

電子材料用エポキシ化合物の開発

四日市合成株式会社は、四日市石油コンビナートから得られる酸化エチレンを、非イオン界面活性剤として供給することを目的として1959年4月に設立した。その後、自社製品として非イオン界面活性剤の主要原料であるノニルフェノールや75%塩化コリン、ジメチルエタノールアミンといった酸化エチレン誘導体の製造販売をしてきた。さらに、酸化エチレン付加技術をもとにエピクロルヒドリン誘導体としてグリシジルエーテル類、カチオン化剤などの製品開発を進めてきた。

四日市合成のコア技術として、エピクロルヒドリンを用いたグリシジルエーテル化がある。製造には、蒸留精製技術を所有している。当社は、この2つの技術を組み合わせ特徴ある高純度なグリシジルエーテル化合物を1966年から製造販売している。当社の高純度なグリシジルエーテルは、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルの4品種がある。当社の製品は、シランカップリング剤、エポキシ樹脂反応性希釈剤などの用途が主流である。ここ数年、特徴ある技術を用いた新たな高付加価値用途への展開を狙い、電子材料用途を新規開発案件として進めている。本稿では当社の強みである高純度（低塩素）、低粘度を生かした電子材料用エポキシ化合物の開発について述べる。

1. 新たな電子材料用途への展開

電子材料用エポキシ化合物は、私たちの身近なものの原材料として使用され始めている。例えば、ディスプレイ関連の偏光板用接着剤¹⁾、半導体や有機ELの封止材²⁾、UVインキの原料、光造形用の樹脂、スマートフォンなどのプリント配線板の製造薬剤、導電性ペーストの添加剤などである。

1.1 当社の電子材料用エポキシ化合物

当社の電子材料用エポキシ化合物の開発品は現在、高純度（低塩素）な低粘度品として、7品種を有している（表1）。これらは、塩素含有量が1,000ppm以下と純度が99.0%以上であり、粘度が20mPa・s/25℃以下（主は、10mPa・s/25℃以下）である。

7品種の構造は、エポキシ官能基数が1または2であり、芳香環を有しているものとないものがある。それぞれは、蒸留精製技術により高純度化したものである。

表1 高純度グリシジルエーテル

エポキシ官能基数	芳香環数	化合物名	純度 (%)	エポキシ当量 (g/eq)	塩素含有量 (ppm)	粘度 (mPa・s/25℃)	化審法	開発ステージ
1	0	ラウリルグリシジルエーテル	99.0以上	245	50以下	5	○	実機試作
1	1	o-クレジルグリシジルエーテル	99.0以上	164	200	6	○	100Lスケール
1	1	o-アリルフェニルグリシジルエーテル	99.0以上	191	50以下	6	○	100Lスケール
2	0	1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル	99.0以上	103	300	8	○	実機試作
2	0	ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル	99.0以上	108	300	8	○	実機試作
2	0	2-ブチル-2-エチル-1,3-ペンタンジオールジグリシジルエーテル	99.0以上	138	300	16	○	75Lスケール
1	0	ブチレンジオールモノビニルモノグリシジルエーテル	99.0以上	171	100	3	×少量新規	100Lスケール

1.2 高純度（低塩素）

電子材料用途は、塩素が腐食の要因となるため、配合品として塩素含有の規定があり、塩素含有物質を低減し高純度化する必要がある。一般的に電子材料用途では、塩素含有量の規定が900ppm以下、もしくは700ppm以下である。そのため、当社開発品は700ppm以下を狙い、品質設計を行っている（表2）。

低塩素の確認は、アルカリ分解モール法による全塩素化学分析（有機塩素+無機塩素の合計量）にて行う。塩素含有物質は、副反応によるエピクロルヒドリンの2個以上付加物、閉環反応しない異性体の有機塩素化合物が主である。

蒸留精製前の塩素含有量は、原料アルコールの構造や反応条件により変動するが、全塩素量は1~5%付近で高いものである。これらの蒸留精製を行うことにより、塩素含有量を1,000ppm以下にできる。

1.3 低粘度

接着剤、封止材、UVインキなどの塗布方法は、生産性の向上などを目的とし、インクジェット方式で行うものが増えている。例えば、インクジェット塗布のヘッドの特性から、配合品の粘度規制が存在する。一般的に使用可能な粘度幅は、数mPa・sから、20mPa・sである。

当社の開発品は、接着剤などの主剤に当たる粘度が高いエポキシ化合物の粘度低減剤として使用されるため、顧客はより粘度が低い材料を好む傾向にある。

顧客からの粘度要望は、25℃測定値が20mPa・s

以下であり、好ましくは、10mPa・s以下、より好ましくは、5mPa・s以下である。粘度がより低いものを使用できれば、顧客の配合処方の幅が広がるためである。粘度が10mPa・s/25℃以下を狙い、できれば5mPa・s/25℃付近に近づけ、さらにはそれ以下を目指している。

