

UV 硬化樹脂（光ラジカル重合）

1. はじめに

UV 硬化樹脂は、光（紫外線）の照射により発生するラジカルやカチオンを開始種として、ビニル基、アクリロイル基やエポキシ基など重合能を有するオリゴマー、モノマー間の反応により架橋構造が形成される樹脂です。1970 年台から利用されてきましたが、省エネルギーと環境負荷低減の観点から改めて見直されています。

2. UV 硬化技術の特長

- ①室温・短時間硬化が可能で被着体へのダメージが少なく省エネルギーである。
- ②無溶剤化が可能で環境負荷が少ない。
- ③像形成が可能である。

3. UV 硬化樹脂の主な用途

・印刷インキ、製版材料

・塗料、コーティング

木材、缶、プラスチック（フィルム）、光ファイバー、ハードコート材

・電子材料、光学部品

ソルダーレジスト、エッチングレジスト、液晶パネル封止材、粘接着剤、フラットパネルディスプレイ

4. UV 硬化樹脂の分類

UV 硬化樹脂は反応機構（開始種）の違いによりラジカル重合型とカチオン重合型に分類されます。樹脂のバリエーションとコストの点からラジカル重合型のアクリレート系モノマー・オリゴマーが主流となっていますが、カチオン重合型はラジカル重合型にはない特長があり、付加価値が見込める用途への応用化が検討されています。表 1 に両者の特徴を対比して纏めました。

表 1 硬化機構による UV 硬化の分類

項目	光ラジカル重合	光カチオン重合
反応機構	UV 吸収により開始剤からラジカルが発生し、分子内にアクリロイル基を持つアクリレート樹脂やアクリレートモノマーがラジカル重合する。	UV 吸収により開始剤が酸を発生し、ビニルモノマーや環状エーテルなどがカチオン重合を開始する。
長所	樹脂、モノマーのバリエーションが豊富 厚膜でも硬化速度が速い 組成のコントロールで塗膜物性の調整が容易 酸、塩基、水分による硬化阻害がない	酸素による重合阻害がなく表面硬化性が優れる 光照射後も重合が進む 硬化収縮が小さく塗膜密着性が良好 熱硬化と併用が可能（光硬化後に熱硬化が可）
短所	酸素による重合阻害（表面硬化性が劣る） 硬化収縮が大きい 塗膜密着性が悪い	樹脂、モノマー、開始剤の種類が少ない 塩基性雰囲気下では硬化しない 厚膜では硬化が遅い

5. UV 硬化樹脂の構成成分

UV 硬化樹脂構成成分は、コーティング適性や硬化物性を左右する成分となる重合性オリゴマー（プレポリマー）、硬化性や物性をコントロールするための多官能モノマー、反応性希釈剤としての単官能モノマーならびに光重合開始剤が主な成分で

用途に応じて他の添加成分が加わります。表 2 に構成成分を対比して纏めました。

表 2 UV 硬化樹脂の構成成分

成分	光ラジカル重合	光カチオン重合
光重合性オリゴマー	ウレタンアクリレート エポキシアクリレート アクリルアクリレート ポリエステルアクリレート	脂環式エポキシ グリシジル型エポキシ オキセタン化合物 (環状エーテル)
光重合性モノマー	多官能アクリレートモノマー 単官能アクリレートモノマー	ビニルエーテルモノマー
光重合開始剤	ベンゾフェノン系 アセトフェノン系 ベンゾインエーテル系 チオキサントン系	スルホニウム塩系 ヨードニウム塩系
添加剤	重合禁止剤、フィラー類、顔料・染料、各種コーティング用添加剤 (レベリング、消泡、粘度調整)	

6. 光ラジカル重合型 UV 硬化樹脂

光ラジカル重合の反応機構は、通常のラジカル重合反応と同様、少量の開始剤から生じた活性種 (中性ラジカル) にモノマーが反応してモノマーラジカルを生成 (開始反応) し、この反応が連続的に起こり (成長反応) ポリマーとなります。

光重合開始剤は、主に波長 250~400nm の紫外線領域の光エネルギーを吸収して、①自身が励起されると同時に分子内開裂を起こしてラジカルを生じる場合、②励起された開始剤が水素供与体から水素原子を引き抜いてラジカルを生じる場合があります、いずれもラジカルがモノマーの二重結合を攻撃して重合が開始されます。

