

# 多官能アクリレートと アルコキシシリルアルキルチオール の付加反応物の光硬化性の研究

Study on Photopolymerization of Addition Products of Multi-functional Acrylates with Alkoxysilyl Alkyl Thiol.



新事業本部  
技術部  
楠本伸夫  
Nobuo  
Kusumoto



技術企画部  
丸山孜  
Tsutomu  
Maruyama

## Summary

Recently, photocure reaction has been attracting increasing attention from the view points of energy saving and environmental advantages in comparison with heatcure reaction. A series of chemical compounds prepared by Michael addition reaction between multifunctional acrylate monomers and  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane were studied on their photocationic reactivity and performances of cured films.

The prepared chemical compounds could satisfactorily be polymerized with an appropriate photocationic initiator by UV irradiation and the cured films provided outstanding hardness and mar resistance. It has been proved by IR analysis that the reaction was initiated by silanol formation and proceeded to demethanolization and dehydration, leading to condensation to produce siloxane bonds.

## 要 旨

近年、光硬化は熱硬化と比べて省エネルギーや環境保全の観点から注目されている。今回、多官能アクリレートとアルコキシシリルアルキルチオールとのマイケル付加反応を行い、得られた生成物の光カチオン硬化性や塗膜特性の研究を行った。

多官能アクリレートに $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランをマイケル付加した化合物は、光カチオン重合開始剤を添加して紫外線を照射すると、良好な光硬化特性を示し、高い塗膜硬度とスチールウールによる磨耗試験で良好な耐久性を持つ塗膜が得られた。

IR解析から、この反応は光カチオン重合開始剤から発生する酸によりシラノールが発生し、脱メタノール、脱水縮合を経てシロキサン結合が形成されて架橋が進行していくことが判った。

## 1. 緒 言

光照射により発生するラジカルや酸を利用してモノマーを重合させる光硬化技術は硬化工程が短時間で済むことや、硬化に対して熱源が不用であるため、コスト面・エネルギー面の観点から注目されている。また、環境への配慮から塗料中の有機溶剤削減、すなわちVOC削減が求められており、光硬化技術を利用した塗料の研究を行っている。しかし、ラジカル硬化系では空気中の酸素による硬化阻害により塗膜表面の硬化性が低下することや、カチオン硬化系では完全に硬化が終了するまで若干の時間が必要であることなど解決すべき課題もある。

一方、アルコキシシラン化合物は、アルコキシシリル基がプロトン酸などを触媒として、水により加水分解されてシラノールとなり、脱水縮合反応することでシロキサン結合を形成することが知られており、シラノールの高反応性を利用したシランカップリング剤やシロキサン結合の特性を生かしたハード

コート剤に利用されている。

これまで、有機-無機ハイブリッド複合材料としてアルコキシシラン化合物の光硬化反応は研究・報告されている<sup>1)-3)</sup>。一方、著者らは、光硬化塗膜の物性向上を目的として検討を行ってきた<sup>4)</sup>。本報告では、多官能アクリレートと $\gamma$ -メルカプトプロピルメトキシシランのマイケル付加反応生成物である多官能アルコキシシラン化合物の光カチオン硬化性や塗膜特性について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 合成、塗膜の作成

#### 2.1.1 モノマー

多官能アクリレートおよび $\gamma$ -メルカプトアルコキシシラン化合物は、市販品を用いた。用いたモノマー類の略号および構造を表1および図1に示す。KBM803は、信越化学工業(株)製の商品名である。

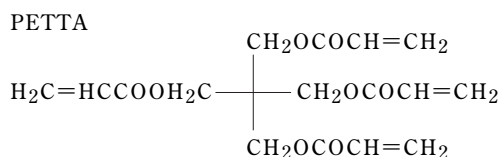
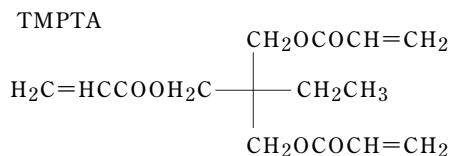
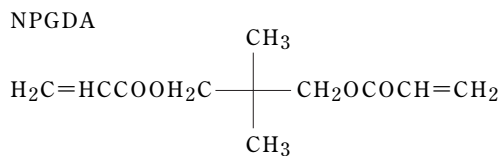
表1 モノマーの略号一覧

