制出来る事を見出し、微小ゲルの根絶に成功した。

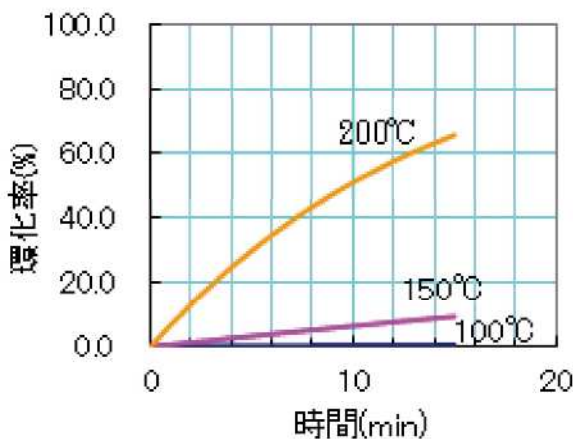


Fig.4 環化反応シミュレーション（無触媒）

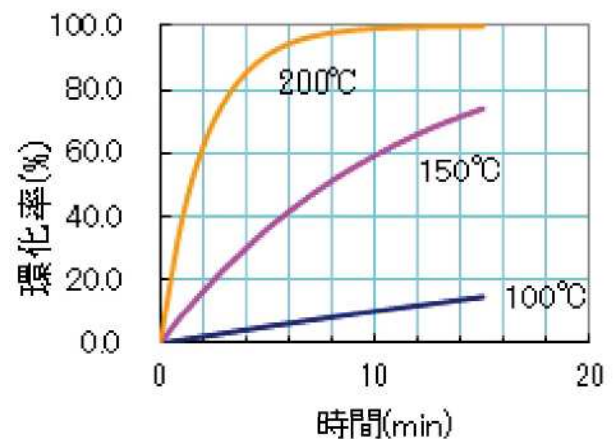


Fig.5 環化反応シミュレーション（リン酸エステル添加）

また、光学フィルム化において押出加工を行ったところ成形体の端部が発泡する問題に直面した。これら発泡は成形体中のメタノール量が増加していた事から、ポリマー系中に残存する極僅かな CH_2OH 基や水分とポリマー側鎖のエステル部分との間のエステル交換反応によりメタノールが発生する事が原因であると考えた。これは、系中に残存するリン酸エステルが過剰反応を誘発している為起こる問題であり、押出脱揮の後半部分で有機酸金属塩を注入する事でラクトン化触媒を失活させる技術を開発し、ラクトンポリマー合成法が完成した。



「アクリビュア」ポリマープラント 生産能力 9,000トン/年



「アクリビュア」ペレット



「アクリビュア」フィルム (当社フィルムパイロット装置)

5. おわりに

2006年に3,000トン/年の生産能力を持つ「アクリビュア」第1プラントが、原料であるRHMAモノマープラントとともに当社姫路製造所に完成し、商業生産を開始した。更に2007年には、「アクリビュア」第2プラント(3,000トン/年)を増設し、生産能力を倍増した。

「アクリビュア」フィルムは、その優れた透明性、光学性能、耐久性等から、液晶表示性能の向上が可能な重要な材料として市場で徐々に認められてきた。大型テレビや拡大するスマートフォン、タブレットなどにも用いられ、その需要量が拡大している。この旺盛な需要に応えるため、2016年「アクリビュア」第3プラントを建設し、合計9,000トン/年の生産能力となった。

現在、当社の若い研究者達が、「アクリビュア」の更なる進化と拡大に向けて、挑戦を続けてくれている。

今後、本技術が光学フィルムのみならず、多くの用途に適用され、広く産業の発展に貢献することを願ってやまない。

参考文献

- 1) USP3743669
- 2) USP465432
- 3) Polymer.prepr.,8,1,576 (1967) J.A.Powell et.al.

参考資料

- 1) 日本化学会近畿支部研究最前線講演会 2014
「ラクトン環含有アクリルポリマーの開発と工業化」
- 2) 企業研究者たちの感動の瞬間 (化学同人社 出版)
有機合成化学協会・日本プロセス化学会編

*本研究開発テーマは、平成25年度 日本化学会化学技術賞を受賞。「光学フィルム用ラクトン環含有アクリルポリマーの開発と工業化」