

# 韌性に優れた単官能オキセタン「OXT-211(POX)&OXT-213(CHOX)」

機能材料研究所 光硬化グループ 小池 信明

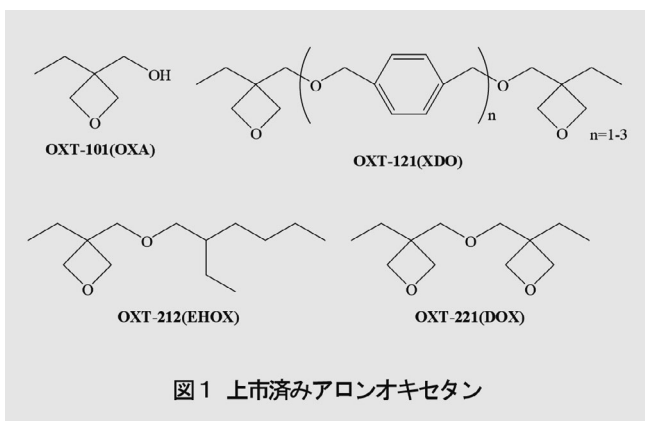
## 1 はじめに

「アロンオキセタン」は、カチオン硬化性官能基として4員環環状エーテルであるオキセタン環を有する化合物である。

カチオン硬化型材料は、光潜在性もしくは熱潜在性の開始剤により重合が始まる。現在UV硬化樹脂として使用されているラジカル硬化型材料と比べ、カチオン硬化型材料は以下の特長を有している。

- ・酸素による重合阻害がないため、空気中でも薄膜硬化が可能。
- ・光照射終了後も、暗反応(後重合)による硬化が進行。
- ・開環重合型モノマーの使用により、硬化収縮を低減することが可能。
- ・オキセタン化合物は低分子量でも安全性の高い材料が多く、配合系での低粘度化が可能。

当社は、既に4種類の「アロンオキセタン」を上市し、国内外で市場開発を進めている(図1)。



しかし、市場でのカチオン硬化型材料の選択肢は不十分である。我々は、市場の新しい材料への要求に応えるべく、特色のある単官能モノマーの開発を進めてきた(図2)。その中で、「OXT-211(POX)」および「OXT-213(CHOX)」について、それら硬化物が韌性に優れるという特長を見出し、製造体制及び化審法(低生産量)への対応を整え、上市するに至った。ここでは、韌性に優れた単官能オキセタン(「OXT-211(POX)」および「OXT-213(CHOX)」)について紹介する。

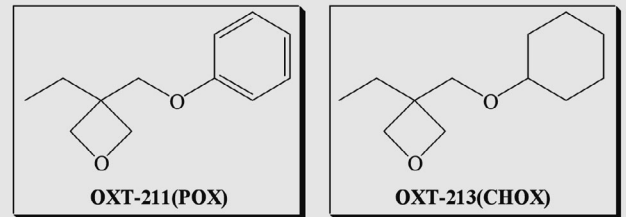


図2 開発中のアロンオキセタン

## 2 液物性

今回紹介するOXT-211(POX)およびOXT-213(CHOX)は、いずれも蒸留精製した無色透明液体を製品として上市している。基本的な液物性を以下に示す(表1)。これらモノマーは粘度が低く、アセトン、イソプロパノール、トルエン等、汎用的な有機溶剤とももちろんのこと、カチオン硬化性樹脂のエポキシや他のオキセタンとも相溶性が良好で、種々配合が容易である。

表1 新規単官能オキセタンの液状物性

	OXT-211(POX)	OXT-213(CHOX)
分子量	192.3	198.4
外観	無色透明液体	無色透明液体
純度 <sup>1)</sup>	98%以上	98%以上
沸点	130°C/0.67kPa	125°C/1.33kPa
融点	<-20°C	<-20°C
引火点 <sup>2)</sup>	145°C	122°C
粘度 <sup>3)</sup>	13.8mPa・S	6.7mPa・S
表面張力 <sup>4)</sup>	37.2mN/m	33.6mN/m
比重	1.046 (25°C)	0.954 (25°C)
屈折率 <sup>5)</sup>	1.514	1.460

- 1) GC面積%
- 2) クリーブランド開放式
- 3) E型粘度計 (25°C)
- 4) 白金プレート法 (23°C)
- 5) D線 (25°C)

