UV 硬化塗料

肥 田 敬 治^a

^a 日本ペイント・インダストリアルコーティングス(株) (〒531-8511 大阪府大阪市北区大淀北 2-1-2)

UV Curable Paint

Keiji HIDA^a

^a Nippon Paint Industrial Coatings Co., Ltd. (2-1-2, Oyodokita, Kita-ku Osaka-shi, Osaka 531-8511)

Keywords : Uviolet , UV , Cure , Paint

1. はじめに

UV 硬化は、液状のモノマーやオリゴマーに紫外線を照射することで、瞬時に硬化させるものである。UV 塗料は、この UV 硬化反応を用いて紫外線により硬化させる塗料である。

紫外線を用いた硬化反応の最初の例は紀元前、およそ四千年の昔に遡る。古代エジプトで瀝青に浸した麻布をミイラに巻きつけ、日光に晒すことで硬化させたことが記録に残されている。これが紫外線による反応を利用し、硬化物を得た始まりである。

しかし、塗料として工業的に用いられるようになるには、もう少しの時間を要する。1960 年代後半に不飽和ポリエステルとスチレンからなる組成物が紫外線により硬化する塗料として使われたのが始まりである。

そのため、UV 塗料はまだ 50 年程度の歴史であり、他の硬化形式の塗料に比べると短いものであるが、おりしも当時は高度経済成長期の真只中であり、大量生産や光化学スモッグ等の公害規制に対応できる材料として、大きな期待とともに発展を遂げてきた。

通常、我々が使用する製品や部材の多くはコーティングを含む何らかの表面処理がなされている。製品や部材の性能そのものももちろん重要であるが、表面の果たす役割が大きいからである。

表面に新たな機能を付与するために、これらの長所を活かし、UV 塗料は数多くの分野において幅広く用いられている。

塗料の基本概念は美観と保護である。さらに近年においては美観と保護に加え α の機能付与の試みが多くなされている。このような観点からすると、塗料も表面処理の一種であるとなすことができる。

2. UV 塗料概略

2. 1 UV 塗料の特長

UV 塗料の長所を挙げると以下ようになる。

- ・短時間で硬化生成物を得られるため、生産性の向上が望めること。

- ・無溶剤化や低溶剤化が可能であり、環境に対し優しいこと。
- ・他の硬化形式の塗料と比べ、非常にコンパクトなライン設計ができるため、省スペースであること。
- ・硬化に熱を必要としないため、紙やプラスチックといった熱に弱いものに対しても容易に架橋構造を形成できること。
- ・セラミックや鋳物などの熱容量の大きなものに対しても熱を必要としないため、容易に架橋構造を形成できること。
- ・光の直進性を利用したレジスト等のパターンニングが可能であること。

2. 2 UV 塗料の硬化形式

一般に UV 硬化は硬化形式によりラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合に大別することができる。その内、塗料として最も多く用いられている硬化形式はラジカル重合であり、世界市場でみると 85% 以上を占めている¹⁾。

ラジカル重合の硬化に用いられる原料であるアクリレート類や光重合開始剤の構造が他の UV 硬化形式の原料と比べ、種類が非常に豊富であり、配合設計時の選択の幅が広いことが一番大きい理由である。そのため、他の硬化形式と比べると多種多様な性能を発現することが容易である。また、材料の使用量・流通量が多いことに起因し、他の硬化形式の材料より安価に安定して入手できる原料が多いことも理由のひとつとなっている。

他方、エポキシ基のカチオン重合は後述するラジカル重合の課題である「酸素による硬化阻害」や「硬化収縮」が少ない等の長所を有している反面、硬化速度が遅いことや湿度により影響を受けること、発生する酸による金属の腐食が起これといった不具合があり、ラジカル重合に比べると使用量は少ない。

酸による金属の腐食はアニオン重合を用いることで回避することができるが、開始剤の開始効率が低いため、現段階では使用量はより少ないものとなっている。アニオン重合用の開始剤は、高効率化を目指し開発が進められており、今後が期待される硬化系である^{2)~4)}。

このような理由も踏まえ、本稿ではラジカル重合を用いた

UV 塗料を中心に解説する。

3. 塗装と硬化

塗装に関しては、紫外線で反応する塗料であるため直射日光の侵入を避ける必要はあるが、それ以外は通常塗装に用いられている塗装機を用いて同様に塗装することが可能である。塗料の製造時においても同様に直射日光の侵入には注意すべきであることは言うまでもない。