NPGDA	ネオペンチルグリコールジアクリレート
TMPTA	トリメチロールプロパントリアクリレート
PETTA	ペンタエリスリトールテトラアクリレート
KBM803	$\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン

#### 2.1.2 合成

多官能アクリレートとKBM803から多官能のアルコキシシラン基を持つ化合物の合成を行った。多官能アクリレートの二重結合とチオールのマイケル付加反応は、NPGDA、TMPTA、PETTA各1モルに対してKBM803をそれぞれ2、3、4モル配合して反応を行った。反応は、触媒としてス

#### 多官能アクリレート



#### アルコキシシラン化合物

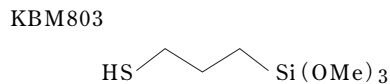


図1 合成に用いたモノマー

ズ化合物を0.3~0.5%添加することで、反応温度70~120℃において反応時間1.5~2時間で進行した。

反応の進行状況は反応混合物のFT-IRスペクトルを測定することで確認した。図2にNPGDAとKBM803の混合物の反応前後におけるIRチャートを示す。反応により986、1269、1406、1634 $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$ ) および2568 $\text{cm}^{-1}$  (S-H)の吸収が減少していることから、チオールとアクリレートによるマイケル付加反応が進行し、多官能アルコキシシラン化合物ができていることが判った。今回合成した多官能アルコキシシラン化合物のモデル構造図を図3に示す。

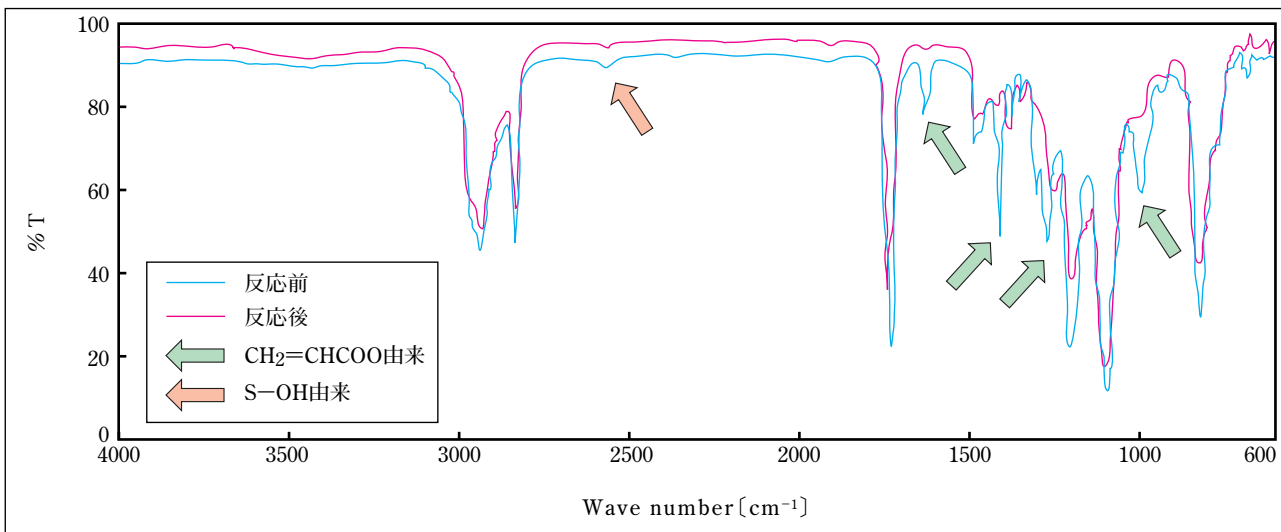
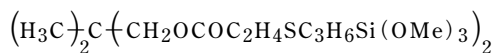
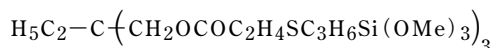


