

UV 硬化樹脂（光カチオン硬化）

(株)DJK 受託研究部 大塚伸一

1. はじめに

UV 硬化樹脂は硬化機構によりラジカル硬化タイプとカチオン硬化タイプの 2 種類に大別することができ、現在は樹脂のバリエーションとコストの点からラジカル硬化型のアクリレート系モノマー・オリゴマーが主流になっています。一方、光カチオン硬化はラジカル硬化にない特長があり、今後の普及が期待されます。光カチオン硬化の課題として、①コストの高さ、②ラジカル硬化に比べて硬化性に劣る点などが挙げられます。

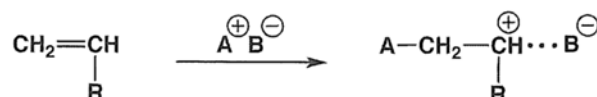
表 1 硬化機構による UV 硬化の分類

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（暗反応） 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

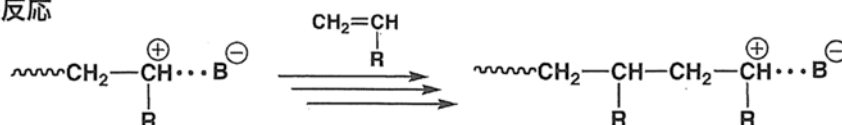
【カチオン重合の反応機構】

成長鎖が炭素カチオン（カルボカチオン）である重合系がカチオン重合です。素反応は図 1 に示のように 4 つの素反応からなっている点は他の連鎖重合系（ラジカル重合、アニオン重合）と同じですが、有効なモノマーや重合挙動は大きく異なります¹⁾。

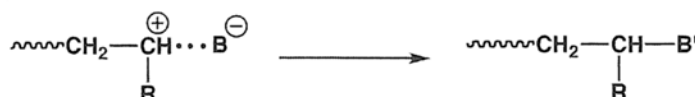
・ 開始反応



・ 生長反応



・ 停止反応



・ 移動反応

図 1 カチオン重合の素反応（ビニルモノマー）¹⁾

2. 光カチオン硬化樹脂の構成成分

光カチオン硬化樹脂の構成成分は、カチオン重合性を有するオリゴマーとモノマーが主成分となり、光を吸収し、酸を発生する光カチオン重合開始剤が必須成分として加えられます。表 2 に各成分の代表例を示しました。

表 2 UV 硬化樹脂の構成成分

構成成分	代表例
光重合性オリゴマー	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	ビニルエーテルモノマー
光重合開始剤	スルホニウム塩系
	ヨードニウム塩系

3. 光カチオン重合性のモノマー・オリゴマー

カチオン重合性の化合物としてはエポキシ化合物やビニルエーテル、4 員環エーテルのオキセタン化合物などがあります。代表例を表 3 にまとめました。エポキシ化合物の重合性は構造により大きく異なり、脂環族エポキシが硬化性に優れています。これに対して、グリシジルエーテル型の汎用エポキシ樹脂は一般に開始反応は速いものの、成長反応が遅く分子量も数千程度にしかありません。一方、オキセタン樹脂は開始反応が遅く光照射を行ってもすぐには重合しませんが、開始種が一定濃度以上になると成長反応は迅速に進み、分子量数万程度のポリマーが得られます。オキセタン樹脂をプロモータとして汎用エポキシ樹脂に添加することで、硬化性の低さを改善することが可能です。反応性希釈剤としては、低分子量で低粘度のビニルエーテル化合物が用いられます。単官能や 2 官能オキセタンも粘度が低く、反応性希釈剤として利用が可能です²⁾。

4. 光カチオン開始剤の構造と反応機構

光カチオン重合開始剤は光酸発生剤の機能を持つ感光剤で、カチオン部とアニオン部からなるイオン性のオニウム塩が一般的に用いられます。代表的なカチオン成分、アニオン成分を以下に示しました。カチオン部が光を吸収し、アニオン部は酸の発生源となります^{3),4),5)}。

・カチオン成分 … スルホニウムイオン、ヨードニウムイオン

・アニオン成分 … SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

カチオン部は光を吸収し分解して、溶媒または開始剤自身からプロトンを引き抜きプロトン酸 H^+X^- を発生します。

エポキシ開環重合の場合、図 2 に示したように、酸はエポキシに配位し別のエポキシ基の攻撃を受けて、活性種となるオキシニウムカチオンが生成し、開環重合が進行します⁶⁾。

