

CLS システム：シアネートエステル樹脂を活用した迅速硬化システム

上山 潤二、小川 亮

エポキシ樹脂の新しい硬化システム

一般的に、熱硬化性樹脂として代表的なエポキシ樹脂のアミンによる硬化には長時間を要する。これはエポキシドと硬化剤による反応機構と反応速度によるものである¹⁾。一方で、エポキシ樹脂と硬化剤は貯蔵安定性の観点から、主として高温硬化であれば 1 液型、低温硬化であれば使用直前に混合する 2 液型として使用される事が多いが、速硬化を可能にするためには 1 液における安定性と非常に速い硬化反応の制御が重要となる。ADEKA の超速硬化エポキシ樹脂接着剤に用いられる硬化システムは、独自に CLS システム（Curing system of Latent hardener and Specialty epoxy resin）と呼称している。CLS システムは、エポキシ樹脂、1 液化の為の潜在性硬化剤、そして高反応性化合物であるシアネートエステル樹脂を用いた新しい配合技術により、熱硬化性超速硬化接着を可能にしている。

1. シアネートエステル樹脂と硬化剤

シアネートエステル樹脂は、その環化三量化反応によるトリアジン骨格の形成に基づいた高耐熱性、低誘電特性、機械的強度、耐薬品性をもつ熱硬化性樹脂として 1950 年代より研究・開発されてきている。シアネートエステル樹脂はフェノールから誘導され、1976 年にトリアジン A（ビスフェノール A ジシアネート）としてプリント基板向けに開発されている。しかし、その純度から工程における耐水蒸気に難を抱えていた。様々なビスフェノールを基に高純度ジシアネートエステル樹脂が製造されるようになったのは 1980 年代に入ってからとなる。長年の研究・開発により 1990 年代よりシアネートエステル樹脂の持つ特性を活かし、宇宙、航空、高利得アンテナ、高速民間輸送、超電導大型加速器などへ利用されている²⁾。

一般的には、アリルシアネートエステル樹脂の環化三量化は無触媒において 170-200℃付近でゆっくりと起きるため、完全硬化させるためには高温もしくは長時間を要する。そのため、一般的にアセチルアセトン銅等の金属触媒が利用される。しかし、金属触媒はシアネート樹脂へ溶融させて使用されるが、触媒残渣はすぐには溶融せず完全硬化に至らず、そのうえ硬化樹脂中の触媒残渣によるパーティクルは好まれない。そのため、完全に硬化させるためには高温または長時間を必要とする。そこで、ノニルフェノールのようなアルキルフェノールを共触媒として利用することで 金属触媒の溶剤として、さらに環化三 量化を促進することにより 170℃程度において短時間で完全硬化が可能となる^{3,4)}。適応範囲をより広げるためにより効率的な硬化触媒、金属種や水素供与性共触媒の研究が行われている⁵⁻⁷⁾。最近の Palmese らの研究で

は金属を利用しないイオン液体を硬化剤として利用した報告もなされている⁸⁾。一方で潜在能力のある高機能性樹脂ながら、その難しい反応制御のため潜在性に関する報告は少なく、低温硬化や潜在性 1 液化において適応範囲が制限されている⁹⁾。

一方で、シアネートエステル樹脂の付加反応を伴う重合反応の反応性は非常に高く、酸性物質あるいは塩基性物質ととも反応することができる。例えば、弱酸性化合物であるフェノールとは、イミノエーテルを中間体とする環化三量化反応が知られている。また、塩基性化合物である芳香族アミンとは、イソウレアを中間体としてフェノキシ基をアミノ基に置換したトリアジン化反応が知られている¹⁰⁾ (図 1)。特に塩基性化合物であるアミン化合物との反応は激しく、混合した瞬間に大きな反応熱を伴う場合が多い。そのため、実際に両者を反応させる時には、反応制御を行い 硬化させる必要がある。

