

# 光硬化性シルセスキオキサン(SQ)

新製品開発研究所 鈴木 浩

オキセタニル基(OX)やアクリル基(AC)などの光重合性基を有するシルセスキオキサン(SQ)の合成、およびそれらSQの光硬化型材料への応用について検討した。

光カチオン硬化性のOX-SQは、トリエトキシシリルオキセタン(TESOX)をIPA溶媒中で加水分解し、縮重合させることで合成された。得られたOX-SQは、数平均分子量が約2,000の無色透明の粘性液体であり、種々の汎用溶媒に可溶であった。OX-SQの合成において、TESOXの初期仕込み濃度が高くなるほど、生成物の分子量および分子量分布が増大する傾向にあった。NMR等の機器分析によれば、得られたOX-SQは種々の骨格構造を有するSQの混合物からなることが明らかとなった。OX-SQは、光カチオン系の開始剤によって良好に光硬化し、耐溶剤性に優れた高硬度(6H)のコーティング膜を形成した。

光硬化性SQの分子骨格の一部にシリコン鎖(Si)を導入したOX-Si-SQ、AC-Si-SQの合成およびその物性についても検討した。これらSQは汎用の光硬化性モノマーと良好な相溶性を示し、透明な無溶剤型樹脂の調製が可能であった。光硬化により得られた樹脂硬化膜は、油性インキを完全に弾くなどの優れた耐汚染性を有しており、シリコンの特性が良好に付与されていたことが明らかとなった。

## 1 緒言

シルセスキオキサン(SQ)とは<sup>1-13)</sup>、Fig.1に示したような種々の構造を持つ一連のネットワーク状ポリシロキサン(シリカ)の総称であり、3官能の加水分解性基を有する有機シラン、例えば、アルキルトリアロキシシランなどを加水分解し、縮重合させることで合成できる。

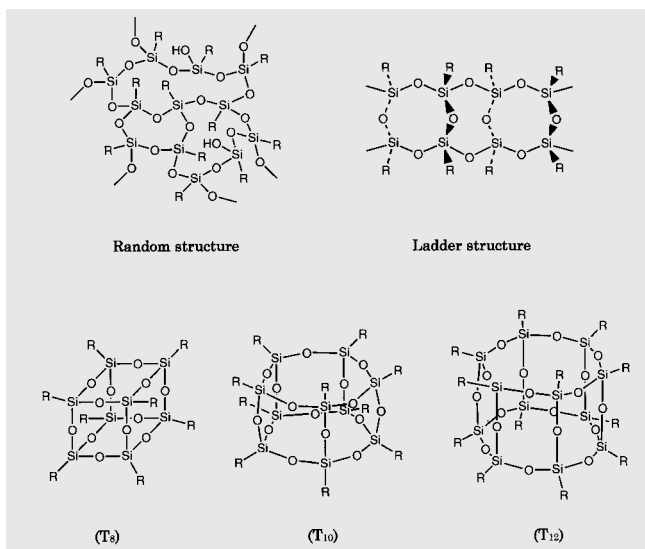


Fig.1 Various structures of SQs

SQは無機シリカ(SiO<sub>2</sub>)と有機シリコン(R<sub>2</sub>SiO)の中間的存在に位置づけることができ、一般にRSiO<sub>3/2</sub>の組成式で表される。SQは完全な無機物質であるシリカとは異なり、汎用の有機溶剤に可溶であるから、製膜等の加工・成形が容易に行える利点がある。また、SQには種々の有機官能基を導入す

ることができるため、非線形光学特性<sup>4)</sup>や蛍光特性<sup>5)</sup>などの特殊な機能を有するSQを合成することも可能である。新規な有機-無機ハイブリッド材料への応用など、SQは高度な機能を秘めた物質として近年注目を浴びている<sup>4-9)</sup>。

本研究では、「光硬化性シルセスキオキサン」と題して、光重合性基[オキセタニル基(OX)、アクリル基(AC)]を有するSQの合成、光硬化性および硬化物の物性について検討した。また、光硬化性SQの分子骨格の一部にシリコン鎖を導入したSQ(OX-Si-SQ、AC-Si-SQ)の合成およびそれら硬化物の物性等についても検討した。

## 2 実験

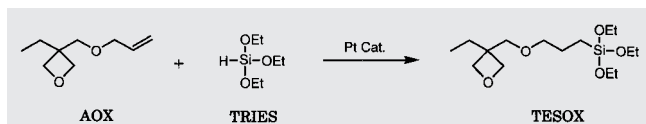
### 2.1 試薬

トリエトキシシラン(TRIES)および3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタン(AOX)は東亜合成(株)製品を用いた。塩化白金酸六水和物(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O)およびベンゾニトリルは和光純薬(株)製品を用いた。、-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン(OH-Silicone)および(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン(AC-TRIMS)は信越化学工業(株)製品を用いた。イソプロピルアルコール(IPA)および水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(Me<sub>4</sub>NOH 10%aq.)はキシダ化学(株)製品を用いた。

