

●速硬化性光硬化型樹脂 アロニックス® MT-3041・MT-3042  
High Speed Photo-Curable Resins ARONIX® MT-3041・MT-3042

末岡 晶作  
Shosaku Sueoka

Key Word : UV-LED Curing, Scratch Resistance, UV Curable Ink

1 緒言

近年、光硬化型樹脂を硬化させる紫外線照射光源として、UV-LED（紫外線発光ダイオード）が注目を浴びている。UV-LEDは、従来からある高圧水銀ランプやメタルハライドランプと比較して省電力・省スペースであり、ランプは長寿命・ウォームアップ不要、かつ基材への熱ダメージが小さいなど利点は多い（表1）。

表1 UV-LEDと高圧水銀ランプの比較

	UV-LED	高圧水銀ランプ
ランプ寿命(h)	≥10,000	500~3,000
エネルギー使用量	少ない	多い
水銀	不使用	使用
オゾン発生	なし	あり
装置サイズ	コンパクト	嵩高い
設備メンテナンス	低頻度、容易	高頻度、多部品
ウォームアップ	不要	要
基材の熱ダメージ	小さい	大きい

以上の利点からUV-LEDは、光硬化型の印刷用インキ、接着剤、粘着剤、塗料などで実用化が進んでいる<sup>1)</sup>。UV-LEDは低価格化が進んでいる上、性能面では10 W/cm<sup>2</sup>を超える高照度の装置まで開発されており、今後も更に普及することが予想される。

また、懐中電灯型などコンパクトなUV-LEDも多く商品化されている。そのため光硬化型樹脂の使用は製造ラインに限らず、現地施工など様々な場面・用途への展開が期待される。

一方でUV-LEDを光源に用いると、従来の高圧水銀ランプやメタルハライドランプと比較して、光硬化型樹脂の硬化性が低下することが知られている。

この硬化性の低下は、UV-LEDの波長が365、385、395、405

nmなどから選択される、長波長の単色光（図1）であることが一因である。すなわち光開始剤の分解に寄与の大きい313 nmなどの短波長の光が含まれず、光開始剤の分解効率が低下するためと考えられる。特にコーティングや塗料用途など空気雰囲気下で光硬化する場合、酸素による重合阻害（酸素阻害）の影響も受けるため、表面の硬化性低下が著しい。

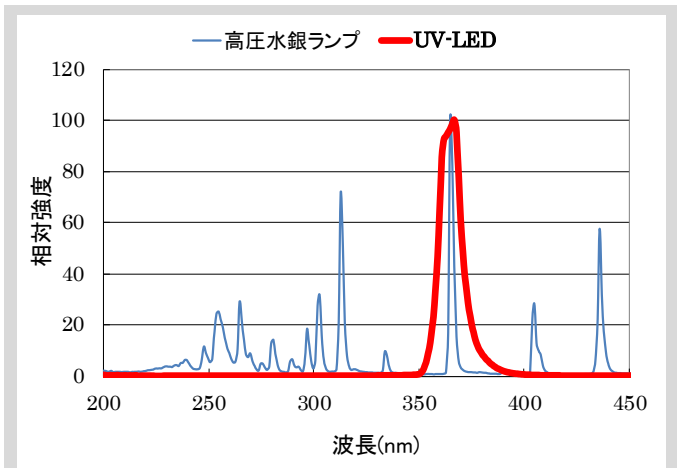


図1 従来ランプとUV-LED（365nm）の発光スペクトル

そのため、UV-LEDの普及に伴い、光硬化型樹脂の硬化性向上が求められている。

2 解決手段

UV-LEDにおける硬化性向上には、次の手段が考えられる。

- ①最適な光開始剤の選択・添加量調整
- ②硬化性に優れるアクリレートの利用
  - 1) 官能基濃度が高い
  - 2) 酸素阻害を受け難い

具体的に、①については、UV-LEDの発光スペクトルにUV吸収を持つ光開始剤あるいは増感剤を使用することや、光開始剤を増量することなどが挙げられる。これにより、ラジカル発生量が増えることで反応性が向上する。

②1) は、6官能であるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（以下、DPHA）を代表とする多官能アクリレート

東亜合成株式会社 R&D総合センター 製品研究所  
New Products Research Laboratory, General Center of R&D, TOAGOSEI CO., LTD.