ただし、粘度を下げるだけでなく、高耐熱性（高Tg）、柔軟性、密着性、低揮発性などの要求性能も存在するため、粘度が低いだけでは顧客の要望を完全に満足できず、低粘度+αの特性を有する必要がある。芳香環を有するものは、耐熱性（高Tg）の向上、アルキル基の長いものは、柔軟性、密着性の向上、低揮発性の観点から、分子量が大きく、沸点が高いものが選択される傾向にある。

低粘度の確認は、粘度の測定にて行う。粘度の測定は通常、B型粘度計で測定するが、低粘度な材料測定に不向きなため、キャノンフェンスケによる動粘度測定を行い、密度換算し粘度を求めている。

粘度の上昇は、塩素含有物質と同じ副生物が塩素だけでなく水酸基を保有すること、エピクロルヒドリンの2個以上付加物による分子量の増大が主因子である。反応による副生物の低減は可能であるが、やはり低減に限度があり、蒸留精製による副生物の除去を行わなければより低粘度な製品を得ることが難しいのが実状である。蒸留精製前の粘度は、各化合物（原料アルコールの違い）により差を生じるが、高純度品の2倍近い粘度を有している（表3）。

表2 高純度グリシジルエーテルの蒸留精製前後の塩素含有量

化合物名	塩素含有量	
	蒸留前 (%)	蒸留後 (%) (ppm)
ラウリルグリシジルエーテル	3	0.005以下 50以下
o-クレジルグリシジルエーテル	1	0.02 200
o-アリルフェニルグリシジルエーテル	1	0.005以下 50以下
1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル	5	0.03 300
ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル	5	0.03 300
2-ブチル-2-エチル-1,3-ペンタンジオールジグリシジルエーテル	5	0.03 300
ブチレンジオールモノビニルモノグリシジルエーテル	3	0.01 100

表3 高純度グリシジルエーテルの蒸留精製前後の粘度

化合物名	粘度	
	蒸留前 (mPa·s/25°C)	蒸留後 (mPa·s/25°C)
ラウリルグリシジルエーテル	10	5
o-クレジルグリシジルエーテル	8	6
o-アリルフェニルグリシジルエーテル	8	6
1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル	20	8
ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル	20	8
2-ブチル-2-エチル-1,3-ペンタンジオールジグリシジルエーテル	35	16
ブチレンジグリコールモノビニルモノグリシジルエーテル	5	3

2. 市場ニーズ 硬化速度アップへの対応

高純度の低粘度グリシジルエーテル化合物は最近、UVカチオン硬化を行う用途での使用が増加している。UVカチオン硬化は生産性の向上を目的に行われることもあり、硬化速度の向上がニーズとして存在している。

用途によっては数秒で硬化し、UV硬化後に熱が加わる工程がない生産法がある。この場合、UV硬化で確実に硬化を終了させる必要がある。グリシジルエーテル化合物は、この用途で硬化速度が遅いため、使いこなしが難しく、配合処方幅が小さくなってしまいう課題がある。UV硬化後、熱が加わる工程がある場合は、まだグリシジルエーテル化合物で対応が可能であるが硬化速度向上の要求は存在する。

当社は、UVカチオン硬化速度の文献情報などを基にエポキシ化合物などの中で、グリシジルエーテル化合物よりどのような構造が硬化速度に影響するのかを調査した。その結果、5つの化合物の硬化速度が速いことを見つけた。

〈グリシジルエーテルより、UVカチオン硬化速度が速い構造〉

- ①エピクロルヒドリンの代わりに、メチルエピクロルヒドリンを使用したグリシジルエーテル化合物³⁾(図1)
- ②オキセタン化合物^{4) 5) 6)}(図2)
- ③オレフィン酸化エポキシ化合物^{7) 8) 9) 10)}
- ④ビニル化合物
- ⑤脂環式エポキシ化合物^{9) 10)}

文献などの情報と市場ニーズを掛け合わせ、当社の所有技術の観点から、①②③の開発推進を取り進め

る方向で探索がスタートしている。①②③の原料調査の結果、①のメチルエピクロルヒドリンは、国内外で生産メーカーがなく、今後の生産再開も期待できないことから断念した。②のオキセタン化合物は、オキセタン骨格を持つ塩素化合物が国内外の市場に流通しておらず、候補材料から外した(但しオキセタンアルコールは国内市場に流通しており、これから製造可能なオキセタン化合物は市場ワークを実施している)。③のオレフィン酸化エポキシ化合物は、以前より開発の低塩素グリシジルエーテルの合成(酸化法)の知見があり、当社開発研究部が短期間でサンプル合成に

