UV, EB による塗膜形成

江口 金満*

Coatings by UV and EB

Kanemitsu EGUCHI*

金属、プラスチックなど溶剤の浸透性のない物体表面へ塗膜を形成する場合、紫外線を中心とした活性エネルギーを利用するケースが近年急速に発達してきた。その概要および問題点について解説する。

1. はじめに

従来の印刷、塗装では、天然乾性油の酸化乾燥とか、加熱による脱溶剤あるいは化学反応による造膜が採用されてきているが、昨今では、エネルギー、環境、装置、乾燥速度などの諸点から見直される段階となってきた¹⁾。金属をはじめ非浸透性物質表面をコーティングする方法として、紫外線 (UV) あるいは電子線 (EB) 照射によって硬化するベヒクルをベースとした造膜法が次第に抬頭してきた (表1)。

2. ベヒクル

モノマー単独がUV照射によって硬化造膜する場合には、速度も遅く、膜の収縮も大きい。さらに直線状ポリマーの場合には溶解度も大きく、そのままではUV硬化用ベヒクルとしては不適當であるため、エポキシ、ポリエステル、ウレタン、シリコンあるいはジェンなどのアクリレートを主体としたオリゴマーを35～40%程度予め添加したベヒクルが専ら用いられている。

3. UV照射

電磁波は図1に示す範囲にわたるが、このうち反応エネルギーとしては、可視光線以下、とくに450～40nm ($10\text{\AA} = 1\text{ nm}$) がUV域として適用さ

表1 アメリカにおける工業用塗料の需要予測

塗料のタイプ	使用メリット		需要予測 (アメリカ)	
	溶剤使用量	省エネルギー	1975年	1985年
一般溶剤型	40～60%	△	70%	21～23%
ハイソリッド型	20～40	△	7	19～27
水性型	0～30	△	14	27～37
粉体型	0	×	4	3～6
照射硬化型	0～10	○	5	14～22

* (財) 名古屋市工業技術振興協会 専務理事, 工博, 技術士
〒456 名古屋市熱田区六番3-4-41
☎ 052-654-1633

* *Zaidanhojin Nagoyashi Kogyogijutsu Shin-kokyokai*
4-41, Rokuban-cho 3-chome, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi, 456

図1 電磁波

図3 露光装置

図2 照射ランプの発光スペクトル

れている。しかし200nm以下は空気による吸収が大で実用性に乏しく、200～450nmの波長域が使用されている。

UV発生用ランプのスペクトルは図2（タングステンは参考までに）の通りで、このUV域での反射効率（紫外線放射エネルギー/電力）からみれば、低圧水銀灯が有利であるが、大容量のUVを得るためには高圧水銀灯が常用される。大容量

図4 ジフェニルジスルフィドよりラジカルの生成

化するに従い、とくに注意を払う要点としてオゾン対策がある。そのため普通石英ランプでは、ランプ1 kWあたり約1.5m³/min程度の強制通風を行うか、オゾンレス石英ランプを使用する必要がある。図3は筆者が実験用に作成した露光装置の概要である。

4. UV硬化

酸素による硬化禁止のないイオン反応としては、不飽和ポリエステルに第2ブチルチタネートを添加すると0.03～0.003秒で硬化する他、Ag₂B₂F₁₀などの添加も著効結果が報告されている²⁾。

しかし一般的には、光増感物質がUVをうけて重合開始ラジカルとなり、オリゴマーとビニル系モノマーとを共重合させるタイプが普通である。たとえば図4のようにラジカルが発生し、重合硬化させるものである⁴⁾。この際の光分解によるラジカル生成速度は、熱分解による場合よりもはるかに大きいので、硬化造膜速度も表2にみられるようにきわめて速いのが特色である⁵⁾。