を利用することが一般的である。官能基濃度が高いことで重合速度が向上する他、多官能により架橋密度が大きくなることで硬度の上昇も速くなり、硬化した塗膜が速く得られる。

また2)は、水酸基を有するペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレンオキサイド鎖を有するアクリレートなどを用いることが挙げられる。水酸基を有すると、水素結合によって官能基距離が縮むため反応性が向上すると考えられている<sup>2)</sup>。またエチレンオキサイド鎖を含むことで、酸素阻害により重合活性を失ったパーオキシラジカルから活性を持つラジカルが再生成するため、硬化性が向上する<sup>3)</sup>。

しかし、これらの材料もUV-LED光源における硬化性は不十分な上、配合量を増やすと、目的とする物性への調整が困難となる。そのため、更に硬化性の高い材料が求められている。

そこで当社は、独自の方法により、官能基濃度が高く、酸素阻害を受け難い、卓越した硬化性を有する光硬化型樹脂アロニックスMT-3041とMT-3042を開発した。

今回開発したMT-3041とMT-3042について、一般物性および速硬化性などについて評価結果を紹介する。

### 3 速硬化性アロニックス MT-3041・MT-3042

#### 3.1 評価条件

＜ハードコート評価＞

(硬化物作製条件)

膜厚：5 μm

基材：易接着PETコスモシャイン<sup>®</sup> A4300

(東洋紡製、100 μm)

光源：高圧水銀ランプ

照度：530 mW/cm<sup>2</sup> (UV-A)

光量：800 mJ/cm<sup>2</sup> (UV-A)

UV照射雰囲気：空気下

(評価項目及び条件)

鉛筆硬度：750gf

耐擦傷性：スチールウール#0000、500 gf × 100往復

屈曲性：マンドレル試験

ユニバーサル硬さ：超微小硬さ試験機(フィッシャーコーポレーション)微小硬度計 H100C X-Yp)

(※ 基材：ガラス、膜厚20 μm)

＜硬化性評価＞

(UV-LED硬化性)

以下の条件にてタックフリーとなる最少積算光量を評価。

膜厚：5 μm

基材：アート紙(三菱製紙製)

光源：UV-LED (λ = 385 nm)

照度：180 mW/cm<sup>2</sup> (UV-A)

光量：任意

UV照射雰囲気：空気下

(高圧水銀ランプ硬化性)

以下の条件にてタックフリーとなる最少積算光量を評価。

膜厚：5 μm

基材：易接着PETコスモシャイン<sup>®</sup> A4300

(東洋紡製、100 μm)

光源：高圧水銀灯

照度：630 mW/cm<sup>2</sup> (UV-A)

光量：任意

UV照射雰囲気：空気下

照度計(全評価共通)：ヘレウス社製 UVパワーパック

#### 3.2 液性

MT-3041、3042と、優れた硬化性を有する多官能アクリレート(DPHA：アロニックスM-402)を比較した。液性を表2に示す。

MT-3041の色調はDPHAと同等であり、粘度はやや高い。MT-3042の色調はDPHAよりも高いが、粘度は低い。尚、いずれも固形分は99%以上である。

表2 液性

		MT-3041	MT-3042	DPHA (M-402)
外観		淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明
色調	APHA	≤100	≤200	≤100
粘度(25℃)	mPa・s	9,500 ~11,500	3,500 ~5,500	5,000 ~7,400
固形分	wt%	>99	>99	>99

#### 3.3 硬化性

UV-LEDおよび高圧水銀ランプの二種類の光源において硬化性評価を行った。

①UV-LED硬化性(λ = 385 nm)

光開始剤はジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(TPO)とし、光硬化型樹脂100部に対し10部配合して評価を行った(表3)。

空気下におけるタックフリーとなる積算光量は、DPHAが107 mJ/cm<sup>2</sup>であるのに対し、MT-3041は40 mJ/cm<sup>2</sup>、MT-3042は64 mJ/cm<sup>2</sup>であった。本開発品はUV-LEDにおいてDPHAの約2~3倍の優れた硬化性を示した。