更に代表的な光カチオン開始剤との溶解性を示す(表2)。芳香環を有するOXT-211(POX)の方が、スルホニウム塩系開始剤に対しても良好な溶解性を示している。

表2 新規単官能オキセタンへの開始剤の溶解性

開始剤	OXT-211(POX)	OXT-213(CHOX)
UVI-6992 <sup>1)</sup>	>10wt%	<2wt%
SP-152 <sup>2)</sup>	>10wt%	>10wt%
Irgacure250 <sup>3)</sup>	>10wt%	>10wt%
Rhodsil2074 <sup>4)</sup>	>10wt%	>10wt%

- 1) ダウ・ケミカル製(トリアリールスルホニウム塩)
- 2) ADEKA 製(トリアリールスルホニウム塩)
- 3) チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製(ジアリールヨードニウム塩)
- 4) ローディア製(ジアリールヨードニウム塩)

### 3 UV硬化性

それぞれのオキセタンモノマーについて、Photo-DSCを用いUV硬化性を確認した。光カチオン開始剤は両モノマーに良好に溶解するSP-152(トリアリールスルホニウム塩、ADEKA社製)を用いた。

Photo-DSCは、Q100(TA instrument製)を用いて、アルミニウム板上の約1mgのサンプルにUV(0.18mW/cm<sup>2</sup>)を照射し測定した。なお雰囲気は、乾燥空気流通下、25℃とした。

各モノマーにエポキシモノマー(1,2-Epoxy-3-phenoxypropane、以下PGEと略す)を10重量部添加すると、UV照射時の最大発熱量に達するまでの時間が短縮し、さらに単位時間あたりの発熱量が大きくなった(図3および図4)。このことは、佐々木らの報告<sup>1)</sup>通り、エポキシの添加により開始反応が速くなり、その後の成長反応も速やかに進行したためと考えられる。

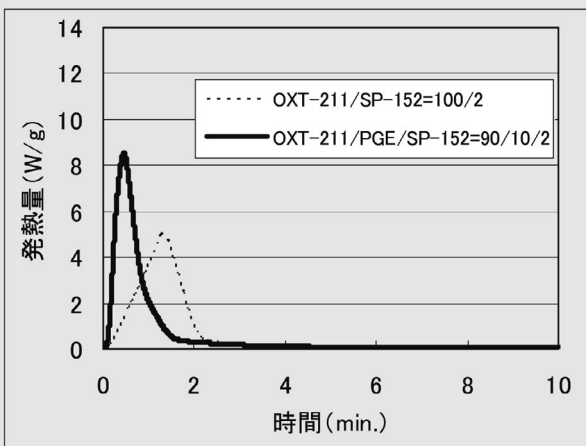


図3 Photo-DSC 測定結果 (OXT-211 と PGE)

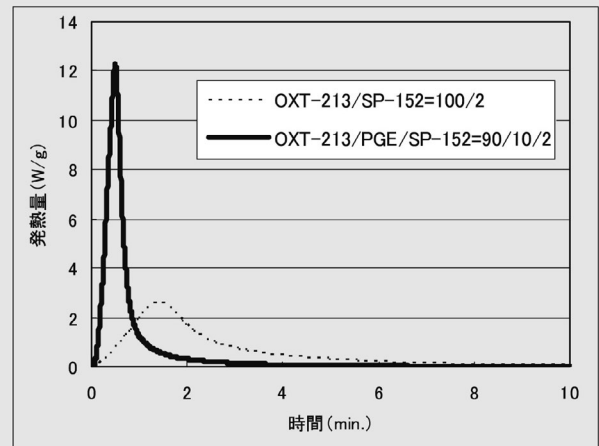


図4 Photo-DSC 測定結果 (OXT-213 と PGE)

### 4 硬化物特性

次にOXT-211(POX)およびOXT-213(CHOX)を用いて硬化物を作成し、硬化物特性を測定した。オキセタン/脂環式エポキシ(UVR-6110:ダウ・ケミカル製)/熱カチオン開始剤=90/10/0.5で混合し、窒素気流下、125℃で30分、その後150℃で1時間加熱し、硬化物を作成した。なお熱カチオン開始剤はCP-66(トリアルキルスルホニウム塩:ADEKA製)を用いた。