6.1 光重合性オリゴマー

分子内にアクリロイル基を持つアクリレート系樹脂と不飽和ポリエステルがあり、現在は前者が主流となっています。アクリレート樹脂はウレタン、エーテル、エステル、エポキシ、アクリル、シリコンなどの主鎖骨格を持つ多種多様な樹脂が開発されています。各々の特徴と代表的な合成方法を表 3 に示しました。

表 3 光重合性オリゴマー (アクリレート系樹脂) の特徴と合成方法

名称	特徴	合成方法 (概要・具体例)
エポキシアクリレート	エポキシアクリレートはグリシジルエーテルにアクリル酸 (カルボキシル基含有化合物) を付加させて、エポキシ樹脂末端をアクリロイル化したもので、耐熱性、耐薬品性、高硬度、基材との密着性等が良好。生成する OH 基を利用してアルカリ現像化も可能。	エポキシ樹脂を有機溶媒に溶解させて、グリシジル基に対して当量のアクリル酸および塩基性触媒 (アクリル酸に対して 1%程度) を加え 110℃前後で反応。酸価が 2 以下で反応完了 (数時間を要す)。
ウレタンアクリレート	ウレタンアクリレートは、ポリオール (基本的にジオール)、ジイソシアネートならびに水酸基を有するアクリレートとの付加反応により得られる。ポリオール成分の種類が豊富で、用途に合わせて構造の選択が可能。UV 硬化性が良好で、硬化物は強靱、フレキシビリティ、耐久性等に優れる。	ジイソシアネート化合物に重合禁止剤を添加し、40℃~60℃で攪拌し、等モルのヒドロキシエチルアクリレート (HEA) を滴下。攪拌を続け IR スペクトルの NCO 基吸収が初期の 1/2 になったら、脱水済みのポリオールをゆっくりと滴下し、IR スペクトルの NCO 吸収が無くなるまで 60~80℃で攪拌を続ける。
ポリエステルアクリレート	原料の多価アルコールと多塩基酸はバリエーションに富み、2 官能から多官能まで合成可能。2 官能型は低粘度、多官能型は速硬化、高光沢、高硬度、耐熱性に優れる。	多価アルコールと多塩基酸から末端 OH 基のポリエステルオリゴマーを合成し、次いでアクリル酸で末端をアクリロイル化する。
ポリアクリルアクリレート	他のアクリレートオリゴマーと異なりアクリルモノマーやビニルモノマーを共重合させたアクリルポリマーで、アクリロイル基をペンダントさせて架橋基とします。加飾フィルム、光学フィルム用途。	(メタ) アクリル酸を共重合させ、側鎖の酸基にグリシジルメタクリレート (GMA) を付加させる、あるいは GMA を共重合させ、側鎖のグリシジル基にアクリル酸を付加させる。

【光重合性オリゴマーの例】

・ウレタンアクリレート

ウレタンアクリレートはポリオールとジイソシアネートならびに OH 基を有するアクリレートから合成されます。

2 官能性のポリオールを原料とすると下記の模式図に示すような 2 官能ウレタンアクリレートが得られ、3 官能以上のポリオールを用いた場合は多官能のウレタンアクリレートとなります。多官能ウレタンアクリレートの合成法として OH 基を有する多官能アクリレートを用いる方法もあります。ウレタンアクリレートの特性は、ポリオールの構造、ジイソシアネートの構造、官能基数（アクリレート数）で決定付けられ、材料選択の幅の広さから様々なウレタンアクリレートが合成されています。

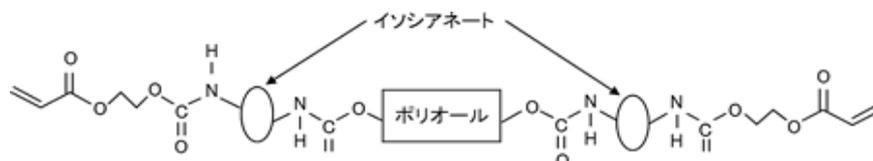


図 1 2 官能ウレタンアクリレートの模式図

ポリオールとしては、塗料・コーティング分野で多くもちいられるジイソシアネートを以下に例示します。

表 4 代表的なジイソシアネート化合物

名称	構造	特徴
2,4-トリレンジイソシアネート (TDI)		代表的なジイソシアネートだが、蒸気圧が高く安全性の問題があるため、取り扱いには注意が必要。
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)		TDI とともに代表的なジイソシアネートで、TDI に比べて反応性に富み、対象構造により機械物性が優れるが、経時的黄変がある。
1,6-ヘキサジオールジイソシアネート (HDI)		対称構造の非黄変型ジイソシアネートで、耐候性に優れるが芳香族ジイソシアネートに比べて反応性が低い。
イソホロンジイソシアネート (IPDI)		非対称構造の非黄変型ジイソシアネートで、2 つの NCO 基の反応性が異なる点を活かしてウレタンアクリレート合成に利用される。

