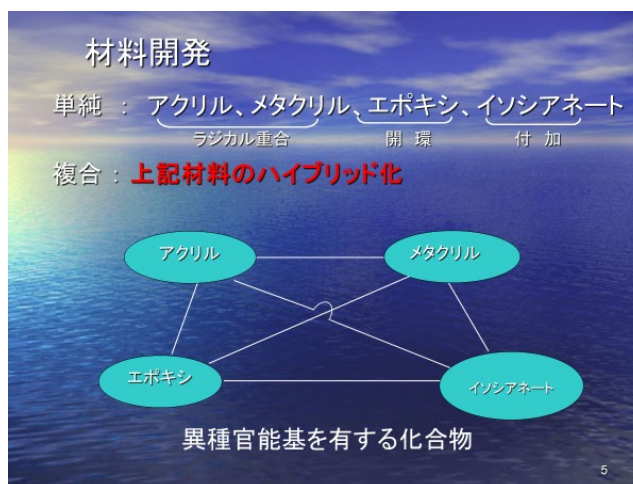


開発一覧 試作品、合成技術、情報、分子設計の紹介

アクリル、メタクリル、エポキシ及びイソシアネート基を主な官能基として、オリゴマーからポリマーまでの多岐にわたるユーザーの要求を満たす誘導体の合成を行っています。この手法を分子設計といいます。



技術紹介。

弊社の合成技術と市場に出した製品、試作品を紹介させていただきます。

これらの範疇にとらわれることなく、様々なご依頼を受け可能であれば検討させていただきます。

弊社カガワケミカル株式会社の特長は研究のみに専念しており、量産は他社に委託し 50 種以上の製品を生産した実績があります。

1.デュアルキュアタイプ

弊社の得意とする技術は、重合方法の異なったデュアルキュア化合物の合成である。特にエポキシ部分アクリレートでは弊社が初めてレジスト分野での工場生産を行った実績があり、品質及び保存安定性が高いことと相俟って電子材料分野で高い評価を受けている。エポキシ基とアクリル酸（又はメタクリル酸。以降特にメタクリルと述べている以外はアクリル酸と総称。）との反応においてアクリル酸当量を少なくしエポキシ基を残存させる。組成は、原料エポキシ化合物、ジエステル化体及び、エポキシ基及びエステル化体（デュアルキュアと称する）の3成分から成る。エポキシ基とアクリル酸の当量比により組成比率は変わり、エポキシ基比率が多いと耐熱性は高く低収縮率を示し、アクリル基比率が多いと光重合は早く透明性が向上するが耐熱性は低くなる傾向がある。

この組成物はラジカル及びイオン重合による二段硬化（デュアルキュア）が可能である。デュアルキュア化体は分子中に2基の異なった極性基を有し相溶化剤の役割を担い、エポキシ化合物を分子レベルでの分散状態のまま開環重合を行なっていると考えられる。デュアルキュアは、最初に光を照射しラジカル重合を行い、アクリルネットワークを生成させ、次いで加熱により分子レベルで分散しているエポキシ基を開環重合させる。3次元化されたアクリル重合のネットワークを縫い込む形でエポキシ架橋が進み、強固なIPN（相互貫入ポリマー）を形成する。ラジカル重合には光開始剤、エポキシ基の重合にはアミン系潜在性硬化触媒が必要である。

ハイブリッドオリゴマーは、緻密なIPNを形成し、耐熱性、化学的特性のみならず透過率が高い硬化物が得られ、IPN構造を取らない硬化物よりも、下記の特長がありレジスト、シール、接着材、ナノインプリント用途で賞用されている。

