

オキセタンモノマーの硬化型材料への応用

新製品開発研究所 佐々木裕

1 緒言

光や熱の刺激で活性化される潜在性重合開始剤をモノマーやオリゴマーと配合することで、無溶剤の液状硬化型材料の設計が可能となり、省エネルギー、省スペース、省廃棄物、高生産性等の特徴あるプロセスが実現できる。

潜在性触媒を利用した液状硬化型材料の中でも、最近、光潜在性開始剤を用いた光硬化型材料の開発が活発に進められている。近年注目されている地球環境問題の観点から見ても、オゾンホールや大気汚染等の環境に対する悪影響の原因となる有機溶媒の大気放出は生じず、また硬化に必要なエネルギーが低く二酸化炭素の発生が少ないなどの特長を有する光硬化型材料は、環境対応性にも優れている。また、照射により室温硬化が可能でありフィルム等の熱に弱い材料への適応が可能である。このような多様な特長を有している光硬化型材料の応用範囲は大きく広がつつある。

光硬化型材料は、発生する重合開始種によりラジカル重合型とカチオン重合型の二種類に大きく分類できる。カチオン重合型材料の最も大きな特徴は空気中の酸素の影響を受けないことである。光カチオン重合型材料の開発では、エポキシ系材料が比較的安価で種々の構造を有する既存の化合物があり、耐熱性、耐薬品性に優れた硬化物が得られるため、広範にその使用が検討されている^{1),2)}。しかしながら、前述の良好な特性の反面、エポキシ系、特に安価なグリシジルエーテル系材料では、重合性(硬化性)の低さが問題になる場合がある³⁾。我々は、エポキシ系のモノマーで得られる特性を維持しながら、同時に、優れた硬化性を有する新規なモノマーの開発を目的として、高い環歪みと塩基性を有する四員環環状エーテルであるオキセタン化合物に着目し、光カチオン重合において表1に示したような特性を有することを明らかにしてきた⁴⁾⁻⁹⁾。

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ・エポキシ化合物との混合により迅速な硬化(高い硬化性)。 ・生成ポリマーの分子量が比較的大きい(高い重合性)。 ・低分子量のオキセタンモノマーであっても、AME S陰性。(エポキシ化合物は陽性) <p style="text-align: center;">↓</p> <ul style="list-style-type: none"> ・低粘度で相溶性に優れたモノマーを利用可能。 |
|---|

表1 光カチオン重合におけるオキセタンモノマーの特長

一方、熱硬化型材料としては主としてエポキシ系材料の酸無水物、フェノールあるいはアミン等による付加重合が以前より検討されている。光硬化と比較した場合に、エネルギーコスト、硬化時間等の問題点があるが、電気・電子材料関連分野での実績

があるため依然としてその工業的な使用量は大きい。近年、上記問題点の解決策として、熱潜在性を有する開始剤を用いた短時間硬化可能な熱カチオン硬化型材料の検討も行われている。光カチオン重合で見いだされたオキセタン化合物の特長はこの硬化系でも発揮できる可能性がある。

本稿では、オキセタニル基をカチオン重合性基とするオキセタンモノマーの合成と光および熱カチオン硬化型材料への応用について検討を行った結果について、著者等の研究結果を中心に紹介する。

