

「分子量分布集約ノボラック型フェノール樹脂 (PAPS 樹脂)」

旭有機材工業株式会社

新規・開発本部 基盤技術グループ(愛知)

稲富 茂樹

【要旨】

リン酸相分離反応という新規樹脂製造プロセスを用いて、分子量分布集約ノボラック型フェノール樹脂の開発に成功した。本プロセスを用いて製造した場合、低分子量成分、中分子量成分、高分子量成分それぞれに分子量分布を集約させた樹脂が合成可能である。我々はこれらを PAPS シリーズと名付けた。さらに、反応基質としてフェノール以外のクレゾール類やビスフェノール類等を用いた樹脂も合成可能である。本稿では、燐酸相分離反応のメカニズムと得られる PAPS 樹脂の特性について紹介する。

1 はじめに

フェノール樹脂はフェノール類とアルデヒド類との付加縮合反応により得られる合成樹脂であり、既に 100 年近い歴史を持つ。1907 年 Baekland 博士によりこの樹脂を成形可能な中間配合物に変える経済的な方法が開発され、加熱加圧することによって硬くて丈夫な成形品ができるようになって以来、さまざまな研究開発がなされ、現在でも必要不可欠な樹脂として世界各国で使用されている。

日本国内においても、1914 年には既に生産が開始されており、良好な電気絶縁性、耐熱性、難燃性、機械的強度などの特性を生かして、現在その市場は自動車分野、機械分野、鉄鋼分野、家電分野、情報・通信分野、土木・建設分野、日用雑貨など多岐に渡っている。¹⁾

フェノール樹脂の用途別生産量の推移を表 1 に示した。一般積層品では、海外生産移転に伴う大手積層板メーカーの国内生産量減が数年前から進展している。反面、化粧板コアは住宅関連需要の回復及び造作木工向けの厚物需要の開発が進んでいること、木材加工接着剤用は住宅を含む建築関連需要が増加していること及び合板類の低ホルマリン化の推進によるユリア樹脂からの切り替え需要により増加している。²⁾

表 1 フェノール用途別生産量の推移

(単位・トン)

フェノール樹脂の原料として最も一般的に使用されるものはフェノールとホルムアルデヒドであり、得られる樹脂のタイプは反応時の原料の配合比と使用される触媒種による酸性

種 別	1999 年	2000 年	2001 年
成 形 材 料	41,926 (-1%)	45,233 (+8%)	39,078 (-14%)
一 般 積 層 品	19,837 (-41%)	15,446 (-22%)	7,714 (-12%)
化 粧 板 コ ア	12,691 (+4%)	14,253 (+12%)	14,919 (+5%)
シエルモード用	31,145 (-16%)	30,787 (-2%)	27,073 (-12%)
木材加工接着剤	27,946 (+26%)	37,127 (+33%)	43,454 (+17%)
そ の 他	116,462 (+4%)	118,667 (+2%)	99,642 (-18%)
合 計	250,007 (-4%)	261,513 (+5%)	231,890 (-11%)

※カッコ内は対前年比伸び率
(出典) 経済産業省化学工業統計

度の違いによって図 1 のように大別される。各樹脂は図2に示されるような構造を有しており、その内、ノボラックタイプ([1]と[2])及びBIP-F([6])は熱可塑性であり、その他のものは熱硬化性となる。

本稿では上述した従来のノボラック型フェノール樹脂とは分子量分布の異なる、新規に開発した分子量分布集約ノボラック型フェノール樹脂について、従来品との比較も踏まえて紹介していく。なお、これ

を我々は PAPS 樹脂 (Phenolic Advanced Polymer Synthesis の略) と名付けた。また、原料としてクレゾール類やビスフェノール A を用いた PAPS 樹脂などについても紹介する。