特長

① 硬化収縮が低いので残存歪が少なく接着力が高く、接着材料としての用途。出典①,②

光硬化後加熱によってエポキシ基を硬化させるが、ラジカル重合で生じる収縮歪が加熱時に緩和され、エポキシ基の付加反応になるので収縮率が低い。

② 最終硬化物の透明性が高く、光学接着材としての用途。出典①,②

エポキシ基が分子レベルで相溶し重合しているため透明性が高い。

③ 耐熱性、硬度、密着性が高く耐熱性が要求される接着用途。主に電子材料用途。出典①,

IPN を形成。

④ 経時安定性が比較的良好

反応性の高いエポキシ基とアクリル基を有しながら、独自の精製工程を行っており他社品よりも安定。

⑤ グレードが多種多様。

エポキシ基/アクリル基との比率は可変。ラジカル重合性、光学特性を重視する場合は、アクリル基の当量比を大とし、物理的、耐熱性向上であればエポキシ基当量比を上げる。出典①,②

一般グレードから高精製、低塩素タイプの提供が可能で生産実績を有する。

ビス A、F タイプの低分子量体は neat (溶剤含まない)、高純度タイプはアウトガスが少ない。

⑥ エポキシ基とアクリル基は汎用の官能基であり使いやすいこと。

⑦ 相溶性が高く熱可塑ポリマーへの機能性付与が可能。

可塑ポリマーへの相溶可剤となり、絡まりによる硬化が可能 (疑似 IPN)。低分子の熱可塑ポリマーがエポキシ部分アクリレートに相溶し均一な硬化物を得られる。ハイブリッドオリゴマーに熱可塑ポリマーを溶解させ硬化を行うと IPN ネットワーク組み込まれ、熱可塑性ポリマーに光硬化機能が加わり剛性、耐熱性が付与される。熱可塑ポリマーの一例として剛性材料のポリイミドが検討された。出典③。PES (ポリエーテルスルホン、透明性樹脂では最も高い耐熱性を有する) も検討された。他の熱可塑ポリマーにエポキシ部分アクリレートを加え機能化に検討して頂きたいと考えている。

⑧ 工場生産実績あり

2 官能ではビスフェノールタイプ、多官能ではエポキシノボラックタイプの工場生産を最も早く行った実績がある。

エポキシ部分アクリレートは官能基数により分類される。2のエポキシ部分アクリレート。

① 官能基数が2のエポキシ部分アクリレート 基幹技術

ハイブリッドオリゴマーは、緻密なIPNを形成する事ができ物理的、耐熱性、化学的特性の良好な硬化物を得る。

代表的な製品

品名	骨格	エポキシ/ アクリル 比率	粘度。 <i>mPas, 25°C</i>	官能基数	化審法	備考	用途
BAEA-50	BISA	50/50	4000~70000	2	7-706	高純度、加水分解性塩素 100PPM以下あり。シリカ入 りタイプあり。輸出実績あり	液晶シール、有機EL シール精密接着。デ ィスク接着材
BAEM-50	BISA	50/50 (メタク リル)	4000~70000	2	7-706	高純度、	液晶シール、精密接 着
BFEA-50	BISF	50/50	3000~4000	2	少量新規	低粘性、高純度、低塩素あり 15/85:67000 <i>mPas, 25°C</i>	液晶シール
PNA	フェノールノボラッ ク	50/50	500000~800000	2.2	7-1629	耐熱性	液晶シール、精密接 着

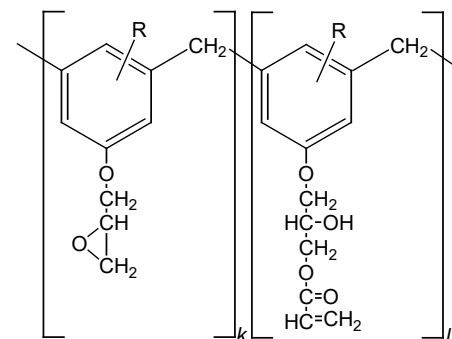
表示 BAEA-50 BA:ビスフェノールA、EA:エポキシ/アクリル、50: モル比率

多官能エポキシ部分アクリレート。

1. エポキシノボラック部分アクリレート (ENA)