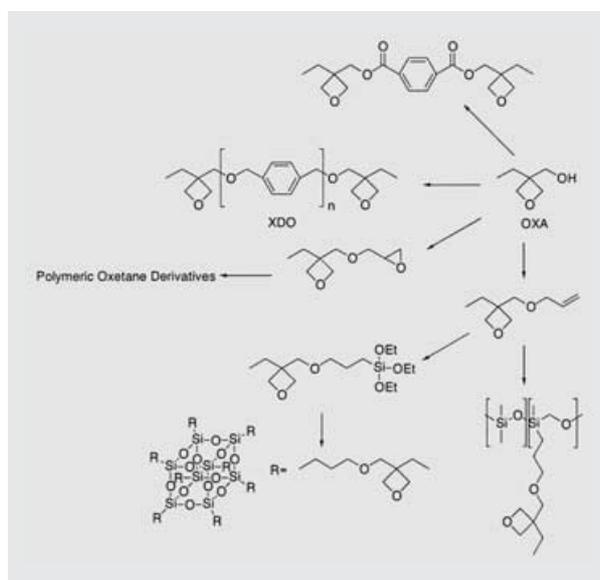


図1 OXAからのオキセタンモノマーの合成スキーム

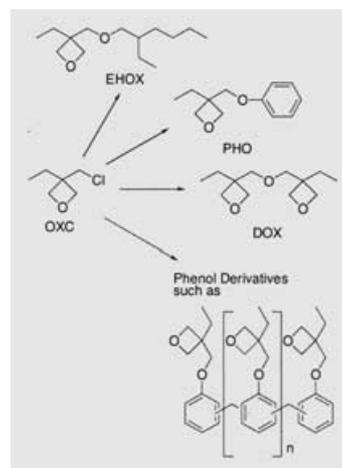


図2 OXCからのオキセタンモノマーの合成スキーム

2 モノマー合成

2.1 オキセタンモノマーの合成

工業的に安価な材料であるトリメチロールプロパンから、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(OXA)や3-エチル-

3 - クロロメチルオキシタン (OXC) が合成できる⁸⁾。オキシタン環はオキシラン環とは異なり、中性からアルカリ性条件下では比較的高温下でも安定であるため、OXAやOXCを出発原料として、**図1**、**2**に示したように多様なオキシタンモノマーへと誘導することができる。また、OXCはエピクロルヒドリンとは異なり、フェノール類とのエーテル化反応時に開環反応を生じないため、高分子量成分の生成を抑制できるという特徴を有している。

2.2 オキシタニル基を有する有機・無機ハイブリッド材料

有機・無機ハイブリッドとは有機材料と無機材料をナノオーダーで組み合わせることにより双方の欠点を補完する試みである¹⁰⁾。ゾル・ゲル法はその合成方法の一つであるが、均質性、高純度、低温反応、コーティング可能等の長所の反面、原料が高価、有機溶媒の大量使用、プロセスが長時間、熱処理時の硬化収縮、ミクロポアの発生等の欠点も有している。このような欠点を改良するために、シルセスキオキサン構造の利用¹¹⁾や脱離成分であるアルコキシドユニットに反応性基を導入する方法が提案されている¹²⁾。

オキシタン環は中性からアルカリ性条件下では安定であるため、オキシタニル基を有する有機・無機ハイブリッド材料の設計が可能である。

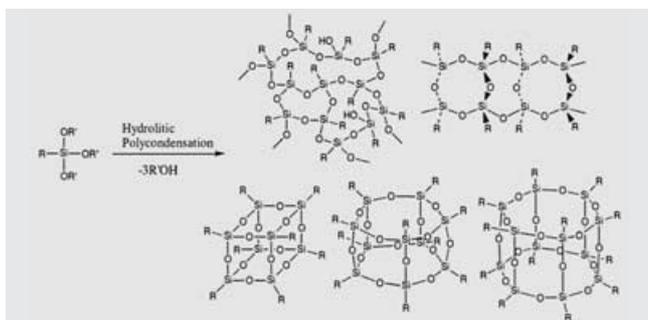


図3 シルセスキオキサン構造

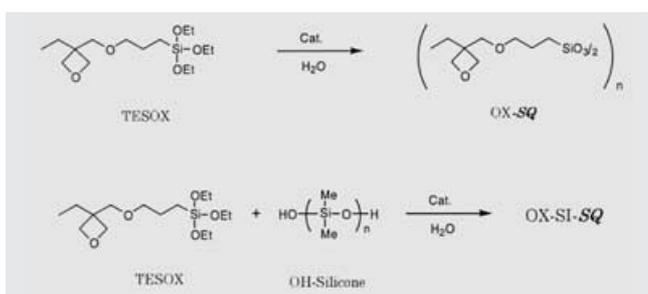


図4 OX-SQおよびOX-SI-SQの合成

1) シルセスキオキサン構造を有するオリゴマー^{13,14)}

基本構成単位がRSiO_{1.5}で表されるシルセスキオキサンは、合成条件に応じて**図3**に示したような多様な構造を形成することが知られている。アリルオキシタンとトリエトキシシランとの反応物を水分存在下に縮合することにより、オキシタニル基を有するシルセスキオキサン (OX-SQ) が合成でき、また、この縮合に際してシラノールを有するジメチルシロキサン (シリコーン) を添加することにより、OX-SQにシリコーン鎖を導入できる(**図4**)。この縮合では、溶媒添加量に応じて得られるシルセ

スキオキサンユニットの大きさを調整することが可能であった¹⁴⁾。

2) シリケートオリゴマー構造を有するオリゴマー¹⁵⁾

アルキルシリケート類のアルコキシ基をオキシタンアルコールで置換することによりオキシタニル基を有するオリゴマー (OX-SC) へと誘導することができる(**図5**)。メチルシリケートを出発物質にした場合、対称性が高いため結晶となりその相溶性は低いものであった(図5でn=0)が、シリケートユニットを縮合によりオリゴマー化したシリケートオリゴマーを用いることにより液状材料となり、多様なモノマー類との優れた相溶性を発現する。シリケートユニットの縮合度を調整することにより、比較的