図2 NPGDAとKBM803の混合物の反応前後のIRチャート

NPGDA-Si



TMPTA-Si



PETTA-Si



図3 多官能アルコキシシラン化合物のモデル構造

### 2.1.2 塗料の調整

合成した多官能アルコキシシラン化合物と光重合開始剤を混合して塗料を調整した。光重合開始剤には、スルホニウム塩系光カチオン重合開始剤（日本曹達社製：商品名CI-2758）とアセトフェノン系光ラジカル重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製：商品名イルガキュア184）を使用した。配合量は、光カチオン重合開始剤（4wt%）、光ラジカル重合開始剤（5wt%）、光カチオン重合開始剤と光ラジカル重合開始剤の併用（4wt%+5wt%）とした。

### 2.1.3 塗膜の作成

上記の塗料をガラス板にバーコーターを用いて塗布し、塗布後すぐに紫外線照射を行い、膜厚10~15 $\mu\text{m}$ の塗膜を得た。紫外線ランプは、メタルハライドランプ（岩崎電気社製：ミニグランデ）を使用した。紫外線照射室の雰囲気は、温度が20 $^{\circ}\text{C}$ ~23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度は42~45%であった。

## 2.2 塗膜の評価

### 2.2.1 ゲル分率の測定

塗膜をアセトン中で8時間リフラックスした後、塗膜を乾燥させて求めた不溶分を塗膜のゲル分とした。紫外線照射後の光の影響をさけるためサンプルを採取して抽出を開始するまでの時間は、紫外線照射後30分から1時間以内である。

### 2.2.2 塗膜硬度

鉛筆硬度の測定を行った。評価方法はJIS K 5400による。

### 2.2.3 耐摩耗性

#0000のステールウールで塗膜を往復10回こすった後、

傷のつき具合を目視により5段階に評価した。

### 2.2.4 耐熱性

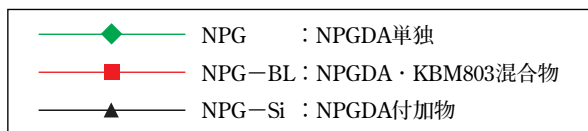
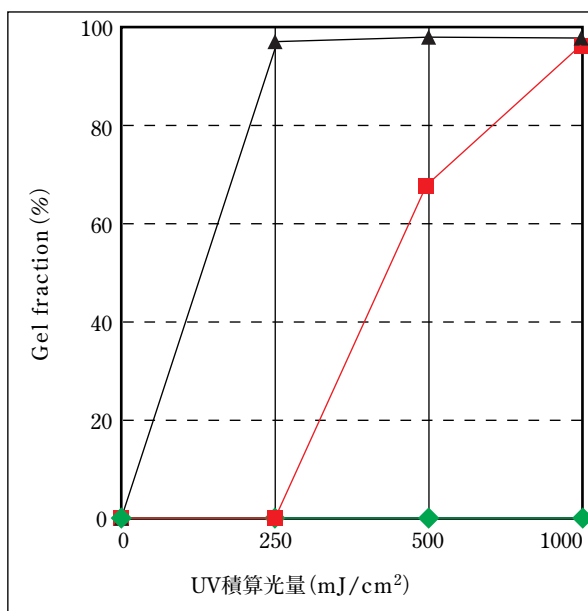
塗膜を120 $^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱した後、その塗膜の表面状態を目視により5段階に評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 多官能アルコキシシラン化合物の光硬化特性

アクリレートとKBM803のマイケル付加物である多官能アルコキシシラン化合物（以下付加物系と略する）の光硬化性とその塗膜の物性を、アクリレート単独（以下単独系と略する）およびアクリレートとKBM803の混合物（以下混合物系と略する）と比較した。なお、光硬化塗膜のゲル分率から光硬化性を評価した。