基幹技術

- ① 多官能のハイブリッドオリゴマーで優れた剛性、耐熱性を示す。
ラジカル重合基としてはアクリル基 (モル分率 l)、イオン重合基としてはエポキシ基 k を表す。
- ② 主鎖は芳香環にメチレン結合という理想的な剛直構造を有し、側鎖は適度な柔軟性と高い反応性を与える。繰り返し構造 (n) を有し、多官能が特長である。
エポキシノボラック樹脂は軟化点で分子量を表す場合が多い。表参照



Epoxy Novolac Partial Acrylate
(R: H or CH₃, $k + l = 1$)

高純度タイプノボラック樹脂の分子量、繰り返し構造、軟化点

エポキシノボラック樹脂の分子量	繰り返し構造 n	軟化点 °C
低程度	5	62~68
中	3~6	62~86
中高	5~7	80~90
高	7~8	90~96

¹ 軟化点による分類は必ずしも厳密ではない

要求する物性にあわせ、繰り返し構造 n 及び エポキシ/アクリル基のモル分率 k/l を選択することが可能。
具体的にはエポキシノボラック樹脂の分子量を決めついでエポキシモル分率を指定するケースが多い。

エポキシモル分率(k)が及ぼす硬化物の傾向 表

エポキシモル分率	$1 < k < 0$		要 因
UV 硬化性	遅	速	(メタ) アクリル基の含有率
耐熱性	高	低	エポキシ基の含有率
収縮性	低	高	エポキシ基の開環は収縮率を減少
密着性	高	低	エポキシ基の開環による水酸基の生成
耐化学薬品性	高	低	エポキシ基のエーテル結合

③ 経時安定性。 ENA は比較的安定

④ オリゴマーの領域であり、樹脂への相溶性が良好。

溶剤に溶解すること。エーテルエステル系が主に使われる

⑤ エポキシ、アクリル基は扱いやすく利便性に富む官能基である。

⑥ 光硬化性にはアクリル基、耐熱性重視ならメタクリル基の選択が可能

⑦ 原料であるエポキシノボラック樹脂の入手が容易かつ高品質であること。

以上述べた如く、主鎖の剛、側鎖の柔比率のバランス、オリゴマー域の繰り返し構造、側鎖アクリル、エポキシ基の高い反応性が IPN を形成し易いことから優れた物理的特性が生じると考えている。

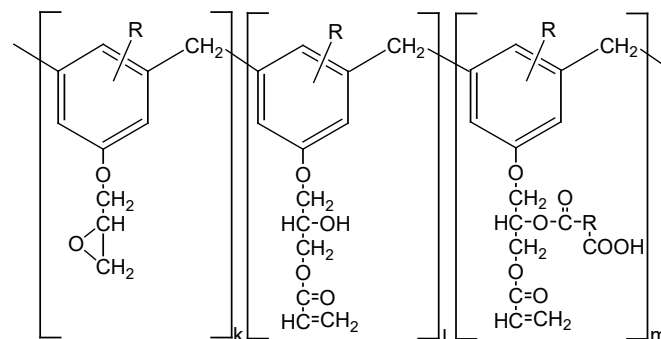
用途。

電子材料用精密接着、基盤接着、熱可塑性樹脂への剛性付与、導波材、

2.カルボキシレート化体 (ENC)。

特長

- ① ENCはENAにカルボキシル基をペンダントさせア液タイプルカリ現像性とした。エポキシ k /エポキシアクリル:l/エポキシアクリル+カルボキシル基 m の当量比は可変。エポキシノボラック樹脂 (EN) を主構造に用いるが、低分子から高分子までの樹脂を選択。
- ② 反応性の高いエポキシ基とカルボン酸及びアクリル基とを一分子中に共存できる技術は難しく、ENCを安定的に工場生産を行った実績があるのは、唯一弊社のみであり、先端企業からの開発事案があれば、弊社にコンタクトがある場合が多い。要冷蔵保管。



Epoxy Novolac Partial Acrylate with Carboxy Group

(R: H or CH₃, $k + l + m = 1$)