### 2.2 合成

#### 2.2.1 Triethoxysilyl-Oxetane(TESOX)

AOXとTRIESとのヒドロシリレーション反応を利用してTESOXを合成した(Scheme 1)。



Scheme 1

窒素置換した500mLの反応器に、AOXを103.1g (660mmol)  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ のベンゾニトリル溶液(0.05mol/L)を0.3mL仕込んだ。系内を70 に加熱・攪拌し、98.6g (600mmol)のTRIESを滴下ポートにより徐々に反応器に加えた。反応の進行を系内の発熱により確認し、引き続き、反応温度を80 付近に保ちながらTRIESを滴下した。滴下終了後、80 において4時間攪拌放置して反応を完結させた。その後、減圧精留により無色透明のTESOXを単離・精製した。単離収率70%、沸点 $\sim 130$  /0.1torr、純度 $> 98\%$ であった。

$^1H$ NMR(270MHz,  $C_6D_6$ )(ppm) : 1.21(t,9H,  $CH_3CH_2OSi$ ); 3.84(q,6H,  $CH_2CH_2OSi$ ); 0.78(m,2H,  $-CH_2Si$ ); 1.88(m,2H,  $CH_2CH_2CH_2Si$ ); 3.39(t,2H,  $-O-CH_2CH_2$ ); 3.39(s,2H,  $-CH_2-O-CH_2CH_2$ ); 0.75(t,3H,  $CH_3-CH_2-C$ ); 1.65(q, 2H,  $CH_3-CH_2-C$ ); 4.37(2d,4H,  $-CH_2-$ oxetane).

### 2.2.2 Oxetanyl-Silsesquioxane (OX-SQ)

OX-SQの代表的な合成例を以下に示した。

300mLの反応器に、19.23g (60mmol)のTESOXおよび50mLのIPAを仕込んだ。室温において、系内を攪拌しながら、3.41gの  $Me_4NOH$ 水溶液(5.1%aq:  $Me_4NOH$  2mmol,  $H_2O$  180mmol)を加えた。室温で24時間攪拌放置した後、系内にトルエン100mLを加え、分液ポートを用いて反応溶液を飽和食塩水により洗浄した。分液ポート内の水層が中性になるまで水洗を繰り返した後、有機層を分取、無水硫酸ナトリウムで脱水した。その後、減圧下でトルエンなどを留去させることで目的のOX-SQを得た。

### 2.2.3 Oxetanyl-Silicone-Silsesquioxane (OX-SI-SQ)

シリコンの含有量が20wt%のOX-SI-SQの合成例を以下に示した。

TESOX 64.10 g (200mmol)、OH-Silicone 10.47g[信越化学工業(株)製X-21-5841、Mn=1,000~2,000]および100gのIPAを300mLの反応器に仕込んだ。室温において、系内を攪拌しながら、21.86gの  $Me_4NOH$ 水溶液(1.25%aq:  $Me_4NOH$  3mmol,  $H_2O$  1,200mmol)を徐々に加えた。その後の反応操作および生成物の単離操作は、OX-SQのときと同様であった。

### 2.2.4 Acryloxy-Silicone-Silsesquioxane (AC-SI-SQ)

AC-TRIMS 19.2 g (60mmol)、OH-Silicone(X-21-5841) 1.84 g、 $Me_4NOH$ 水溶液3.41g (5.1%aq:  $Me_4NOH$  2mmol,  $H_2O$  180mmol)およびIPA 50mlを用いて、AC-SI-SQ (Silicone 10wt%)を合成した。反応操作等は先と同様であった。

## 2.3 機器分析

GPCは、東ソー(株)製[ポンプ:CCPS, カラムオープン:CD-8011, カラム:TSK-GEL (G2500HXL+G1000HXL), RI:RI-8012, 溶離液:THF 1mL/min. 40 ]を用いた。IRスペクトルは、Nicolet社製5DXCを用いた。 $^1H$ NMRは、JEOL社製JNM-EX270型を、 $^{29}Si$ NMRは、JEOL社製JNM-EX400型を用いた。

## 2.4 UV硬化試験

UV硬化試験における、UV照射装置および照射条件は以下の通りであった。

装置:アイグラフィックス(株)製UB062-5B  
光源、高さ:80W/cm集光型高圧水銀灯、10cm  
コンベアスピード:10m/min、UV照射量:90mJ/cm<sup>2</sup>  
光開始剤:東芝シリコン(株)製UV9380C[ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート45%含有]、2~3wt%

## 3 結果および考察

### 3.1 合成

#### 3.1.1 TESOX

塩化白金(IV)酸触媒を用いたAOXとTRIESとのヒドロシリレーション反応によりTESOXを合成した(Scheme 1)。Fig.2に、TESOXのIRスペクトルのチャートを、Fig.3には $^1H$ NMRスペクトルとその帰属を示した。