表3に金属面への印刷比較を示したが、UVイ

表2 紫外線による硬化

照射条件	膜 厚 (μ)	乾 燥 時 間 *1		
		指触乾燥 (sec)	硬化乾燥 (min)	完全乾燥 (min)
直射太陽光線 (外気温30°C)	100 (以下)	20	1	2
	250	30	1.5	3
	500	30	2	4
化学用ケイ光灯 40 W	20 (以下)	10	30sec	1
照射距離 15 cm (25°C)	40~200	20	1	2
	250~500	30	1.5	3
高圧水銀灯 400 W	20 (以下)	10	20sec	30sec
照射距離 20 cm (25°C)	250	30	40sec	1
	500	30	1	2

表3 UVによる金属印刷

	油 性	UV
乾燥時間	10分	1秒以内
乾燥エネルギー(万 kcal/hr)	151.9	6.5
乾燥炉設置面積	2×60=120 ^m	2×2=4 ^m
多色刷りライン	2colors まで	4colors 以上可
インキコスト	1	1.5~2.0
加工性	良	限定用途

表4 金属板の加熱処理による表面張力の変化と
UVインキの接着強度の変化

	パ ネ ル	未 処 理	加 熱 処 理 (205°C, 10分)
表面張力	ET板(ブリキ)	32 dyne/cm	32 dyne/cm
	TFS	34 "	54 < "
ピール強度	ET(ブリキ)	2~100 g/cm	30~200 g/cm
	TFS	2~100 "	400 < "

ンキの金属面への接着力を増加させる一方法としては、金属面自体の熱処理も効果的なケースがみとめられる⁶⁾。UVインキの接着力が一般的に低いのは、ベヒクル硬化の際の収縮が約8%もあり、そのため硬化皮膜が印刷面で固定されて収縮が抑えられて応力として残留するものと考えられている。鉄板およびブリキ板を205°C、10分熱処理した結果、ぬれおよび接着力に変化のみとめられた報告を表4に示す。

ブリキ板上への印刷では、浸透性のないため1色ごとに180°C、20分の処理が必要であり、色数

とともに膨大な乾燥装置とエネルギーとが要求されていたが、UV硬化法ではわずか秒単位で乾燥を完結させることとなった⁷⁾。そのため、1973年はじめ、アメリカのコンチネンタル会社およびアメリカン会社、イギリスのメタルボックス社がこの方法に切りかえている(図5)。我が国でもこれに先がけて1971年には、あるブリキ会社が3色のUV印刷をはじめている。

UV印刷の場合、インキの色による使用順序はインキの光線透過率により乏しいほうから印刷をはじめなければならない(図6)。たとえば、

図5 コンチネンタル社でのUVシステムによる設備面積の減少状況

図6 墨インキと黄インキの吸収スペクトル
(黄顔料(ジスアゾ系)は紫外線の吸収が少ないので、墨インキに比べ乾燥が速い)

200W/inchの出力をもったモノチューブ型水銀ランプを利用した場合、黒インキでは30~50m/minと黄あるいは赤インキの約5倍もスピードダウンしてう。

5. 加熱併用UV硬化

塗装、印刷、接着の分野にUV硬化方式が採用されたと呼応するかのように、電気絶縁分野においても、エナメルワニス、発電機用ケイ素鋼板ワニスを対象に検討がはじめられてきている。電気機器はその構造上、UVの非照射部ができ易いため、実用化が幾分遅れている。

しかし、小型家電モートル・ステータとか、ビントタイプトランスなどには、図7に示すように、

図7 処理工程とステータ温度との関係

UV照射と加熱とを併用して月産10万台生産ラインをつくるにまで至っている⁹⁾。

UV型ポリエステルとして開発されたRC-2022は、加熱硬化用と比較して粘度やゲル化時間がほとんど同じで、UV照射と同時に塗膜表面からの硬化が瞬時にはじまるので、塗膜のつき方も125~130%と厚く、モノマー逸脱のロスも21~62%も低減できるメリットがみとめられている。またこの皮膜の耐熱温度も130℃以上あってB種以上の耐熱性が確認されている。

処理装置面から加熱方式と比較してみると、表5の如く、床面積比で66~82%、容積比で60~62%小型化され、エネルギー消費量も46~54%に低減可能と報告されている。表6は表5同様、小型家電モートル・ステータ60,000台/月ラインの実績報告であり、85%にまで低減可能と報じられている。