エポキシ基とアクリル基とのモル分率が特性に与える効果はENAと

同様。ENCの場合は、さらにエポキシ基とカルボキシル基とのモル分率が関与する。要求性能から、カルボン酸残基のアルカリ現像に必要な酸価から逆算し、モル分率を求め k 値を決定する。ENCのモル分率は、ENが低分子量の場合 $k/l/m=0.55/0.35/0.25$ とエポキシ基比率が高く、耐熱性を必要とするときはEN高分子量を用い $0.2\sim 0.4/0.5\sim 0.7/0.3$ が妥当。酸価はNEAT換算30~80前後。アルカリエッチングレジスト用に開発されたENCは一分子中に平均的にカルボキシレートを含み、高い現像性と硬化物性のバランスが良く、幅広い用途に適用できる。

用途。一液型ソルダーレジスト、アルカリ現像樹脂、ナノインプリント出典③、光導波コア材料。

品名	骨格	k/l/m	AV (neat *2)	粘度 mPas, 25℃	分子量 (官能基数)	化審法	溶剤	用途
ENC	クレゾールノボラック	0.55/0.35/0.25	(80)	5000	低程度 5	7-2631	PGME t Ac*1.35%	レジスト、多方面
ENC	クレゾールノボラック	0.18/0.55/0.27	(90)	8000	中高 7~8	7-2631	PGME t Ac*1.35%	レジスト、多方面

*1 プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート *2 概算

3 その他の開発品一覧。

<p>①機能性アクリルポリマーの分子設計及び合成</p>	<p>MMA 主体アクリルポリマーへのアクリル基付与。トップコートの実用例は、最初であり、市場占有率トップを占めた。出典⑦40%樹脂分 VIS.500mPas。</p> <p>用途。プラスチックの保護コーティング。携帯電話筐体ハードコート。効果。表面保護。ポリマー分子設計：モノマー共重合比、分子量、分散度、アクリル基当量、溶剤種、希釈率上記以外にも官能基としては、カルボキシル、エポキシ、イソシアネート基付与が可能。テラーメイドポリマーであり既存商品からの差別化。第50回工業技術賞受賞、水系タイプは第55回同賞受賞、2008.10 ラドテック研究会発表</p>
<p>②アクリル基含有光開始剤</p>	<p>光照射により光開始剤はラジカル発生と、再結合が起きる。再結合の場合は元の開始剤に戻るが開始剤にアクリル基を含む為重合によってポリマー中に固定され、汚染の低減、加熱時の飛散、ブリードによる硬化物の体積収縮が抑制される。通常的光開始剤は再結合を起こす為ブリード、汚染物質の拡散、体積収縮の原因となる。用途。液晶シール、精密接着、効果クリーンルームの汚染防止、寸法安定性。ポリマーにペンダントさせれば光開始剤が不要。</p>
<p>③ セルロースへのアクリル基付与</p>	<p>主鎖は灰化しやすいセルロース。セルロース中の水酸基をアクリル基に置換した。</p> <p>用途。プラズマ基盤における障壁。レジスト樹脂中にバインダーとして光硬化後、焼結させる。灰の少ないバインダーとして検討。セルロース骨格を有し剛性の高い塗膜を形成。</p>
<p>④ 嫌気性接着材料</p>	<p>主鎖は水素添加ビスA (HBA) をバックボーンとする強靱な構造とポリエーテル構造を逐次的に鎖延長を進め、分子量を制御しながら高分子量化。剛性及び柔軟性を併せ持つ。</p> <p>I B X及びHEMA希釈。用途。嫌気性接着材料。Ref.USP4,018,851 を改良し、品質安定性を高めた</p>