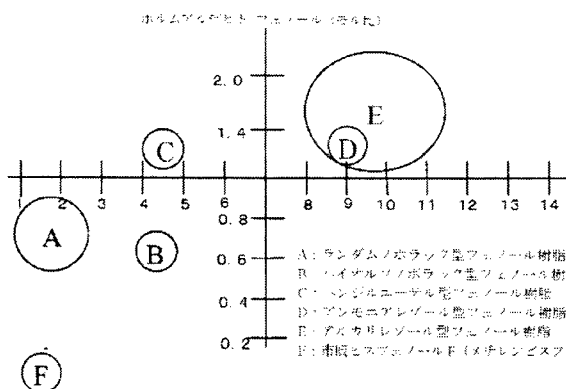


図1 フェノール樹脂の種類と性質

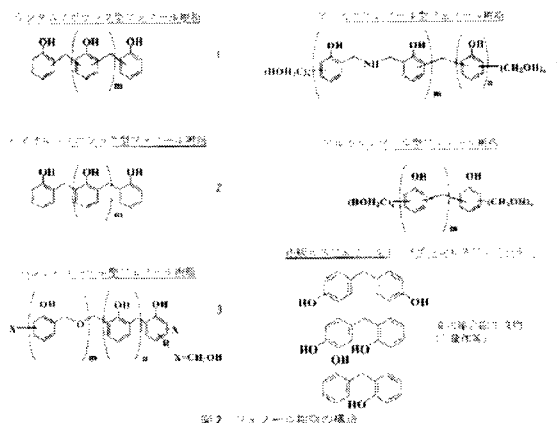


図2 フェノール樹脂の構造

2 ノボラック型フェノール樹脂

ノボラック型フェノール樹脂の反応スキームは図3に示した。まず、ホルムアルデヒドへの水和反応により発生したメチレングリコールからヒドロキシメチレンカルボニウムイオンができ、これがヒドロキシアルキル化剤となる(反応式(1))。そして、それに続くフェノールへのヒドロキシメチレンカルボニウムイオンの付加反応(反応式(2))は比較的ゆっくり起こり、律速段階となる。しかし、酸性条件下ではメチロール基は不安定な中間体である。このような条件下ではベンジルカルボニウムイオンができて(反応式(3))、これがフェノールと非常に速く反応し、反応式(4)によってジヒドロキシフェニルメタンとなる。さらに、同様の反応が繰り返されることにより樹脂化して行く。³⁾

ヒドロキシメチレンカルボニウムイオンの生成



酸性条件下でのフェノールとホルムアルデヒドの反応

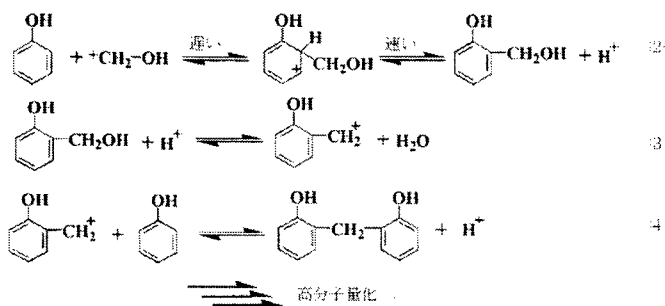


図3 ノボラック型フェノール樹脂の縮合反応機構

現在、ノボラック型フェノール樹脂は、

- 1) 一般に少量の砒酸、塩酸、硫酸などの強酸性触媒の存在下、フェノール類とアルデヒド類の縮合反応により初期縮合物を得ている。なお、その反応の大半は均一系反応である。つぎに、その初期縮合物から、減圧蒸留によって縮合水と未反応モノマーを除去して製造されている。また、この従来製法によって得られるノボラック型フェノール樹脂のゲル濾過クロマトグラフ(GPC)チャートの一例を図4に示す。

しかし、現状のノボラック型フェノール樹脂はフェノール類モノマー(以下、モノマー)及びフェノール類ダイマー(以下、ダイマー)からなる低分子量成分を多く含有する。これら低分子量成分は揮発性が高く硬化物の物性にも悪影響を与える。例えば、臭気を伴うモノマーの揮散による環境問題、モノマーがPRTR法(化学物質排出把握管理促進法)に該当すること、熱硬化時の臭気源としての問題、フォトレジスト分野での製品歩留り悪化の要因、モノマーやダイマーが架橋末端にペンダント状に付加することによる架橋密度の低下などの問題が指摘されていた。また、幅広い分子量分布を持つ従来樹脂よりモノマー及びダイマーを除去すると、熔融状態の粘度が高く、成形性に劣る場合があるという問題もあった。