②高圧水銀ランプ硬化性

光開始剤は1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(Irgacure 184) とし、光硬化型樹脂100部に対し1部配合して評価した (表3)。

DPHAに対し、MT-3041が3倍、MT-3042が1.2倍の硬化性を示した。本開発品は従来から用いられている高圧水銀ランプにおいても高い硬化性を有しており、DPHAに代わる速硬化材料として期待できる。

表3 硬化性評価結果

		MT-3041	MT-3042	DPHA (M-402)
UV-LED	積算光量 <sup>1)</sup> (mJ/cm <sup>2</sup> )	40	64	107
	硬化性 <sup>2)</sup>	2.7	1.7	1
高圧水銀ランプ	積算光量 <sup>1)</sup> (mJ/cm <sup>2</sup> )	70	170	210
	硬化性 <sup>2)</sup>	3.0	1.2	1

1)コットン不織布で擦って傷が付かなくなる最小積算光量  
2)M-402の硬化性を「1」とした場合

以上より、MT-3041、MT-3042を用いることで、ラインスピードが向上でき、生産性が大きく改善することが期待される。また、UVや熱に弱い基材に対して、より少ない照射量で塗膜を硬化させることが可能となる。更には、硬化性を維持したまま、光開始剤量を減量することも可能である。

### 3.4 硬化物物性

硬化性に優れるMT-3041、3042について、硬化後の塗膜性能を確認するため、硬化物物性について確認した。

MT-3041およびMT-3042は鉛筆硬度が2H、耐擦傷性は良好、屈曲性はDPHAより優れている (表4)。

DPHAは硬度が高いが、屈曲性が悪く、曲げに対して硬化塗膜が割れやすい。一方、MT-3041、3042は、硬度と屈曲性のバランスが良く、コーティング剤などの主剤として利用しやすい物性である。

表4 硬化物物性評価結果

		MT-3041	MT-3042	DPHA (M-402)
鉛筆硬度		2H	2H	3H
耐擦傷性		傷なし	傷なし	傷なし
ユニバーサル硬さ	MPa	329	297	401
屈曲性	mmφ	8	10	>10

### 3.5 オフセット印刷適性

UV-LEDの導入が進んでいる用途としてオフセットUVインキが挙げられる<sup>4)</sup>。オフセット印刷は水とインキの反発を利用する印刷方式であり、インキ成分の低親水性が必要である。

親水性が高いと、インキ成分が接触する水相へ移行し、乳化して印刷不具合が発生する。そのためMT-3041、MT-3042の耐乳化性を評価した (表5)。

評価の結果、MT-3041は分離時間が短かったが、下層 (水層) が薄く濁り、乳化が見られた。一方、MT-3042およびDPHAは下層が透明であり、耐乳化性は良好であった。尚、MT-3042は上層 (有機層) の透明度がDPHAよりも高かった (図2)。

硬化性や屈曲性に秀でているのはMT-3041であるが、低親水性が必要であるオフセット印刷などの用途においてはMT-3042が好ましいと考える。

表5 オフセット印刷適性評価結果

		MT-3041	MT-3042	DPHA (M-402)
耐乳化性 <sup>1)</sup>	分離時間 (min)	2	3	6
	上層透明度	×	△	×
	下層透明度	△	○	○

1)樹脂/トルエン/水 = 1/2/3 (重量比)  
混合後10min静置、○:透明、△:薄濁り、×:白濁

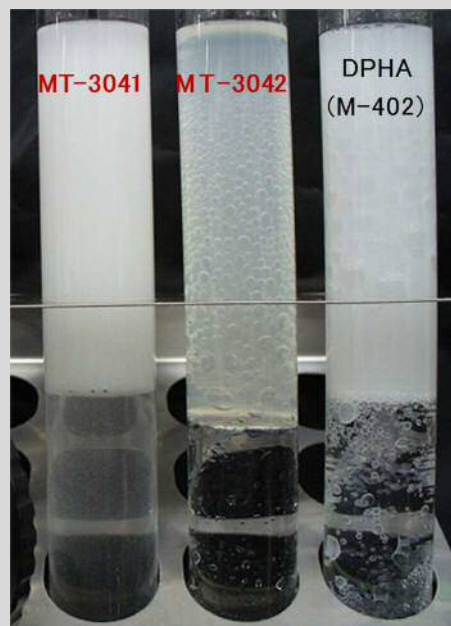


図2 耐乳化性試験直後の外観

## 4 クリアコーティング剤への利用

### 4.1 評価条件

<硬化性評価>

(UV-LED硬化性)

