

新リビングラジカル重合法による

高機能粘着剤・分散剤の開発

研究者：山子 茂 京都大学 化学研究所 教授
開発企業：原島 丈治 大塚化学株式会社 代表取締役社長
(推薦者：時任 宣博 京都大学 化学研究所 教授)



山子 茂 氏



原島 丈治 氏

1. 技術の背景

リビングラジカル重合法（LRP法：可逆的不活性化ラジカル重合法とも呼ばれる）は、高分子合成法として最も汎用性の高いラジカル重合にリビング性を付与することで、生成する高分子の分子量、分子量分布を制御する方法である。さらに、「生きている」成長末端を利用して異なるモノマーを重合することで、機能の宝庫であるブロック共重合体（異なるモノマーを順番に重合することで得られる重合体（例：-A-A-A-A-B-B-B-B-））の合成を行うことができる。高分子材料の機能を分子レベルで向上できる可能性があるため、機能性高分子を合成する鍵技術として、現在、世界中の大学と企業とで活発に基礎および応用研究が行われている。

山子氏は小分子化合物を対象にした有機合成・反応化学研究を背景として、2002年に有機テルル化合物を用いる新規LRP法（TERP法）を開発した。この直後から、TERP法の合成的有用性に着目した大塚化学（株）と産学共同研究を行ない、山子氏はTERP法のブラッシュアップを行うと共に、大塚化学（株）では独自のマーケット調査に基づく製品開発を進めた。

2. 技術の概要

従来法であるフリーラジカル重合では、ラジカル開始剤から発生したラジカル種とモノマーとの反応により高分子が合成される(図 1a)。しかし、成長末端の活性が失われるため、分子量やモノマー配列などの制御が困難である。それに対し、LRP 法では成長末端が重合終了まで活性を保っている。これにより、長さのそろった高分子が合成できる(図 1b)。さらに、成長末端が「生きている」ので、一つのモノマーとの重合後に異なる種類のモノマーを加えることで、ブロック共重合体が合成できる。LRP 法では、重合制御剤 R-X (R はラジカル源となる炭素置換基、X はラジカルのキャッピング基) の X 置換基の違いにより複数の方法が知られていると共に、合成的な特徴が決まる。TERP 法では、X として有機テルル基を用いている(図 1c)。