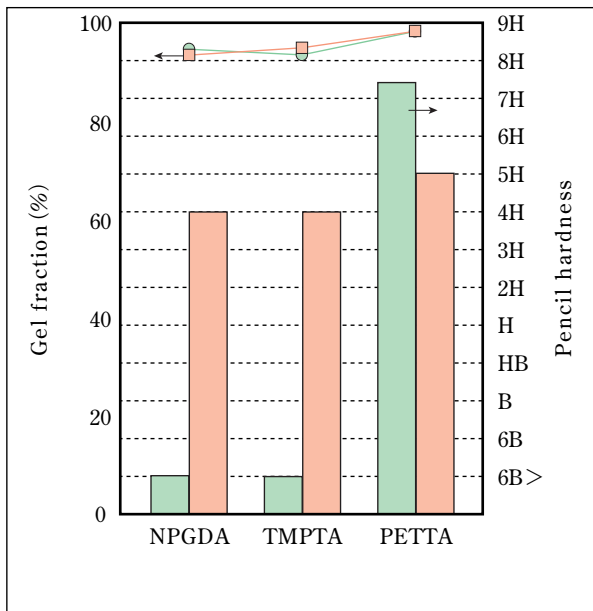
図4には、NPGDAの単独系・混合物系・付加物系において光カチオン重合開始剤を添加し、照射量を変えて紫外線照射し、ゲル分率を測定した結果を示す。この結果、単独系は光カチオン重合開始剤では反応は起こらなかったが、付加物系は紫外線照射により高いゲル分率の値が得られた。混合物系も紫外線照射により反応が起ったが、高いゲル分率を得るためには多大の照射量が必要だった。付加物系では、多官能化に伴い少ない架橋で高分子量化したためと考えられる。



光カチオン重合開始剤 4wt%

図4 NPGDA系のUV照射量とゲル分率の関係

図5には、NPGDA、TMPTA、PETTA各々について、単独系には光ラジカル重合開始剤を添加して、付加物系には光カチオン重合開始剤を添加してゲル分率と鉛筆硬度を測定した結果を示す。単独系でも、高いゲル分率の値を示した。しかし、単独系では鉛筆硬度はNPGDAおよびTMPTAでは6B以下で、PETTAのみが高い値を示した。付加物系では、NPGDA、TMPTA、PETTAいずれも高いゲル分率の値と高い鉛筆硬度の値を示した。