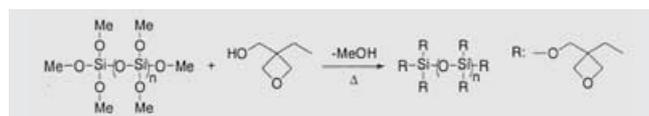


図5 OX-SCの合成

3 光硬化型材料への応用

図6に商業化を予定しているオキシタンモノマーを、表2にその物性を示した。これらのモノマーはAMES試験が陰性であり、安全性が高い。これらのモノマーの光硬化型材料への応用を検討した。

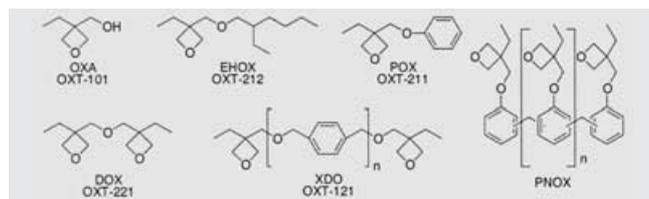


図6 商業化予定のオキシタンモノマー

表2 オキシタンモノマーの物性

	Viscosity	Specific Gravity	Compatibility ²⁾	AMES Test
OXA	22	1.024	OK	negative
POX	14	1.046	OK	negative
EHOX	4	0.899	OK	negative
XDO	150-170	1.068	OK	negative
DOX	13	0.999	OK	negative
PNOX	solid	-	OK	not tested

1) Viscosity and Specific Gravity were measured at 25°C.

2) Compatibility with UVR-6110 (Union Carbide)

3.1 オキシタンモノマーの特性

OXT-101 (OXA) は希釈剤として有用であり⁹⁾、缶用塗料¹⁶⁾等で実用化されている。2-エチルヘキシル側鎖を有するOXT-212 (EHOX) は非常に低粘度で表面張力も低く、各種のモノマーやオリゴマー、とりわけ、脂肪族系化合物との相溶性に優れている⁹⁾。フェニル基を導入したオキシタンモノマーであるOXT-211 (POX) は、低粘度で他の材料との相溶性にも非常に優れ、重合性もまた高い⁹⁾。硬化物のガラス転移温度は0 近辺であり

芳香環を有しているため、可とう性を有効に付与することが可能であり、低粘度で良好な硬化性を維持しながら伸びおよび強度を有する柔軟な硬化物を与えることが報告されている¹⁷⁾。

OXT-221 (DOX) は、非常に低粘度で希釈性能も高く相溶性にも優れ、また、キシリレン残基を有するOXT-121 (XDO) は、粘度もそれほど高くなく、相溶性も良好であり、芳香族由来の可とう性も有している。これらの二官能オキセタン化合物をエポキシ化合物と配合することにより、紫外線照射直後の内部硬化性を大きく改良できることを報告している⁹⁾。フェノールノボラック誘導体 (PNOX) は、グリシジルエーテル誘導体と同様に粘度は非常に高いが、その構造に由来して塗膜強度および表面硬度の向上に有効なものである。

3.2 OXT-212の可能性

OXT-212単独硬化物のガラス転移温度は-60 と低いため、配合量を増加させると硬化物の硬度が低下し、これが欠点となる場合もある。この低いガラス転移温度も含めた全ての特性を有効に利用するアプリケーションとして、光カチオン硬化型粘着剤および剥離剤への応用を検討した結果を以下に示した。

表3 粘着剤組成物の配合およびその物性

OXT-212	80	78	76	74
EKP-207	20	20	20	20
UVR-6110		2	4	6
2074	1	1	1	1
P-90	110	110	110	110
Viscosity ¹⁾ (cps)	2050	2250	2480	2630
180°Peel ²⁾ (g/inch)	SUS	1190	1020	854
	PE	510	464	327
SAFT ³⁾ (°C)	109	202	>205	>205
Probe Tack ⁴⁾ (gf)	510	467	510	570

1) Measured at 25°C

2) 25mm coating was cured with 120W/cm high pressure Hg lamp at 10m/min. conveyor speed and measured according to JIS Z-0237

3) SAFT=Shear Adhesion Failure Temp. 500g of load and 0.4°C/min. of temp. increase