#### 4.1 粘弾性

得られた硬化物について粘弾性スペクトルを測定した。OXT-211(POX)の配合系を図5、OXT-213(CHOX)の配合系を図6に示した。

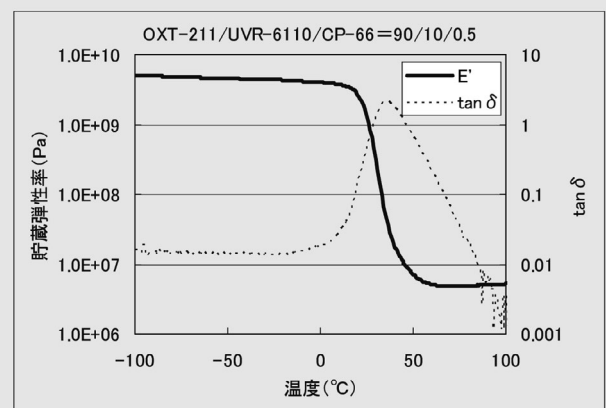


図5 粘弾性スペクトル (OXT-211/UVR-6110)

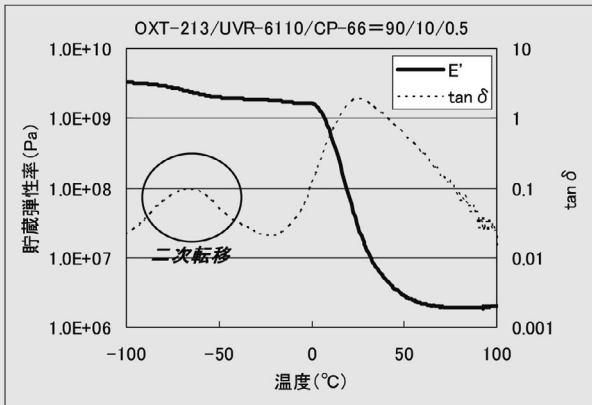


図6 粘弾性スペクトル (OXT-213/UVR-6110)

表3 引張試験結果

OXT-211(POX)	90		90	
OXT-213(CHOX)		90		90
UVR-6110 <sup>1)</sup>	10	10		
YD-128 <sup>2)</sup>			10	10
CP-66 <sup>3)</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5
粘度 (mPa・S/25°C)	17	8	20	10
硬化収縮率(%)	3.7	4.8	3.5	4.5
引張強度(MPa)	4.0	1.8	1.4	0.9
伸び率(%)	120	130	270	310

1) 脂環式エポキシ (ダウ・ケミカル製)

2) ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル (東都化成製)

3) トリアルキルスルホニウム塩 (ADEKA製)

## 5 応用

何れの配合物でも室温付近にtanの最大値が観測され、硬化物としては柔軟性に優れた物であった。またOXT-213(CHOX)では、-70 付近に緩和によるものと推定される二次転移が認められたことが特筆される。このことは、シクロヘキシル基が、高周波数での応力緩和に寄与し、靱性が付与できることが期待される。

### 4.2 引張物性

それぞれの硬化物について引張試験を行い、破断強度、破断伸びを測定した(表3)。ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル(YD-128:東都化成製)の配合系では、約300%の伸び率を示し、柔軟で伸びのある硬化物が得られることが明らかになった。

### 5.1 密着性向上

OXT-211(POX)およびOXT-213(CHOX)は、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル(YD-128:東都化成製)との相溶性が良好で、硬化性を維持したまま低粘度化が可能である。

UV硬化させた場合、OXT-211(POX)の添加量を増やすことにより硬化収縮率は増加するものの、UV硬化後もフィルム基材にまったくカールを生じず、PC、PMMA、PET等のプラスチック基材への密着性が優れていることが報告されている<sup>2)</sup>。表4に密着性に関する試験結果を示す。