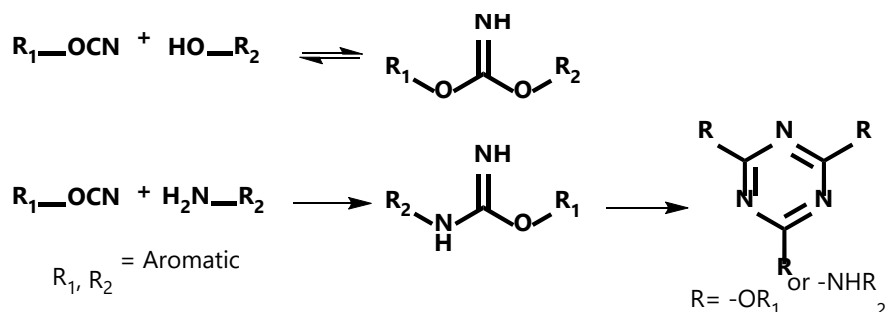


Figure 1 Reaction of cyanate esters with phenols and amines.

2. 潜在性硬化剤によるシアネートエステル樹脂組成物の 1 液化

シアネートエステル樹脂は芳香族アミンのような塩基と激しく反応し、特に脂肪族アミンとの反応は危険である。そこで、CLS システムではエポキシ樹脂による潜在性硬化剤の技術を利用し、アミンと酸によるアミンの求核性をコントロールし、かつ高分子の分子運動制御を組み合わせることで、シアネートエステル樹脂とアミンの反応制御と 硬化温度コントロールを可能にしている。一般的に、酸と塩基は平衡状態にあり選択する酸・塩基によって平衡定数は決定され、その環境や温度によっても変化する。例えば、アミンとフェノールの平衡状態に関して Zundel らが詳細に報告^{11,12)} している (図 2)。ここで、ベンジルアミンと *p*-クレゾールを等 mol で混合すると液体の平衡状態のものが得られ、フェニルエチルアミン (m.p. 48℃) と *p*-クレゾール (m.p. 32℃) を等 mol 混合させると m.p. 76℃ の塩が得られる。これらを共にシアネートと混ぜても瞬時に大きな発熱を伴い反応する事が確認できる。また、芳香族アミン、フェノール、シアネートエステル樹脂の反応は Jensen らも記載している¹³⁾。つまり単純な酸・塩基による塩の形成だけではその反応制御はできない。そこで、高分子による分子運動制御も利用することによって、アミンによる求核反応を制御し 1 液化を可能にしている。潜在性硬化

剤は T_g を 80°C 程度にもち (図 3), 液状であるビスフェノール E 型シアネートエステル樹脂と混合しても反応していない事が —OCN 伸縮振動に由来する 2200 cm^{-1} 付近の特徴的なピークより分かる (図 4)。また, この潜在性硬化剤と 2 官能シアネートエステル樹脂の混合物における DSC 測定結果を図 5 に示す。従来はシアネートエステル樹脂とアミンは混合すると同時に大きな発熱を伴い瞬時に反応するが, その潜在化によって制御された硬化剤が顕在化した瞬間にその反応を起こすことに成功している。

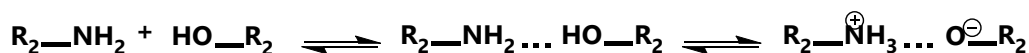


Figure 2 Equilibrium reaction between phenol and amine.

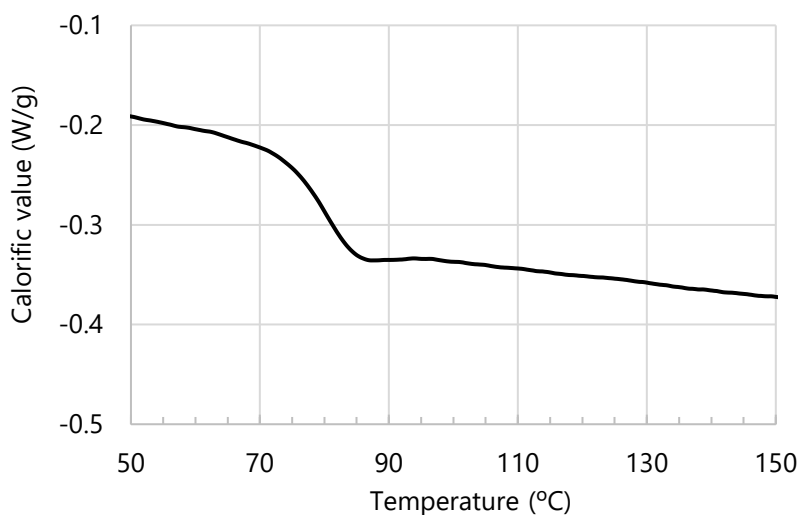


図 3 DSC curve of latent hardener.