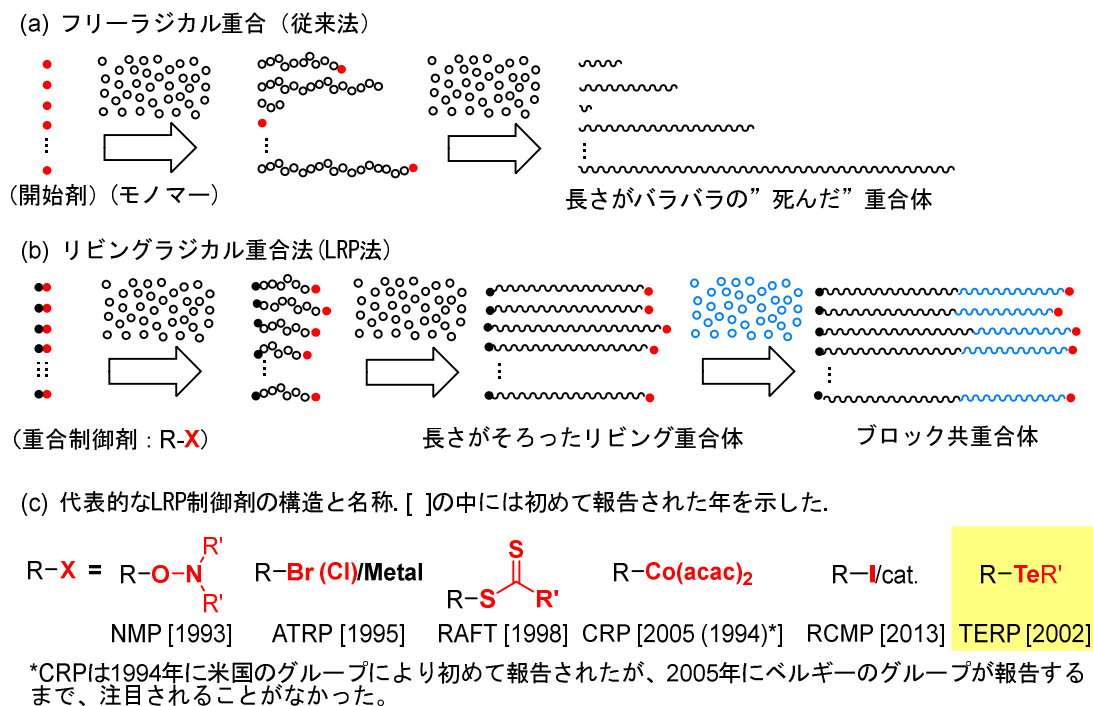


図 1 フリーラジカル重合 (従来法) とリビングラジカル重合法

3. 効果

LRP 法が実用的な高分子材料創製法となるためには、1) 反応性の異なるモノマーの重合を制御できる汎用性、2) 水酸基やカルボニル基等の極性官能基に対する耐性、3) 異種モノマーを用いた共重合体(ランダム、交互、ブロック共重合) 合成の柔軟性、4) 成長末端の変換反応に対する多様性、5) 大スケールの反応に対する信頼性、の五つの技術要素を高度に満たす必要がある。特に、1) と 2) に関する力強く万能な重合制御剤が必須である。

TERP 法は既存の LRP 法の中で、この五つの技術要素を最も高いレベルで達成している高分子合成法である。これらの技術要素に加え、企業化においては、安全性やコストといった要素が加わってくる。

大塚化学では 2011 年に、TERP 法で合成した高機能粘着剤である TERPLUS N の販売を、さらに 2012 年には、カラーフィルター用顔料分散剤 TERPLUS D の販売を開始した。いずれも高分子鎖の構造制御に基づく高い機能の発現が特徴である。以下にその具体例を示す。

i) TERPLUS N (粘着剤) : 官能基を持つアクリレートを TERP 法によりランダム共重合 (異種モノマーのランダムな結合 (例: -A-B-A-A-B-B-A-)) した後、官能基の化学架橋を行うことで得られる粘着剤である。共重合体の分子量が 40~50 万と大きいにもかかわらず、ばらつきが少ない (図 2a)。糊残りの原因となる低分子量体が含まれないため、圧倒的な耐汚染性を発揮する。さらに、架橋構造制御による高い粘弾性で、応力緩和性などの力学特性も極めて優れている。加えて、最終製品は透明無色であるため (図 2b)、特殊な光学フィルム等の工程保護フィルムに使用されている。分子量、共重合体組成比、官能基等を変えることで容易に物性を調整できる。代表的なグレードとその物性の一覧を表 2 に示した。

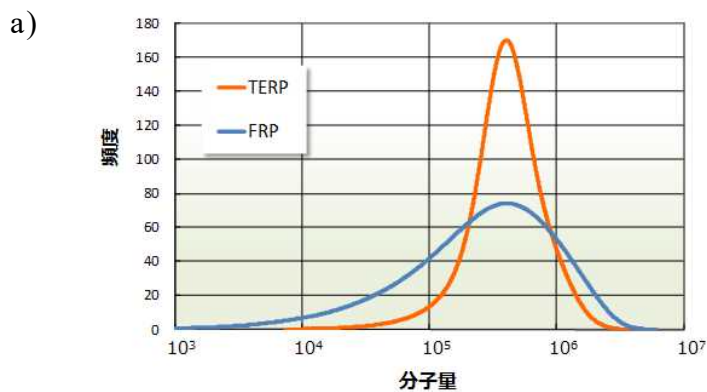


図 2 a) 粘着剤に用いる共重合体の分子量分布 (フリーラジカル重合法 [FRP 法] と TERP 法との比較)