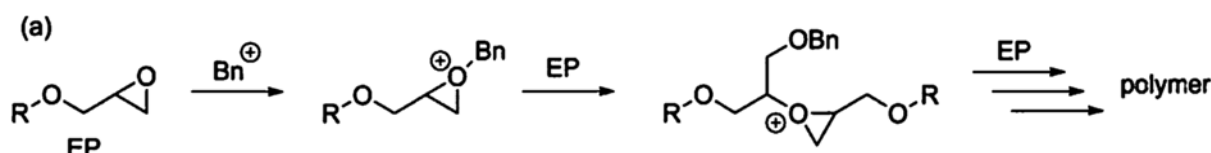


図 2 光カチオン重合の反応機構（エポキシ化合物の開環重合）⁶⁾

代表的なスルホニウム塩系ならびにヨードニウム塩系の市販開始剤を表 4 に示しました（カチオン成分で分類）。

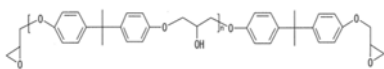
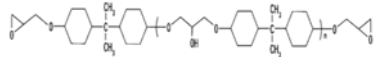
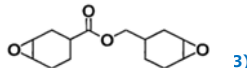
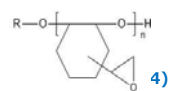
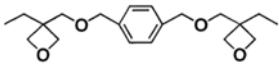
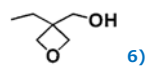
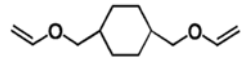
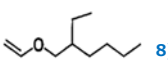
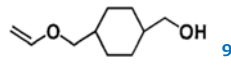
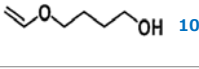
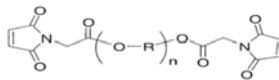
一般に、光カチオン重合開始剤（酸発生剤）の光吸収は 350nm 以下の短波長の領域です。このため、UV-LED（365nm、38nm）や i 線（365nm/水銀の発光スペクトル線）を用いる場合、光増感剤などを併用する必要があります。最近、サンアプロ社ではカチオン成分に感光部位を導入し、300nm 以上の長波長領域でも感光する開始剤を開発しています（図 3）。

一方、アニオン部の役割は強い酸を発生させることで、前述の 3 種類のアニオン成分の酸としての強さを比較すると以下ようになります。



現在、アニオンとしては高活性な SbF_6^- が主に使用されていますが、安全上の懸念から用途が限定されています。このため、 SbF_6^- から安全面での懸念がない PF_6^- に変更する動きがあるものの SbF_6^- に比べて活性が低い問題があり、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ は SbF_6^- を上回る活性がありますが高価です。最近、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ と同等の高活性な特殊リン系アニオン $[(\text{Rf})_n\text{PF}_{6-n}]^-$ が開発されています (Rf はパーフルオロアルキル基)。

表 3 光カチオン硬化樹脂に用いられるオリゴマー・モノマーの例

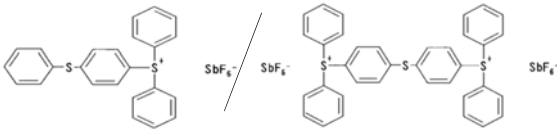
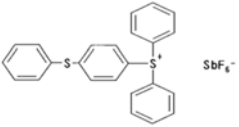
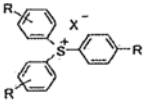
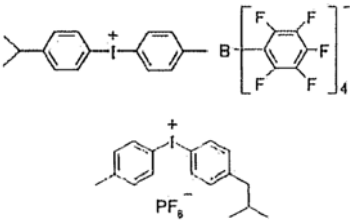
分類	構造	屈折率	粘度 (mPa・s) at 25℃	エポキシ 当量
グリシジルエーテル型 エポキシ樹脂 ¹⁾		-	11000- 15000	184~194
水添エポキシ樹脂 ²⁾		-	2500~ 3500	225~235
脂環型エポキシ樹脂		-	100~600	128~145
		-	軟化点 =70~90	170~190
オキセタン樹脂		1.510	150~185	-
		1.449	17~22	-
ビニルエーテル樹脂			4.5	-
		1.425	1.1	-
		-	73.0	-
		1.445	5.2	-
マレイミド樹脂		-	-	-

¹⁾ビスフェノール A ジグリシジルエーテル, ²⁾水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル