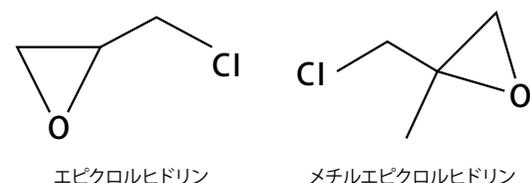


図1 メチルエピクロルヒドリンを使用したグリシジルエーテル化合物の構造式

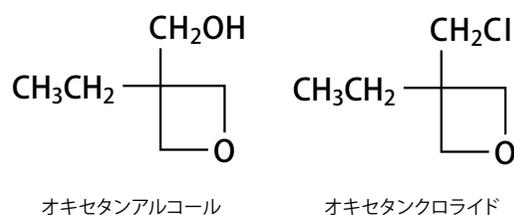


図2 オキセタン化合物の構造式

表4 高純度オレフィン酸化エポキシ(オキセタン)

エポキシ官能基数 (オキセタン官能基数)	芳香環数	化合物名	純度 (%)	エポキシ当量 (g/eq)	粘度 (mPa·s/25°C)	化審法	開発 ステージ
1	0	1,2-エポキシテトラデカン	99.0以上	214	4	○	フラスコ スケール
1	1	1,2-エポキシ-4-フェニルブタン	99.0以上	152	3	×	フラスコ スケール
1	0	3-アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン	99.0以上	—	2	×少量新規	100L スケール

成功し、現在サンプルワークを実施中である(表4)。

市場の現時点の反響は、グリシジルエーテル化合物よりも、硬化速度が速まり、硬化が不十分な問題などの解決に繋がる評価結果が出てきている。

オレフィン酸化エポキシ化合物の課題は、原料の種類が少ないことと化審法、海外インベントリーへの収載がない化合物が多いことである。また、合成面からは、現時点では単官能タイプの合成法が確立されたが、ニーズが多い二官能タイプ以上の合成法が検討段階(単官能よりも技術的ハードルが高い)である点がある。

さらに市場ニーズには、高耐熱(高Tg)、低誘電、低アウトガス、柔軟性+耐久性(ヒートサイクル)などがあり、上記の課題への対応が開発のキーとなる。

3. 最後に

今後、液晶テレビの大型化、自動車用ディスプレイでの使用増、広告用ディスプレイの伸びなどの背景から偏光板使用面積が増加傾向にあり、市場が伸びる予測になっている¹⁾。また有機ELは、スマートフォンやディスプレイ用途などでの有機EL使用の増加により、2020年以降に市場拡大が期待される²⁾。

UVインクジェット方式での塗布方法は、生産性向上に向けて幅広い分野での使用が検討されている。これら市場の対抗品には、UVラジカル重合系のアクリルタイプが存在している。アクリルタイプは、既存化学物質であるアクリル化合物の種類豊富さ、価格面、硬化速度面などが有利である。しかし、エポキシ

化合物は硬化収縮が小さい、基材との密着性が高い、耐久性が高い、酸素阻害なし、臭気なしなどで有利に働く分野がある。

これからの市場は、両者の特徴を生かし、要求性能により使用用途が住み分けされて行くものと推察される。今後も、市場ニーズに応える開発を進め、社会に貢献できる材料提供を進めていきたい。

【参考文献】

- 1) 2018年版 偏光板及び部材フィルム市場Annual Report (樹矢野経済研究所)
- 2) 世界有機ELディスプレイ産業年鑑2018グローバルネット(株)
- 3) フェニル-2-メチルグリシジルエーテルの光カチオン重合特性 東亜合成研究年鑑TREND2003 第6号
- 4) オキセタンモノマーの硬化型材料への応用 東亜合成研究年鑑TREND2002 第5号
- 5) 光カチオン硬化型材料としてのオキセタン樹脂 日本接着学会Vol.46 No.11 (2010)
- 6) 光カチオン重合におけるオキセタン硬化特性 J.Jpn.Soc.Colour Mater., 80 (3), 116-122 (2017)
- 7) オレフィンのエポキシ化反応 有機合成化学 第26巻 第6号 (1968)
- 8) 新しいエポキシ化反応 有機合成化学 第38巻 第10号 (1980)
- 9) 最近の脂環式エポキシ樹脂の技術動向 ネットワークポリマーVol.31 No.4 (2010)
- 10) 過酸化水素を用いるハロゲンフリーエポキシ化 昭和電工(株)



清水 裕巳 しみず ひろみ
四日市合成株式会社
新規開発部
次長
03-3275-1701
h-shimizu-yg@dks-web.co.jp