以下の条件にてタックフリーとなる最少積算光量を評価。  
膜厚: 5 μm

基材：アート紙（三菱製紙製）  
 光源：UV-LED（ $\lambda = 385 \text{ nm}$ ）  
 照度：180 mW/cm<sup>2</sup>（UV-A）  
 光量：任意  
 UV照射雰囲気：空気下  
 照度計：ヘレウス社製 UVパワーパック

## 4.2 クリアコーティング剤の評価

MT-3041は硬化性に優れているが、粘度が高く、そのまま単独で塗工することは難しい。そのため、塗工や種々印刷等に適した粘度とするべく、反応性希釈剤（モノマー）を配合し、クリアコーティング剤（MT-3041配合品）を調製した。これについて粘度、UV-LED硬化性、硬化物の光沢度を評価した（表6）。

その結果、MT-3041に反応性希釈剤を適切に配合することで、DPHAの2倍以上の硬化性を維持したまま280 mPa・s（25℃）まで粘度を下げられた。また、硬化塗膜は光沢度も高いことから、例えば印刷用クリアニスなどの速硬化材料としてMT-3041は十分に利用できると考える。

表6 MT-3041配合品の評価結果

		MT-3041 配合品 <sup>1)</sup>	MT-3041	DPHA (M-402)
粘度(25℃)	mPa・s	280	10,000	7,000
固形分	wt%	>99	>99	>99
UV-LED積算光量 <sup>2)</sup>	mJ/cm <sup>2</sup>	50	40	107
UV-LED硬化性 <sup>3)</sup>	—	2.1	2.7	1
硬化物の光沢度(60°) <sup>4)</sup>		94	—	—
硬化物の光沢度(85°) <sup>4)</sup>		94	—	—

1)MT-3041/その他モノマー/開始剤(TPO)/その他添加剤 =45/55/10/少量(重量比)

2)コットン不織布で擦って傷が付かなくなる最小積算光量

3)M-402の硬化性を「1」とした場合

4)隠蔽率試験紙(白部)に塗工

硬化性を最も求める場合はMT-3041が有用であり、水との乳化性が問題となる印刷インキ用途などには、MT-3042が適していると考えられる。

また、速硬化性を有する本開発品の利用方法は様々ある。例えば、UVや熱に弱い基材に塗工して低照射量で硬化させたり、光開始剤量を減らしたり、ラインの生産速度を向上することが考えられる。

最後に、今まで硬化性が不十分であり実用化に至らなかった用途や、UV-LEDの利用において、光硬化型樹脂の適用を後押しし、新たな用途展開のきっかけとなれば幸いである。

## 引用文献

- 1) 技術情報協会編，“UV硬化樹脂の配合設計、特性評価と新しい応用”，第1版，技術情報協会（2017）p.167.
- 2) T.Y.Lee, T.M.Roper, E.S.Jonsson, C.A.Guymon, C.E.Hoyle, *Macromolecules*, **37**, 3659 (2004).
- 3) S.C.Ligon, B.Husar, H.Wutzel, R.Holman, R.Liska, *Chem. Rev.*, **114**, 557 (2014).
- 4) 技術情報協会編，“UV硬化樹脂の配合設計、特性評価と新しい応用”，第1版，技術情報協会（2017）p.300.

## 5 まとめ

今後、光硬化反応に用いられる紫外線照射光源として、省電力・コンパクトなど利点のあるUV-LEDが普及し始めている。その際、光源が長波長の単色光であることが一因となり、光硬化型樹脂の硬化性低下が課題となっている。

その解決手段の一つに、硬化性に優れた開始剤やアクリレートの利用など処方改良が挙げられるが、硬化性不足・使用量増に伴い他の物性が低下する問題がある。

今回当社は、従来から硬化性が良いとされるDPHAよりも、更に2~3倍の硬化性を有するアクリレートであるMT-3041、3042を開発した。