³⁾3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル社製「セロキサイド 2021」),

⁴⁾2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの 1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物 (ダイセル社製「EHPE-3150」)、⁵⁾キシリレンビスオキセタン (東亜合成社製「アロンオキセタン OXT-121」)、⁶⁾3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (オキセタンアルコール) (東亜合成社製「アロンオキセタン OXT-101」)、⁷⁾シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (日本カーバイド社製「アルキルジビニルエーテル CHDVE」)、⁸⁾2-エチルヘキシルビニルエーテル (日本カーバイド社製「アルキルモノビニルエーテル EHVE」)、⁹⁾シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル (日本カーバイド社製「ヒドロキシルアルキルビニルエーテル CHMVE」)、¹⁰⁾4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (日本カーバイド社製「ヒドロキシルアルキルビニルエーテル HBVE」)

表4 市販の光カチオン重合開始剤^{3), 4), 5)}

分類	構造	商品名（メーカー）
スルホニウム塩系	 混合物	UVI-6992(X=PF ₆) … Dow UVI-6976(X=SbF ₆) … Dow
		CPI-100P(X=PF ₆) … SAN-APRO CPI-101A(X=SbF ₆) … SAN-APRO
		SP-150(X=PF ₆) … ADEKA SP-170(X=SbF ₆) … ADEKA
ヨードニウム塩系		PI2074 … Solvay (Rhodia) IRGACURE250 … BASF (Ciba)

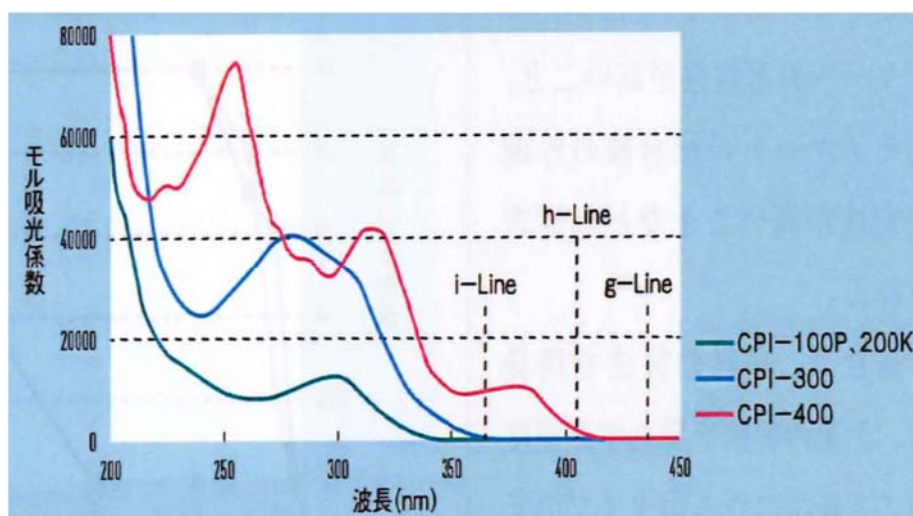


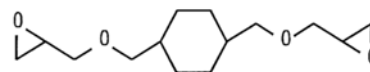
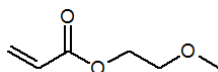
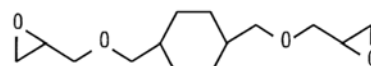
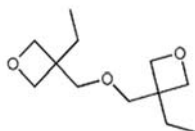
図3 光カチオン重合開始剤の光吸収⁵⁾

6. 特許から

カチオン重合性化合物の低粘度、透明性、密着性、空気硬化性、暗反応といった特長を活かして、液晶ディスプレイ、デバイス用途を想定した特許が出願されています。表5に例示します。

表 5 最近の特許から ^{7), 8)}

1) 液晶ディスプレイに使用される偏光板製造用の接着剤用途 WO2011/152126	要求特性…バックライトの熱や光に対して光透過性、接着強度の経時的な劣化がないこと。 (組成) A)オキセタン化合物(アロンオキセタン OXT-221)…20 質量部 B-1)ビスフェノール F 型ジグリシジルエーテル…20 質量部 B-2) シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル…58.0 質量部 セロキサイド 2021P…1.0 質量部、 PEG # 400…0.13 質量部 KBM-403…0.5 質量部、 フッ素原子含有化合物(C-1)…0.01 質量部 CPI-100P…8.0 質量部
2)液晶モジュールの保護基材と液晶パネル間の緩衝層 (タッチパネルの指圧クッション材) WO2012/73633	要求特性：透明性、皮膜硬化性、柔軟性 a) 2-メトキシエチルアクリレート … 60 部 b)シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル … 40 部 柔軟性を確保するために a/b の比率は 60/40~70/30 が好ましい。b の存在下、パーオキシドを開始剤とするラジカル重合により a を重合する (Mw=58,453)。ここに光重合開始剤として CPI-100P を 0.6 部添加し、PET フィルム上に 100μm となるように UV ランプで 1000mJ/cm² の光を照射。皮膜硬化性、透明性、物性（粘弾性）を評価。