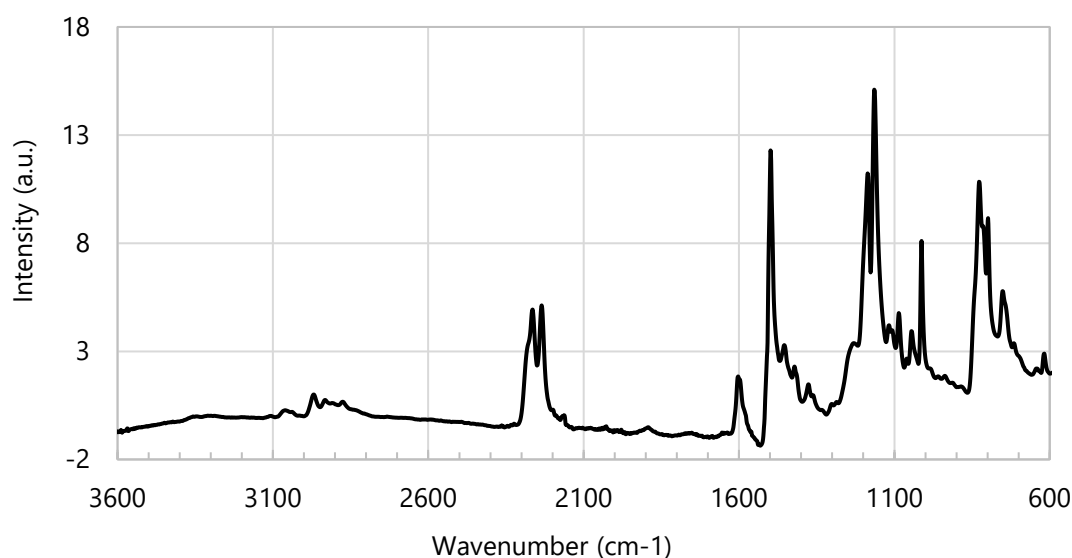


図 4 IR spectra for mixture of cyanate ester resins and latent hardener.

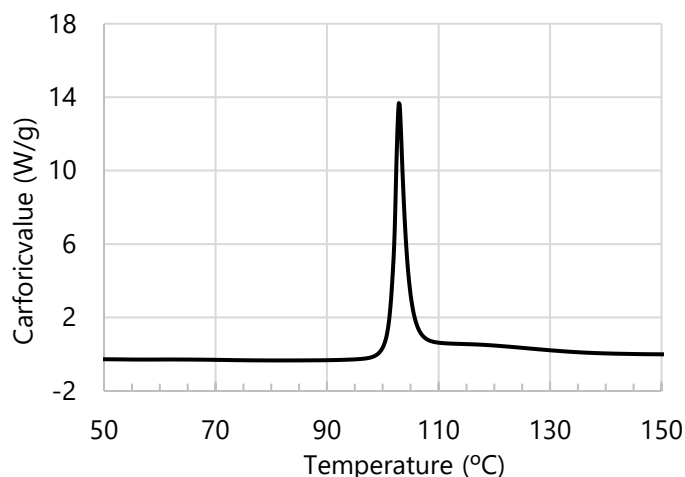


図 5 DSC curve with mixture of bisphenol E cyanate ester and the latent hardener.

