

# 硬化性と熱安定性に優れた光カチオン重合開始剤の設計

Design of Cationic Photoinitiator Featuring Excellent Hardening Characteristics and Heat Stability

仲島 厚志\*      左々 信正\*  
Nakajima, Atsushi      Sasa, Nobumasa

大久保 公彦\*\*      荒井 健夫\*  
Okubo, Kimihiko      Arai, Takeo

## 要旨

光カチオン硬化型材料の重合開始剤として用いられる芳香族オニウム塩の構造と反応性（硬化性）および熱安定性について検討を行った。様々な置換基を有するトリアリールスルホニウム塩を合成、評価した結果、分子計算を用いて算出したS-C結合安定度とこれらの性能とが相関することが分かった。置換基導入によりS-C結合安定度を強めることで硬化性を大きく低下させることなく、熱安定性を向上させることが出来る。

## Abstract

Effects of the structure of aromatic onium salt, which is utilized as a cationic photoinitiator, on photoreactivity (photohardening) and heat stability have been studied. A series of triarylsulfonium salts with different groups were prepared and evaluated. The results showed that Sulfur-Carbon (C-S) bond strength calculated by a MO-method was related to the reactivity and heat stability of photohardening compositions containing a photoinitiator. Introduction of an adequate substituent can strengthen S-C bond resulting in improvement of heat stability without decreasing reactivity.

## 1 はじめに

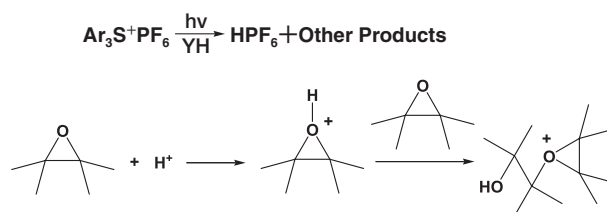
光重合性の硬化材料は、ラジカルを活性種とするラジカル重合型と、プロトン酸を活性種とするカチオン重合型に大別される。カチオン重合型硬化材料は重合性モノマーとしてエポキシ、オキセタン、ビニルエーテル等、光重合開始剤として芳香族オニウム塩を配合した組成で、光分解により発生した酸がモノマーを重合させる（Scheme 1）。アクリレートモノマーを主体としたラジカル重合型に対して、硬化収縮率が小さい、酸素による重合阻害が起こらない、モノマーの臭気が小さいなどの特徴を有し、近年、離型コーティング、フォトレジスト材料、ハードコーティング剤、光部品用接着剤、紫外線硬化型インキなどへの適用が広がっている。

カチオン重合硬化材料は、系内に発生したプロトン酸が塩基で中和されない限り失活せず触媒作用を維持することから、非常に高い硬化性を得ることが出来る。

低粘度で安全性が高いことから注目されているオキセタンモノマーは、オキセタン環自身が、開環重合により生じるエーテル基より強い塩基性を示すことから、成長反応が早く高分子量化しやすい。<sup>1)</sup>しかしながら少量の酸で高分子量化するため熱安定性の劣る開始剤を用いると、保存安定性が著しく劣化する。

光カチオン重合開始剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩が知られている。<sup>2)3)</sup>ヨードニウム塩は熱安定性に劣るため、高い保存安定性が要求される用途には向かない。一方、トリアリールスルホニウム塩(TAS塩)は比較的熱安定性に優れた開始剤であり、幾つかの構造が検討されているものの、構造と硬化性、熱安定性に関する知見は無かった。

我々は、反応性が高く、熱安定性に優れたTAS塩構造について検討を行った。



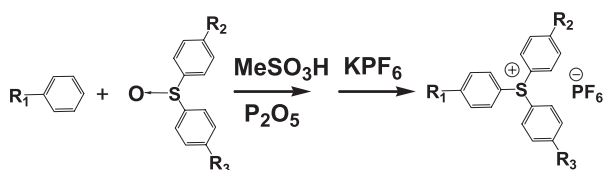
Scheme 1 Reaction of cationic polymerization