表4 OXT-211(POX)およびOXT-213(CHOX)配合物による密着性

YD-128 <sup>1)</sup>	100	80	60	40	20	80	60	40	20
OXT-211(POX)		20	40	60	80				
OXT-213(CHOX)						20	40	60	80
UVI-6992 <sup>2)</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3	3
相溶性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG
粘度 (mPa・S/25°C)	10,700	1,600	350	110	37	950	180	52	-
硬化性 <sup>3)</sup>	2	2	4	6	9	2	4	7	-
密着性 <sup>4)</sup>	Steel	○	○	○	○	○	○	○	-
	Al	△	○	○	○	○	○	○	-
	PC	×	△	○	○	○	○	○	-
	PMMA	×	×	○	○	○	×	○	-
	PET	○	○	○	○	○	○	○	-
カール試験 <sup>5)</sup>	×	△	○	○	○	△	○	○	-

1) ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル (東都化成製)

2) トリアルキルスルホニウム塩 (ダウ・ケミカル製)

3) タックフリータイム、高圧水銀ランプ (160W, H=10cm)、コンベヤースピード: 5m/min.

4) 基盤目セロテープ剥離試験。○: 剥離なし、△: 一部剥離、×: 全て剥離。

Steel: リン酸亜鉛処理、Al: クロムクロメート処理、PC: エポロンシートNF-2000、PMMA: アクリライト#001、PET: タキロン6010G

5) PETフィルム(50μm厚)に25μm厚で塗布。UV硬化後目視で判定。○: カールなし、△: わずかにカール、×: カールあり

この良好な密着性は、オキセタンとエポキシの反応性の違いから、2官能型エポキシ樹脂(YD-128)による架橋反応が重合後期に進行し、硬化収縮による応力が緩和され、塗膜と基材の間には残存応力が少ないためと説明されている<sup>2)</sup>。

更に、無機フィラーとハイブリッド化することにより、高密着性のハードコーティング剤としての可能性も提案されている<sup>3)</sup>。

## 5.2 脆性改善

OXT-213(CHOX)は前述した通り、シクロヘキシル基に起因する緩和が認められる。この緩和は硬化物に靱性を付与することが可能と考えられる。

有機-無機ハイブリッドのカチオン硬化型材料であるオキセタニル基を有するシリケートオリゴマー(図7:以下、OX-SCと略す)のアルミニウム錯体を用いた硬化性および硬化物特性については既に報告されている<sup>4)</sup>。今回はOX-SCにOXT-

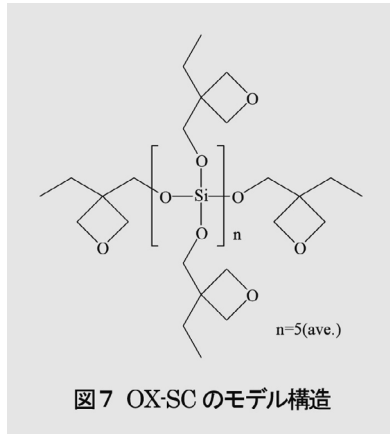


図7 OX-SCのモデル構造

213(CHOX)を配合することによって、硬化物への靱性付与を検討した。なお硬化物は、アルミニウムトリアセチルアセトートを触媒として1000ppm添加し、熱硬化により作成した。なお加熱条件は、60(4H) 120(2H) 150(2H)とした。

OX-SCとUVR-6105(ダウ・ケミカル製)を90/10の配合物から得られた硬化物について粘弾性スペクトルを測定したところ、約80で硬化物が破断し、それ以上の温度で測定することは困難だった。(図8)。

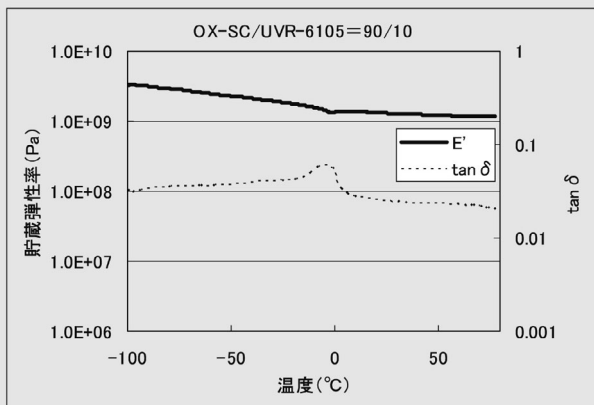


図8 粘弾性スペクトル (OX-SC/UVR-6105)

そこでOXT-213(CHOX)を添加したところ、硬化物の粘弾性スペクトルにおいて、-70 付近での二次転移が認められており、OXT-213(CHOX)の添加により脆性が改善されたことが分かった(図9)。