⑤ UV及び湿気硬化材料	<p>多密化された電子基板の実装において十分にUV照射されない部分は硬化が遅い。改善する為にウレタンアクリレート成分にイソシアネート基を持たせ光硬化で初期接着させた後、大気中の湿気により徐々にウレタン硬化が進みIPNを形成するので高い密着性を得る。一般的にはシラン型が多く、湿気に極めて敏感であり可使時間が短い、イソシアネート基は数日で完全硬化する。ウレタンの分子量を上げイソシアネート基の臭気が少なく、ウレタン基が進むにつれ残存アクリル基が嫌気重合を起こし最終硬化物になる。</p> <p>用途。 電子部品の実装接着材。</p>
⑥ UV硬化向上かつ密着力向上剤	<p>主鎖はアクリルポリマー。密着性を有しかつ、分子中に硬化速度を向上させる機能を有する。塩基性であり、カチオン重合時に発生する酸性ガスを吸着。溶剤希釈</p> <p>用途。 密着性向上、光硬化促進、酸発生剤使用における酸性ガス吸着。酸性ガスの金属薄膜への影響。CCD不具合。日経エレクトロニクス 32.10-24no.911、2005</p>
⑦ ウレタンアクリレートのシリカ分散体	<p>ナノサイズシリカをウレタンアクリレート中に練りこみ均一化体。</p> <p>用途。 光硬化性樹脂への顔料の沈降防止、糸引き現象の低減、光散乱し艶、深み効果を発現</p>
⑧ ウレタン化における錫フリー	<p>効果。 環境対応</p>
⑨ スピログリコールウレタンアクリレート (SPG)	<p>SPG環は剛直な構造を持ち耐熱性用途に使われる。ウレタンアクリレートは透明性が高く光学部品の接着に応用実績あり。柔軟性タイプもある。ウレタンアクリレートでは珍しく融点が高い。UV粉体塗装の架橋剤として検討された。通常はアクリルモノマー希釈</p> <p>用途。 光学接着</p>

合成技術

<p>⑩ ポリマーポリオールへのアクリル基付与（化学修飾）。VI-1 メタクリルタイプ。（VI-2）。</p>	<p>VI-1はアクリル基とイソシアネート基を有し、水酸基含有アクリルポリマー、ポリマーポリオール、ポリエステル、ポリエーテルポリオール等に光硬化性機能を付与できる。原料ポリオールの分子量分布を変えることなくアクリル化が可能。安定化させる技術を開発し常温での長期保存が可能。特長。VI-1とMOIとの比較。①アクリル基なので光硬化が速い。②保存安定性良好。③低毒性と低臭気。④付加反応速度はほぼ同等。⑤安価⑥VI-1を付加させると硬度が高くなり塗料用途に適。用途 アクリルポリマーにアクリル基をペンダントさせたUV保護塗料は弊社が最も早く市場に製品化し現在に至る。塗料に添加すると密着性向上。輸出実績有。出典⑦ 第1回大阪市ベンチャービジネス賞受賞。</p>
<p>⑪ 分子量制御</p>	<p>① アクリルポリマーの重合時にチオールを用いて分子量制御。低分子量化、低臭気。 用途。アクリル重合一般 ② ウレタンの分子量制御。イソシアネート基の一級、二級、立体障害の反応速度比を応用した制御。効果。低分子量かつ低粘性化 用途。ウレタンアクリル化一般。</p>
<p>⑫ ブタジエン、イソプレンウレタンアクリレートの安定化剤</p>	<p>安定化技術。末端水酸基ブタジエン、イソプレン自体が容易に酸化されゲル化が起きやすくウレタン化時の加熱により増粘し安定性が低い。ウレタン反応時に安定化剤を添加し安定性を付与。アンモニアを非排出、金属イオン非含有 用途。光硬化粘着剤、パネルの粘着</p>
<p>⑬ 水素添加ブタジエン、イソプレンウレタンアクリレート</p>	<p>分子量 2000、官能基数約 2、柔軟性。高透明性。水素添加骨格なので抗酸化性あり。低極性、低吸水性。用途。光学用途 接着、フィルム粘着、OCR 等。</p>
<p>⑭ アルキルビニルエーテルとアクリルモノマーとの重合</p>	<p>重合方法</p>
<p>⑮ 桂皮酸の2量化的応用</p>	<p>桂皮酸（CA）の2量化的に着目。主鎖にエポキシ基を持たせたアクリルポリマーにCA基の導入後、光照射により主鎖の分子量を上げる。又は、アクリル基のラジカル重合とCAの二量化的によるIPN構築。 用途 レジストの機能化</p>