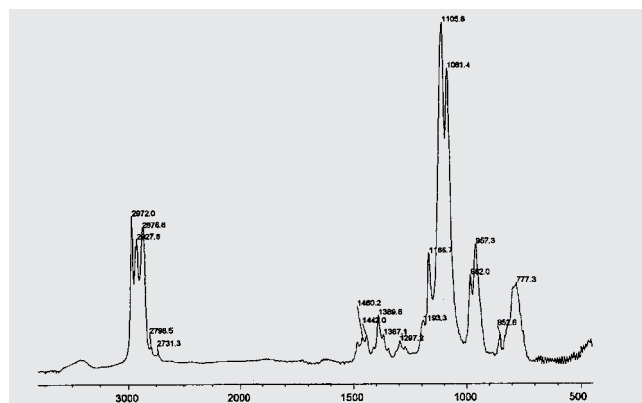


Fig.2 IR spectrum of TESOX

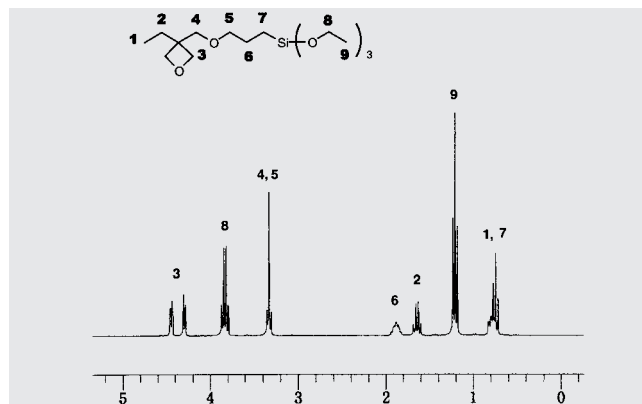
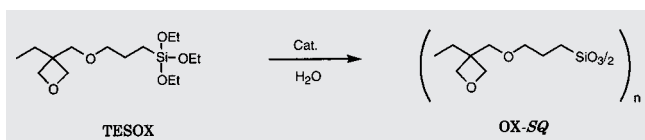


Fig.3  $^1H$  NMR spectrum of TESOX

IRスペクトルにおいて、オキタン環に由来する振動吸収が  $980\text{cm}^{-1}$  に観測された。 $^1\text{H NMR}$ では、1.27および3.84ppmにエトキシシリル基に由来するシグナルが、4.37ppmにオキセタン環に由来するシグナルがそれぞれ観測された。これらはFig.3に示したようなTESOXの構造を支持していた。

### 3.1.2 OX-SQ

TESOXをアルカリ雰囲気下で加水分解し、縮重合させることでOX-SQを合成した (Scheme 2)。



Scheme 2

得られたOX-SQは、無色透明の粘稠性液体であり、トルエン、THF、アセトン等、種々の汎用溶媒に可溶であった。

GPC (Fig.7) 分析によれば、高分子量側に若干のショルダーが見られ、種々の骨格構造を有するOX-SQの混合組成物であることを示唆していた。GPC測定の結果より求めたOX-SQの分子量 (ポリスチレン換算) は、数平均分子量 (Mn) が1,900、重量平均分子量 (Mw) は2,500、分子量分布 (Mw/Mn) は1.32であった。

Fig.4およびFig.5に、OX-SQのIRおよび $^1\text{H NMR}$ スペクトルを示した。

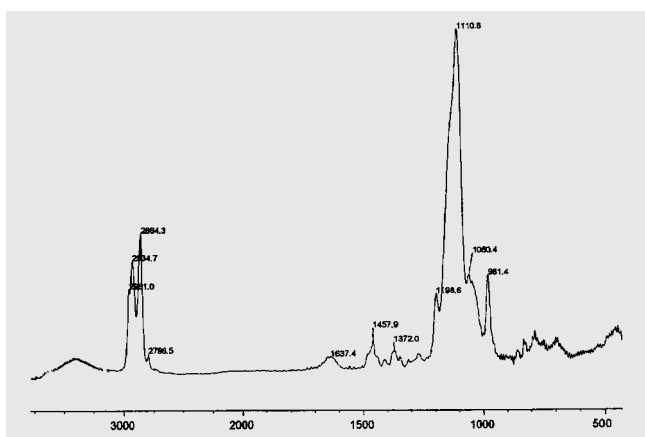


Fig. 4 IR spectrum of OX-SQ

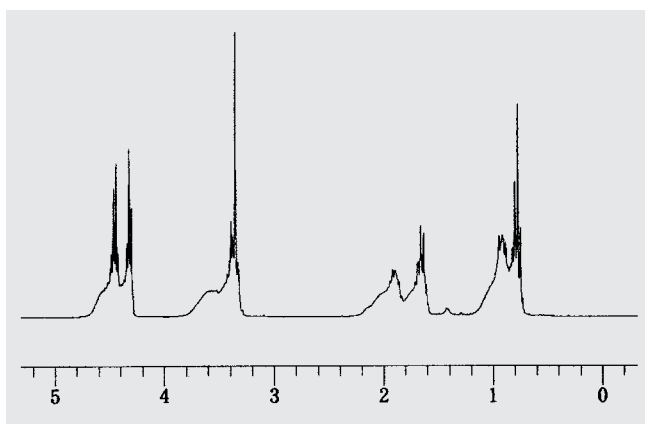


Fig. 5  $^1\text{H NMR}$  spectrum of OX-SQ

IRスペクトルにおいて、 $981\text{cm}^{-1}$ にオキタン環に基づく吸収が、 $1110\text{cm}^{-1}$ 付近にはSi-O-Si結合に由来する吸収が観測された。 $^1\text{H NMR}$ によれば、オキセタン環を表すシグナルが4.3~4.5ppmに観測されたが、EtOSi基に由来するシグナル (1.3および3.8ppm) は観測されなかった。このことは、OX-SQの合成反応において、オキセタン環が分解することなく、EtOSi基が良好に消費されたことを示していた。