4) Measured according to ASTM D-2979

1) 粘着剤

VOC低下、生産性の向上等を目的として、ホットメルト型、光ラジカルあるいはカチオン硬化型等の多様な無溶剤型粘着剤が提案されているが、安全性、硬化性、塗工性、および、粘着特性等の要求特性を全て満足するものは未だ報告されていない。

OXT-212は分子中に脂肪族エポキシドと水酸基を有するテレケリックポリマー (EKP-207: クレイトンポリマー) および水添石油樹脂 (タッキファイヤー) と任意の配合比で良好な相溶性を示した。これらの配合物は低粘度で光硬化による速硬化が

可能であり、良好な粘着特性を有する粘着剤シートとなる¹⁸⁾。また、この配合系に脂環式エポキシモノマーを適正量添加することにより高温時での貯蔵弾性率の低下を抑制でき、耐熱性に優れた粘着剤シートとなった。表3に粘着剤組成物の配合をその粘着特性ともに示し、図7にその粘弾性特性を示した。

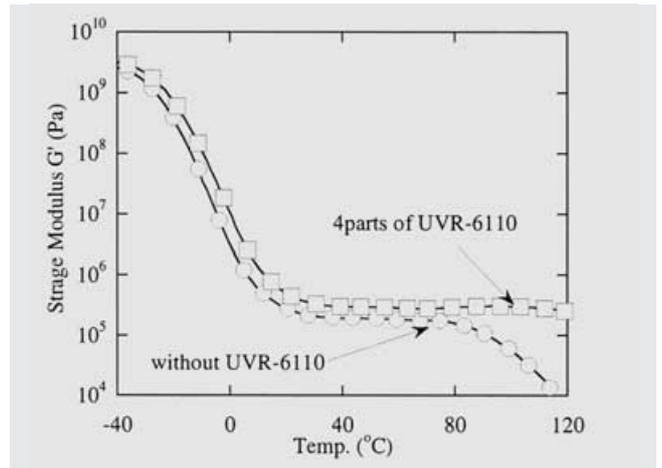


図7 粘着剤硬化物の粘弾性特性

2) 剥離剤

光硬化型剥離剤としてはシリコン主鎖にビニルサイクロヘキセンオキサイド (VCHO) を導入したカチオン重合型のものが広く使用されている。VCHOの一部をアリルオキセタンに置き換えることにより、軽い剥離性、ジッピング等の改良ができるとの報告がなされている^{19), 20)}。オキセタン環の重合で形成される主鎖が柔軟であるため、密着性を維持しながら貯蔵弾性率を低下させることができたためと推定される。

上記のシリコン系材料の粘度は比較的低いものであるが、1 μm以下の薄膜塗工が必要な場合、有機溶剤の併用が必要となるため更なる低粘度化が望まれている。また、電子部品等への適応時には高温下でのシリコン揮発分の再付着が問題となる。

OXT-212はアルキル鎖に起因して硬化物の表面エネルギーが比較的低く、また、シリコン系材料との相溶性にも優れ組成物を低粘度化することが可能である。シリコン飛散問題の改良および組成物の低粘度化を目的として、ノンシリコンおよびシリコンとのハイブリッド系剥離剤の検討を行った。

・ノンシリコン系²¹⁾

架橋密度の低下により低モデュラス化することにより、シリコンを含有しない低粘度な剥離剤を設計することが可能であった(表4)。しかし、剥離性能の最適化を優先した場合、残念ながら、現時点では得られる剥離膜の強度は若干低く、また、ブロッキング性に問題が見られる。

・ハイブリッド系²²⁾

OXT-212はシリコン系材料との相溶性に優れ、有効に低粘度化することが可能である。ノンシリコン系での問題点を解決するために、シリコン系材料とのハイブリッド系の検討を行った。表4に示したように、サイクロヘキセンオキサイドを有するシリコン材料と配合することにより薄膜塗布に適した低粘度な

組成物となり、軽剥離性を維持しながらブロッキング性がなく十分な膜強度および密着性を示した。シリコン材料の配合量を20部まで減らしても良好な剥離特性を維持することが可能であった。

表4 ノンシリコン系およびハイブリッド系剥離剤

Ep-Silicone ¹⁾	100	-	70	50	20
OXT-212	-	75	30	30	50
Others ¹⁾	-	25	-	20	30
P.I. ¹⁾	1	1	1	1	1
Visc. (mPa·s)	300	10	120	60	15
UV Cure ²⁾	○	○	○	○	○
Peel (gf/5cm) ³⁾	7	11	4	3	4
Rubbing	○	△	○	○	○
Blocking	○	△	○	○	○
Zippering ⁴⁾	○	×	○	○	○