以上のことから、モノマーの含有量が低減され、分子量分布が狭いという特性を持つ樹脂が求められている。

現状の製法によるノボラック型フェノール樹脂の分子量分布が広くなり、モノマーが残ってしまう原因としては、次のように推定する。反応の進行に従って、系内には未反応モノマーやダイマー及び高次縮合物が共存している状態になる。この高次縮合物と低分子量成分の反応点の活性にはほとんど差が無いいため、一分子中の反応点の多い高次縮合物の方が優先的に反応して行く。その結果、モノマーやダイマーなどの低分子量成分は反応から取り残され、高分子量成分はさらに高分子量化して行き、最終的に分子量分布の広がった樹脂が生成すると考えている。以上のことから、現在の樹脂の製造方法ではモノマーが 100%樹脂に転化されずに、その後脱モノマー工程が必要となる。このことは収率のみならずエネルギーの観点からも問題視されており、モノマーを 100%樹脂に転化する製法の開発が望まれていた。

3 従来の分子量分布集約化技術

これまでに我々は、上述した問題を解決する分子量分布集約ノボラック型フェノール樹脂の製造方法として数々のアプローチを行ってきた。この項では、その中でも代表的な二方法について簡単に紹介する。

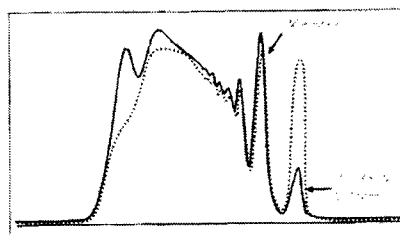


図4 従来製法によって得られるノボラック樹脂の GPC チャート

（—）フェノールモノマー除去後
（……）フェノールモノマー除去前

3.1 メチロール体経由ステップワイズ法

現在我々は、ステップワイズ法を用いて、分子量分布幅を示す分散比(重量平均分子量/数平均分子量)が限りなく 1 に近いフォトレジスト用化合物の工業化を、多数の誘導体について確立させている。代表的な反応スキームとその説明を図5中に纏めている。また、酸側のノボラック化反応において用いるモノマー量を調整することにより、分子量分布集約型ノボラックを得ることもできる。しかしながらこの方法には、以下に挙げる欠点が認められた。

- ・反応工程が極めて長い。
- ・メチロール体合成時に、原料モノマーと等モル程度の大量のアルカリ触媒を用いる。
- ・アルカリ触媒から酸触媒へと反応変更を行うために大量の廃塩を生じる。
- ・酸側のノボラック化反応で大過剰のモノマーを用いるために容積効率が悪い。

以上の理由により製造コストが非常に高くなり、ノボラック型フェノール樹脂の製造方法としては適さなかった。

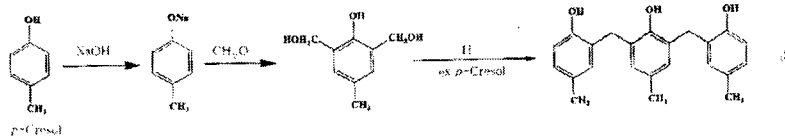


図5 ステップワイズ法によるオリゴマー合成

3.2 イオン交換樹脂による選択的ビスフェノール生成方法

我々は、ポリスチレン-ジビニルベンゼン系スルホン酸型強酸性イオン交換樹脂(H-IER)を触媒として用いフェノール類とホルムアルデヒド類を反応させ、パラ選択率の高い BIP 類を高収率にて製造できるということを報告した。⁴⁾当初我々は、このプロセスにて収率良く BIP 類が得られるメカニズムとして、H-IER の有する網目構造を反応場として利用することにより、触媒内滞留時間が大きな分子ほど短くなる GPC 類似の分離作用により、BIP 類より高い分子量を持つ副生成物の生成が抑制されることで分子

量制御効果が得られるのであろうと考えていた。図6には検討に用いた H-IER の模式図を示した。しかし、その後の調査の結果、GPC 類似の分離作用よりも、図7に示した模式図のように、H-IER を用いる水系反応では水分及びアルデヒドが選択的に触媒に吸着され、触媒外部の有機相と触媒を包含した水相からなる二相分離構造の生成による分離作用が寄与していることが明らかになった。すなわち、水に比較的溶けやすいモノマーはスムーズに触媒内に入し、反応後には水に比較的溶けにくい BIP 類となって触媒外へ移動抽出される。結果として高いモノマー転化率まで反応が進行しても高い分子量制御効果が維持され、親水性に富んだ触媒内で、しかも比較的低い反応温度を採用することで、高いパラ配向性も得られているのであろうと推定した。⁵⁾しかしながら、H-IER を用いるこの反応系においても、以下に挙げる欠点が認められた。