\* コニカミノルタエムジー(株) 開発センター GIシステム開発室  
\*\* コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 材料技術研究所 素材技術開発室

## 2 実験方法

### 2.1 重合開始剤の準備

芳香族オニウム塩の反応性は、カチオンユニットのプロトン発生効率（光分解）と、アニオンユニットの求核性に依存する。熱安定性はカチオンユニットに依存する。本検討では、アニオンユニットをヘキサフルオロフォスフェートアニオンに固定し、カチオンユニットの構造を検討した。アリール基に様々な置換基を導入し（Scheme 2）、Table 1 に示すTAS塩を合成した。合成はCrivelloらの方法<sup>3)</sup>に準じ、酸を除去するため塩基処理を行った。



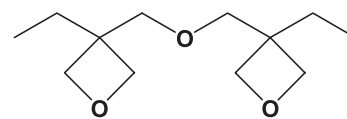
Scheme 2 Preparation of TAS

### 2.2 硬化材料の調整と評価

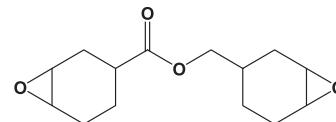
#### 2.2.1 光カチオン硬化型材料の調整

ジ[1-エチル(3-オキシセタニル)]メチルエーテル（東亜合成<sup>株</sup>製、アロンオキシタン OXT-221）70部、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（ダイセル化学工業<sup>株</sup>製、セロキサイド2021 P）30部、1,1'-1"-ニトリロトリ-2-プロパノール（TIPA）0.1部、TAS塩5部 からな

る光カチオン硬化型材料を作成した。1,1'-1"-ニトリロトリ-2-プロパノールは重合禁止剤として添加している。



ジ[1-エチル(3-オキシセタニル)]メチルエーテル



3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート

#### 2.2.2 硬化性評価

ポリエチレンテレフタレートフィルム上に光カチオン硬化材料をワイヤーバーにて厚さ3ミクロンになるように塗布し、水銀ランプ（H-bulb）にて一定時間照射し、表面タックが無くなる光量を相対値として表し感度とした。なお、カチオン重合反応は水分が塩基として働くことから、環境の温度と湿度を一定に保った状態で評価を行った。

#### 2.2.3 熱安定性評価

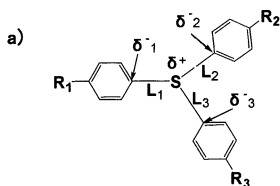
硬化材料を密閉容器に入れ、70℃ 1週間保存した後、25℃における粘度上昇率を評価した。