- 1) Ep-Silicone: Commercially available monomer, Others: Monomers, P.I.: Iodonium Salt Photoinitiator
- 2) 120W/cm high pres. Hg, 10cm high, 10m/min.
- 3) Measured according to JIS Z-0237
- 4) Zippering sound while peeling

3.3 有機・無機ハイブリッドオキセタンオリゴマーの可能性

多官能モノマーとしての可能性を検討するため、有機・無機ハイブリッドオキセタンオリゴマーと脂環式エポキシ化合物との配合物の光硬化性および硬化特性を評価した(表5)。これらの光硬化物は均一で透明であり、多官能オキセタンによる良好な硬化性と無機ユニットに起因した高い膜硬度および耐熱性を示した。

表5 有機・無機ハイブリッド材料の光硬化

OX-SQ	90					
OX-SI-SQ		90		10		
OX-SC			90			
UVR-6110 ¹⁾	10	10	10	90	100	
Photoinitiator ²⁾	1	1	1	1	1	
S.C.R.(mpm) ³⁾	10	10	5	10	5	
Pencil Hardness ⁴⁾	r.t.	4H	3H	4H	4H	2H
	150°C*1hr	5H	4H	7H	5H	3H
Polution-free	no	yes	no	yes	no	

- 1) Union Carbide
- 2) Iodonium Salt
- 3) S.C.R.; Surface Cure Rate, Coatings applied to steel panel with a #3 bar and cured with 120W/cm² high pressure Hg at varied conveyor speed (mpm; meter per minute)
- 4) Measured according to JIS K-5400
- 5) maximum rubs with cotton ball impregnated with acetone until the coating starts to be destroyed
- 6) Writability by oily marker

シリコン鎖を有するOX-SI-SQは、少量の添加でも耐汚染性を有する塗膜を形成することが可能であった¹⁴⁾。これは硬化時に空気界面である塗膜表面に本モノマー成分が局在化したためと考えられる。

シリケートオリゴマーとのハイブリッドであるOX-SCは、光硬化塗膜の加熱による後硬化を行うことにより膜硬度を大きく向上(4H-7H)できた。これは、光カチオン重合時に残存した酸成分により、シリケートオリゴマーユニットの縮合がさらに進行し無機成分の分子量が増加したためではないかと推定している。

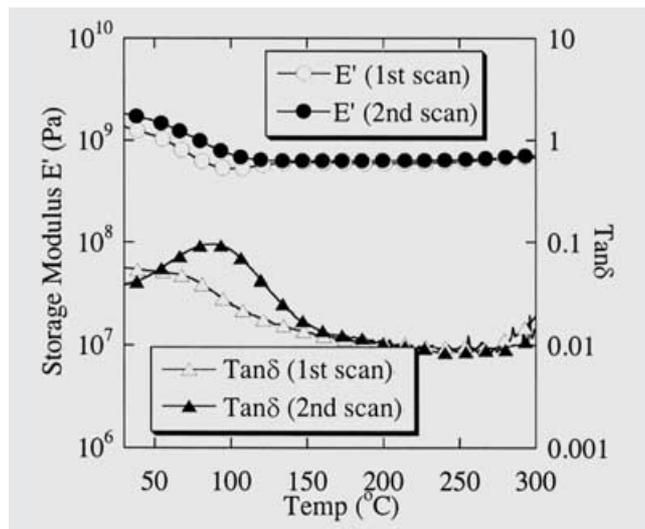


図8 OX-SQ配合物の粘弾性

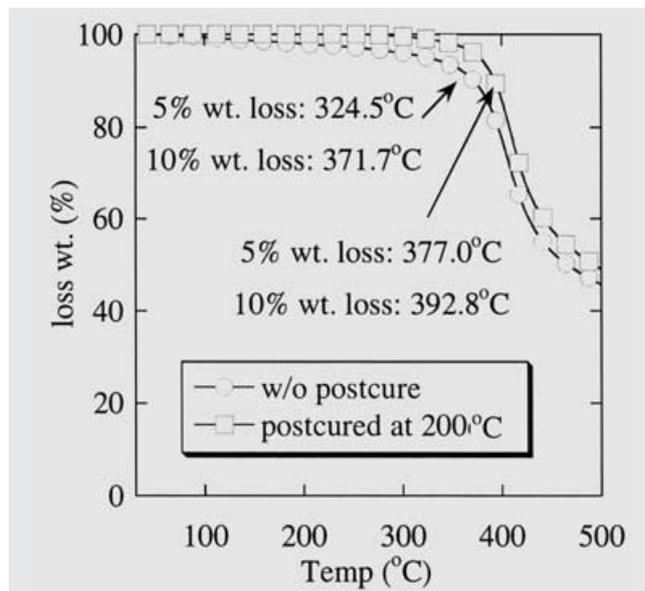


図9 OX-SQ配合物の耐熱性(TG)