- ・触媒が非常に高価で大量に用いる。
- ・3 官能のフェノールと反応性の高いホルムアルデヒドの組み合わせでは、触媒の 3 次元網目構造とフェノール樹脂ゲル化物の網目構造の間で、IPN(相互進入網目構造)を生成するため、触媒が速やかに失活する。
- ・失活した触媒は再生が不可能である。

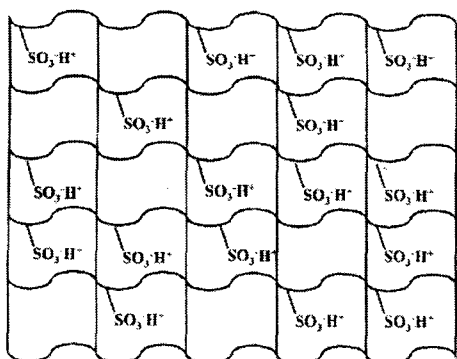


図6 強酸性陽イオン交換樹脂の模式図

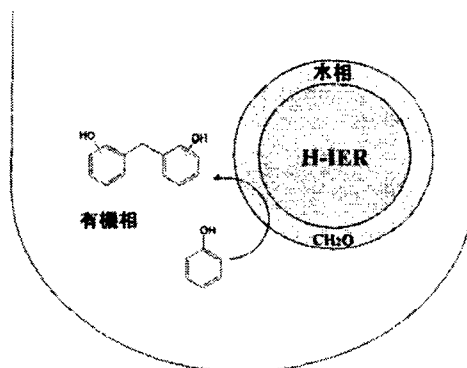


図7 イオン交換樹脂によるビスフェノール生成反応の模式図

今回開発に成功した、分子量分布集約ノボラック型フェノール樹脂の製造における反応メカニズムは、この H-IER による選択的ビスフェノール生成のメカニズムを発展的に拡張させたものである。

4 リン酸相分離反応の概要と推定メカニズム

我々は上記検討のアイデアから、大量の無機酸を用いて有機相(フェノール相)と触媒相とを分離させ、反応初期より不均一状態を作り、低分子量成分を優先的に相間移動させることにより、分子量分布集約ノボラック型フェノール樹脂を得る方法を検討し、リン酸が特に有効であることを見出した。そして、この反応をリン酸相分離反応と名付けた。

図8に本リン酸相分離反応によるプロセスのイメージ図を記載した。なお、図はイメージを分かり易くするために簡単に描かれているが、実際の反応は、攪拌によって触媒相が懸濁分散した状態で行われている。本プロセスでは、フェノール類にほとんど溶解しないリン酸を触媒として大量に用いるために、有機相と触媒相に二相分離した状態で反応が進行する。以下、箇条書きにて現在推測している反応プロセスを説明する。

- ・反応初期、水とアルデヒド類の大部分は触媒相に、フェノール類モノマーの大部分は有機相に存在。
- ・フェノール類モノマーは有機相から触媒相へ移動し、アルデヒド類と反応してダイマー類を生成する。

- ・有機相にもリン酸とアルデヒド類の一部が存在し縮合反応が起こるが、触媒相より反応確率は低い。
- ・生成したダイマー類は水溶性が低下しているため、触媒相から有機相へと移動する。
- ・この時点でアルデヒド類がほとんど消費される場合、すなわち、仕込みモル比 F/P(アルデヒド類/フェノール類)を0.5程度

に設定しておくでダイマーリッチな低分子量樹脂が高収率で得られる。

- ・ダイマー類及び低核体が触媒相内に移動し易くなるように反応条件を最適化した場合、残留アルデヒド類

の量によって、所定の中分子量体まで核体数を成長させることができる。

- ・中分子量体は、再び有機相へ抽出され、アルデヒド類が消費されると反応が終了し、この時点で分子量が確定する。
- ・上記一連の反応は逐次的に進行、反応条件にもよるが、F/P=0.75程度であれば4核体領域に分子量分布が集約されたPAPS樹脂が得られる。
- ・また、上記一連の相間移動反応と同時に、有機相においてもリン酸及びアルデヒドが少量存在しているために、従来のノボラックと同様の反応機構にて反応が進行している。しかしながら、相間移動反応の起こる確率の方が圧倒的に大きいためにその影響は小さくなる。ところが、F/Pを1に近い値に設定した場合、触媒相に溶けきれなくなった中分子量体同士が有機相で反応せざるを得なくなるため、低核体をほとんど含まない超高分子量ノボラックが得られる。