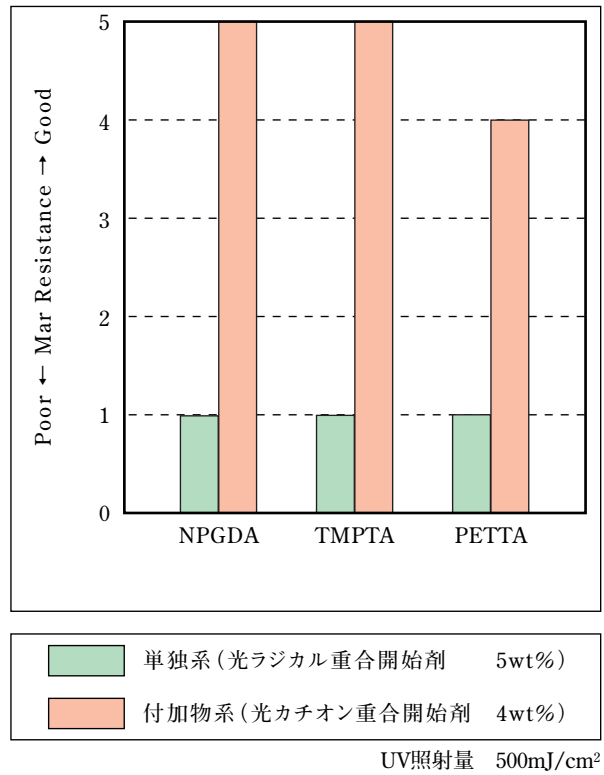


UV照射量 500mJ/cm<sup>2</sup>  
 図5 NPGDA、TMPTA、PETTAの単独系と付加物系の塗膜のゲル分率と鉛筆硬度

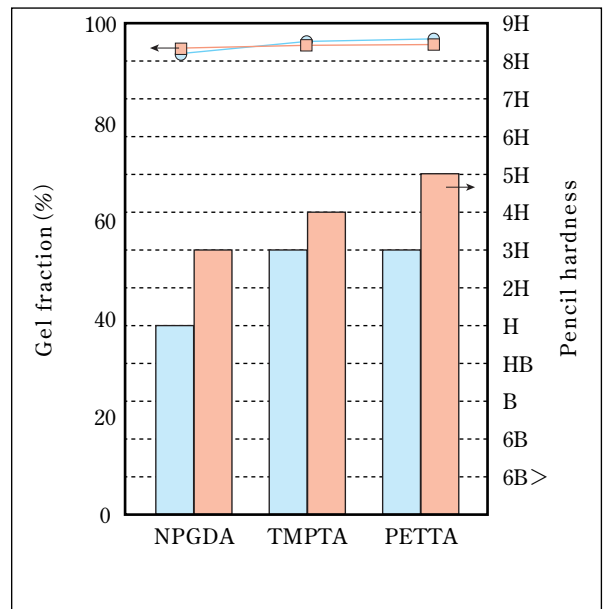
図6には、NPGDA、TMPTA、PETTA各々について、単独系には光ラジカル重合開始剤を添加して、付加物系には光カチオン重合開始剤を添加した時の硬化塗膜の耐摩耗性について示す。すべての系において、単独系では耐摩耗性が劣るが、付加物系では良好な結果が得られた。これは、単独系ではラジカル重合で硬化反応が進行するため空気中の酸素により塗膜表面の反応阻害を受けやすいが、付加物系ではカチオン反応により反応が進行するため塗膜表面の硬化性が非常に良好となるものと考えられる。

図7には、NPGDA、TMPTA、PETTA各々の混合物系と付加物系に開始剤として光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤を同時に添加してゲル分率と鉛筆硬度を測定した結果を示す。この結果、ゲル分率の値は混合物系、付加物系いずれの場合も高い値を示した。鉛筆硬度は付加物系の方が高い値を示した。図8には、NPGDA、TMPTA、PETTAの混合物系と付加物系の耐摩耗性の