OX-SQ配合物(表5)の粘弾性測定結果を図8に、熱分解温度の測定結果を図9に示した¹⁴⁾。光硬化物は300°Cでもモデュラスの低下は生じず高い耐熱性を有していた。粘弾性測定の昇温時にモデュラスの上昇が生じ、同サンプルで2回目の測定をおこなうと、Tan δのピーク値が上昇した。これは、加熱によりさらに架橋反応が進行したためと考えられる。また、熱分解においても熱分解温度は高く熱処理によりさらに上昇した。

4 熱硬化型材料への応用

熱潜在性を有するオニウム塩を用いることにより熱カチオン硬化型材料の設計が可能であり、これまでに主としてエポキシ系の

材料を用いた組成物の検討が行われている。オキセタン化合物はこのような系にも使用することができる。熱硬化系への応用の検討においても、興味深い結果が得られている。以下にそれらの検討結果を示した。

4.1 OXT - 221の可能性

OXT - 221 (DOX) はコンパクトな二官能オキセタンモノマーであるため、低粘度で重合後には非常に短い架橋点間距離を与える。このような特性を熱カチオン硬化材料に利用できる可能性がある。表6に熱潜在性のオニウム塩であるCP - 66 (旭電化製)を用いて200 で熱硬化した結果を示した²³⁾。

表6 OXT - 221の熱カチオン硬化

OXT-221	100			25	
UVR-6110 ¹⁾		100		75	
Ep-828 ²⁾			100		
CP-66 ³⁾	0.5	0.5	1	0.5	
Visc. (mPa·s 25°C)	13	360	8900	120	
Storage Modulus ⁴⁾	200°C	3.9E+08	1.1E+09	1.3E+08	1.0E+09
	250°C	3.5E+08	3.9E+08	1.3E+08	5.8E+08
Biling Water Absorb	0.36	1.62	1.41	0.85	

- 1) Union Carbide (Cycloaliphatic Diepoxide)
- 2) Japan Epoxy Resin (Bis-A-Diglycidil ether)
- 3) Asahi Denka (Sulfonium salt)
- 4) According to JIS K7198
- 5) According to JIS K6911

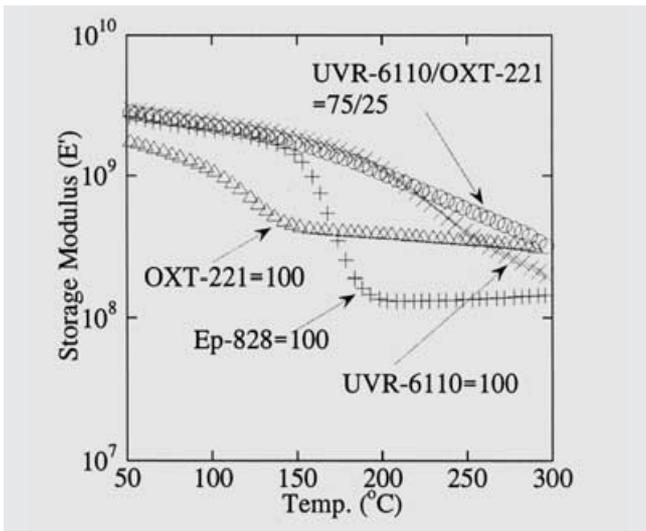


図10 OXT - 221硬化物の粘弾性

一般にエポキシ化合物の熱カチオン硬化物の吸水率は比較的高く、これは硬化物中に残存する水酸基の影響と考えられている。OXT - 221との配合物は低粘度でフィラー等の添加に有効である。OXT - 221単独硬化物の吸水率は低く、配合においても硬化物の吸水率を低下できた。

図10に硬化物 (脂環式エポキシとの配合物) の粘弾性測定結果を示した。OXT - 221の配合により、200 以上の高温時でのモジュラスの低下が抑制できた。

4.2 重合遅延剤

オキセタン基を有するモノマーを熱潜在性のオニウム塩と配合した場合、重合開始温度が低下し可使時間の著しい短縮が見られる場合がある (オニウム塩との相互作用が推定されるが、その機構については検討中)。また、光カチオン重合開始剤として使用されているヨードニウム塩系は熱によっても分解し保存安定性が劣ることが知られている。