- ・本プロセスにおいては、有機相での反応を抑制しつつ、触媒相での反応をいかに優先させてコントラストを付けるかが、分子量分布を制御する上で重要なポイントとなる。

本合成法によると、モノマー類、続いてダイマー類、さらに低分子量体と逐次優先的に消費されて行くため、反応終了時において、アルデヒドのみならずモノマーまでも樹脂転化率がほぼ100%となり、従来の製法で必要とされていた反応終了後の脱モノマー工程と回収工程が不要となる。

さらに我々は、本反応におけるフェノール類及びフェノール樹脂類の触媒相内外への溶出と抽出量に影響を与えると予想される種々の反応条件を調整することにより、製造されるノボラック型フェノール樹脂の分子量分布幅とダイマー量のコントロールを可能とした。また、原料に用いるモノマー種においてもフェノールのみならず、クレゾール類、ビスフェノール類など様々なフェノール類への適用を可

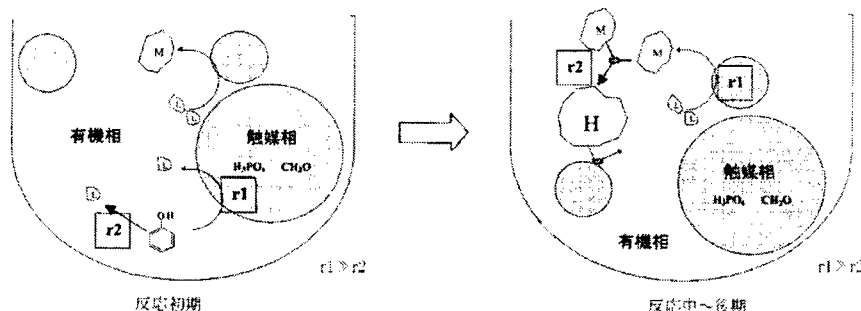


図8 リン酸相分離反応の模式図

L: 低分子量成分, M: 中分子量成分, H: 高分子量成分,
r₁: 触媒相での反応確率, r₂: 有機相での反応確率

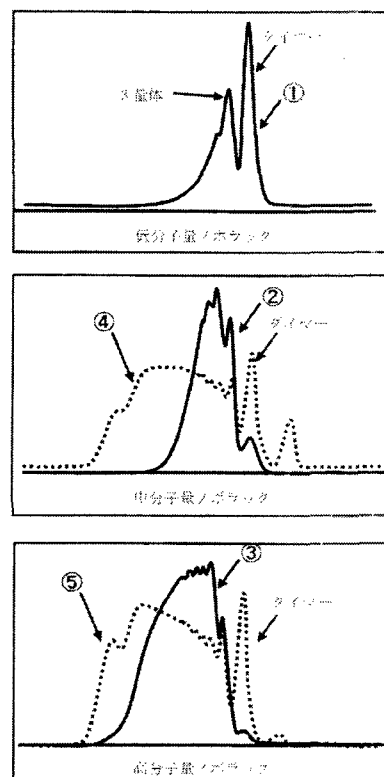


図9 新規PN樹脂のGPCチャート

- ①: 新規PN樹脂低分子量品
- ②: 新規PN樹脂中分子量品
- ③: 新規PN樹脂高分子品
- ④: 従来型中分子量品
- ⑤: 従来型高分子品

表2 新規PN樹脂と従来PN樹脂との特性比較

樹脂種	数平均分子量 (M_n) ^{*1}	重量平均分子量 (M_w) ^{*1}	分散度 (M_w/M_n)	ダイマー量 ^{*2} (%)	軟化点 (°C)	溶融粘度 ^{*3} (Pa·s)
新規樹脂	低分子量品①	340	412	1.21	45	0.04
	中分子量品②	615	720	1.17	6	0.21
	高分子量品③	688	1035	1.50	1	3.03
従来樹脂	中分子量品④	631	2028	3.22	12	0.97
	高分子量品⑤	864	2623	3.04	11	1.38

*1: ポリスチレン換算

*2: GPC面積

*3: 150°Cで測定

能としており、あらゆる用途展開を念頭に置いた多成分系フェノール樹脂への適用にも成功している。

5 各種 PAPS 樹脂の特性

5.1 フェノールを用いたPAPS樹脂(PAPS-PN樹脂)

