

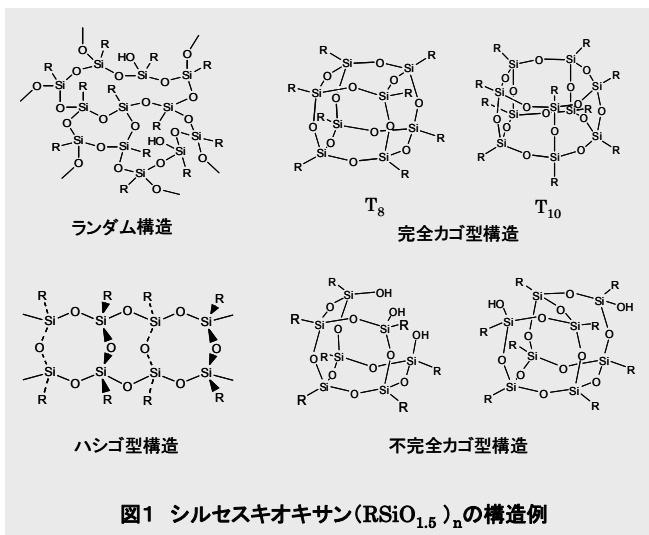
●シルセスキオキサン誘導体 「光硬化型SQシリーズ」

新事業企画推進部 新事業企画グループ 古田 尚正 鈴木 浩

1 はじめに

近年、ケイ素系の新素材としてシルセスキオキサンが注目を浴びている¹⁾。シルセスキオキサンとは、主鎖骨格がSi-O結合からなるシロキサン系の化合物で、 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ の組成式で表される。単位組成式中に1.5個(1.5 = sesqui)の酸素を有するシロキサンという意味で、「Sil-sesqui-oxane」と称される。シロキサン系の化合物としては、有機ケイ素ポリマーの代表格であるポリシロキサン、いわゆるシリコン(単位組成式： R_2SiO)が良く知られている。また、無機化合物であるシリカ(単位組成式： SiO_2)もシロキサン結合から成る代表的な化合物の一つである。これらの組成式を見比べて分かるように、シルセスキオキサンはシリコンとシリカの中間的な存在として位置づけられる。

シルセスキオキサンは種々の骨格構造を取ることが出来る。代表的な構造例を図1に示した。シルセスキオキサンを構造的に見れば、有機のユニットと無機のユニット(シルセスキオキサン骨格)が分子レベルで複合化された材料(有機-無機ハイブリッド材料)として捉えることが出来る。



シルセスキオキサンは、耐熱性や硬さなどの無機的特長と、柔軟性や有機溶剤可溶性などの有機的特長を併せ持つ。完全な無機物質である不溶性のシリカとは異なり、シルセスキオキサンは各種汎用樹脂と均一に相溶するので、樹脂の配合・調製・加工・成形が容易に行えるという利点がある。また、シルセスキオキサン骨格には様々な有機の機能性基を導入することができるので、その機能を反映させた材料設計も可能である^{1)~8)}。

当社では「SQシリーズ」と称して、光重合性基をシルセスキオキサン骨格に導入した「光硬化性シルセスキオキサン誘導体(光硬化型SQシリーズ)」^{9)~11)}の開発を手がけており、エレクトロニクスを始めとした様々な分野において、特殊コーティング材料としての用途展開を図っている。本稿では、「光硬化型SQシリーズ」について紹介させて頂く。

2 光硬化型SQシリーズ

光硬化型SQシリーズ(以後、単に「SQシリーズ」とは、シルセスキオキサン骨格(無機ユニット)に光重合性基(有機ユニット)を多官能的に導入し、同一分子内で複合化させた新しいタイプの有機-無機ハイブリッド材料である。導入した光重合性基は、カチオン重合性のオキセタン基(OX)やラジカル重合性のアクリロイル基(AC)などである。

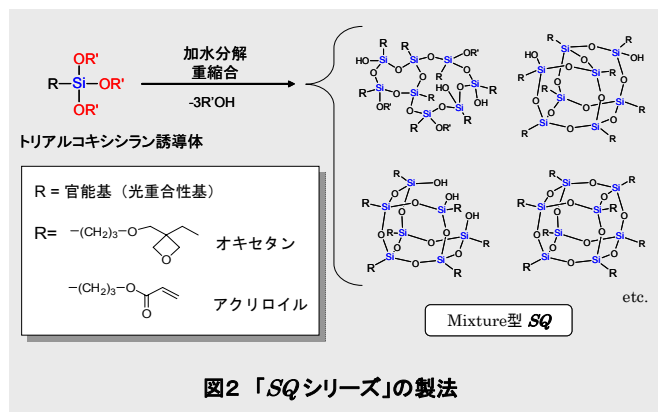


図2に示したように、「SQシリーズ」は、対応するトリアルコキシシラン誘導体の加水分解-重縮合(シロキサン結合の生成)により合成される。当社で製品化している「SQシリーズ」は、コスト的な面を考慮して、ランダム構造やカゴ型構造などの混合物(mixture)から成っており、外観は無色透明の粘稠性の液体である(図3)。尚、「SQシリーズ」の合成に関しては、文献を参照して頂きたい^{8)~10)}。



