光カチオン重合におけるオキシタンの硬化特性

小池 信明*

1. はじめに

近年、紫外線 (UV) 硬化技術は、以下の理由により急速に発展し、広い分野で利用が進んでいる。

- ・高生産性 (速硬化)
- ・省エネルギー (短時間工程)
- ・省スペース (加熱炉不要)
- ・環境保全 (無溶剤化)

一般にUV硬化樹脂として、アクリル酸エステルなどのラジカル硬化材料が用いられているが、次のような短所が指摘されている。

- ・酸素阻害により表面硬化性が低下する。
 - ・硬化収縮が大きい場合が多い。
 - ・低分子量化合物は、皮膚刺激性が高い材料が多い。
- これに対し、カチオン硬化型材料は以下の特長を有する。
- ・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。
 - ・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。
 - ・低分子化合物でも安全性の高い材料が多く、配合系の低粘度化が可能。
 - ・光照射終了後も、暗反応 (後重合) による硬化が進行。

すなわち、カチオン硬化型材料はラジカル硬化型材料の短所を補完する役目を担い、ラジカル硬化型材料では適応できない新しい用途での開発が期待されている。以下、カチオン硬化型材料について言及する。

2. カチオン硬化型材料

光カチオン硬化型材料は、UV照射によりプロトンが発生する「光カチオン開始剤」と、発生したプロトンによりカチオン重合可能な「重合性モノマー」から構成されている。

2.1 光カチオン開始剤

光カチオン開始剤¹⁻³⁾ は以下のとおり、大きく二つに分類される。

- トリアリールスルホニウム塩タイプ
- ジアリールヨードニウム塩タイプ

図-1にトリアリールスルホニウム塩タイプの光分解によるプロトンの発生機構を示した。

オニウム塩は光により分解して酸 (HX) を発生し、カチオン重合を開始する。カウンターアニオン (X^-) としては、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ がおもに利用されている。また、アントラセン⁴⁾、チオキサントン等の増感剤を使用し、長波長の光を有効に利用することも可能である。

2.2 光カチオン重合性モノマー

次に、光カチオン重合が可能なモノマー例を示す。

- エポキシ
 - ・グリシジルエーテル
 - ・脂環式エポキシ
 - ・内部エポキシ
- オキシタン
- ビニルエーテル
- 環状カーボネート 等

上記のうち、一般的な光カチオン硬化型材料は、脂環式エポキシ、グリシジルエーテルおよびオキシタン等の開環重合型のモノマーである。これらはアクリル酸エステルに比べて硬化収縮が少なく、密着性が良好である。図-2にカチオン開環反応の重合機構を示す。

図-1 スルホニウム塩のプロトン発生機構

〔氏名〕 こいけ のぶあき
 〔現職〕 東亜合成(株) 機能材料事業部 機能材料研究所 光硬化グループ
 〔趣味〕 サッカー観戦, キャンプ, 夜空の観察
 〔経歴〕 1997年東亜合成(株)入社, 現在に至る。

受付日: 2007年1月11日 受理日: 2007年2月8日
 Oxetanes: Curing Properties in Photo-Cationic Polymerization
 Nobuaki Koike

*東亜合成株式会社
 愛知県名古屋市中区船見町1-1 (〒455-0027)

図-2 カチオン開環反応の重合機構

式(1)および式(2)：活性種であるトリアルキルオキソニウムイオンの生成（開始反応）

式(3)：環状エーテル酸素の攻撃（成長反応）

式(4)：鎖状エーテル酸素の攻撃（連鎖移動反応）

式(5)：水またはアルコール酸素の攻撃（連鎖移動反応）

カチオン重合ではラジカル重合のような二分子停止反応が生じないため、光照射終了後も後重合による硬化が進行する。またカチオン重合の系中に存在する水酸基は、連鎖移動剤として重合活性末端を攻撃し、成長反応を実質的に停止し、生成ポリマーの分子量を低下させる。すなわち連鎖移動剤が水の場合、水酸基がポリマー末端に生成し、その後の連鎖移動によりポリマー中に取り込まれるが、大部分は硬化物中に水酸基として残存する。したがって、カチオン重合では水分管理が重要である。