評価結果を示す。いずれの場合も、付加物系の方が良好な結果を示した。



UV照射量 500mJ/cm<sup>2</sup>  
 図6 NPGDA、TMPTA、PETTAの単独系と付加物系の塗膜の耐摩耗性



UV照射量 500mJ/cm<sup>2</sup>  
 図7 NPGDA、TMPTA、PETTAの混合物系と付加物系の塗膜のゲル分率と鉛筆硬度

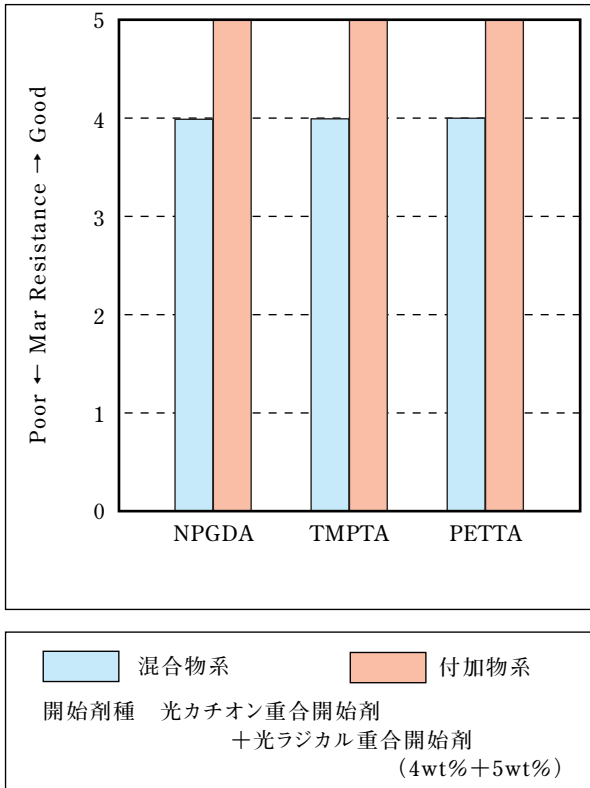


図8 NPGDA、TMPTA、PETTAの混合系と付加物系の塗膜の耐摩耗性

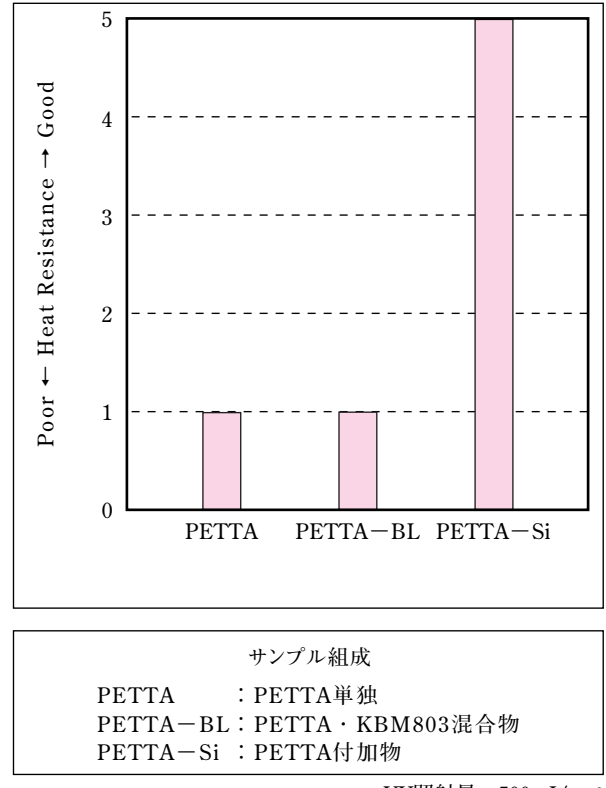


図9 PETTA系の硬化塗膜の耐熱性

図9には、PETTAの単独系・混合系・付加物系における硬化塗膜の耐熱性を評価した結果を示す。この結果、耐熱性は付加物系が最も良好であった。

マイケル付加反応により、多官能なアルコキシシリル基を導入した付加反応物は、光カチオン重合開始剤でよく硬化反応し、密な架橋構造を形成して優れた塗膜特性を発揮したと考えられる。

3.2 光カチオン重合開始剤による光硬化機構

多官能アルコキシシリル化合物が光カチオン重合開始剤存在下、UV照射によりどのように硬化反応が進行しているのかIRによる解析を行った。

図10に、カチオン重合開始剤を添加したNPGDAとKBM803の付加物のUV照射前後におけるIRチャートを示した。UV照射により、890、3384cm<sup>-1</sup>(Si-OH)の吸収の