電子、印刷材料を中心とした応用。

主鎖 /高剛性可塑性ポリマー/架橋剤	内容、特長、用途例
⑩ 主鎖 /ポリイミド 架橋剤 /ENA,ENC	エポキシ基/アクリル基/カルボキシル基含有ノボラック樹脂。耐熱性、寸法安定性良好。用途 フレックス基盤（出典④）
⑪ 主鎖 /水溶性ナイロンまたはポリビニルアルコール（PVA）架橋剤 /特殊エポキシアクリレート（EA）	水溶性ナイロンまたは EA に溶解後マスクを載せアルコール現像し画像を形成。用途 印刷材
⑫ 主鎖 /ポリエーテルスルホン（PES）架橋剤 /ENA	用途。多層積層板、
⑬ ヒダントイン環（HY）の応用	HYは複素環化合物ありながら水現像が可能な構造を有する。剛直な構造を有し耐熱性が高く造形、成型材として検討された。エポキシ、エポキシアクリレートとで知見あり。かつHYを用いたエポキシ樹脂の高分子量化に知見あり。用途。水現像 3D 造形

情報、分子設計技術

⑭ アクリル系カチオン電着と架橋剤に関する情報	保護塗装。アクリルポリマーはMMA主体、架橋点にHEMA、イオン成分はN。架橋剤はブロック化イソシアネート。熱解離温度 120、140℃タイプ 用途 塗料と架橋
⑮ アルコキシシラン/アクリルポリマー架橋に関する情報	保護塗装。溶剤が揮発後のシランの脱離による縮合反応。用途 金属への 30 年保護塗装
⑯ 熱硬化性樹脂への添加剤	可塑性ポリマー添加。効果。密着性、柔軟性を付与
⑰ 反応性紫外線吸収剤	アクリル又はエポキシ基を有する紫外線吸収剤の分子設計に関する情報。

<p>②④引き裂き強度の低いウレタンアクリレート</p>	<p>車の一時的な美観保持保護シート材料。シートの引き裂き強度、伸びが比較的少なく取り除き時に剥がせ易い。複数のジオールとイソシアネートとのウレタン。酢酸ブチル 30%溶液。分子量分布（分散度）を考えた分子設計。用途 通常要求されない物性でありユニークな分野</p>
------------------------------	--

樹脂の精製技術

<p>②⑤高透明性（高透過率）エポキシ樹脂の精製。フェノリック水酸基のエピクロルヒドリン（E P C H）を用いたエポキシ化閉環時における発色団の還元脱色。</p>	<p>フェノリック水酸基に対し 4～7 倍の当量比 E P C H でアルカリ下エポキシ化するが、不純物として含まれる発色団を還元しつつエポキシ閉環を行なう。還元脱色処理を行ったエポキシ樹脂は高い透明性を有する。還元脱色の条件はアルカリ性なら適用化。用途。高透明性エポキシ樹脂、高透明性エポキシアクリレートを用いた光学接着剤、近い将来要求される可能性が高い合成法。</p>
<p>②⑥エポキシ完全アクリレート又は部分アクリレートの高純度化水洗処理方法。</p>	<p>アクリル酸によってエポキシ樹脂をエステル化後、水洗、溶剤除去、濾過精製。アクリル酸及び副生成物を除去し精製品を得る。極めて高度な安定性を有する。上記の高透明性の材料を用途 シール材、有機 EL 等。</p>
<p>②⑦酸無水物/水酸基含有アクリレート付加体の無触媒化</p>	<p>エステル化触媒に 3 級アミン、4 級アンモニウム塩を用いる合成法が主流であるが、本法はそれらのイオン性不純物は含まない。精密電子材料分野では、組成物中の不純イオン、変色、硬化遅延が危惧されるが本法の無触媒化によって回避される。効果。雑イオンの混入を防ぎ安定性付与</p>