図3 「SQシリーズ」の外観

当社の代表的な「SQシリーズ」の特徴を表1に、液物性を表2に示した。現在、カチオン重合タイプ「OX-SQ」とラジカル重合タイプ「AC-SQ」を製品としてラインアップしている。ユニークな製品として、シルセスキオキサン骨格の1部にポリジメチルシロキサン(シリコン)を導入したグレード「OX-SQ SI-20」も用意している。「OX-SQ SI-20」から得られた硬化膜は、膜表面にシリコンの物性が付与されるため、油性インキを良好に弾くなどの特性を示す。すなわち、対汚染性コーティング剤として有用である。

表1 「SQシリーズ」の特徴

グレード	硬化方式	共通する特徴	個別の特徴
OX-SQ TX-100	カチオン重合	<ul style="list-style-type: none"> 耐薬品性、耐熱性に優れた硬い被膜を形成 空気中の酸素による重合阻害がない 膜厚10μm以下の薄膜でも硬化性が良好 低硬化収縮率(2~5%) 脂肪族エポキシ、脂環式エポキシとの相溶性良好 UV硬化可能であるため、耐熱性のない基材に対しても適用可能 	<ul style="list-style-type: none"> 高耐熱性 $T_{d5}^{*1}=400^{\circ}\text{C}$(窒素中) 高硬度 鉛筆硬度5H(鋼板^{※2})
OX-SQ SI-20			<ul style="list-style-type: none"> 耐汚染性に優れる 撥水性に優れる
OX-SQ ME-20			<ul style="list-style-type: none"> 透明性に優れ、高い光沢を有する表面が得られる
AC-SQ	ラジカル重合	<ul style="list-style-type: none"> 耐薬品性、耐熱性に優れた高硬度の被膜を形成 鉛筆硬度6H(ガラス基材上) 高耐熱性。 $T_{d5}^{*1}=390^{\circ}\text{C}$(窒素中) 各種アクリルモノマーとの相溶性良好 UV硬化可能であるため、耐熱性のない基材に対しても適用可能 	

※1 T_{d5} : 5%重量減少温度

※2 冷間圧延鋼板: SPCC-SD(GIS G 3141:2005)、リン酸亜鉛表面処理品

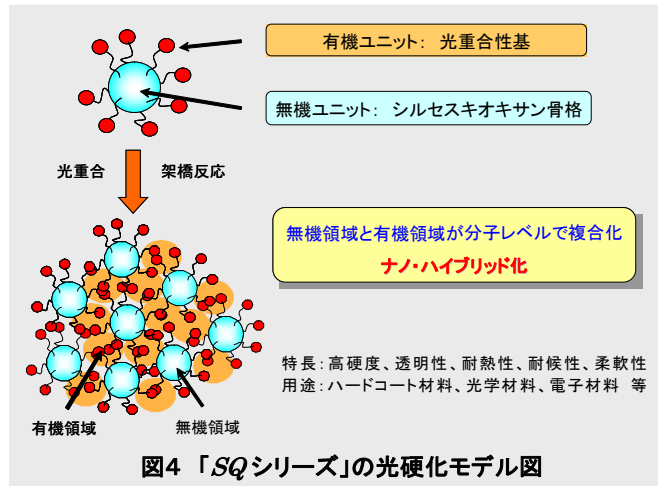
表2 「SQシリーズ」の液物性

項目	単位	測定法	条件	OX-SQ TX-100	OX-SQ SI-20	OX-SQ ME-20	AC-SQ
官能基	-	-	-	オキセタン基			アクリル基
官能基当量	g/eq	理論値	-	209	262	283	165
無機分(SiO ₂)率	%	理論値	-	25	32	34	32
屈折率	-	JIS K 0062 :1992	n_D^{20}	1.48	1.46	1.46	1.48
比重	-	JIS K 0061 :2001 比重瓶法	20/20 °C	1.15	1.09	1.12	1.23
粘度	mPa·s	JIS K 7117 :2:1999	25°C	16000~50000	4000~9000	5000~12000	5000~12000
溶剤含有率	%	GC法	-	<1%			
ハーゼン色数(APHA)	-	JIS K 6901 :1999	-	≤100			
良溶媒	10%, 50%溶液の外観で判断	25°C		IPA、THF、トルエン、PGMEA、セロゾルアセート			
貧溶媒				水			