溶剤を含む UV 塗料の場合は事前にプレヒート等を施すことで溶剤を除去する工程が有っても差し支えない。むしろ硬化時に溶剤が残存すると十分な性能が得られない場合が多いため、UV 照射の前に溶剤は除去しておいたほうが好ましい。

UV 塗料を硬化させるために最低限必要なものは、硬化する成分である UV 塗料とその塗料を硬化させるための紫外線を発光する UV ランプを含む照射装置である。

以下に光源である UV ランプと UV 塗料を構成する成分について詳細に解説する。

3. 1 UV ランプ

UV 硬化は紫外線的作用により反応が起こる。紫外線は以下の領域に属する電磁波の一部である(図 1)。電磁波という広い領域から見ると UV 硬化に用いられている波長領域はおよそ 200 ~ 450 nm の範囲であり、非常に狭い範囲の電磁波である紫外線を用いているということになる。

UV 硬化において、紫外線の発生源すなわち光源としては水銀灯が用いられる。水銀灯にも幾種かの仕様があるが、UV 塗料の硬化には主に高圧水銀灯と金属ハライドランプが用いられている。図 2 にそれぞれの発光波長と相対強度を示す⁵⁾。

高圧水銀灯は石英からなる発光管の中に水銀と少量の希ガスが封入されたものであり、365 nm を主波長とし、254 nm, 313 nm, 405 nm, 436 nm の線スペクトルが強いのが特徴である。主に顔料等を含まないクリア塗料の硬化に使用されている。

金属ハライドランプは発光管の中に水銀と金属ハロゲン化合物を封入したもので、高圧水銀灯に比べ 300 ~ 450 nm の長波長域の出力が高いのが特徴である。顔料や紫外線吸収剤などを含む UV 塗料を硬化する場合、これらにより硬化に必要な紫外線がしゃへいされてしまう。そのため、塗膜深部にまで紫外線が到達せず表層部しか硬化しないといった不具合が発生することになる。

長波長光のほうが短波長光と比べ散乱しにくいいため深部にまで紫外線が到達しやすいこと、長波長光のほうが顔料や紫外線吸収剤などの吸収と重なりにくいことなどの理由で厚膜を硬化させたい場合、エナメル塗料等の着色材を硬化させたい場合、耐候性を付与したい場合に金属ハライドランプは適した光源である。

当然、後述する長波長域に吸収を有する光重合開始剤を用いることも大切である。UV 硬化は光重合開始剤が紫外線を吸収し、初めて反応が起こるため、光源から発する紫外線の波長と光重合開始剤の吸収する波長をマッチさせることが材料を選択する際に重要であり、硬化させる塗料の種類や目的によりランプ種を使い分けことがポイントである。

また、近年注目を浴びている光源として発光ダイオードを用いた UV-LED がある。UV-LED は上述の管球式光源と比べ低消費電力であり、寿命が長いいためトータルで考えるとランニングコストを低減できるとの試算もなされている。UV-LED と従来の管球式 UV ランプとの大きな違いは点光源であることと単一波長の発光光源であることである。そのた

図 2 ランプの分光エネルギー分布

図 1 電磁波の波長と名称

め塗料の硬化に使用する場合は点光源の配置を工夫し、線状に並べることで管球式 UV ランプのような線光源として使用されることが多い。

また、単一波長の発光光源であるが、従来の UV 塗料で用いられる 365 nm 等の短波長光の発光は現時点では管球式 UV ランプに比べ出力が低く、寿命も短いものであるため、クリア用途の硬化においては UV-LED への置き換えは遅れているが、印刷分野においては置き換えが進んでいる。

UV 硬化では光源の発光波長と光重合開始剤の吸収波長のマッチが重要であるため、短波長光の高出力化と UV-LED の発光波長に合わせた光重合開始剤の吸収波長の見直しにより、さらなる置き換えが促進されるものと考えられる。