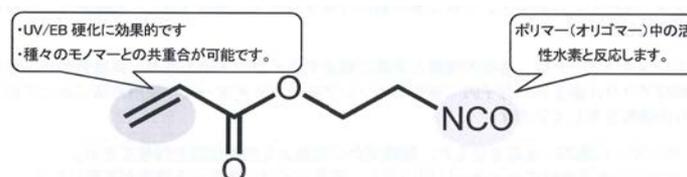


図 2 ウレタンアクリレート合成に有用なイソシアネート(2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート)の構造²⁾

表 5 水酸基を有するアクリレート化合物の例

名称	構造	特徴
2,ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)		最も代表的なヒドロキシアクリレート
2,ヒドロキシブチルアクリレート(2-HBA)		2-HEA に比べ可撓性が付与される。近年エステル交換など製法が改良され用途が広がるとみられる
ペンタエリスリトールトリアクリレート		多官能型のウレタンアクリレート合成用

6.2 単官能モノマー・多官能モノマー

UV 硬化樹脂の主成分である光重合性オリゴマーは粘度の高いものが多く、無溶媒処方とする場合は低粘度の単官能アクリレートモノマーを反応性希釈剤として用います。また、速硬化性や硬さや剛性を高めたい場合、3 官能以上の多官能アクリレ

ーモノマー類を併用することが一般的に行われています。

表6 単官能アクリレートモノマーの例

名称 ¹⁾	化学構造	分子量	粘度 (mPa・s/25℃)	屈折率 (n _D 20)	ホモポリマー Tg (℃)	主なメーカー
n-ブチルアクリレート		128.2 ²⁾	-	1.417-1.419 ²⁾	-54 ³⁾	三菱ケミカル 東亜合成
イソアミルアクリレート		142.2 ⁴⁾	1 - 2 ⁴⁾	1.4201 ⁴⁾ (n _D 25)	-45 ⁴⁾	共栄社化学
2-エチルヘキシルアクリレート		184.3 ²⁾	-	1.433-1.437 ²⁾	-85 ³⁾	三菱ケミカル 東亜合成
ラウリル -A		240.4 ⁵⁾	4 ⁵⁾	1.444 ⁵⁾	-23 ⁵⁾	共栄社化学 大阪有機化学
ベンジル -A		162.2 ⁵⁾	2.2 ⁵⁾	1.519 ⁵⁾	6 ⁵⁾	日立化成 大阪有機化学
フェノキシエチルアクリレート		192.2 ⁵⁾	9.0 ⁵⁾	1.517 ⁵⁾	2 ⁵⁾	大阪有機化学
テトラヒドロフルフリル -A		156.2 ⁵⁾	2.8 ⁵⁾	1.458 ⁵⁾	-12 ⁵⁾	日立化成 大阪有機化学
o-フェニルフェノキシエチル-A		268 ⁶⁾	150 ⁶⁾	1.577 ⁶⁾	-	新中村化学
イソボニルアクリレート		208.3 ⁵⁾	5 - 10 ⁵⁾	1.475 ⁵⁾	94 - 97 ⁵⁾	大阪有機化学 日本触媒
ジシクロペンテニル-A		204.3 ⁷⁾	8 - 18 ⁷⁾	1.505 ⁷⁾ (n _D 25)	120 ⁷⁾	日立化成
ジシクロペンタニル -A		206.3 ⁷⁾	7 - 17 ⁷⁾	1.495 ⁷⁾ (n _D 25)	120 ⁷⁾	日立化成
ジシクロペンテニルオキシエチル-A		248.0 ⁷⁾	15 - 25 ⁷⁾	1.499 ⁷⁾ (n _D 25)	10 - 15 ⁷⁾	日立化成

1)-A はアクリレートの略, 2)東京化成工業社カタログ, 3) 北岡協三,「塗料用合成樹脂入門」, p.168, 高分子刊行会 (1974)