TESOXの加水分解によって生成するOX-SQには、ラダー型やランダム型構造を有するもの、およびカゴ型構造を持つものなど、種々のOX-SQが混在すると考えられる。 $^1\text{H NMR}$ チャートにおいて、ブロードなシグナルと鋭いピークとが同時に観測されたことは、そのことを示唆していた。このうち鋭いピークは、規則正しい構造 (例えばカゴ型) を有するOX-SQに由来すると考えられる。

Fig.6に、OX-SQの $^{29}\text{Si NMR}$ スペクトルを示した。

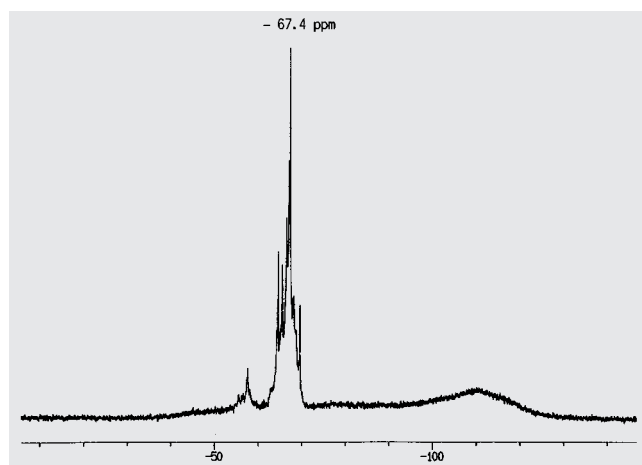


Fig. 6  $^{29}\text{Si NMR}$  spectrum of OX-SQ

SQ構造のSi-O-Siに帰属されるシグナルが、 $-60\sim-70\text{ppm}$ の領域で観測された。 $^{29}\text{Si NMR}$ から分かるように、 $-67.4\text{ppm}$ に観測された鋭いピークは、規則正しいSQ構造の存在を示していた。

Table 1およびFig.7に、生成するOX-SQの分子量および分子量分布に対して、モノマー (TESOX) の仕込み濃度が及ぼす影響を検討した結果を示した。TESOX (60.0mmol)  $\text{Me}_2\text{NOH}$  触媒 (2.0mmol) および $\text{H}_2\text{O}$  (180.0mmol) の仕込み量を一定とし、溶媒 (IPA) 量を変えることで仕込み濃度を調節した。

Table 1 Effect of Monomer Concentration of the Syntheses of OX-SQ<sup>a)</sup>

TESOX (mmol)	Synthesis condition			GPC analysis of OX-SQ	
	$\text{Me}_2\text{NOH}$ (mmol)	$\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	IPA (mL)	Mn	Mw/Mn
60	2	180	50	1,900	1.40
60	2	180	100	1,850	1.38
60	2	180	1,000	1,650	1.30

a) Reacted at room temperature.

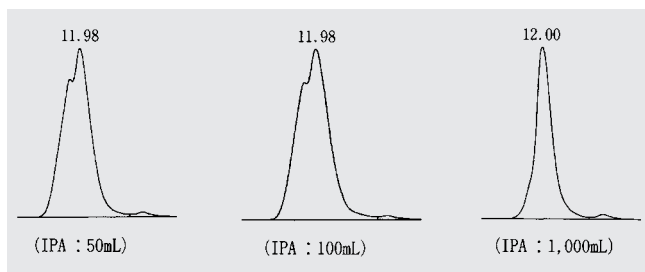


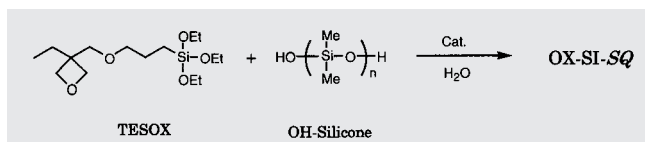
Fig.7 GPC profiles of OX-SQ prepared in IPA.