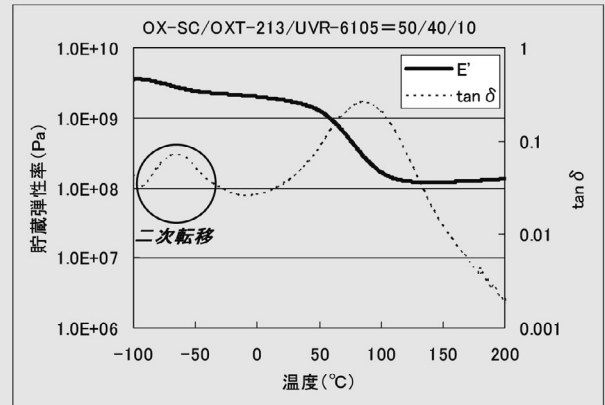


図9 粘弾性スペクトル (OX-SC/OXT-213/UVR-6105)

またOXT-213(CHOX)の添加により、明確なガラス転移点(Tg)が発現するものの、Tg以上での貯蔵弾性率は $10^8$ Paと高い値を示した。更に、この高い弾性率は200 まで低下が認められず、耐熱性にも優れることが示唆された。

そこで、OXT-213(CHOX)、OX-SCおよび脂環式エポキシを用いた硬化物(2mm厚)について150 における耐熱試験を実施した。なお熱硬化条件は、60(4H) 120(2H) 150(2H)とした。400nmにおける透過率(1mm厚換算)の経時変化を測定したところ、1000時間後でも約70%を維持しており、比較的良好な結果が得られた(図10)。加熱時の着色に関しては、樹脂組成の見直し、酸化防止剤の最適化等で更なる改善が可能と考えている。

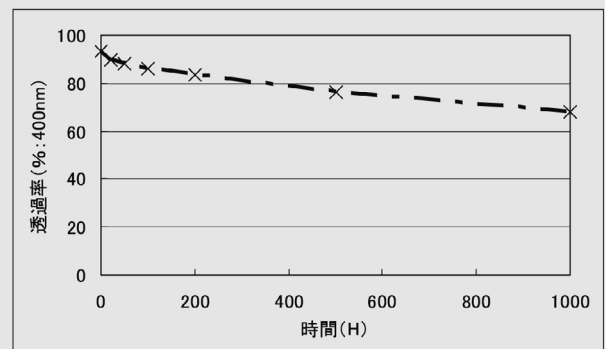


図10 透過率の経時変化 (150°C)

## 6 安全性

オキセタンの特長として安全性の高さを挙げる事が出来る。オキセタンより炭素が一つ少ない13員環環状エーテルであるエポキシは、変異原性を呈する材料が多い。一方、オキセタンはエポキシに比べ変異原性が発現しにくいと考えられ、OXT-211(POX)とOXT-213(CHOX)ともに変異原性の一つの指標であるAmes試験にて陰性を示した。また、皮膚一次刺激に関しても低分子モノマーとしては低い値となっている(表5)。

表5 安全性試験結果

	変異原性	皮膚刺激性
OXT-211(POX)	Ames 陰性	P.I.I=1.9
OXT-213(CHOX)	Ames 陰性	P.I.I=2.5

## 7 法規対応

OXT-211(POX)およびOXT-213(CHOX)の何れも国内化審法については、低生産量(最大で年間10トン)での申出を行っている。今後も需要に応じて各種安全性データを取得し、化審法への対応を進める予定である。

## 8 おわりに

今回紹介した2種類の単官能オキセタンは、非常に高い柔軟性を示し、多官能系硬化物への韌性付与が可能であることがわかった。また各種基材への密着性も良好であることから、各種プラスチックフィルムへのコーティング、接着剤の分野にて特に有用であると考えられる。

既存のカチオン材料に不足していた性能を補うことにより、今後カチオン硬化型材料の用途展開が更に大きく進展すると確信する。

## 引用文献

- 1) H. Sasaki, et al., *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, 33, 1807 (1995)
- 2) H. Sasaki, Radtech North America 2002, 64, 2002
- 3) H. Sasaki, PMF, 11, 255, 2002
- 4) 佐々木裕, 東亜合成研究年報, 7, 29 (2004)