表2にフェノールを用いたPAPS樹脂の特性と従来型樹脂の特性を比較した。また、各樹脂のGPCチャートを図9に纏めた。表2及び図9中の②、③、④、⑤を比較すると、いずれもPAPS樹脂の方が高度に狭分散化され低ダイマー化されている。また、ダイマーを減らすという目的とは逆に、PAPS樹脂低分子量①のように低分子のダイマー領域に集中した樹脂も合成可能で有り、添加剂的な使用法が期待できる。

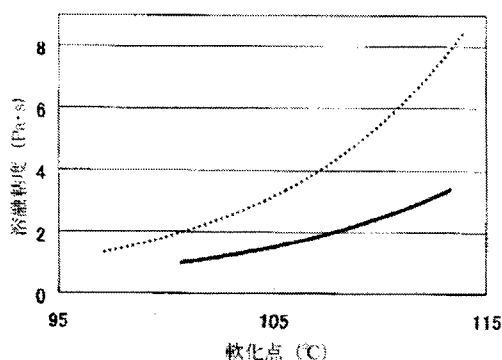


図10 軟化点-溶融粘度曲線
(—) 新規樹脂, (.....) 従来樹脂

次に、PAPS樹脂の物性について記載する。図10

に各種PAPS樹脂と各種従来ノボラック型フェノール樹脂の軟化点と溶融粘度、図11に同等の軟化点を持つPAPS樹脂と従来ノボラック型フェノール樹脂の温度に対する溶融粘度を示した。これらの結果から、PAPS樹脂は高分子量成分が少ないことによって、同じ軟化点の従来ノボラック型フェノール樹脂に対して低粘度化されていることが示されている。また、同等の溶融粘度を持つ場合PAPS樹脂は高軟化点化されているため、ブロッキングなどの問題が改善され、ハンドリング性の向上につながる。また同様にPAPS樹脂は、高分子量成分が少ないため良好な溶剤溶解性も期待できる。

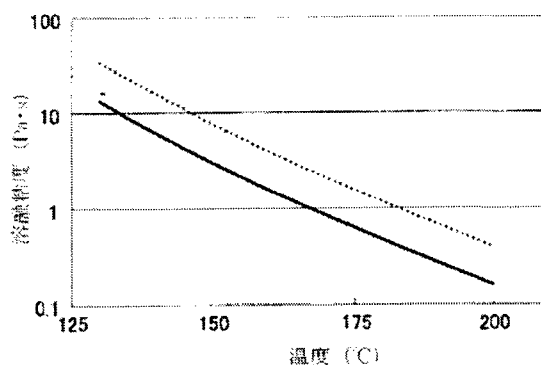


図11 温度-溶融粘度曲線

(—) 新規樹脂(軟化点113°C),
(.....) 従来樹脂(軟化点114°C)

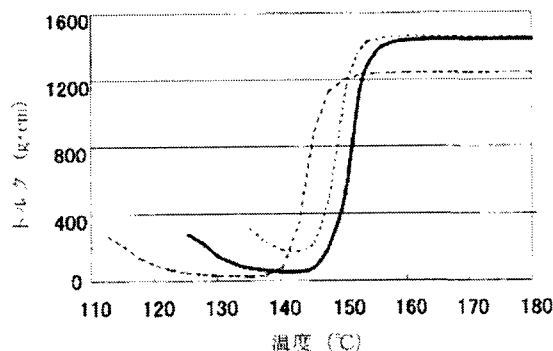


図12 動的粘弾性測定結果

(—) 新規樹脂中分子量品, (.....) 従来型高トルク樹脂, (---) 従来型低粘度樹脂
レオメーター使用、フィラー/樹脂(ヘキサミン10%含有) = 70/30、昇温速度5°C/分

次に、図12に従来型フェノール樹脂とPAPS 中分子樹脂のレオメーターによるヘキサメチレンテトラミン硬化時の動的粘弾性測定結果を示した。配合条件及び測定条件については図中に示す。図12からはPAPS樹脂と同程度の熔融粘度を持つ従来型低粘度樹脂は架橋密度が低く、PAPS樹脂と同程度の架橋密度を持つ従来型高トルク樹脂は熔融粘度が高いことを読み取ることができる。このことは、PAPS樹脂が中分子量でありながらも低い熔融粘度と高い架橋密度を合わせ持つことを表している。低熔融粘度化は先に記述したように高分子量成分が少ないことに起因し、高い剛性は架橋密度の低下につながるダイマー成分が減少していることによる。また、低熔融粘度化により成型時のフィラー量の増加を可能とし、更なる耐熱性向上が期待できる。