GPCの結果から分かるように、モノマー仕込み濃度が低くなると、分子量および分子量分布が低下する傾向にあった。

かなりの低濃度系 (IPA:1,000mL) において、単峰性の分子量分布を有するOX-SQが生成した。モノマー濃度が高い場合は、ラダー型やランダム型構造のものが生成しやすくなるため、分子量および分子量分布が増大すると考えられる。一方モノマー濃度が低いと、分子量および分子量分布の低下が観測されたことから、単分散に近いカゴ状のOX-SQが生成する傾向にあると考えられる。一般に、SQ生成における重縮合反応は平衡反応であり<sup>3,12)</sup>、濃度によって骨格構造の異なるものが生成する。OX-SQの生成反応もこれと同様であった。

### 3.1.3 OX-SI-SQ

TESOXを加水分解し、末端にOH基を有するシリコーン (OH-Silicone) と共縮重合させることで、OX-SQの一部にシリコーン鎖を導入したOX-SI-SQを合成した (Scheme 3)。



Scheme 3

得られたOX-SI-SQは、ほぼ無色透明の外観を呈しており、種々の汎用溶媒に可溶、数平均分子量は約2,000であった。

Fig.8に、OX-SI-SQの<sup>29</sup>SiNMRスペクトルを示した。

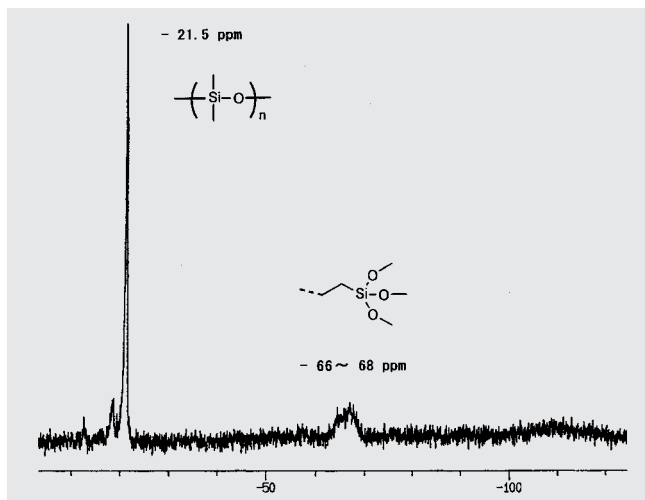


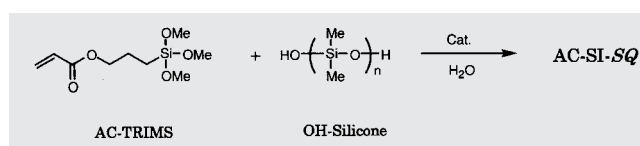
Fig.8 <sup>29</sup>Si NMR spectrum of OX-SI-SQ

シリコーン骨格に由来するシグナルが-21.5ppmに、SQ骨格に由来するシグナルが-66 ~ 68ppmにそれぞれ観測された。<sup>29</sup>SiNMRの結果は、シリコーンおよびSQの両骨格構造がOX-SI-SQ中に存在していることを支持していた。

尚、比較的分子量の低いシリコーン (信越化学(株)製X-21-5841) を用いて合成したOX-SI-SQは、無色透明の外観を呈していたが、分子量約4,000のシリコーン (チッソ(株)製、DMS-21) を用いて合成したOX-SI-SQは、外観が白濁する結果となった。

### 3.1.4 AC-SI-SQ

AC-TRIMSを加水分解し、OH-Silicone (X-21-5841) と共縮重合させることで、アクリル基およびシリコーン鎖を有するSQ (AC-SI-SQ) を合成した (Scheme 4)。



Scheme 4

生成したAC-SI-SQの数平均分子量は、約2,000であった。得られたAC-SI-SQは、ほぼ無色透明な外観を示しており、シリコーン鎖がうまく導入されたことを示唆していた。

Table 2は、AC-SI-SQの合成におけるOH-Siliconeの仕込量、反応操作および生成した種々のAC-SI-SQの外観を示したものである。AC-SI-SQ中のシリコーン含有量は、それぞれ10、20、30、40wt%であった。

Table 2 Synthesis of Various AC-SI-SQ on Several Conditions

Exp. No.	Synthesis conditions <sup>a)</sup>		AC-SI-SQ	
	OH-Silicone (g)	Procedure <sup>b)</sup>	Silicone (wt%)	Transparency <sup>c)</sup>
AC-1 <sup>d)</sup>	1.84	A	10	○
AC-2	4.13	A	20	×
AC-3	11.01	A	40	×
AC-4	4.13	B	20	△
AC-5	7.08	C	30	○

a) AC-TRIMS : 23.43g (100mmol), Me<sub>2</sub>NOH (10%aq.) : 0.91g (1mmol), H<sub>2</sub>O : 5.40g (300mmol), IPA : 30.0g, at room temperature.

b) A : Mixture of Me<sub>2</sub>NOH(10%aq.) and H<sub>2</sub>O was charged at one.

B : Me<sub>2</sub>NOH(10%aq.) was charged, after 2 h, H<sub>2</sub>O was charged at one.

C : Me<sub>2</sub>NOH(10%aq.) was charged, continuously, H<sub>2</sub>O was charged little by little.

c) ○ : clear, △ : translucent, × : Opaque d) Me<sub>2</sub>NOH(10%aq.):1.82g (2mmol).