3. 2 反射板

紫外線照射装置には UV ランプから発した紫外線を効率よく被塗物に照射できるように UV ランプの上部には反射板が取り付けられている。

反射板は形状により使い分けがなされている(図 3)。集光型と呼ばれる反射板は半分にした楕円形の形状をした反射板である。楕円形にはふたつの焦点があり、一方の焦点に UV ランプを配置するともう一方の焦点に反射した光を集めることができるという性質を利用したものである。一点に紫外線を集光するため照度の高い紫外線を得ることができる。平面部に塗装した塗料を硬化させる場合に有利であり、コンベア上の焦点位置に UV ランプを設置し、コンベアにより紫外線の中を通過させる照射方法が一般的である。平行光型と呼ばれる反射板は放物面の形状をした反射板である。平行に近い反射光が得られ、広い範囲に均一な UV 照射をすることができる。拡散型と呼ばれる反射板はより浅い湾曲の反射板であり、ランプ位置も焦点からずらして設置される場合が多い。照度としては弱くなるが、より広い範囲に均一な UV 照射が可能となる。そのため、立体形状物などに照射する場合、部位による照度差が小さくなるため、有利である。

なお、図 3 に示した紫外線は反射光のみが記載されている。鏡等で幾度か反射させた紫外線を使わない限り、実際は UV ランプから直接放射される紫外線も被塗物に照射されていることを考慮する必要があることを付記しておく。

方式	集光型	平行光型	拡散型
形状			
特徴	断面形状は楕円面。照度の高い UV 光の照射が可能。	断面形状は放物面。被照射面に広い範囲で、均一に UV 光の照射が可能。	被照射面を焦点より離して使用。比較的均一に照射される。立体形状物に有利。

図 3 反射板の形状と特徴⁵⁾

反射板の素材には、通常、反射率の高い高純度アルミ板が用いられている。しかし、水銀灯は紫外線以外にも熱線等も多く放射しているのが現状である。アルミ製の反射板はランプより発する熱線も反射し、集光してしまうため、被塗物が熱による影響を受けてしまう場合がある。そのような場合はコールドミラーと呼ばれるガラスに複数の金属薄膜を蒸着し、紫外線のみを効率良く反射できる反射板を用い、被塗物が必要以上に昇温しないような工夫がなされている。

4. UV 塗料の構成成分

通常ラジカル重合による UV 硬化は光重合開始剤とよばれるラジカル発生源と光重合開始剤から発生したラジカルにより重合硬化するアクリレート類からなる。その他、目的や用途に応じ溶剤、添加剤、顔料等が用いられる場合もある(図 4)。

4. 1 光重合開始剤

光源である UV ランプから発光する紫外線を吸収した光重合開始剤は励起状態を経てラジカルとなる。

ラジカルの発生形式は

- ①光重合開始剤が解列してラジカルを発生する場合－直接開裂型(図 5)
- ②他の分子から水素を引き抜いてラジカルを発生する場合－水素引き抜き型

に大別される。

このようにして発生したラジカルがモノマーを攻撃し、重合が開始する(図 6)。

代表的な光重合開始剤を図 7 に示す。Omnirad 173, Omnirad 184 は硬化後の黄変が少ないため、透明性を要求されるクリア用途に適している。Omnirad 907 は硬化後に黄変

図 4 UV 硬化の主要成分

図 5 ラジカル重合開始剤

図6 ラジカル発生とポリマー化

するため、クリア用途には不適であるが、非常に硬化性の良い光重合開始剤である。特に励起状態のエネルギー順位が DETX (2,4-Diethyl Thioxantone) と近く、DETX からエネルギー移動が起こることが知られている。そのため、顔料を含む塗料ではより長波長側に吸収を有する DETX を増感剤とし、Omnirad 907 と組み合わせて使用されている (Omnirad は IGM Resin 社の商品名)。

Omnirad 819 のようなアシルフォスフィンオキサイド型の光重合開始剤はフォトブリーチと呼ばれる機能を有していることが知られている。フォトブリーチとは光重合開始剤が開裂することで吸収が消失していく機能のことである。反応が進行するにつれ、吸収が無くなっていくため、深部にまで紫外線が到達するようになるので、厚膜を硬化したい場合に有利である。