3. CLS システムの潜在性硬化剤による硬化温度制御・硬化プロセス

CLS システムはエポキシ樹脂，シアネートエステル樹脂，潜在性硬化剤の配合からなる。我々は前述記載したように潜在性硬化剤技術により，この 1 液化を可能にしているが更に潜在性硬化剤のアミン種によりその硬化温度制御も可能にしている（図 6）。高反応脂肪族アミンを使用した潜在性硬化剤においては約 70℃，単純脂肪族アミン系では約 90℃，脂肪族アミンでもその構造によって制御することで約 120℃と硬化温度をコントロールし，かつその超速硬化の特徴である鋭い発熱ピークを持つ。

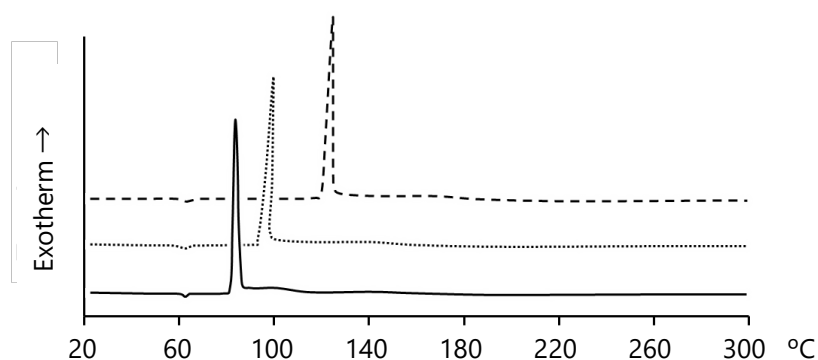


Figure 6 DSC curves with each latent hardener ;
solid line: highly reactive aliphatic amine
dotted line: simple aliphatic amine
dashed line: structure-controlled aliphatic amine

また、CLS システムの硬化プロセスに関して相当する単官能モデル化合物を使用し、解明を行っている。シアネートエステルとエポキシドは 180 °C においても反応しないことより、想定される反応はアミンとシアネートエステルもしくはエポキシドであるがその反応速度の違いからシアネートエステルが圧倒的に素早く反応する。シアネートエステルとアミンによる詳細な反応は、Bauer らによって芳香族アミンに関して報告¹²⁾があるのみで脂肪族に関する詳細な報告はない。そこでシアネートエステルとアミンについてその素反応を解析すると、脂肪族 1, 2 級アミンを用いた場合シアネート-アミン付加体を経由し、いずれもシアネートエステルが過剰である場合、その大部分は 3 量化を起こす(図 7)。また、芳香族アミンと類似するところが多いがその反応性は脂肪族の方が速く、特に 1 級アミンを使用した際にはその中間体であるシアネート-アミン付加体が不安定であり溶液中においても数時間で解離反応することが明らかとなっている(図 8)。3 級アミンとの反応は 1, 2 級アミンの反応に比べると相当に遅いが室温で緩やかにシアネートエステルの環化三量化を促進することが明らかとなっている。

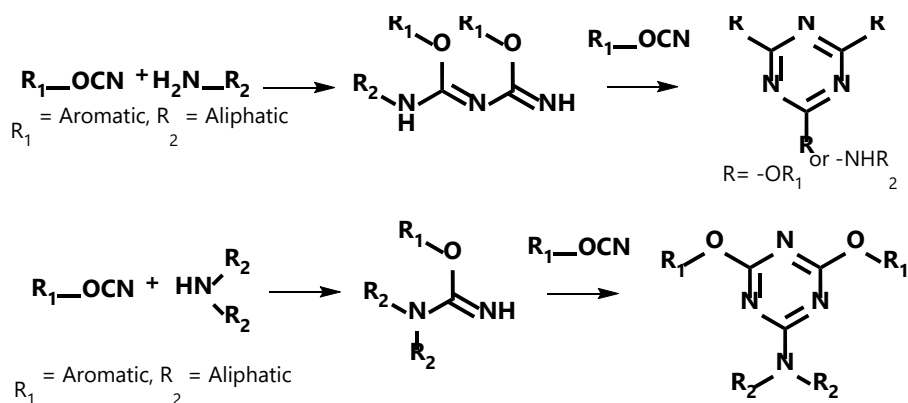


図 7 Reaction of cyanate ester s and amines.