シリコーン含有量10%のAC-SI-SQは、ほぼ透明の外観を示していたが、シリコーンの含有量が増えるに従って、生成したAC-SI-SQは濁りやすくなる傾向にあった。一般に、アクリル化合物はシリコーンとの相溶性が非常に悪いいため、うまく(かなり均一に)シリコーン鎖を導入しないと生成物の透明性が落ちる。AC-TRIMSとOH-Siliconeを用いたAC-SI-SQの合成においては、それぞれの官能基を相互にうまく共加水分解・縮合させることが、透明なAC-SI-SQを得る上でのポイントであると思われる。

### 3.2 応用

**SQ**は完全な無機物質であるシリカとは異なり、種々の有機溶剤や有機化合物に可溶であるから、製膜等の加工・成形が容易に行えるという特長を有している。本研究における光硬化性**SQ**もこの例に洩れず、汎用の有機溶剤に可溶であった。

また、他の光硬化性モノマーとの相溶性も優れており、無溶剤型の光硬化性**SQ**樹脂を容易に調製することが可能であった。そこで、Fig.9に示したような光硬化性モノマーを反応性希釈剤として用い、光硬化型材料への応用を検討した。

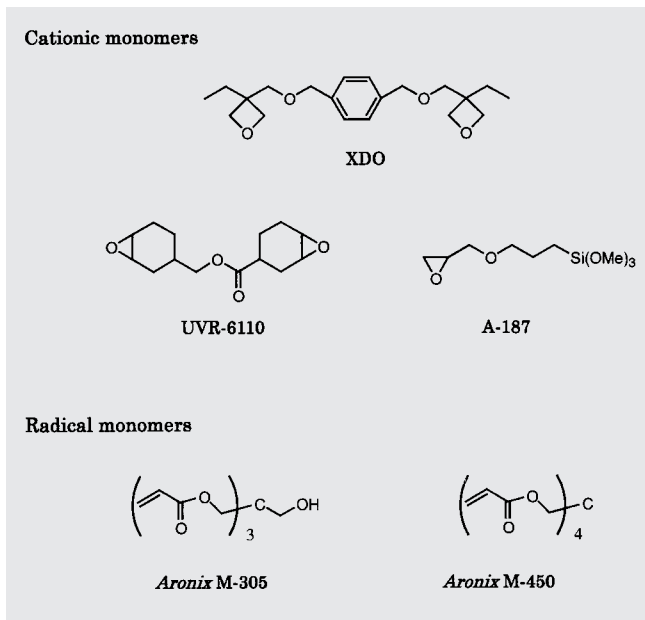


Fig.9 Various photo-curable monomers

#### 3.2.1 OX-**SQ**

2官能のオキセタンモノマーであるXDOを用いて、OX-**SQ**と種々の割合で配合した樹脂にカチオン系光開始剤を加え、パーコートによりガラス基板上に塗布し、薄膜光硬化試験を行った。Table 3に、それら樹脂硬化物の表面硬度を評価した結果を示した。

Table 3 Formulation of XDO with or without OX-**SQ**<sup>a-d)</sup>

Sample No.	OX- <b>SQ</b> (wt%)	XDO <sup>e)</sup> (wt%)	Pencil hardness <sup>b)</sup>	
			flawing	peeling
XSQ-00	-	100	HB	2H
XSQ-01	10	90	HB	5H
XSQ-02	30	70	H	6H
XSQ-03	50	50	2H	6H
XSQ-04	70	30	4H	8H
XSQ-05	100	-	6H	>9H

a) 3 wt% of UV9380C (Toshiba Silicone Corp.) was added as photo initiator.  
 b) Coated on glass substrate to 20 μm thickness with a bar coater.  
 c) Cured with 80 W/cm of high pressure Hg lamp at 10m/min. conveyor speed.  
 d) Irradiation was effected with UV five times to obtain a cured film.  
 e) Difunctional oxetane monomer, available from Tbagosei Co.,Ltd..  
 f) According to JIS K 5400.

いずれの樹脂も光カチオン系開始剤で良好に光硬化し、透明性に優れたコーティング膜を形成した。XDO単独硬化膜の

表面硬度は、キズでHB程度であったが、OX-**SQ**の含有量が増えるに従って、表面硬度およびガラスとの密着性が向上して行くことが明らかとなった。膜の表面物性は、OX-**SQ**単独では、鉛筆硬度でキズ6H、剥離>9Hという高硬度のものであった。

Table 4は、OX-**SQ**と代表的な2官能のエポキシモノマーであるUVR-6110(ユニオンカーバイド社製品)を用いて調製した樹脂の薄膜光硬化試験の結果を示したものである。樹脂硬化物の表面におけるアセトンラビング耐性(膜剥離)を評価した。

Table 4 Formulation of Typical Epoxy Monomer with or without OX-**SQ**<sup>a)</sup>

Sample No.	UVR-6110 <sup>b)</sup> (wt%)	OX- <b>SQ</b> (wt%)	Acetone Resistance <sup>c)</sup>				
			10 min	1 h	2 h	6 h	24 h
USQ-00	100	-	0	0	30	50	>200
USQ-01	90	10	20	40	50	>200	>200
USQ-02	80	20	20	60	>200	>200	>200
USQ-03	60	40	>200	>200	>200	>200	>200

a) 2 wt% of UV9380C was added and coated on glass substrate to 5 μm thickness with a bar coater and cured in the same way as Table 3.  
 b) Cycloaliphatic epoxy monomer, available from Union Carbide Corp..  
 c) Number of rubbing times against a cotton wetted with acetone.