また、アシルフォスフィンオキサイド型の光重合開始剤は 400 nm を超える付近にまで吸収が及ぶ。400 nm を超える波長は紫外線吸収剤の吸収と重ならないため、硬化反応に有効に寄与する。長波長光を吸収する光重合開始剤を用い、長波長光を発光するメタルハライドランプを用いることで、硬化阻害無く紫外線吸収剤との併用が可能になり、UV 塗料に耐

候性を付与することができる。

4. 2 モノマー、オリゴマー、プレポリマー

ラジカル重合硬化系は二重結合の重合であり、二重結合を有する化合物が用いられる。

二重結合の種類には各種あるが、UV 硬化に使用される二重結合は硬化速度の点からアクリレートが多く用いられる。硬化速度は、アクリレート > メタクリレート > ビニル > アリルの順に遅くなる。

二重結合を有する化合物は各種存在するが、二重結合の数より一官能のアクリレートをモノマー、二官能以上の多官能アクリレートをオリゴマーと称される。

代表的なモノマー、オリゴマーの構造を図8に示す。

これら以外にもプレポリマーと呼ばれるエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等を骨格に有するアクリレート基含有材料などがある。これらは夫々元樹脂の特長を色濃く受け継ぎかつ UV 反応性を有する材料である。それぞれの特徴一覧を表1に示す。

一分子中の二重結合の数が多くなると架橋密度が高くなるため、固い硬化物が得やすくなる反面、柔軟性は損なわれる傾向にある。

逆に二重結合の数が少なくなると柔軟ではあるが、硬度が損なわれる場合が多くなる。通常は、単一材料で機能を発現するのではなく、これらのモノマー、オリゴマー、プレポリマーを組み合わせることで、所望する性能が発現するように最適化が行われる。

5. ラジカル重合型 UV 塗料の課題

UV 塗料の使い方や長所について述べてきたが、必ずしも長所ばかりではなく、残念ながら短所も有しているのが実情である。

UV 硬化は光の直進性を利用したパターンニングが可能であ

直接開裂型
	Omnirad 651	Omnirad 1173	Omnirad 184

	Omnirad 907	Omnirad 819	Benzoin Isopropyl Ether (BIPE)
水素引き抜き型
	Benzophenone	2,4-Diethyl Thioxantone (DETX)	2-Ethyl Anthraquinone (2-EAQ)

図7 代表的な光重合開始剤

図8 代表的なラジカル重合性モノマー、オリゴマー

表1 プレポリマー一覧

プレポリマー名	骨格となる樹脂	長所	短所
エポキシアクリレート	エポキシ樹脂	密着性, 耐熱性, 耐薬品性	耐候性, 高粘度
ウレタンアクリレート	ポリエステル樹脂, ポリエーテル樹脂 等々	可撓性, 弾性	高粘度, 価格
ポリエステルアクリレート	ポリエステル樹脂	安価, 物性バランス	耐薬品性
アクリルアクリレート	アクリル樹脂	耐候性	可撓性
ポリエーテルアクリレート	ポリエーテル樹脂	安価, 低粘度	耐水性

り、基板に回路を配線する場合などに利用されているが、裏返すと紫外線が照射されない影の部分は硬化しないということである。平坦な面であれば容易に UV 照射が可能であるが、立体形状物を照射する場合は多方向から照射したり、被塗物を回転させながら照射するなど、硬化したい面にできるだけ均一に紫外線が照射されるような工夫が必要となる。

顔料等を含むいわゆるエナメル系塗料の硬化も UV 塗料の不得意な分野である。硬化に必要な紫外線を顔料が吸収、反射してしまい紫外線が光重合開始剤にまで到達しないため、十分な硬化性が得られないからである。このような場合は顔料の吸収と重ならない長波長側に吸収を有する光重合開始剤と長波長光を発光するメタルハライドランプを組み合わせることで回避している。

また、UV 硬化した塗膜は屋外に放置すると短期間で黄変やクラックが発生するなど耐候性が劣る場合が多い。硬化時に全ての光重合開始剤や二重結合が反応している訳ではなく、多くの光重合開始剤や二重結合が硬化に関与せず、未反応のまま系中に残存している。特に大気中の酸素に接する表面では後述する硬化阻害のため 70% 近く二重結合が残存している⁶⁾。そのような状態で屋外に放置されると、太陽光中の紫外線で徐々に反応が進行するためである。他の硬化形式であれば、紫外線吸収剤を併用することで耐候性を向上できるが、UV 塗料の場合、紫外線吸収剤を併用すると硬化に必要な紫外線まで紫外線吸収剤が吸収してしまうため、十分な硬化性が得られない。通常は上記エナメル系と同様に紫外線吸収剤の吸収と重ならない長波長の光を有効に活用することで