2) 液晶ディスプレイの画面タッチ操作に対応した透明材料、特に液晶モジュールにおいてガラスやプラスチックからなる保護基材と液晶パネルとの間に設置されるエアギャップ（空隙）に使用されるタッチパネルの指圧クッション材。オキセタンやエポキシでは柔軟性が不足するため、透明性と柔軟性を備えた材料としての適用を想定したもの。

シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル 18 部を仕込み、窒素置換後、80℃でシクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル 20 部に溶解させた 1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート 5 部と 2-メトキシエチルアクリレート 60 部を 5 時間かけて滴下した後、更にシクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル 2 部に溶解させた 1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート 1 部を滴下後、80℃で 3 時間 30 分反応して、重量平均分子量 58453 ビニル重合体とエポキシ化合物の混合物<X-1>を得た。CPI-100P（ジフェニル-4-(フェニルチオ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートのプロピレンカーボネート 50%溶液）0.6 部を混合攪拌しカチオン重合性樹脂組成物とする ⁸⁾。

7. UV 照射装置

- ① UV 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。
- ③ **LED 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、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。

DJK では、②メタルハライドランプおよび③LED UV（365nm）硬化装置を用いて、UV 硬化樹脂の評価試験や処方検討を受託しています。光カチオン硬化に関しては、開始剤の吸収波長を考慮してメタルハライドランプを用います。

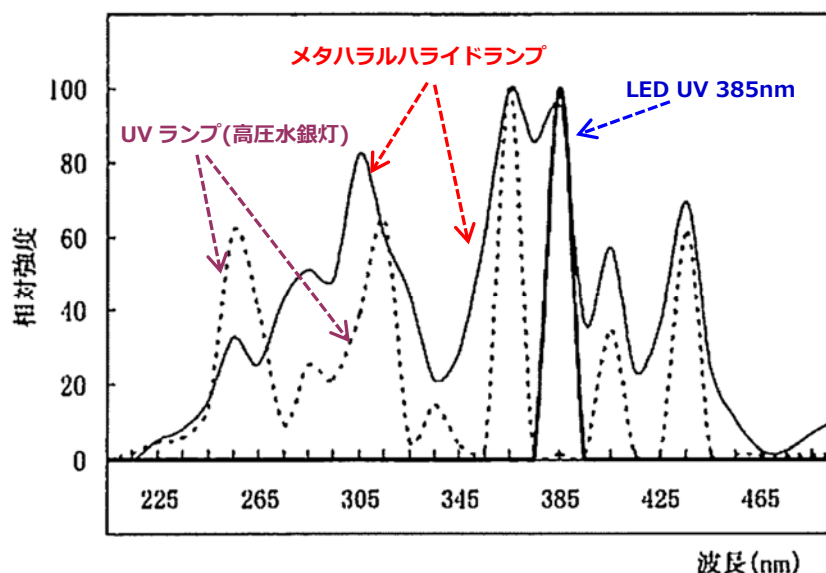


図4 様々な UV 照射ランプの発光スペクトル⁹⁾

●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

●卓上パッチ式 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

- 1) 金岡鍾局,青島貞人; 日本ゴム協会誌, Vol.82(6), 273 (2009)
- 2) 佐々木裕; 東亜合成研究年報 TREND1999, No.2, 4-10 (1999)
- 3) 伊達雅志; 三洋化成ニュース,2006 秋, No.438
- 4) 木村秀基, 伊達雅志, 山元二郎; ネットワークポリマー,Vol.28,No.3, 101-108 (2007)
- 5) 高嶋祐作; 三洋化成ニュース,2017 初夏 No.502
- 6) 小林将太,玉粗健一,井出光紀,山田慎介,小川亮; ネットワークポリマー, Vol.37,No.4,p.172 (2016)
- 7) WO2011/152126
- 8) WO2012/73633
- 9) 難波正敬; 色材, vol.85(2), 72-79 (2012)