UVR-6110単独では、硬化直後はアセトンラビング耐性を全く示さなかったが、OX-**SQ**を配合させることで、硬化直後のアセトン耐性の向上が見られた。特に、OX-**SQ**を40部配合させた樹脂では、光硬化により強固なネットワークが形成されたと考えられ、硬化直後もほぼ完璧なアセトン耐性を示した。

#### 3.2.2 OX-SI-**SQ**

Table 5は、種々のOX-SI-**SQ**を光硬化させ、硬化膜の表面物性を検討した結果を示したものである。

Table 5 Surface Properties of Photo Cured Films from OX-SI-**SQ**<sup>a)</sup>

Sample No.	Silicone <sup>b)</sup> (wt%)	Pencil hardness <sup>c)</sup>	Pollution-free property <sup>d)</sup>	
			initial	after wiping <sup>e)</sup>
XSQ-00	-	6H	×	×
XSQ-10	10	5H	○	○
XSQ-20	20	5H	○	○
XSQ-30	30	4H	○	○

a) 3 wt% of UV9380C was added and coated on glass substrate to 10 μm thickness with a bar coater and cured in the same way as Table 3.  
 b) Weight percent of silicone contents in Ox-SI-**SQ**. c) According to JIS K 5400.  
 d) Lines were drawn using oily Marker, ○: completely repellent, ×: no repellent.  
 e) Wiping with a dry gauze was effected 2,000 times under 500g load.

いずれの樹脂も高速に光硬化(1回パスでタックフリー)することを確認した。得られた硬化膜は、鉛筆硬度4~5H程度を示した。シリコンの含量が増えるに従って、膜表面の硬度は低下していく傾向にあったが、シリコンが30wt%のものから得られた膜でもかなり硬い値(4H)を示した。

次に、シリコンの特性が付与されているかどうかを評価するために、油性インキによる硬化膜表面の耐汚染性試験を行った。シリコン含有量が0%のOX-**SQ**から得られた硬化膜

(Sample No. : XSQ-00) では、油性インキは全く弾かなかった。**SQ**の主鎖骨格は、シリカに近い構造を有しているため、いわゆるシリコンとしての性能(撥水・撥油・表面潤滑等)を示すことはなかった。一方、シリコン鎖を導入したOX-SI-**SQ**から得られた硬化膜は、油性インキを完全に弾き、優れた耐汚染性を示した。すなわち、硬化膜の表面にシリコンの性質が良好に付与されていることが明らかとなった。この「油性インキ弾き性能」は、500g重×2,000回の乾拭き試験後でも完全に保持されており、OX-SI-**SQ**から得られた硬化膜は、耐摩耗性にも優れていることが分かった。

Table 6は、OX-SI-**SQ** (Silicone 20wt%含有) と光カチオン重合性モノマーとを配合し、光硬化試験および硬化膜表面物性を検討した結果を示したものである。

Table 6 Formulation of Typical Epoxy Monomers with OX-SI-**SQ**<sup>a)</sup>

Exp. No.	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5	Exp-6
OX-SI- <b>SQ</b> <sup>b)</sup>	100	-	20	20	20	-
UVR-6110	-	100	80	70	60	80
A-187	-	-	-	10	20	20
Transparency of resin	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
Pencil hardness <sup>c)</sup>	5H	5H	5H	5H	5H	5H
Pollution-free property <sup>d)</sup>	○	×	○	○	○	×
After wiping test <sup>e)</sup>	○	×	○	○	○	×

a) 2 wt% of UV9380C was added and coated on glass substrate to 10 μm thickness with a bar coater and cured in the same way as Table 3.  
 b) Containing 20 wt% of silicone. c) According to JIS K 5400.  
 d) Estimated in the same way as Table 5.

OX-SI-**SQ**は、UVR-6110と良好に相溶し、透明な樹脂を与えた。いずれの樹脂も高速に光硬化(1回パスでほぼタックフリー)し、得られた硬化膜は5Hの鉛筆硬度を示した。また、OX-SI-**SQ**を配合させた樹脂から得られた硬化膜も油性インキを完全に弾く性能を有していた。すなわち、汎用のエポキシ樹脂に対して、シリコンの性質を良好に付与できることが明らかとなった。

### 3.2.3 AC-SI-**SQ**

Table 7は、AC-SI-**SQ** (Silicone20wt%含有) と代表的な多官能型アクリルモノマーであるAronix (M-305、M-450 : 東亞