不具合を回避している。

これら以外に特にラジカル重合系の特徴的な課題として取り上げられるものに

- ・酸素による硬化阻害
- ・硬化時の収縮

がある。

5. 1 酸素による硬化阻害

酸素による硬化阻害は以下のような理由で発生する。

- ・酸素による励起状態の失活

UV 塗料の硬化過程において、紫外線により励起し 3 重項状態となった光重合開始剤は酸素と反応してコンプレックスを形成した後、エネルギー移動により失活し、元の安定な基底状態に戻る。このように自己開裂もしくは水素引き抜きによりラジカルを発生し硬化の源となる励起状態の光重合開始剤が減少するため硬化阻害が引き起こされる。

- ・酸素によるラジカルの捕捉

空気中に存在する酸素分子は、基底状態では3重項状態でありビラジカルであると見なすことができる。

紫外線による励起状態を経て、発生した光重合開始剤ラジカルは酸素と反応して比較的安定なパーオキシラジカルとなる。このパーオキシラジカルは重合を開始する能力が小さいため、重合が進行せず硬化阻害が引き起こされる(図9)。

酸素は大気中に大量に存在しており、大気と接触する表面層が最も硬化阻害を受けやすい。硬化阻害が発生すると表層部が十分に硬化しないため、必要な性能が得られないといった不具合が発生する場合がある。

図9 酸素による硬化阻害

たとえば表層部の硬化性が不十分であると、必要な硬度が発現しないため非常に傷付きやすい表面になったり、汚染物質が浸透しやすくなり非常に汚れやすい表面となったりする。また、粘着が生じる場合などは、積み重ねた場合、裏移りやブロッキングといった不具合が発生する。

酸素による硬化阻害の対策としてよく用いられる手法として「プロセス面からアプローチ」する手法や「配合面からアプローチ」する手法など各種提案されている。

例えば、出力の大きいUVランプを用い高強度のUV光で照射することも酸素による硬化阻害を回避する手法のひとつである。

一般に硬化時の与えた紫外線のエネルギー単位はジュール(Joule)で表される。1秒間に1ジュールの仕事が行われるときの仕事率が1ワット(W)であるから、言い換えると、

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ W} \times 1 \text{ sec}$$

となる。

表2に照射強度と照射時間を変えた際の硬化物の硬化性(鉛筆硬度)の例を記した⁷⁾。

紫外線の強度と照射時間を種々変更した事例であるが、いずれも与えた紫外線のエネルギーは同一であり、強い光を短時間照射する場合と弱い光を長時間照射する場合を比較したものである。結果は、短時間であっても強いUV光を照射したほうが硬度の高い硬化物が得られている。これは短時間であっても高強度のUV光を照射し、一気に多くのラジカルを発生させることで酸素にトラップされる以上のラジカルを存在させたほうが良好な硬化性が得られることを示している。

本事例以外にも不活性ガス中で硬化することで酸素による硬化阻害を回避したり、アミンを併用することで発生するアミノラジカルに酸素をトラップさせることで硬化阻害を回避する手法などがよく知られている。

これらの手法について詳細は成書に記載されているので、そちらを参照されたい^{8)~11)}。

表2 UV照射条件と硬化性

Intensity (mW/cm ²)	Irradiation Time (sec)	Pencil Hardness
500	-	30
400	-	37
200	-	75
100	-	150
50	-	300
		1B

5.2 硬化収縮

一般に二重結合のラジカル重合による反応は大きな収縮を伴う。

硬化時に収縮を伴うと造形材料においてはそりやひずみが発生するため、寸法精度が安定しないという問題が発生する。塗料や接着剤の分野においても収縮による内部応力が発生し、密着不良などの原因となる。