低分子量成分(モノマー及びダイマー)が少ないことによる利点は架橋密度の向上にとどまらず、揮発

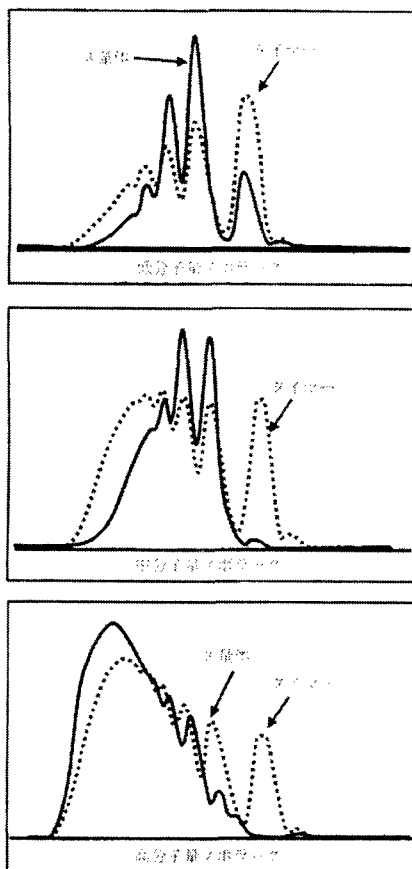


図15 新規OCN樹脂のGPCチャート
(—) 新規樹脂, (.....) 従来樹脂

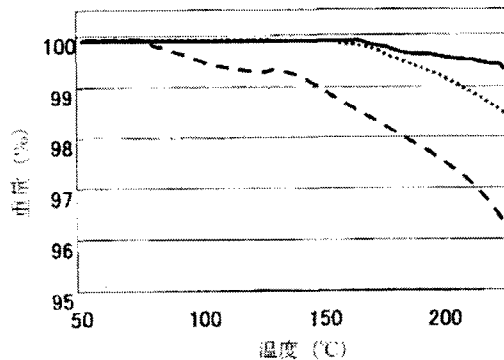


図13 熱重量減少曲線

(—) 新規樹脂 (ダイマー量 1.3%),
(.....) 新規樹脂 (ダイマー量 5.5%),
(---) 従来樹脂 (ダイマー量 11.3%)
昇温速度 10°C/分, 窒素流量 150ml/分

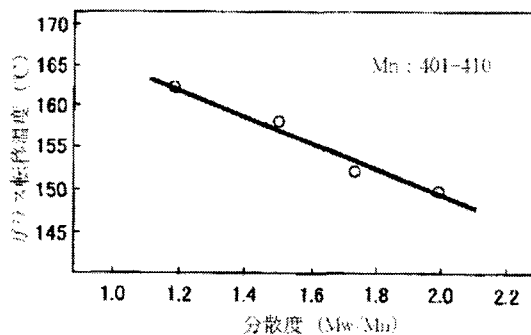


図14 樹脂の分散度とガラス転移温度の関係

成分の低減にもつながる。

図13には従来樹脂とPAPS樹脂の熱重量分析結果を示した。ただし、硬化剤のヘキサメチレンテトラミンは使用していない。測定条件については図中に示す。図を見れば明らかなごとく、含まれるダイマー量の低減により、加熱時の揮発量が減少していることが確認できる。また文献によれば、エポキシ樹脂の硬化剤として使用した場合には、低分子量成分が少ないため、数平均分子量(Mn)が同じ場合は分散度が低いほど耐熱性が高くなることが報告されている。(図14)⁶⁾

以上述べた PAPS樹脂の各特性はフェノールを原料とした場合にとどまらず、以下の項に挙げる各種フェノール類を原料とした PAPS樹脂にもおおむね当てはまる。

5. 2 その他フェノール類を原料とした PAPS樹脂

我々は種々の反応条件検討をおこない、他のフェノール類を原料としたノボラック型フェノール樹脂に対してもリン酸相分離反応を適用でき、分子量分布集約ノボラック型フェノール樹脂の開発に成功した。図15はオルソクレゾールを原料としたノボラック樹脂(OCN)のGPCチャートであり、低分子量、中