3 光硬化物の物性

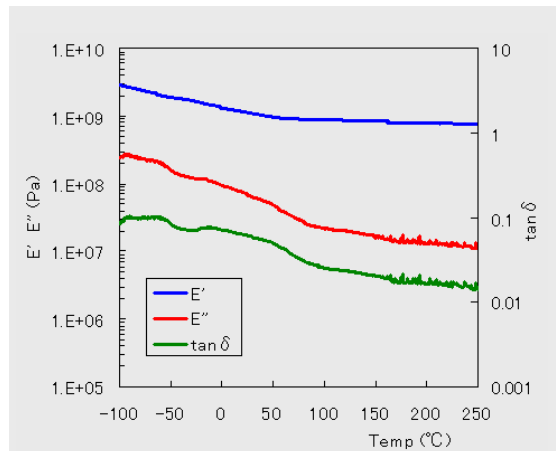
「SQシリーズ」の光硬化のモデルを図4に示した。光重合性基が反応して分子間架橋(硬化)が進むと、有機の領域と無機の領域とが分子レベルで複合化したような有機-無機ナノハイブリッド構造を構築すると考えられる。従って、得られた硬化物は、高硬度、透明性、高耐熱性、高耐候性等の特性を有することになる。

図5に、「OX-SQ TX-100」光硬化物の粘弾性スペクトルの結果を示した。粘弾性特性としては、-100~250°Cにおいて、明確な貯蔵弾性率(E')の転移点は認められず、200°C以上の高温下でも10⁹Paに近い値の高い弾性率を維持していた。また、tan δはいずれの温度領域においても低い値で、tan δ MAXは観測されなかった。図6に、「OX-SQ TX-100」光硬



特長: 高硬度、透明性、耐熱性、耐候性、柔軟性
用途: ハードコート材料、光学材料、電子材料 等

図4 「SQシリーズ」の光硬化モデル図



Viscoelasticity measurement of cured OX-SQ TX-100.

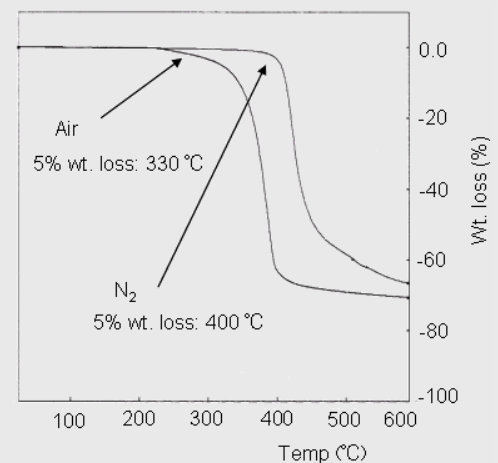
貯蔵弾性率(E')

0°C 2 × 10⁹

150°C 1 × 10⁹

250°C 7 × 10⁸

図5 「OX-SQ TX-100」の粘弾性スペクトル



TG measurement of cured OX-SQ TX-100.

5%重量減少温度(T_{d5})

窒素中 400°C

空气中 330°C

図6 「OX-SQ TX-100」の熱重量分析

表3 「SQシリーズ」の光硬化物の物性※1

				OX-SQ TX-100	OX-SQ SI-20	OX-SQ ME-20	AC-SQ
硬化物組成	SQシリーズ			90	100	90	100
(重量比)	エポキシモノマー※2			10	1.5	10	—
	光開始剤			2※3,4	1.5※3	2※3,4	3※5
項目	単位	測定法	条件				
比重	—	JIS K 0061 :2001	23/23°C	1.18	1.14	1.16	1.34
硬化収縮率	%	比重法※6	—	2.6	4.6	3.6	8.9
貯蔵弾性率	Pa	DMA法	0°C	2 × 10 ⁹	1 × 10 ⁹	2 × 10 ⁹	1 × 10 ⁹
			150°C	1 × 10 ⁹	4 × 10 ⁸	1 × 10 ⁹	1 × 10 ⁹
			250°C	7 × 10 ⁸	—	4 × 10 ⁸	—
熱膨張係数	ppm/°C	TMA法	30~250°C	120	160	150	80
屈折率	—	JIS K 7142 :1996	n _D ²³	1.49	1.47	1.48	1.51
吸水率	%	JIS K 7209 :2000※7	A法	0.24	0.16	0.25	1.09
			B法	0.45	0.28	0.29	1.42
5%重量 減少温度	°C	TG-DTA※8	空气中	330	330	300	360
			窒素中	400	390	380	390