組成物

<p>⑳光硬化ネイルジェル組成物</p>	<p>エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、開始剤の組成物である。樹脂の多くを自社で開発。ベース、カラー、トップ（ワイプ、ノーワイプ）調製可。カラー調色は協力会社で実施。特にベースは新処方で長持ちと低アレルギー性を考えた設計</p>
<p>㉑ゴルフボールへの応用(出典⑥)</p>	<p>コア部分のポリブタジエン（PB）、メタクリル酸金属塩及びウレタンメタリレート(官能基数 4、分子量 620)を共重合させ IPN 化を行なう。ソフトな打球感と高反発、インパクト時のエネルギーのロスの低減化され飛距離アップに寄与。ウレタンメタクリレートの生産時、低融点 PB の袋に必要量を入れておき、コアの混練り時に投入する。計量誤差及び簡易化を達成。効果。打球感、飛距離アップ、生産の合理化</p>
<p>㉒凹版グラビア用光硬化性樹脂組成物</p>	<p>密着性、光硬化性、透明性。用途 給湯器（柔軟、自己修復性）、携帯電話の押しボタン（高硬度）</p>

技術開発情報。

<p>㉓官能基を持たない熱可塑性ポリマーに対し硬化物を得る手法。①、②法と 2 種あり。</p> <p>①法。エポキシ部分アクリレートを剛性の高い可塑性ポリマーに溶解させ、二段硬化により、架橋分子が可塑性ポリマーに貫入し剛直な硬化物を得る手法。②法。特殊アクリレートを可塑性ポリマーに溶解し均一化させ光硬化。マスクを載せた場合は未硬化部分を除去すれば現像可能。</p> <p>① ②法ともに硬化系は、疑似 IPN であるが剛直な硬化物を得る。収縮率が低く密着性が高い。今後注目される手法と思われるので紹介する。用途 精密接着、ポリマーの機能化</p>
--

提案

㊸ ポリマーの部分アクリレート又は完全アクリレート

マープルーフ日本油脂製のGMAポリマー（又は共重合成分にGMAを含む）を原料として部分アクリル化。原料はGMAをラジカル重合させたエポキシ基ペンダントポリマーでありエポキシ基部分アクリル化を行なう。溶剤が必要。但しアクリル化が困難な番手もある。要望に応じ完全アクリレートも提供可。

効果。高分子量の部分アクリレートなので、耐熱性が期待される。用途 レジスト、高硬度塗料等

㊹ ENA以外の部分アクリレート又は完全アクリレート

フルオレン、TGIC（TEPIC）等が考えられる。フルオレンは透明性、高いT_gを有する。3官能以上ならk/lの自由度が大きくとれる。要望に応じ完全アクリレートも提供可 TGICは3官能を有し、高極性なので可塑性ポリマーとの相溶性が期待される。少量新規。要望に応じ完全アクリレートも提供可

上記の表で材料の表記はその特性を持つ樹脂であり、組成物はそのまま原料として使用可。情報、応用に関しては弊社の実験による知見を有する意である。提案は弊社からユーザー様へのテーマ提起である。

参考文献、出典

- ① Eiji Kagawa et al., Physical and Optical Properties of IPNS Prepared by Bisphenol A Epoxide-Acrylate Hybrid Monomers. The 1st Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress, October 21, 2009 ② Eiji Kagawa et al., Preparation and Properties of IPN Materials Containing Bisphenol A Acrylate and an Epoxide Hybrid Unit. Desingned Monomers and Polymers Vol.12 20③日刊工業新聞 2014.4.3 ④安野 弘 低弾性硬化型ポリイミドインキとその感光化 ラドテック研究会 No14.173~182。⑤伊保内 化学工業 12,1984 ⑥日本公開特許 昭 60-207679。 ⑦化学工業日報記事ファインケミカル分野 2000.6.29。 その他講演会資料多数報告。