近年、ガラスの代替品としてプラスチック材料が用いられるようになってきている。プラスチック材料は軽量であり成形性に優れるといった長所を有する反面、ガラスと比べると柔らかく傷つきやすい性質を有しているため、表面にハードコート処理がなされる。UV硬化材料は硬化に熱を必要としないため、プラスチック材料のような熱に弱い材料上に緻密な架橋構造を形成するには好適であるが、架橋密度を高めるために多官能アクリレートを多用すると、硬化収縮のためそりが発生する。特にフィルムやシート上に塗装されたハードコートの場合に顕著であり、大きな問題となっている。

また、収縮による内部応力がこれら造形材料や接着剤、塗料の凝集力を上回るほど大きくなれば、クラックや剥離の原因となる。

このように硬化時に収縮が発生する理由は、重合前のモノマー間の距離、すなわち Van der Waals 距離で示される二重結合間の距離が、重合によりポリマーになると共有結合の距離になるためである(図10)。

硬化時の収縮対策として各種の工夫がなされている。

アクリレートを含む不飽和二重結合の重合時における収縮率は分子量の逆数と相関があると言われており、嵩高い構造を有するモノマーのほうが収縮率が小さくなることが知られている。そのため、可能な限りアクリル当量(二重結合一つ当たりの分子量)の大きな材料を用いる、非反応成分(UV反応性の無い樹脂や粒子など)を添加するなどの手法で対応がなされている。

また、硬化形式により収縮率が異なる。たとえばカチオン重合は開環重合であるため、骨格が同一であってもラジカル重合より収縮率が小さいことが知られている。このように他の硬化形式への置換や併用も硬化時の収縮を低減する手法のひとつとなる。硬化形式と収縮率の関係を表3に示す¹²⁾。

6. おわりに

以上、簡単ではあるがUV塗料の基礎と課題への対策を述

図10 二重結合間距離

表 3 硬化形式と収縮率，感度

硬化形式	収縮率(%)	感度(mJ/cm ²)	
		フィルム有り	フィルム無し
ラジカル	11.7	30	5000<
カチオン	4.2	5000<	5000<
エン・チオール	7.3	20>	20>

硬化成分		
ラジカル
カチオン
エン・チオール

光重合 開始剤	光源	1 kW 高圧水銀灯
	ラジカル	Irgacure-651 : 1%
	カチオン	Irgacure-651 : 1% + t-BuDPI・PF ₆ : 1% (post cure : 80℃×10min)
	エン・チオール	Irgacure-651 : 1%

べた。今後、UV 塗料の開発に携わる方の一助になれば幸いである。

本稿では触れることができなかったが、UV 硬化の分野では、開始効率が低いため出遅れていた感のある光アニオン重合用の開始剤も種々開発され、実用に近づきつつある。また、管球式ランプに変わる新たな光源として LED-UV も印刷分野では使用され始めている。

UV 硬化に関する技術は用途が広く、これからも様々な分野で利用が広まっていくものと思われる。基礎的な研究も含め、UV 関連業界の進歩と発展を期待してやまない。

(Received November 15, 2017)

文 献

1) 富士経済 ; 2014光機能材料・製品市場の全貌, p.26 (2014).

2) 酒井信彦 ; フォトポリマー懇話会ニュースレター , 62, 7 (2013).

3) K. Arimitsu, Y. Takemori, T. Gunji, Y. Abe ; *Polymer Preprints Japan*, 56, 4263 (2007).

4) 有光晃二 ; Noblelight Fusion Seminar 2014 Lecture No.3, 23 (2014).

5) ジーエス・ユアサライティング ; 紫外線照射システム総合カタログ, p.10 (2005).

6) 肥田敬治 ; 最新UV硬化技術の最適化, p.254, p.262 (技術情報協会, 2008).

7) Li Feng, Byoung I. Suh ; *Polymer Preprints*, 45, (2), 37 (2004).

8) 肥田敬治 ; UV硬化プロセスの最適化, p.210 (サイエンス&テクノロジー , 2008).

9) 肥田敬治 ; 機能性アクリレート選び方・使い方事例集, p.136, p.144 (技術情報協会, 2010).

10) 肥田敬治 ; UV硬化のトラブル原因とその対策事例集, p.32 (技術情報協会, 2011).

11) 肥田敬治 ; 架橋の反応・構造制御と分析 事例集, p.679 (技術情報協会, 2014).

12) 肥田敬治 ; UV硬化 気になるポイント徹底理解 ! , p.9 (情報機構, 2016).