※1 光硬化条件: 高圧水銀灯 (60 W/cm)、ランプ高さ30 cm、空気雰囲気中で10分間光照射。
 ※2 セロキサイド2021P (ダイセル化学工業株式会社)
 ※3 RHODORSIL® PHOTOINITIATOR 2074 (ローディアジャパン株式会社)
 ※4 5%重量減少温度測定のみWPI-113 (和光純薬工業株式会社)を使用
 ※5 DAROCUR 1173 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
 ※6 (硬化物比重-硬化前比重)/硬化前比重×100
 ※7 試験片寸法: 100 mm×100 mm×2 mm、A法: 23°C×24時間、B法: 煮沸1時間
 ※8 昇温速度: 20°C/min

化物の熱重量分析(TGA)の結果を示した。TGAによる耐熱性評価では、熱分解による5%重量損失温度(T_{5%})が、空气中で330°C、窒素中で400°Cであった。これらの高い熱安定性は、シルセスキオキサンユニットの存在を介した強固なネットワーク構造に拠るものと解釈できる。

表3に、「SQシリーズ」各グレードの光硬化物の物性一覧を示した。

4 光硬化型コーティング材料への応用

「OX-SQ」や「AC-SQ」は粘稠性の液体で、種々の溶剤や樹脂に可溶なので、コーティング膜等への加工・成形が容易に行える。また、汎用の光硬化性モノマーとの相溶性にも優れているので、目的に応じた樹脂の配合・調製も可能である。以下、「OX-SQ TX-100」および「OX-SQ SI-20」を用いた光硬化型コーティング材料への応用について述べる。

表4に、「OX-SQ TX-100」とエポキシモノマーを配合・調製した樹脂の薄膜光硬化試験の結果を示した。エポキシモノマーとしては、代表的な2官能のエポキシ樹脂であるダイセル化学工業製セロキサイド2021P(化学名3'-4'-Epoxy-cyclohexane)methyl 3'-4'-Epoxy-cyclohexyl-carboxylate、以下、CEL2021と略す)を用いた。樹脂硬化物表面の耐溶剤

性をアセトンラビング試験(膜剥離に至ったラビング回数)で評価したところ、CEL2021単独物(Exp. No.: SQ-0)では、光硬化直後はアセトン耐性を全く示さなかった。しかしながら、「OX-SQ TX-100」を配合させれば、硬化直後でもアセトン耐性の向上が見られた。「OX-SQ TX-100」を40部配合させた樹脂(SQ-3)では、より強固なネットワークが形成されたと考えられ、硬化直後でもほぼ完璧なアセトン耐性を示した。また、「OX-SQ TX-100」単独での硬化膜は、鉛筆硬度5~6Hという高い表面硬度を示した。

表4 「OX-SQ TX-100」とセロキサイド2021Pによる樹脂の光硬化試験 a)

No.	CEL2021 ^{b)} (wt%)	OX-SQ (wt%)	Pencil Hardness ^{c)}	Acetone Resistance ^{d)}				
				10 min	1 h	2 h	6 h	24 h
SQ-0	100	-	2~3H	0	0	30	50	>200
SQ-1	90	10	3H	20	40	50	>200	>200
SQ-2	80	20	3~4H	20	60	>200	>200	>200
SQ-3	60	40	4H	>200	>200	>200	>200	>200
SQ-4	10	90	5~6H	>200	>200	>200	>200	>200

a) 1 wt% of UV9380C (GE Toshiba Silicone Corp.) was added to each composition and applied 5 μm thickness coating on glass plate with a bar coater. Then, it was cured with 80 W/cm of high pressure Hg lamp at 10 m/min conveyor speed.
 b) Cycloaliphatic epoxy monomer, available from DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
 c) According to JIS K 5400.
 d) The rubbing test was carried out at a given time after curing. Test results were shown as number of rubbing times by acetone wet cotton until breakthrough of the film occurs.