b) 最終製品

表 2 TERPLUS 粘着剤代表グレードとその物性一覧

用途例	TERPLUS	特徴					基本粘着物性		
		低汚染	耐熱	オリゴマーブロック	段差追従	酸フリー	粘着力 SUS [N/24mm]	保持力 40°C, 1kgf, 24hr	ホールタック
電材・光学用 工程保護フィルム (微粘着)	100-002	●	●			●	0.05	0mm	<2
	100-005	●	●	●		●	0.11	0mm	2
	100-007	●	●		●	●	0.05	0mm	<2
電子材料・ 半導体製造 工程フィルム	200-001	●	●		●		8.68	0mm	7
	200-002	●	●		●	●	13.6	0mm	<2

ii) **TERPLUS D (顔料分散剤)**: 顔料と分散媒になじみやすい2つのブロックから構成されるブロック共重合体である。その設計指針を図 3a に示した。TERP 法の特徴である高いモノマー汎用性と官能基耐性を活かし、各セグメントのモノマー種と官能基とを最適化することで、様々な顔料や微粒子を高度に分散する分散剤の開発に成功した。図 3b に微粒子の一例として黒色顔料として用いられるカーボンブラック (CB) の分散に及ぼす高分子構造の効果を示した。同じモノマー組成の分散剤でも、フリーラジカルランダム共重合体 (FRP_Random) に比べ、TERP 法ランダム共重合体 (TERP_Random) はより高い分散性を示し、球状の粒子の集まりである CB の粒径は小さくなる。さらに、ブロック共重合体 (TERP_Block) はランダム共重合体よりもさらに優れた分散性を示し、従来品と比較しても優れていた。さらに、用いる分散剤を格段に減らしても分散性を高度に保つことが可能である。加えて、液晶ディスプレイのカラーフィルター用分散剤の分野では、カラーフィルター製造工程で必要とされる溶解性、現像性等の機能を更に付与する事により、高い市場占有率を保有するまでに至っている。同じ原理を展開することで、インクジェット顔料、車両用等の塗料用顔料等の機能性微粒子の分散剤の開発に成功している。

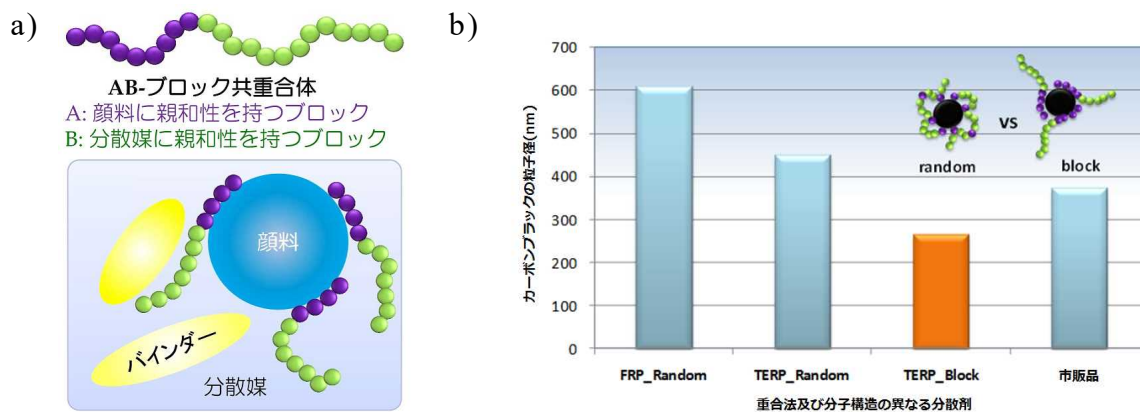


図 3 a)分散剤用ブロック共重合体の設計指針、b)カーボンブラック FW 200 の分散の比較

大塚化学(株)は2014年より徳島工場のTERPLUS専用プラントでの生産を開始している(図4)。構造の制御された高分子に基づく機能性高分子材料事業をコア事業とすべく、TERP法の特徴を活かした新規用途展開を含めた製品開発を進めている。



図 4 TERPLUS プラント