

# スチレン系機能性モノマーの開発

南陽研究所有機中間体グループ

江口 久雄

有機化成品事業部臭素・有機中間体部

森山 隆幸

## 1. はじめに

最近、各種の置換基を有するスチレン系機能性モノマーが注目されている。具体的には、レジスト材料、LCD材料、ポリマー電解質、イオン交換樹脂、イオン交換繊維、プラスチックレンズ等のファイン製品分野で、スチレン系機能性モノマーに注目した新規材料開発が活発化している。

当社は、スチレン系機能性モノマーに関して、2タイプの製造法（グリニヤール法、 $\beta$ -BEB法）を開発している（図1）。該製造法は、いずれも当社のハロゲン原料（塩化ビニルモノマー、臭化水素ガス）を有効活用した効率的製造法となっている。本稿では、当社のスチレン系機能性モノマー製品群について解説する。

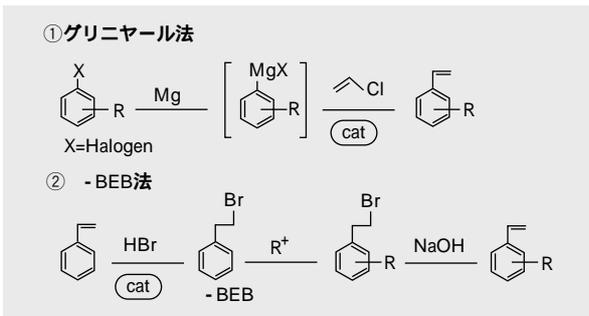


図1 スチレン系機能性モノマーの製造法

## 2. グリニヤール法により製造される製品群

### 〔1〕PTBS（p-t-ブトキシスチレン）

PTBSは、KrFエキシマ用レジスト原料として高成長中の製品である。KrFエキシマ用レジストでは、KrFエキシマレーザー光（248nm）の透過性に優れるポリヒドロキシスチレン（PHS）と酸発生剤を主成分とする化学増幅型レジストが採用されている<sup>1)</sup>。ベースポリマーのPHSは、PTBSのリビングアニオン重合法により製造される狭分散ポリマーが使用されている。

PTBSは、従来よりp-t-ブトキシ-クロロベンゼンと塩化ビニルモノマーを主原料とするグリニヤール法により製造されてきた（図2）。しかしながら、従来製造法ではビニル化工程でニッケルホスフィン触媒を使用するため、下記の問題点を有していた。

反応に、高価で毒性を有するニッケルホスフィン触媒を必須とする。

ニッケルホスフィン触媒由来の不純物が製品中に混入し、光透過性に悪影響を及ぼす。

当社では、ビニル化工程に安価で安全なクリーン触媒を使用する製造法を開発し、その工業化に成功した<sup>2)</sup>。当社PTBSは、触媒由来不純物を含有しない高品質製品であり、ユーザー各社より高い評価を得ている。

PTBSは、最近では、次世代EB用レジストやポリマー電解質等の分野においても活発な研究対象となっており、新たな需要の形成が期待されている<sup>3)</sup>。

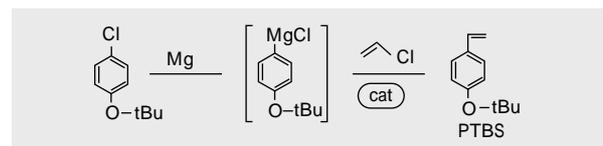


図2 PTBSの製造法

### 〔2〕その他製品

表1には、グリニヤール法により製造される製品例をまとめた。

PACS、PEES、TBVNIは、いずれもPTBSと同様のレジスト原料として有用な化合物である。これらモノマーは、従来レジスト材料の性能（解像特性、エッチング耐性等）を改良する目的で使用されている。

PCLSは、ポリマー改質剤や有機合成用原料として使用されている。またPCLSは、クロロ基の官能基変換により、広範囲のスチレン系機能性モノマー（ポリマー）への誘導が可能となる。最近、PCLSを出発原料とする耐熱性アニオン交換樹脂が開発され、注目を集めている<sup>4)</sup>。