3. オキシエタン化合物

3.1 オキシエタンとは

オキシエタンとは4員環状エーテルの総称であり、エポキシ化合物で知られているオキシランより炭素が一つ多い構造を有している。このわずかな構造の違いが、オキシランと比べて以下に述べる化学的性質の違いとなってあらわれている。

3.1.1 オキシエタンの化学的性質

図-3におもな環状エーテルの環歪みエネルギーを示す。オキシエタン環とオキシラン環を比較した場合、環歪みエネルギーは107 kJ/mol, 114 kJ/molと大きな違いは認められない⁵⁾。

一方、図-4には環状エーテルおよびジエチルエーテルの塩基性を示した。オキシエタン環のpKaは2.0を示し、オキシラン環の3.7に対し、大きな値となり、求核性に優れることがわかる^{6,7)}。なおここで示したpKa値は、メタノールに下記モノマーを溶解した場合の共役酸であるメタノールの酸解離定数を示している。したがって、pKa値が小さいほど、エーテル酸素の塩基性は高いことになる。

以上オキシエタンは、オキシラン環と同様な環歪みをもちながら、環状エーテル酸素の求核性はオキシラン環に比べて約50倍と非常に高い。この違いが反応性の差となってあらわれる。

図-3 環歪みエネルギー

図-4 塩基性

図-5 各種モノマー

3.2 オキシエタン化合物の光硬化性

3.2.1 オキシエタン化合物およびエポキシ化合物の反応挙動

オキシエタン化合物とエポキシ化合物の光カチオン硬化における反応性の違いは、佐々木らにより詳細に検討されている⁸⁾。具体的には、図-5に示したモデル化合物を用い、リアルタイムFT-IRにより経時的なモノマー転換率が算出された。

なおモノマーの転換率は、オキシエタン化合物の場合、995 cm⁻¹のオキシエタン環由来の赤外吸収、エポキシ化合物の場合、865 cm⁻¹のオキシラン環由来の吸収に着目し、経時的な吸収の消失を追跡し、算出する。算出された時間-転換率曲線を図-6に示す。

PGE単独では、開始反応は速いものの、成長反応は遅く、モノマーの転換率も20%と低い。一方、POX単独では開始反応が遅く、誘導期間が認められるものの、成長反応はスムーズに進行し、80%と高い転換率に達することが見いだされている。さらに得られた生成物の分子量の比較により、成長反応での違いが明らかにされた。図-7に得られた生成物のGPC溶出曲線を示したが、PGEから得られた生成物の数平均分子量が2,400程度であるのに対して、POXの場合は約14,000と約5倍の値となり、速やかな成長反応が進行していることがわかる。

図-6 時間-転換率曲線

図-8 時間-転換率曲線

図-7 GPC 溶出曲線

図-9 GPC 溶出曲線 (POX/PGE 混合系)

表-1 オキシタンとエポキシの重合特性

	オキシタン	エポキシ
誘導期間	あり	なし
重合速度	中期～後期大	初期大, 後期低下
最終転換率	高い	低い
重合度	高い	低い

つまり、開始反応は環歪みエネルギーの大きいエポキシのほうが速く、成長反応は、塩基性の高いオキシタンのほうが速いことが確認された。

これらをまとめると表-1のとおりとなる。

3.2.2 オキシタンとエポキシ混合系での反応挙動

オキシタン化合物とエポキシ化合物では重合性が大きく異なることは前章で説明した。佐々木らは、開始反応の速いエポキシ化合物と、成長反応の速いオキシタン化合物との配合系は、さらに硬化性が向上するとことを見いだした⁸⁾。すなわち、