4)共栄社化学カタログ, 5)大阪有機化学工業社カタログ, 6)新中村化学社カタログ, 7)日立化成社カタログ

表7 多官能アクリレートモノマーの例

名称 ¹⁾	化学構造	分子量	粘度 (mPa・s/25℃)	屈折率 (n _D 20)	ホモポリマー Tg (℃)	主なメーカー
トリエチレングリコール-3A		128.2 ²⁾	-	1.417-1.419 ²⁾	-54 ³⁾	三菱ケミカル 東亜合成
1.6-HD ジアクリレート		142.2 ⁴⁾	1 - 2 ⁴⁾	1.4201 ⁴⁾ (n _D 25)	-45 ⁴⁾	共栄社化学
2-エチルヘキシルアクリレート		184.3 ²⁾	-	1.433-1.437 ²⁾	-85 ³⁾	三菱ケミカル 東亜合成
ラウリルアクリレート		240.4 ⁵⁾	4 ⁵⁾	1.444 ⁵⁾	-23 ⁵⁾	共栄社化学 大阪有機化学

1)-A はアクリレートの略, 2) 東京化成工業社カタログ, 3) 北岡協三,「塗料用合成樹脂入門」, p.168, 高分子刊行会 (1974)

4)共栄社化学カタログ, 5)大阪有機化学工業社カタログ

6.3 光ラジカル重合開始剤

一般に、光のエネルギーは波長によって決まり、下式の関係があることが知られています。

$$\text{光エネルギー (eV)} = 1240 / \text{波長 (nm)}$$

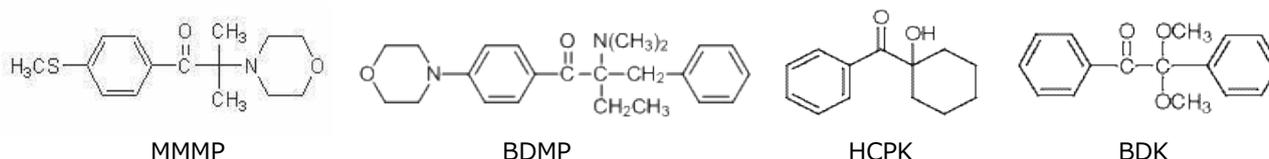
可視光領域 (400~700nm) の光エネルギーは 1.77~3.0eV、紫外領域では 3.4eV(360nm)、4.9eV(255nm)となります

が、多くの物質の原子間結合エネルギーが 5~8eV あり、UV 光のエネルギーは重合を開始させる十分なエネルギーを持って

いません。このため、光重合開始剤が必須成分となります。光重合開始剤は、主に波長 250~400nm の紫外線領域の光エネルギーを吸収して、①自身が励起されると同時に分子内開裂を起こしてラジカルを生じるタイプ、②励起された開始剤が水素供与体から水素原子を引き抜いてラジカルを生じるタイプがあり、いずれもラジカルがモノマーの二重結合を攻撃して重合が開始されます。

一方、電子線硬化 (EB 硬化) の場合、電子線 (粒子線) のエネルギーは 80,000~300,000eV と UV のエネルギーに対してけた違いに大きいため開始剤を必要としません。

● 代表的な光ラジカル重合開始剤 ³⁾



- MMMP…2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン 1-オン (イルガキュア 907)
- BDMP…2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1- [(4-(モルフォリノ)フェニル)] -1-ブタンオン (イルガキュア 369E)
- HCPK…1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (イルガキュア 184)
- BDK…2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (イルガキュア 651)