#### 2.2.4 TAS塩の分子計算

WinMOPAC（富士通<sup>株</sup>製）を用い分子計算を行った。結合安定度（Fn）は下記の式にて算出した。

Table 1 Preparation of TAS<sup>a)</sup> and characteristics of the S-C Bond

Run No.	Substituted group			Bond-length			Charge on atom (S-C)				Bond strength <sup>b)</sup>		
	R1	R2	R3	L1	L2	L3	δ+	δ-1	δ-2	δ-3	F1	F2	F3
TAS 1	C6H5O-	MeO	MeO	1.674	1.675	1.675	1.553	-0.636	-0.637	-0.637	0.988	0.989	0.989
TAS 2	MeO-	MeO-	MeO-	1.674	1.675	1.675	1.547	-0.636	-0.635	-0.636	0.984	0.982	0.984
TAS 3	MeC6H5S-	MeO	MeO	1.671	1.676	1.676	1.549	-0.630	-0.634	-0.632	0.976	0.982	0.979
TAS 4	C6H5O-	F	F	1.669	1.682	1.681	1.548	-0.650	-0.602	-0.609	1.006	0.932	0.943
TAS 5	phCOphS-	F	F	1.667	1.684	1.682	1.543	-0.639	-0.599	-0.607	0.986	0.924	0.937
TAS 6	MeO-	Me	MeO-	1.674	1.683	1.674	1.543	-0.636	-0.592	-0.638	0.981	0.913	0.984
TAS 7	C6H5O-	Me	Me	1.673	1.682	1.681	1.533	-0.637	-0.588	-0.591	0.977	0.901	0.906
TAS 8	Me	Me	Me	1.681	1.681	1.681	1.522	-0.590	-0.590	-0.590	0.898	0.898	0.898
TAS 9	C6H5O-	Cl	Cl	1.669	1.684	1.683	1.539	-0.647	-0.582	-0.589	0.996	0.896	0.906
TAS 10	C6H5S-	Me	Me	1.670	1.683	1.682	1.527	-0.629	-0.584	-0.589	0.960	0.892	0.899
TAS 11	C6H5S-	H	H	1.666	1.687	1.687	1.523	-0.635	-0.568	-0.577	0.967	0.865	0.879
TAS 12	Ph2S+-PhS-	H	H	1.689	1.679	1.682	1.517	-0.562	-0.588	-0.584	0.853	0.892	0.886



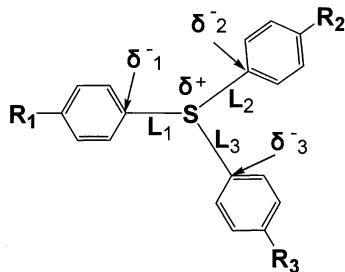
b)  $F_n = |\delta^- \times n \times \delta^+| / (L_n \times L_n)$

$$Fn = |\delta^- \times \delta^+| / (Ln \times Ln)$$

$\delta^-$ : S-C結合末端炭素原子上の電荷

$\delta^+$ : S原子上の電荷

$Ln$ : S-C結合距離



### 3 結果

#### 3.1 カチオンユニットの構造とS-C結合安定度

TAS塩のアリール基に様々な電子供与性基を置換していくことによりS-C結合距離が縮まり、かつ結合末端原子上の電荷も増大し、結合安定度の異なるTAS塩が得られた。

今回、結合安定度の指標として、単にMOPACで算出した原子間距離だけでなく、結合末端原子の荷電にも着目し、結合強度をクーロン引力で評価した。

#### 3.2 S-C結合安定度と硬化性

Fig.1にTAS塩のS-C結合安定度と、硬化感度（相対値）をプロットした。数値が小さいほど高感度であることを示す。結合安定度の増大とともに硬化性が低下するが、結合強度 ( $Fn$ ) が0.9以上になると、相対感度は100度を維持し、それ以上低下しないことがわかる。

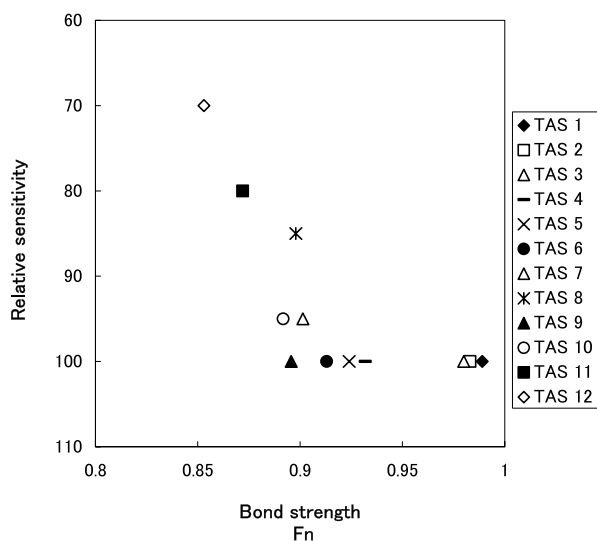


Fig.1 Relationship between bond strength and photosensitivity of TAS

#### 3.3 S-C結合安定度と熱安定性

Fig.2にTAS塩のS-C結合安定度と熱安定性の尺度として70°C保存後の増粘率をプロットした。結合安定度の増大とともに、熱安定性が確実に向上することが確認された。