POXにPGEをわずか5～10モル部だけ添加することにより、オキシタンの開始反応の遅さは改善され、スムーズな重合反応が進行することが明らかにされた(図-8)。

さらに得られた生成物の分子量は、PGE添加量の増加にともない多少分子量の低下が認められるものの、高分子として十分な分子量を有することも示されている(図-9)。

同様の現象は、Photo-DSCの測定でも確認できる。光カチオン開始剤としてSP-152(ADEKA社製)を2重量%用い、0.18 mW/cm²のUV光を照射しながら発熱量を測定した。図-10に示したとおり、POXにPGEを添加した場合、単位時間当たりの発熱量が増加するとともに、最大発熱量へ到達する時間も短縮し、良好な重合性を示した。

すなわち、オキシタン化合物に少量のエポキシ化合物を添加すれば、開始反応が速くなるうえ、オキシタンの成長反応には大きな変化がないため、高速光カチオン重合が可能となる⁸⁾。

このことは、まず開始反応において、ジアルキルオキシニウムイオンから真の活性種であるトリアルキルオキシニウムイオ

図-10 UV照射時の発熱量

図-11 開始反応の速さ

図-12 成長反応の速さ

ンへの転換がオキシラン環のほうが速いため、エポキシ化合物の添加により開始反応が速くなったと推定される(図-11)。

その後の成長反応では、オキシエタン環の場合、その高い塩基性により、ポリマー主鎖への連鎖移動が低減され、速い成長反応を示す。一方オキシラン環の場合、環上酸素の塩基性が生成ポリマー主鎖中のエーテル酸素と同等なため、主鎖エーテルの酸素が、活性末端のオキシニウムイオンへ付加することによりドーマント種を生成し、重合速度の低下を生じると考えられる⁹⁾(図-12)。

3.2.3 カチオン重合への湿度の影響

カチオン重合において、水やアルコールの水酸基が連鎖移動剤として働く。その結果、開環状のオキシニウムイオンが生成し、実質的には重合が停止することは前述した(図-2式(5))。したがって、配合物中の水分管理とともに、さらに硬化雰囲気湿度に関しても留意する必要がある。すでに配合物中の水分の影響¹⁰⁾および硬化雰囲気の影響¹¹⁾が報告されており、カチオン重合に関しては、硬化雰囲気湿度の影響が大きいことが指

図-13 硬化性検討モノマー

図-14 薄膜硬化性 (膜厚: 3 μm)

図-15 厚膜硬化性 (膜厚: 20 μm)

摘されている。

そこで、硬化雰囲気湿度の影響を確認するため、オキシエタンとして OXA (OXT-101: 東亜合成製)、脂環式エポキシとして CEL2021P (ダイセル化学工業製)、光カチオン開始剤として UVI-6992 (ダウケミカル製) を用い、OXA: CEL2021P: UVI-6992 = X: (100 - X): 4 (オキシエタンを X 重量%用いた場合) で配合し、硬化性の検討を行った(図-13)。

各配合物を銅板上に塗布し、湿度をコントロールしたブース内で UV 照射 (200 W 水銀キセノンランプ: 22 mW/cm²) を行い、完全硬化 (サムツイストテスト評価) するまでに必要な時間 (UV 照射時間) を測定した。結果を図-14 および図-15 に示す。

○薄膜の場合 (図-14)

- ・低湿度条件下では、OXA の添加により硬化性が向上する。
- ・高湿度条件下では、OXA の添加により硬化性は低下する。

○厚膜の場合 (図-15)

- ・CEL2021P 単独では硬化性が悪い。
- ・OXA の添加により硬化性が向上する。
- ・薄膜に比べて、硬化雰囲気湿度の影響が小さい。

表-2 熱安定性試験

	組成(重量部)				粘度 (mPa・S/25℃)	
	CEL 2021P	OXA	開始剤		初期	30日後
			UVI-6992	IRG-250		
1	100		2		341	333
2	100		2		341	333
3	100			2	376	3,300
4	100			2	376	2,720
5	80	20	2		121	134
6	80	20	2		121	134
7	80	20		2	131	ゲル化
8	80	20		2	131	24,200