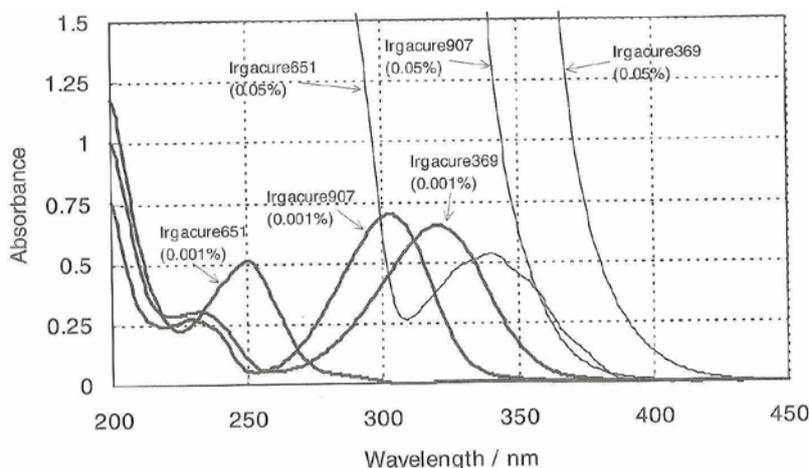


図 3 代表的な光ラジカル重合開始剤の UV 吸収 ¹⁾

表 8 光ラジカル重合型 UV 硬化樹脂の要求特性と改善策

要求特性	改善策
●高硬度・耐殺傷性	1) 剛直構造のモノマー・オリゴマーの使用
●高 Tg 化	2) 多官能モノマー使用で架橋密度を高める
●低 CTE 化	3) 有機-無機ハイブリッド化
●低反り性	4) オリゴマーの高分子量化
●耐クラック性	5) 架橋密度の低減/単官能モノマーの使用
●基材との密着性	6) 低分子量の単官能モノマー使用

7. UV 照射システム ⁴⁾

①UV ランプ (高圧水銀灯) … 365nm をピークとし、313nm 以下の短波長側の光強度が大。

②メタルハライドランプ … 254~450nm まで連続した分布を持ち、特に 350~450nm の光強度が大。

③LED UV …省電力、365~405nm の発光波長があるが、385nm、385nm が主流。波長分布は半値幅 20nm 以下。波長領域の光強度は大きいですが、紫外線領域全体の積算光量が他のランプより低く、硬化能力が劣る。

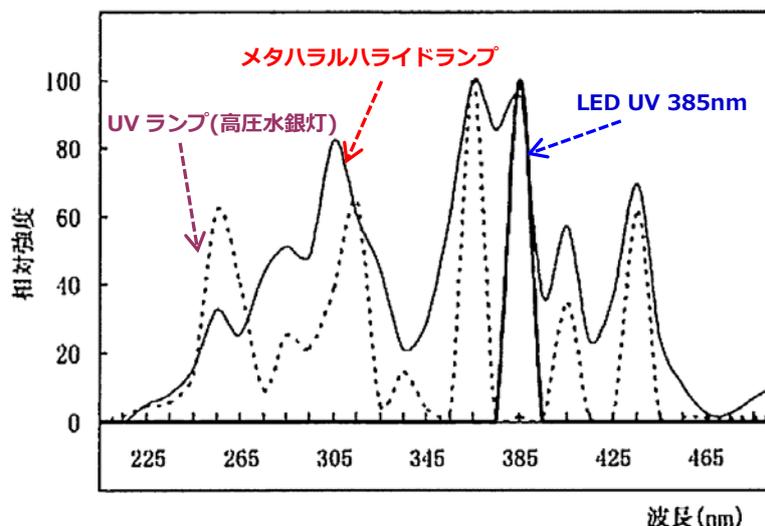


図3 各種 UV 照射ランプの発光スペクトル⁴⁾

【DJKが保有する UV 硬化装置】

●メタルハライドランプ方式 UV 硬化装置

(パナソニックデバイス SUNX(株)製 ANUP4154)



装置仕様：ランプ…1.5kW メタルハライドランプ (120W/cm) ,
有効照射面積…100 長×50 幅, 収納可能ワーク寸法…400 長×250
幅×170 高), 照射高さ…150-250 可変

●卓上バッチ式 UV LED 硬化装置

(アイグラフィックス(株)製 M UVBA (0.3×0.3×0.5))



装置仕様：LED 主波長…365nm,
UV 照射強度…約 110mW/cm², 照射範囲…□100mm
ステージ移動…ラボジャッキ (上下調整量 7~13mm),
窒素置換ボックス内寸…幅 115mm, 奥行き 115mm, 高さ 21mm

【引用文献】

- 1) 大和真樹, 日本印刷学会誌, Vol.40(3), 170 (2003)
- 2) 昭和電工技術資料 (2015)
- 3) 西部泰成, 色材, Vol.70(8), 549-550 (1997)
- 4) 難波正敬; 色材, vol.85(2), 75 (2012)

【参考文献】

- 1) 加藤清視, 中原正二, 高分子刊行会編, 「UV 硬化技術入門」(1984)
- 2) DIC Technical Review, No.11, 1-20 (2005)