表1 グリニヤール法により製造される製品群

製品名 / 化合物名	構造式	物性
PTBS p - t - Butoxystyrene CAS No.95418 - 58 - 9		Colorless liquid m.p. - 38 b.p. 92 / 0.67kPa
PACS p - Acetoxystyrene CAS No.2628 - 16 - 2		Colorless liquid m.p. 7 b.p. 260 / 101.3kPa
PEES p - (1 - Ethoxyethoxy )styrene CAS No.157057 - 20 - 0		Colorless liquid b.p. 87 / 0.13kPa
TBVN 2 - t - Butoxy - 6 - vinylnaphthalene CAS No.237387 - 39 - 2		White solid m.p. 43 - 44
PCLS p - Chlorostyrene CAS No.1073 - 67 - 2		Colorless liquid b.p. 192 / 101.3kPa

### 3 . - BEB法により製造される製品群

#### 〔1〕 NaSS (p - スチレンスルホン酸ソーダ)

NaSSは、繊維染色剤、反応性乳化剤、帯電防止剤、各種水溶性ポリマー原料等として多用されている。また、最近ではリビングラジカル重合法により、狭分散ポリマーを得る技術が開発されたことから、新たなファイン製品への応用が期待されている<sup>5)</sup>。

NaSS製造法を図3に示す。当社では、スチレンをHBrアンチ付加反応により - BEB ( - プロモエチルベンゼン) へと誘導した後、スルホン化、脱HBr化 (ピニル化) 反応を行い、NaSSを製造している。

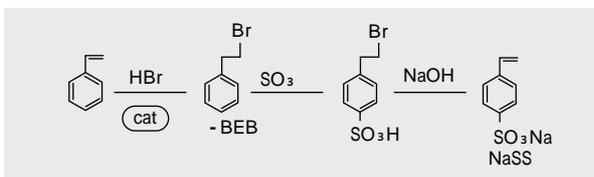


図3 NaSSの製造法

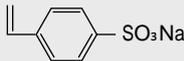
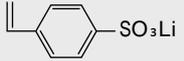
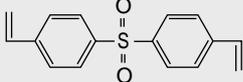
#### 〔2〕 その他製品

表2には、 - BEB法により製造される製品例をまとめた。

当社では、多様な機能発現を目的に、Na塩以外にも各種塩タイプのp - スチレンスルホン酸類を開発している。例えばLiSSは、NaSSと比較して有機溶媒への溶解度が改善されており、広範囲の共重合ポリマーの製造が可能となる特徴を有する。

BVPSは、当社のオリジナル架橋剤であり、耐熱性、親水性、難燃性等の性能に注目した用途研究が実施されている。

表2 - BEB法により製造される製品群

製品名 / 化合物名	構造式	物性
NaSS Sodium p - styrenesulfonate CAS No.2695 - 37 - 6		White powder m.p. 330 (decomp.)
LiSS Lithium p - styrenesulfonate CAS No.4551 - 88 - 6		White powder m.p. 325 (decomp.)
BVPS Bis(4 - vinylphenyl )sulfone CAS No.71195 - 75 - 0		White solid m.p. 114 - 115

#### 4. まとめ

近年、電子材料を始めとするファイン製品分野では、高機能化発現を目的に、スチレン系機能性モノマーに注目した新規材料開発が活発化している。

一方、ハロゲン化学を利用した当社製造法を用いれば、様々な機能性置換基を有するスチレン系モノマーの製造が可能になる。当社では、このユニークな製造法を活用して、ユーザーニーズに適した製品開発を積極的に推進中である。

#### 5. 参考文献

- 1) 機能材料、18, 5, 60 (1998)
- 2) 東ソー、特開2000 - 239192他
- 3) 信越化学、特開平11 - 43523他
- 4) 三菱化学、特開平4 - 349941他
- 5) B. keoshkerian, M. K. Georges and D. Boil-Boissier, *Macromolecules*, 28, 6381 (1995)