上記のとおり、塗工膜厚、エポキシ/オキシエタン配合割合、および硬化雰囲気湿度が、硬化性へ大きな影響を与えるため、使用用途によって最適条件を考慮する必要がある。しかし先に述べたように、エポキシの配合量を増やすと、重合速度および重合度が低下するので、優れた物性の硬化物を得るためには、適量のオキシエタンを用い、湿度管理を行うことが好ましい。

3.2.4 光カチオン開始剤への過酸化物の影響

オキシエタン化合物およびエポキシ化合物はエーテル化合物であるため、室温でも空气中で酸化され過酸化物を生成する。生成した過酸化物は、熱に不安定であることが多くラジカル的に分解する。さらに生成したラジカルによりオニウム塩が分解し、酸を発生してカチオン重合を開始することがある。そのため、とくにヨードニウム塩の配合系の場合は、貯蔵安定性に問題を生じることが多い。しかし、一般的な酸化防止剤の添加により、その貯蔵安定性を改善することが報告されている¹²⁾。表-2に、オキシエタン、脂環式エポキシおよび光カチオン開始剤の配合物について、60℃における粘度変化を検討した結果を示す。

なお、光カチオン開始剤は、スルホニウム系開始剤としてUVI-6992(ダウケミカル製)、ヨードニウム系開始剤としてIRG-250(チバ・スペシャルティケミカルズ製)を用いた。また酸化防止剤は、ヒンダードフェノールである、3,5-ジブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)を使用した。

スルホニウム系開始剤では、加熱による粘度の経時変化はほとんど認められなかった。一方、ヨードニウム系開始剤では経時的な粘度上昇が認められ、その上昇はBHTの添加により低減することができる。酸化防止剤の最適化、アミン化合物などの添加により貯蔵安定性の向上が可能と考えられる。

3.2.5 オキシエタンの安全性

比較的低分子量のエポキシ化合物は、オキシラン環に起因して変異原性を発現することが多い。したがって、使用にあたっては高分子量化など、安全性を向上させることが必要になる。

また、ラジカル重合系材料として使われるアクリレートは、低分子モノマーでは強い皮膚刺激性を示すことがある。それに対しオキシエタン化合物は、低分子モノマーでも変異原性を示さず、皮膚刺激性も弱く、安全性に優れた光硬化型樹脂であり、安心して使える材料である。一例を表-3に示す。

表-3 重合性官能基を有する低分子モノマーの安全性

構造式	分子量	変異原性	皮膚刺激性
116.16	Ames陽性	moderate
74.08	Ames陽性	moderate
116.16	Ames陰性	mild

図-16 エポキシ化合物の合成方法

図-17 オキシエタン化合物の合成方法

以上、オキシエタン化合物の特長をまとめると次のようになる。

- (1) エポキシ化合物との配合による高速硬化で、生産性の向上・開始剤の低減が可能となる。
- (2) 重合の成長反応が速いため、比較的分子量の大きいポリマーが生成する。
- (3) オキシエタン化合物はAmes試験陰性・低皮膚刺激性であるため、作業性・安全性が良好である。

3.3 オキシエタン化合物の製造方法

グリシジル型エポキシ化合物の一般的な製造方法を図-16に示す。

エピクロロヒドリン(1)を原料として、アルカリ条件下、アルコールとエーテル化反応を行うと、オキシランの開環をともなうエーテル化が進行し、中間体(2)を経由し、分子内開環反応によりエポキシ化合物(3)へと誘導される。したがって生成物中には、2が残存する可能性が高く、そのため製品中に塩素分を含有することがある。また副反応としてオリゴマーなど(たとえば4)の生成も認められる。

一方オキシエタン化合物は図-17のとおり、開環体を経由することなく、Williamsonのエーテル化反応が進行する。すなわち、オキシエタノクロライド(5)を原料とすることにより、種々誘導体への変換が可能である。