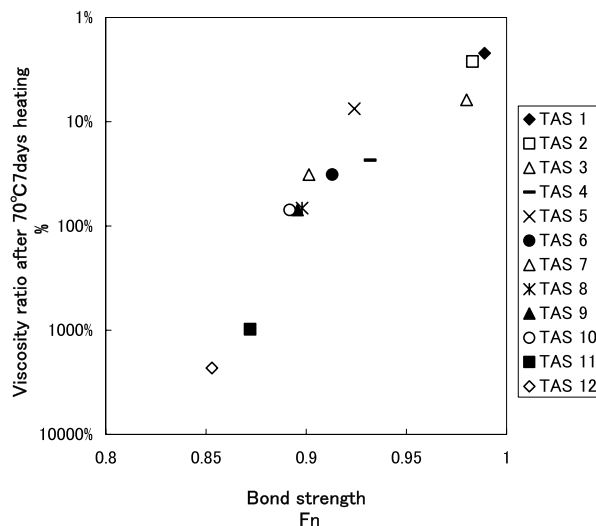


Fig.2 Relationship between bond strength and heat stability of TAS

### 4 考察

#### 4.1 TAS塩カチオンユニットの構造

TAS塩のアリール基に様々な置換基を導入することで、S-C結合力が変化し、それに伴い硬化性と熱安定性が変化することが確認された。熱安定性とS-C結合安定度とは極めてよい相関がみられることから、S-C結合安定度が熱分解性に直接影響を与えているものと考えられる。

一方、硬化感度も結合強度 ( $Fn$ ) が0.9程度まではおおむね相関はあるが、0.9を越えると硬化感度がほぼ一定になる。今回はTAS塩のS-C結合の光分解性については調べていないため、硬化感度として飽和しているのか、光分解量として飽和しているのか定かではないが、今後確認する予定である。

TAS塩は比較的熱安定性に優れたオニウム塩であるが、置換基導入によって更に改善できる余地のあることが分かった。しかも、S-C結合安定度の増加を図っても硬化感度の低下は少ない。熱安定性と硬化性の両立という観点においては、今回合成したTAS塩の一部は非常に優れた光カチオン重合開始剤であると言える。

熱安定性が最重要視される用途においてはアリール基に電子供与性置換基を導入することにより、S-C結合力を0.9以上とする設計が望ましい。

## 4. 2 その他の因子

本報では詳しく議論しなかったが、留意すべき因子について付記しておく。

オニウム塩の硬化性を向上させるためには、テトラキシペンタフルオロフェニルボレートなどバルキーで求核性の低いアニオンユニットの採用が有効とされる。また、チオキサントンやアントラセン等の、増感色素の併用も光源種などの組み合わせによっては有効である。

硬化材料の熱安定性を向上させるためにはアミン、アンモニウム塩などの酸トラップ剤の添加が効果的であるが、硬化性との取り合いになる。最近では、フォスフィンオキド誘導体が熱分解開始温度の向上に有効であり感度への影響が少ないとの報告がある。<sup>4)</sup>

これらの因子は選択したモノマー種と配合、その他の構成成分、光源種などにより、その有効性が異なる。

## 5 結論

置換TAS塩の構造と硬化性、熱安定性について検討を行った結果、アリール基へ電子供与性置換基を導入することにより硬化性の低下を抑えつつ熱安定性を向上させることが出来ることが分かった。

オキセタンモノマーのように高重合化しやすく、熱安定性に注意を要する硬化材料に用いる光カチオン重合開始剤としては、置換TAS塩を適用することが特に有用である。

### ●参考文献

- 1) 佐々木裕, 東亜合成研究年報 TREND, 4(1999)
- 2) J.V.Crivello, CHEMTEC, Oct.,624(1980)
- 3) J.V.Crivello, J.H.W. Lam, J.Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17,977(1979)
- 4) 佐々木裕, 第10回ポリマー材料フォーラム, 93(2001)