Table 7 Formulation of Typical Aronix with AC-SI-**SQ**<sup>a)</sup>

Exp. No.	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
AC-SI- <b>SQ</b> <sup>b)</sup> (wt%)	50	30	30	10	10
M-305 <sup>c)</sup> (wt%)	50	70	50	90	70
M-450 <sup>c)</sup> (wt%)	-	-	20	-	20
Transparency of resin	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
Pencil hardness <sup>d)</sup>	7H	4H	8H	4H	7H
Pollution-free property <sup>e)</sup>	○	○	○	○	○
After wiping test <sup>f)</sup>	○	○	○	○	○

a) 2 wt% of Darocur-1173 (Ciba-Geigy JP. Corp.) was added as photo initiator and coated on glass substrate to 10 μm thickness with a bar coater and cured in the same way as Table 3. b) Containing 20 wt% of silicone.  
 c) Typical multifunctional acrylic monomers, available from Toagosei Co., Ltd.  
 d) According to JIS K 5400. e) Estimated in the same way as Table 5.  
 f) Wiping with a dry gauze was effected 1,000 times under 500g load.

合成(株)製)とを配合し、光硬化試験および硬化膜表面物性を検討した結果を示したものである。

今回用いたAC-SI-**SQ**は、シリコン鎖を20wt%も含有するにもかかわらず、代表的な3官能のAronixであるM-305と完全に相溶する特長を有していた。希釈溶剤を使わなくても、AC-SI-**SQ**とAronixとで無色透明な樹脂を容易に調製することが可能であった。

いずれの樹脂も良好な光硬化性(3回パスでほぼタックフリー、5回パスで完全タックフリー)を示した。また、アセトン耐性試験の結果も良好で、完全に硬化していることが確認できた。得られた硬化膜の鉛筆硬度は、いずれも4H以上であった。特に、4官能のAronixを配合した樹脂からは、7~8Hに達する高硬度な値を示す硬化物が得られた。膜表面における油性インキの弾き性能を評価したところ、AC-SI-**SQ**を10%添加しただけの樹脂(Exp-4 : 樹脂全体に占めるシリコンの割合は2wt%)からでも良好にインキを弾くような硬化膜が得られることが分かった。乾拭き試験(1kg荷重×500回)後でもこの性能は保持されていた。

## 4 結言

本研究では、多官能の光重合性基を有する種々の**SQ**の合成、およびそれら**SQ**の光硬化型材料への応用について検討した。その結果、以下に示したような結論が得られた。

- (1) 光カチオン硬化型のOX-**SQ**は、TESOXを加水分解・縮重合させることで合成できた。OX-**SQ**は無色透明の粘性液体であり、種々の汎用溶媒に可溶であった。得られたOX-**SQ**は種々の骨格構造を有する**SQ**の混合物からなっていた。
- (2) OX-**SQ**は、光カチオン系の開始剤で良好に光硬化し、透明性、耐溶剤性に優れた高硬度(6H)のコーティング膜を形成することができた。
- (3) 光硬化性**SQ**の分子骨格の一部にシリコン鎖を導入したOX-SI-**SQ**およびAC-SI-**SQ**は、汎用の光硬化性モノマーと任意の割合で溶解した。カチオン系のOX-SI-**SQ**は汎用のエポキシ化合物やオキセタンモノマーと、ラジカル系のAC-SI-**SQ**はAronixなどの多官能アクリレート化合物と、それぞれ良好な相溶性を示した。すなわち、シリコン誘導体でありながら、無溶剤型の樹脂組成物の調製が容易に実現できる特長を有していた。
- (4) OX-SI-**SQ**およびAC-SI-**SQ**から得られた硬化膜は、油性インキを完全に弾くなど、耐汚染性に優れていることが分かり、シリコンの特異的性質が膜表面の物性に良好に付与されていることが明らかとなった。

## 引用文献

- 1) R. H. Baney, M. Ito, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, 95, 1409 (1995).
- 2) D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.*, 95, 1431 (1995).

- 
- 3) J. F. Brown Jr., J. H. Vogt Jr., A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Keiser, K. W. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6194 (1960).
  - 4) K. J. Shea, D. A. Loy, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 6700 (1992).
  - 5) (a) H. W. Oviatt Jr., K. J. Shea, S. Kalluri, Y. Shi, W. H. Steier, L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, 7, 493 (1995). (b) S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, *Macromolecules*, 24, 2682 (1991).
  - 6) Philipp Muller, C. Worner, R. Schafer, R. Mulhaupt, *ACS Polymer Mater. Sci. & Eng.* 76, 51 (1997).
  - 7) A. S. Gondz, *Polym. Adv. Technol.*, 5, 70 (1994).
  - 8) J. V. Crivello, R. Malik, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 35, 407 (1997).
  - 9) L. Lecamp, B. Youssef, P. Lebaudy, C. Bunel, *Pure Appl. Chem.*, A, 34, 2335 (1997).
  - 10) 鈴木 浩, 鷺見 章, 山村 武尚, 日本特許 特開平11-29640.
  - 11) N. Yamazaki, S. Nakahama, J. Goto, T. Nagawa, A. Hirano, *Comtemp. Top. Polym. Sci.*, 4, 105 (1984).
  - 12) J. F. Brown Jr., *J. Polym. Sci. C*, 1, 83 (1963).
  - 13) 伊藤真樹, 高分子, 47 (12), 899 (1998).