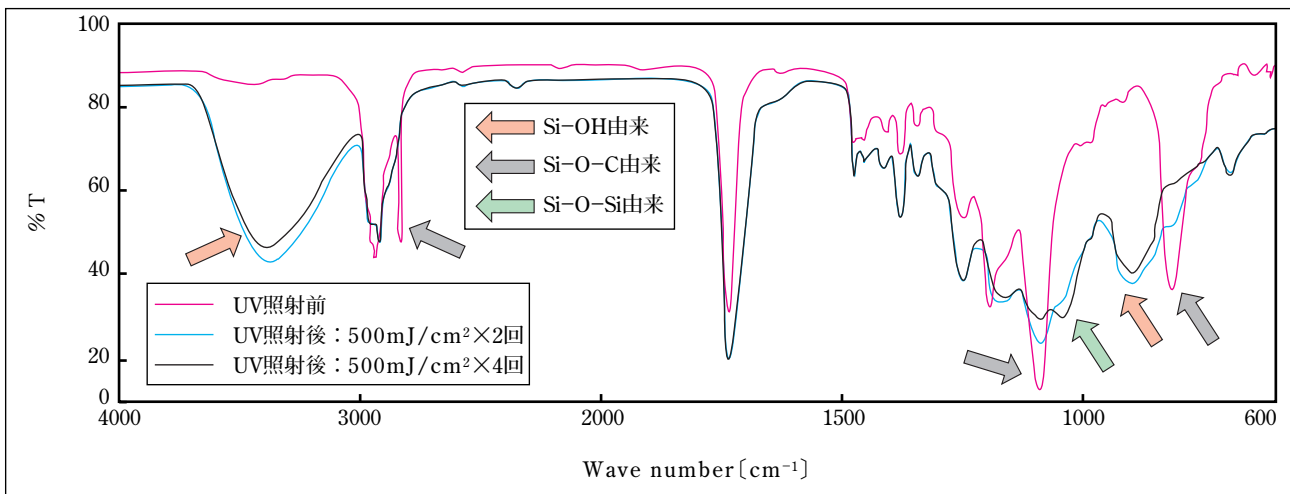


図10 NPGDAとKBM803の付加物のUV照射前後のIRチャート

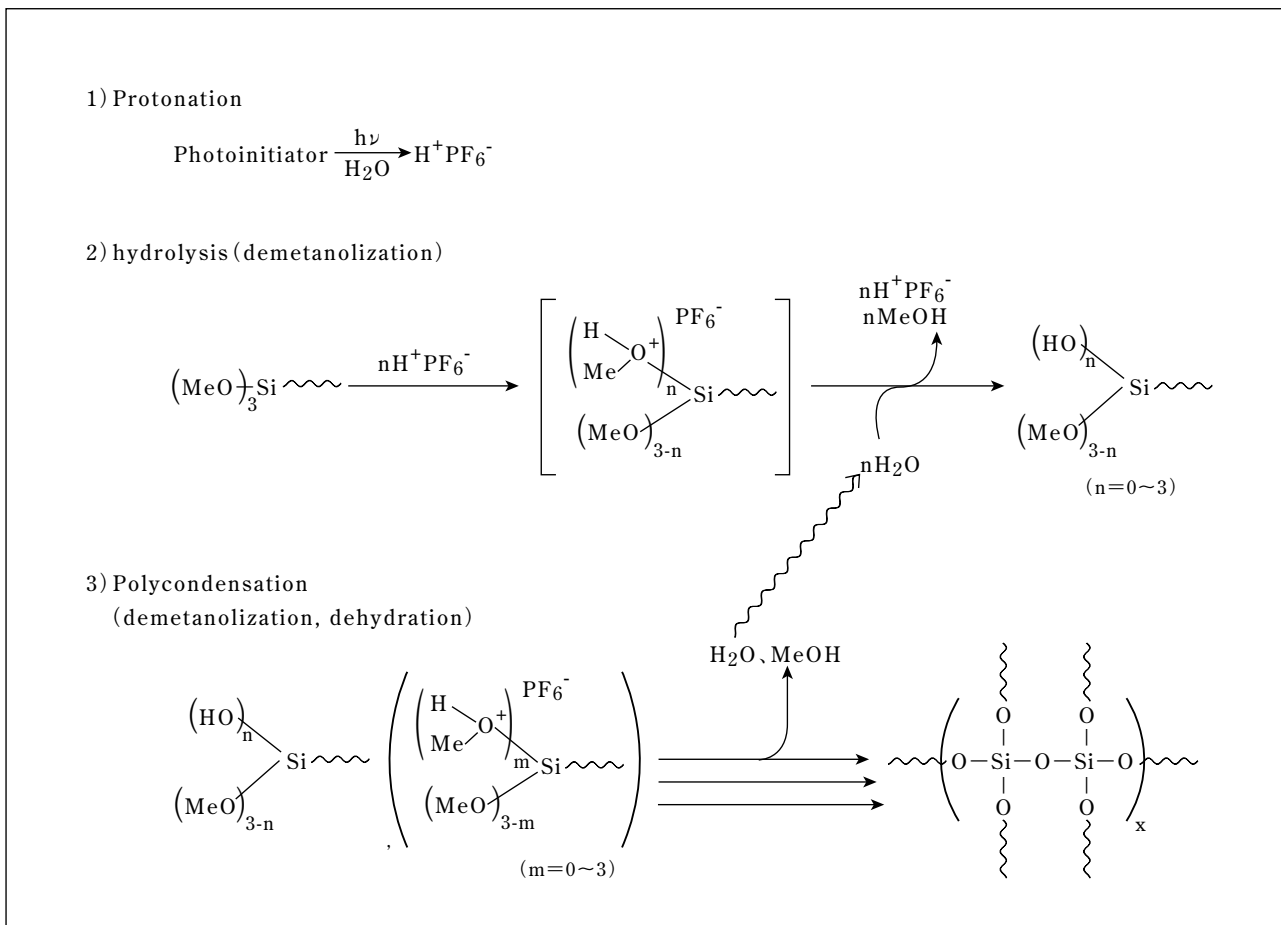


図11 アルコキシシリル化合物の光カチオン硬化機構の推定

増加が起こり、シラノール基が生成している。また、812,1088, 2840 $\text{cm}^{-1}$ (Si-O-C)の吸収の減少から、アルコキシシリル基が消失している。そして、1040 $\text{cm}^{-1}$ にシロキサン結合(Si-O-Si)の形成によるものと推定する新たな吸収が見られた。

さらに照射量を増やしていくと、シラノール基由来の吸収の減少、シロキサン結合由来の吸収の増加が見られた。

このIR解析から、多官能アルコキシシリル化合物の光カチオン硬化機構を図11のように推定した。まず、紫外線照射により光カチオン重合開始剤からプロトン酸が発生し、このプロトン酸が触媒となって系中のアルコキシシリル基が加水分解を受けてシラノール基が発生する。その後シラノール基やアルコキシシリル基と脱水や脱メタノールを伴う重縮合反応によりシロキサン結合を持つ光硬化物が生成していると考えられる。また、重縮合の際に発生する水分は、アルコキシシリル基の加水分解に使われるなど、水分が反応系を循環することで、より効率的に光硬化が進行するものと推定される。

#### 4. 結論

多官能アクリレートとアルコキシシリルアルキルチオールのマイケル付加反応から得られた多官能アルコキシシリル化

合物は、光カチオン重合開始剤を添加してUV照射することで光硬化することが判った。また、得られた光硬化膜は、高いゲル分率や高い硬度を有し、磨耗試験でも良好な耐久性を示した。さらに、光硬化時のIR解析から、光硬化機構としてアルコキシシリル基からシラノール基が形成し、その後脱メタノールや脱水を伴う重縮合によりシロキサン結合が形成していると推定される。

#### 5. 参考文献

- 1) H.Inoue, K.Matsukawa, et al., J. Adhesion Soc. Japan, **32**, p.370 (1996)
- 2) H. Inoue, K. Matsukawa, et al., Network Polymer, **19**, p.195 (1998)
- 3) K. Matsukawa, Radtech Study Meeting, **69**, p.29 (2000)
- 4) T. Maruyama, N.Kusumoto, K.Seko, J. Photopolym. Sci. Technol., **12**, p.153 (1999)