また、アルカリ条件下では開環反応が進行しないため、エポキ

図-18 代表的なオキシセタン化合物

表-4 代表的なオキシセタン化合物の特性

	外観	粘度 (mPa・S/25℃)	屈折率 (n_D^{25})	比重
OXA	無色透明液体	22	1.449	1.024 (20℃)
XDO	淡黄色液体 または固体	150-185	1.510	1.07 (25℃)
EHOX	無色透明液体	5.0	1.438	0.892 (25℃)
DOX	無色透明液体	13	1.452	0.999 (25℃)

図-19 開発中のオキシセタン化合物

シ化合物に比べて副生物が少ないことが特長である。さらに低分子量のオキシセタン化合物は蒸留による精製が容易であるため、金属イオン分の少ない、純度の高い樹脂を得ることができる。

3.4 代表的なオキシセタン化合物

図-18および表-4に代表的なオキシセタン化合物の構造およびその特性を示す。

OXAは反応性希釈剤として、塗料、インキ、各種コーティング剤、光造形等の用途に幅広く使用されている。水酸基を有するため、重合活性末端への連鎖移動による重合促進が可能となる。

XDOは、耐湿性に優れるため光造形用樹脂、電子材料用接着剤のベース樹脂として使用されている。

EHOXは、低い表面張力(29.6 mN/m)を示し、塗料、インキ、コーティング材等のレベリング剤としても用いられている。

DOXは架橋密度が高く、耐熱性、耐薬品性に優れた塗膜が

できる。塗料、インキ、コーティング材のほか、低屈折率を活かした光学用塗着剤として検討されており、硬化性に優れた材料である。

図-19には、現在開発中のオキシセタン化合物を示す。

POXおよびCHOXは、柔軟性の付与が可能な単官能オキシセタンである。接着剤、シール剤、塗料等の用途で検討が進んでいる。

OX-SQ-HおよびOX-SCは、有機-無機ハイブリッド材料であり、ハードコート用途、耐汚染性塗料、耐熱性透明樹脂としての用途開発が期待されている。

3.5 オキシセタンの応用

光カチオン硬化型材料としてオキシセタン化合物を活用した用途例について、以下紹介する。

3.5.1 光硬化型インキ

安全性に優れたオキシセタン化合物の利用により、食品包装関連への適用が検討されている。光カチオン硬化特有の後重合により、顔料分散系においても、重合度の高い、密着性に優れた硬化物が得られる。基本的な配合組成は、脂環式エポキシを70～80重量%、OXAを20～30重量%、光開始剤を3～5重量%程度となる。

3.5.2 インクジェット用インキ

オキシセタン化合物の低粘性を活かした光カチオン硬化型のインクジェットインキの開発が盛んに行われている。EHOXとDOXをエポキシ化合物と組み合わせることにより、インクジェットインキの必要物性である低粘度化、および高速硬化を達成している。

3.5.3 光硬化型粘着剤¹³⁾

多様な無溶剤型粘着剤が提案されているが、安全性、塗工性、硬化性、および粘着性等の要求特性をすべて満足することは難しい。カチオン重合系においては、アルキルオキシセタンモノマーを利用した系が提案されている。アルキルオキシセタンは相溶性に優れるため、配合の自由度が増し、低粘度な組成物を設計することが可能となる。EHOXを主成分とすることで、光による速硬化が可能な低粘度の組成物が設計でき、光照射により良好な粘着特性および耐熱性に優れた粘着剤シートが得られている。

3.5.4 光硬化型剥離剤¹⁴⁾

EHOXと2官能オキシセタンであるDOXを使用して、シリコン系材料とのハイブリッド系の設計が検討されている。その結果、薄膜塗布に適した低粘度な組成物が得られ、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すことが明らかとなり、剥離剤としての可能性が見いだされている。

3.5.5 高密着性コーティング剤^{15,16)}

フェニル基を有するPOXと市販されている芳香族系グリシジルエーテルとの配合系において、単官能であるPOXの添加量を増やし、直鎖ポリマーの比率を高めた場合、薄いPETフィルムに塗布、硬化してもほとんどカールしない硬化物が得られる。また、PMMA、PC等のプラスチック基材への密着性にも優れた硬化物が得られる。この良好な密着性は重合時に硬化収縮にともなう応力がスムーズに緩和され基材界面での残存応力が少