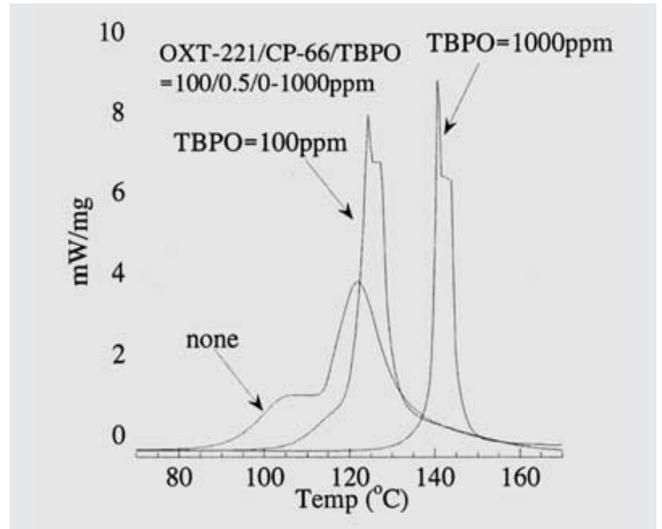


図11 熱カチオン硬化型組成物への添加

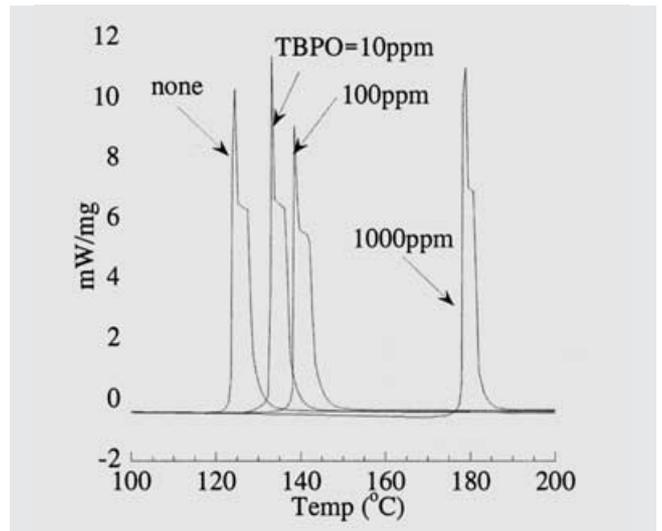


図12 光カチオン硬化型組成物への添加

リン系の化合物を添加することにより、重合発熱量を低下させることなく重合開始温度を高温にシフトできることを見出した²⁴⁾。図11、12に、熱潜在性開始剤 (CP - 66 : 旭電化製) およびヨードニウム塩系開始剤 (ロードシル2074 : ローディア製) とOXT - 221との配合へのトリブチルフォスフィンオキサイド (TBPO) の添加効果を示した。また、表7に、図12に示した配合物の組成およびその光硬化性測定結果を示した。

TBPOの添加により、重合開始温度を高温にシフトでき、保存安定性の向上が可能であった。また、光硬化性の低下はわずかなものであり、光カチオン硬化型材料の安定剤としても有用なことが明らかになった。この重合遅延効果は、適度に分極した

P=O結合の酸素原子上にプロトンがトラップされている機構を推定しているが、詳細は現在検討中である。

表7 光カチオン硬化型材料への添加効果

OXT-221	50	50	50	50
UVR-6110 ¹⁾	50	50	50	50
TBPO (ppm)	none	10	100	1000
2074 ²⁾	1	1	1	1
S.C.R. ³⁾	10	10	10	5
Storage at 60°C (day)	<1	2	8	15

1) Union Carbide (Cycloaliphatic Diepoxide)
 2) Iodonium Salt Photoinitiator (Rhodia)
 3) 120W/cm high pres. Hg, 10cm high, 10m/min.