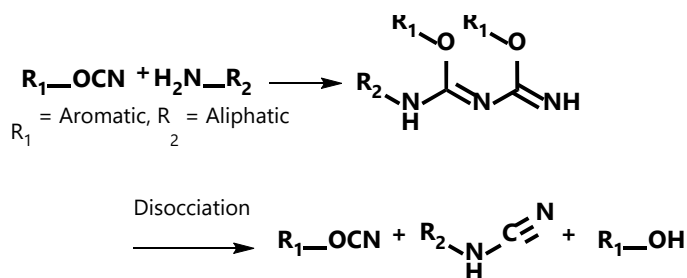


図 8 Dissociation reaction of cyanate-amine adduct.

2 級アミンからなるシアネート-アミン付加体とエポキシドの反応について解析すると、付加体とエポキシドの反応生成物である環化したオキサゾリンと付加体によるエポキシオリゴマー、フェノキシによるエポキシオリゴマーが観測される(図 9)。この反応で興味深いのは付加体の熱分解によって脱離生成したフェノールがこの付加体とエポキシドの反応を活性化させてい

る事である。この付加体とエポキシドの反応にフェノールを等 mol 添加した DSC 結果を図 10 に示すがその反応が大きく低温化している事が分かる。しかしながら、シアネートエステルとアミンの反応の中ではこの反応はマイナーであり、やはり環化三量化によるトリアジン骨格形成が圧倒的に優勢である。形成されたトリアジンとエポキシドの反応はいくつか報告されており^{14,15)}、開環したエポキシドのトリアジンへの挿入反応、異性化によるイソシアヌレート化、そしてエポキシドとの反応によるオキサゾリジノンへと最終的に進行する¹⁶⁾。以上の素反応解析やこれまでの報告例より CLS システムの硬化プロセスは図 11 であり、その架橋構造は配合比等によりコントロールされる。

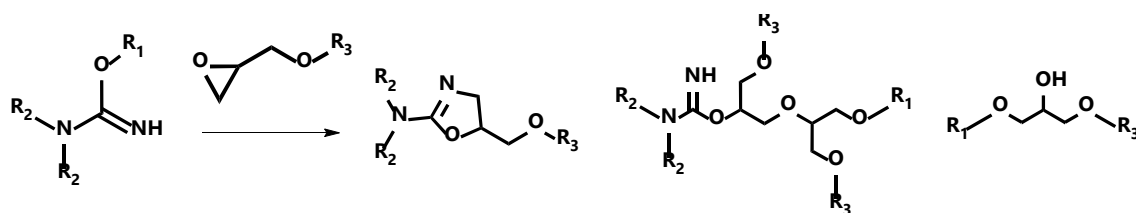


Figure 9 Reaction products of cyanate-amine adducts and epoxides.

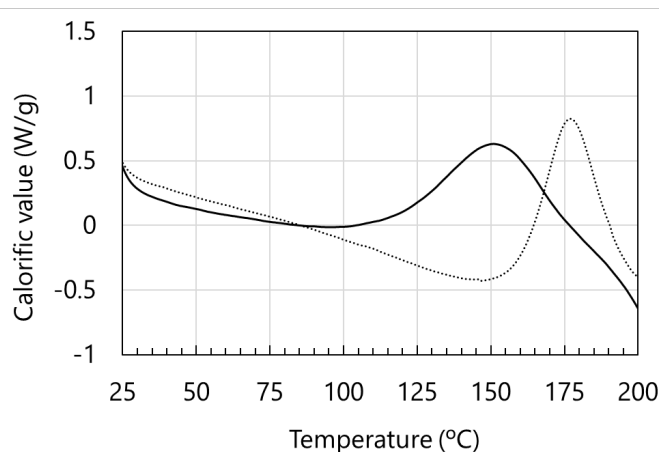


Figure 10 DSC curves for mixture between cyanate-amine adduct and epoxide.
solid line: with phenol
dotted line: without phenol.