表3 新規BPAN樹脂と従来BPAN樹脂との特性比較

樹脂種	数平均分子量 (Mn)*1	重量平均分子量 (Mw)*1	分散度 (Mw/Mn)	ダイマー量*2 (%)	軟化点 (°C)	熔融粘度*3 (Pa·s)
新規樹脂①	670	940	1.40	5	124	1.07
従来樹脂②	745	2900	3.89	14	131	4.16

*1: ポリスチレン換算
 *2: GPC 面積
 *3: 180°Cで測定

分子量、高分子量各タイプに分けて記載してある。なお、比較のために従来品を点線で示してある。PAPS樹脂の方がダイマーなどの低分子量成分や高分子量成分が低減された集約した分子量分布を持っていることが確認できる。同様に、図16はBIP-Aを原料としたノボラック樹脂(PAPS-BPAN樹脂)のGPCチャートであるが、表3中に示されているように、従来型樹脂に比べて未反応BIP-Aが約1/3に低減され、さらに180°Cでの熔融粘度は約1/4

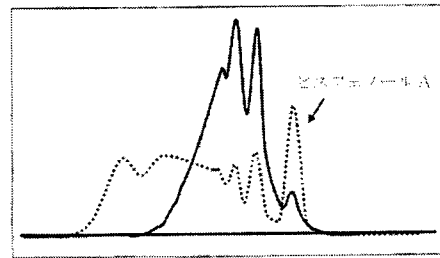


図16 新規BPAN樹脂のGPCチャート
 (—) 新規樹脂, (····) 従来樹脂

にまで低粘度化することに成功した。表4にはPAPS-BPAN樹脂をエポキシ化したPAPS-BPANエポキシ樹脂と従来型BPANをエポキシ化した従来型BPANエポキシ樹脂との物性比較データを記載した。また、PAPS-BPANエポキシ樹脂と従来型BPANエポキシ樹脂の比較は重量平均分子量(Mw)を合せて行った。その結果、同様のMwにもかかわらずガラス転移温度(Tg)を35°C上げることに成功し、PAPS樹脂エポキシ化物の耐熱性の高さが示された。

6 まとめ

我々は、IER触媒による選択的ビスフェノール生成方法を発展拡張させ、リン酸相分離反応を開発した。これまでのノボラック型フェノール樹脂製造プロセスでは、反応終了時に未反応モノマーが残存し、仕込みモル比と平均核体数があわないジレンマがあったが、リン酸相分離反応法によって、モノマーの転化換率100%で、狙った平均核体数を持つ狭分散樹脂を得る事ができた。今後は、PAPS樹脂シリーズの利用分野を探ると共に、本合成法の適用範囲をさらに広げて行きたい。

表4 新規BPANエポキシ樹脂と従来BPANエポキシ樹脂との物性比較

	新規BPAN	従来BPAN
フェノール樹脂		
未反応ビスフェノール (面積%)	6.07	20.38
重量平均分子量 (Mw)	1460	1390
分散度 (Mw/Mn)	1.91	2.45
熔融粘度* (Pa·s)	1.91	0.19
軟化点 (°C)	130	116
収率 (%-BPA)	104	103
エポキシ化物		
エポキシ当量 (g/eq)	225.7	232.9
熔融粘度* (Pa·s)	0.24	0.08
軟化点 (°C)	82.3	68.3
ガラス転移温度 (°C)	205	170

*180°Cで測定

参考文献

- 1) A Knop, L A Pilato, 瀬戸正二訳, "フェノール樹脂", 改訂第2版, p.15 (1987, プラスチック・エージ)
- 2) 山下 千俊, 舟橋 正彦, プラスチックス, Vol.54, No.1, 117 (2003)
- 3) A Knop, L A .Pilato, 瀬戸正二訳, "フェノール樹脂", 改訂第2版, p.48 (1987, プラスチック・エージ)
- 4) 稲富 茂樹, 森 滋, 伊東 久美子, 熱硬化性樹脂, Vol.12, No.3, 125 (1991)
- 5) 野原 敏勝, 伊東 久美子, 森 滋, 稲富 茂樹, 第42回熱硬化性樹脂講演討論会, p.25 (1994)
- 6) 長谷川喜一, 接着の技術, Vol.20, No.3, (2000) 「耐熱性エポキシ樹脂」