4.3 OX-SCを用いた新規熱硬化システム²⁵⁾

潜在性カチオン重合開始剤として使用されるオニウム塩類は、硬化後にイオン性不純物として残存し電気特性や耐湿性の悪化および金属の腐食を生じる。アルコキシシランとアルミニウム錯体による熱カチオン開始剤は上記の悪影響が低減できることが報告されているが²⁶⁾、系中に残存するアルコキシシラン由来のアルコール成分による発泡や連鎖移動による分子量低下等の悪影響のため、アルコキシシランの配合量の増加での有機・無機ハイブリッドを行うことは困難であった。

OX-SCは加熱によりオキセタンアルコールが脱離しシラノールを生成できるため、アルミニウム錯体と配合することでオキセタンユニットの熱カチオン硬化が可能であることを見出した。本硬化系において、開始の過程で発生したオキセタンアルコールはカチオン重合により硬化物中に組み込まれ、また、シラノールオリゴマーは更なる縮合により無機ユニットの分子量が増加するため、厚膜硬化が可能な有機・無機ハイブリッド材料となる可能性がある。

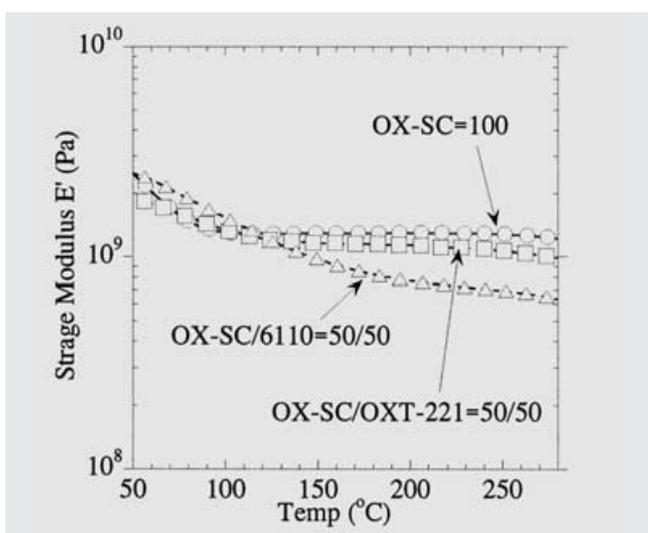


図13 OX-SC硬化物の粘弾性

OX-SC単独あるいは他のモノマー (UVR-6110、OXT221: 二官能オキセタンモノマー) との配合物にアルミニウムアセチルアセトナートを添加した組成物は、良好な熱硬化性を示し、均

一で透明な硬化物を与えた。これらの硬化物の粘弾性測定結果を図13に示した。高温時での貯蔵弾性率の低下は小さく耐熱性に優れていた。なお、本硬化系の反応機構および硬化物特性等の詳細については現在検討中である。

5 まとめ

本稿で示したように、オキセタンモノマーは既存のエポキシ系材料では見られない特性を有しており、この特徴を有効に利用することにより新規な材料を開発できる可能性が期待できる。オキセタンモノマーの上市も順次実施予定であり、今後、光あるいは熱による硬化型材料としての応用展開が一層広がるものと期待している。

引用文献

- 1) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *ACS Symposium Series*, 114, 1 (1979)
- 2) J. V. Crivello, J. L. Lee and D. A. Conlon, *J. Rad. Cur.*, 1, 6 (1983)
- 3) F. Sitek, *Radcure Europe' 87*, 274 (1987)
- 4) H. Sasaki and J. V. Crivello, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, A29, 10, 915, 1992
- 5) J. V. Crivello and H. Sasaki, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, A30, 2&3, 189, 1993
- 6) J. V. Crivello and H. Sasaki, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, A30, 2&3, 173, 1993
- 7) H. Sasaki, J. M. Rudzinski, T. Kakuchi, *J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.*, 33, 11, 1807, 1995
- 8) 佐々木, 東亜合成研究年報, 2, 4, 1999
- 9) H. Sasaki, *J. Photopolym. Sci. and Tech.*, 13, 1, 119, 2000
- 10) Y. Chujo, T. Saegusa, *Adv. Polym. Sci.*, 100, 11, 1992
- 11) A. Sellinger, R. M. Laine, *Macromol.*, 29, 2327, 1996
- 12) B. M. Novak, *Adv. Mater.*, 5, 422, 1993
- 13) 鈴木, 東亜合成研究年報, 3, 27, 2000
- 14) H. Suzuki and H. Sasaki, *Polym. Prep.*, 42(2), 737, 2001
- 15) 特許出願済み
- 16) 特開平10-158581
- 17) 特開平11-140279
- 18) H. Sasaki, *J. Photopolym. Sci. and Tech.*, 14, 2, 286, 2001
- 19) 特開平11-199853
- 20) 特開平12-63522
- 21) 特許出願済み
- 22) 特許出願済み
- 23) 特許出願済み
- 24) 特許出願済み
- 25) 特許出願済み
- 26) 早瀬, et. al., 高分子論文集, 41, 10, 581, 1984