ないためと考えられている。

3.5.6 ハードコーティング材料¹⁷⁾

開環重合性モノマーの低硬化収縮は、塗膜中の内部応力低減に効果があり、硬い材料への応用も可能である。

OX-SQ-Hは、脂環式エポキシ化合物との配合により、多官能オキセタンとして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有することが見いだされている。

また、アルキルシリケートオリゴマー中のアルコキシドユニットを置換することによりオキセタニル基を導入したシリケートオリゴマー (OX-SC) も OX-SQ-H と同様の性能を有する可能性が見いだされおり、耐熱性に優れた透明樹脂としての開発が進んでいる。

3.6 熱硬化型材料としての可能性

一方、熱カチオン開始剤を利用したオキセタン化合物の検討も進んでいる。オキセタンの熱カチオン重合は、脂環式エポキシと同等に進行し、良好な反応性を示す。

また西久保らは、オキセタン化合物とカルボン酸¹⁸⁾、チオール¹⁹⁾、およびフェノール²⁰⁾との付加反応が、第4級オニウム塩やクラウンエーテル錯体等の触媒存在下、130℃程度に加熱すると進行することを報告している。さらに最近、上記触媒の存在下、オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物とのアニオン開環交互共重合が進行し、ポリエステルが生成することを見いだしている²¹⁾。これら新規な熱硬化システムの今後の発展が期待される。

4. おわりに

以上、光カチオン硬化型材料としてオキセタン化合物を中心に説明した。今後、後重合を活用した顔料分散系インキ、低硬化収縮を活かした接着剤、封止材、および光造形での開発が進むことを期待する。

文 献

- 1) J. V. Crivello, J. H. W. Lam : *Macromol.*, **10**, 1307 (1977).
- 2) J. V. Crivello, J. H. W. Lam : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 977 (1979).
- 3) J. V. Crivello : *Chemtech. Oct.*, 624 (1980).
- 4) 藤村 : 工業塗装, **195**, 60 (2005).
- 5) A. S. Pell, G. Pilcher : *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 71 (1965).
- 6) S. Searles, Jr., M. Tamres : in 'The Chemistry of the Ether Linkage', ed. S. Patai, Wiley, New York, 243 (1967).
- 7) E. M. Arnett : in 'Progress in Physical Organic Chemistry', Interscience, New York, **7**, 243 (1963).
- 8) H. Sasaki, J. M. Rudzinski, T. Kakuchi : *J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.*, **33**, 1807 (1995).
- 9) S. Penczek, S. Slomkowski : "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, **3**, 751 (1989).
- 10) H. Sasaki : *Proceedings of RadTech Europe*, 651 (2003).
- 11) A. Hartwig, B. Schneider, A. Luhning : *Polymer*, **43**, 4243 (2002).
- 12) 特開 2002 69269 号.
- 13) H. Sasaki : *J. Photopolym. Sci. and Tech.*, **14** [2], 286 (2001).
- 14) 佐々木 : 第10回ポリマー材料フォーラム, 93 (2001).
- 15) H. Sasaki : *Proceedings of RadTech North America*, 64 (2002).
- 16) 小池 : 第15回ポリマー材料フォーラム, 81 (2006).
- 17) 佐々木 : 第10回ポリマー材料フォーラム, 79 (2001).
- 18) T. Nishikubo, A. Kameyama, A. Suzuki : *React. Funct. Polym.*, **37**, 19 (1998).
- 19) T. Nishikubo, A. Kameyama, M. Ito, A. Suzuki : *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **36**, 2873 (1998).
- 20) T. Nishikubo, A. Kameyama, M. Ito, T. Nakajima, H. Miyazaki : *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **37**, 2781 (1999).
- 21) A. Kameyama, K. Ueda, H. Kudo, T. Nishikubo : *Macromolecules*, **35**, 3792 (2002).