物性向上を図る分子設計

(a)は理想的な構造をとるIPNであり、(b)は何らかの形で化学結合しており見かけのIPNという。(c)は擬似IPNで比較的剛性の高い直鎖状ポリマーと架橋ポリマーとの絡まりから成っており、(d)は屈曲部がエラストマーで絡まり構造をとり直線部は剛性構造のドメインであるブロック共重合体である。

高度な物理的特性を示す構造

伊保内, 化学工業 12, 1984

眞のIPN 見かけのIPN 擬似IPN ブロック共重合体

Schematic view of IPN structures

22

文献では IPN 構造は 4 種類に分類され、好ましい構造が (a)であるとしているが、エポキシ部分アクリレートでは、2 種の異なったネットワークが貫入しているのみならずハイブリッドオリゴマーによって両者は化学結合しているので(a)でありかつ(b)架橋点を有するより好ましい理想的な構造である。表⑩～⑱は(c)構造と考えられる。

エポキシノボラック樹脂とその完全アクリレートとの混合物とハイブリッドオリゴマーの硬化物の比較。
ハイブリッドオリゴマー (ENEA) は均一に重合しハイブリッドオリゴマーに拠る。

エポキシノボラック樹脂の単純混合物とハイブリッドモノマーの創製

Epoxy Novolac Resin (ENE)
 $n = 4 \sim 6$
 Epoxy equi. : 230g/eq.

Epoxy Novolac Acrylate (ENA)
 $n = 4 \sim 6$

Epoxy Novolac half Acrylate (ENE, Hybrid)
 $k + l = n, k / l = 1$
 Epoxy equi. : 480 g/eq.

① 単純モノマー混合物: ENE + ENA, 1:1 (w/w)
 ② ハイブリッドモノマー: ENEA

硬化条件;
 2段硬化 (UV照射による光硬化 + オープンによる熱硬化)

Figure SEM photograph of fracture surface of ENEA

Figure SEM photograph of fracture surface on cured resin of ENE/ENA mixture

ハイブリッドモノマーは系に相溶性と均質性を与える。

2930

左図①化学式はエポキシノボラック樹脂とその完全アクリレートとの混合物を示し②はハイブリッドオリゴマーである。それぞれを硬化させ SEM で観察。
ハイブリッドオリゴマー (ENEA) は均一に重合しハイブリッドオリゴマーに拠る。
 出典①、②

Refractive index of Bisphenol A Partial Acrylate,Pre-IPNs and IPNs

Sample ^o	Refractive index ^o	Sample ^o	Refractive index ^o	Sample ^o	Refractive index ^o
2^o	1.547^o	— ^o	— ^o	IPN(2)^o	1.571^o
M9^o	1.549^o	Pre-IPN(M9)^o	1.572^o	IPN(M9)^o	1.573^o
M8^o	1.551^o	Pre-IPN(M8)^o	1.578^o	IPN(M8)^o	1.577^o
M7^o	1.552^o	Pre-IPN(M7)^o	1.573^o	IPN(M7)^o	1.575^o
M6^o	1.553^o	Pre-IPN(M6)^o	1.574^o	IPN(M6)^o	1.574^o
M5^o	1.553^o	Pre-IPN(M5)^o	1.577^o	IPN(M5)^o	1.578^o
M4^o	1.555^o	Pre-IPN(M4)^o	1.573^o	IPN(M4)^o	1.577^o
3^o	1.567^o	— ^o	— ^o	IPN(3)^o	1.585^o

表中 **Sample2** 完全アクリレート、**3** は BISA エポキシドを表し、M9 はモル分率 9 がアクリレート、1 が エポキシ表示。以下同一。 Pre-IPN はラジカル重合のみ、IPN は更に熱重合させている。

屈折率の変化。ラジカル重合前後の屈折率の変化は 1.2~1.5%を示しているが、イオン重合では 0.3~0.1%の屈折率の上昇が低く、**完全硬化後の体積収縮が少なく、基材への密着性が良好と考えられる。**

出典①、②