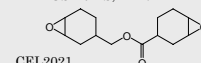


表5に、「OX-SQ SI-20」樹脂の光硬化試験および硬化膜表面物性を検討した結果を示した。「OX-SQ SI-20」は、CEL2021と良好に相溶し、透明な樹脂を与えた。得られた硬

化膜は3～4Hの鉛筆硬度を示した。次に、油性インキによる硬化膜表面の耐汚染性評価試験を行った。CEL2021単独硬化膜やシリコン鎖を全く含まない「OX-SQ TX-100」から得られた硬化膜(Exp. No. : Exp-2, 3, 6)は、油性インキを全く弾かなかった。一方、シリコン鎖を導入した「OX-SQ SI-20」から得られた硬化膜(Exp-1, 4, 5)は、油性インキを良好に弾くような、優れた耐汚染性を示した。このことは、硬化膜表面にシリコンの性質が良好に付与されたことを表している。尚、この「油性インキの弾き性能」は、500g重×2,000回のガーゼによる乾拭き試験後でも良好に保持されており、耐摩耗性にも優れていることが分かった。

表5 「OX-SQ SI-20」用いた樹脂の光硬化膜表面の物性^{a)}

Exp. No.	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5	Exp6
OX-SQ SI-20 ^{b)}	100	-	-	5	10	-
CEL2021	-	100	-	95	90	80
OX-SQ TX-100	-	-	100	-	-	20
Miscibility of resin	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
Pencil hardness ^{c)}	3~4H	2~3H	5~6H	2~3H	2~3H	3~4H
Pollution free ^{d)}	○	×	×	○	○	×
After wiping test ^{e)}	○	×	×	○	○	×
Contact angle (deg.) ^{f)}	99	52	70	95	96	55

a) 2 wt% of UV9380C was added and coated on glass substrate to 5 μ thickness with a bar coater and cured with 80 W/cm of high pressure Hg lamp at 10 m/min conveyor speed

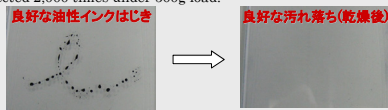
b) Containing 20 wt% of silicone.

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.

f) Measured toward water.



5 「SQシリーズ」の用途例

各種高分子材料の改質用添加剤、強化剤、耐熱性付与剤、架橋剤、各種基材の保護膜、各種コーティング材料の改質用添加剤、ハードコート材料、その他コーティング材料用原料、耐汚染性コーティング剤(OX-SQ SI-20)、各種高分子材料の複合材料用原料、低誘電率材料、絶縁膜材料、LED封止剤用原料、光導波路用材料、半導体封止材料、レジスト材料、ハードマスク材料、光・電子材料等

6 今後の展開

当社では、「光硬化型SQシリーズ」の他に「超耐熱性能を有するシルセスキオキサン誘導体(VH-SQ)」¹²⁾¹³⁾の開発も手がけ始めた。また、米国マヤテリアルズ社との協業により、カゴ型立方体構造を有するシルセスキオキサン誘導体「Q8シリーズ」¹⁴⁾もラインアップし、シルセスキオキサン誘導体の製品群の拡充を進めている。「Q8シリーズ」は、現在は輸入販売のみだが、将来的には内製化によるコストダウンも視野に入れている。また、当社オリジナルの「SQシリーズ」との融合による、光硬化型のQ8化合物¹⁵⁾や、より高機

能化・高性能化を目指した材料開発の研究にも着手した。これらの試作品についても、近々サンプルワークを開始する予定である。

引用文献

- 1) 伊藤 真樹 編, “シルセスキオキサン材料の化学と応用”, シーエムシー出版 (2007).
- 2) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
- 3) D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
- 4) K. J. Shea, D. A. Loy, and O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6700 (1992).
- 5) H. W. Oviatt Jr., K. J. Shea, S. Kalluri, Y. Shi, W. H. Steier, and L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, **7**, 493 (1995).
- 6) S. Rubinsztajn, M. Zeldin, and W. K. Fife, *Macromolecules*, **24**, 2682 (1991).
- 7) L. Lecamp, B. Youssef, P. Lebaudy, and C. Bunel, *Pure Appl. Chem.*, **A**, **34**, 2335 (1997).
- 8) N. Yamazaki, S. Nakahama, J. Goto, T. Nagawa, and A. Hirano, *Comtemp. Top. Polym. Sci.*, **4**, 105, (1984).
- 9) 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, **3**, 27 (2000).
- 10) H. Suzuki, S. Tajima, and H. Sasaki, *Photoinitiated Polymerization, ACS SYMPOSIUM SERIES*, **847**, 306 (2003).
- 11) 田島 誠太郎, 東亜合成研究年報, **7**, 37 (2004).
- 12) 田内 久二和, 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, **7**, 22 (2004).
- 13) 北村 昭憲, 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, **11**, 40 (2008).
- 14) R. M. Laine, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3725 (2005).
- 15) 大池 さやか, 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, **11**, 33 (2008).