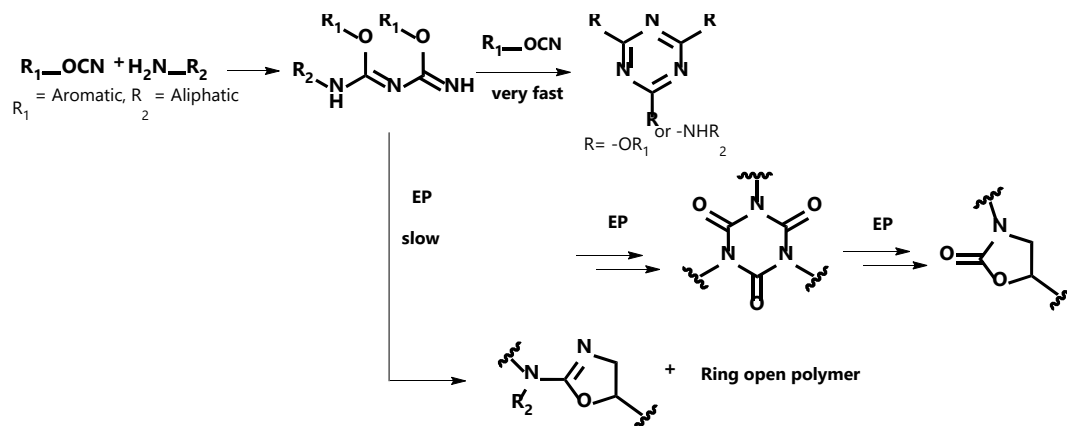


図 11 Proposed curing reaction process of CLS system.

おわりに

従来、制御が困難とされていたシアネートエステル樹脂とアミン化合物の高い反応性を制御することに成功した。更に、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、潜在性硬化剤を組み合わせた迅速硬化システムである CLS システムの開発に成功し、従来にない新しい硬化挙動を有することを見出した。今後は、CLS システムを活用した様々な応用開発が期待される。

文献

- 1) Takashi, K., (1985) *Kobunshi Ronbunshu*, 42 (9), 577-583
- 2) Hamerton I., *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Blackie Academic and Professional, Glasgow (1994)
- 3) Hi-Tech Polymers Inc. (1989) US Patent 4,847, 233
- 4) Osei-Owusu, A., Martin, G. C. (1992) *Polym. Eng. Sci.* 32 (8), 535-541
- 5) Li, W. Liang, G., Xin, W. (2004) *Polym. Int.*, 53 (11), 869-876
- 6) Gomez, C. M., Recalde, I. B., Mondragon, I. (2005) *Eur. Polym. J.* 41, 2734-2741
- 7) Remiro, P. M., Caba, K. D. L., Mondragon, I., Riccardi, C. C. (2010) *J. Appl. Polym. Sci.* 49, 1441
- 8) Throckmorton, J., Palmese, G. (2016) *Polymer*. 91, 7-13
- 9) Shimp, D. A. and Christenson, J. R. (1990) *Plastics-Metals-Ceramics*, ed. Hornfeld, H. L., SAMPE, p. p. 81-94
- 10) Bauer, J., Bauer, M., (2001) *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 2213-2220
- 11) Albrecht, G. and Zundel, G. (1984) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80, 553-561
- 12) Menger, F. M. and Barthelemy, P. A. (1996) *J. Org. Chem.*, 61, 2207-2209
- 13) Jensen, K. A., Holm, A., (1977) *In The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives*, Part 1, ed. Patai, S. Wiley, New York, 569-617
- 14) Bauer, M., Tänzer, W., Much, H., Ruhmann, R., (1989) *Acta. Polym.*, 40 (5), 335-340
- 15) Bauer, M., Bauer, J., Ruhmann, R., Kühn, G., (1989) *Acta. Polym.*, 40 (6), 397-400
- 16) Ohno, D., Kazuya, Z., Youji, K., Kazuyoshi, U., Hitoshi, H., (2016) *Int. J. Org. Chem.*, 6, 117-125