表 5 処理装置

項 目	設 備		エネルギー消費量 (kWh)
	床面積 (m ²)	容 積 (m ³)	
UV 加熱併用 RC-2022	5.8×1.0 (66)	5.8×1.0×1.8 (60)	38 (54)
連続熱風加熱 ポリエステルB	7.3×1.2 (100)	7.3×1.2×2.0 (100)	70 (100)

表 6 絶縁処理費

項 目	設 備 費		処理費 (¥/台)			絶縁処理費 (¥/台)
	投資 (M¥)	償 却 費 (¥/台)	材料費	工 賃	電力代	
UV 加熱併用 RC-2022	20	3.0	30.0	2.4	1.0	36.4
連続熱風加熱 ポリエステルB	28	4.2	33.6*	2.4	3.0	43.2

表 7 顔料の紫外線透過率 (%)

顔 料	光 の 波 長 (Å)						3655Åの光を 吸収する顔料 層の厚さ
	4358	4047	3655	3342	3131	3023	
鉛 白	69	66	61	57.5	55	54	0.0270mm
リ ト ボ ン	56	52	43	32	15	5	
酸 化 チ タ ン	35	32	18	6	0.5	0	0.0031
亜 鉛 華	44~46	38~40	0	0	0	0	0.0009
硫 化 亜 鉛	30	28	22	10.5	0	0	0.0062
パ ラ イ ト	68	67	65	64.5	64	63.5	—
シ リ カ	88	88	85	82	80	79	—
白 亜	71	69	68	67	66	65.5	—
カ ー ボ ン 黒	0	0	0	0	0	0	0.0006
油 煙	1.5	1	0.7	1	1	1	0.0015
紺 青	41.5	40	40	39	26	24	0.0055
酸 化 ク ロ ム (98%)	13	12	10	10	10.5	11	0.0022
黄 鉛	2.5	3	4.5	4.5	4	4	0.0015
亜 鉛 黄	35	33	32	32	32	31.5	0.0030
ベ ン ガ ラ	50	43	45	43	50	50	0.0058
ハ ン ザ 黄	10	10	10	13	12	13	0.0019
アリザリン・レーキ(42%)	31	43	50	40	37	28	0.0052
マ ダ ー ・ レ ー キ (70%アリザリン・レーキ)	15.5	23	20	12	2	0	0.0031
トルイジン・トナー	9	9	21	20	8	8.5	0.0021
パ ラ 赤	50	43	45	43	50	50	0.0058
群 青	8.8	88	85	81	77	75	0.0523

注：顔料層は0.00092 mm

表 8 紫外線と電子線のエネルギー

	紫 外 線	電 子 線
本 質	電 磁 波	電 子
照 射 装 置	水銀冠, キセノンランプ	電子線加速器
エ ネ ル ギ ー	3~10 eV 選択的吸収 (物質分子の吸収帯と一 致した波長のみ吸収)	150~500 keV 非選択的吸収 (物質系の電子密度に比 例して吸収)
塗膜透過力	透明, 半透明に適 下透明では膜厚 50 μ 以下	とくに制限なし 300 μ 以上も可能

表 9 UV システムの特徴を活かした用途

	特 徴	特 徴 を 活 か し た 用 途
1	熱がかからない	プラスチック・フィルムまたは同成形物 熱容量が大きく加熱・冷却に時間がかかるもの(厚板鉄板)
2	瞬 間 乾 燥	カルトン印刷(スプレーパウダが不要)。オフ輪。ラベル印刷 多色機のトラッピング改良(例:ユニット間ランプ設置した金属印刷)
3	装置が小さい	金属印刷(20 m 余の熱風オープンの数分の1になる) チューブ印刷(膨大なビンオープン不要。ロス率の低下)
4	省 エ ネ ル ギ ー	金属印刷(乾燥および排ガス処理のためのガス代が要らない)
5	無 公 害	金属印刷, オフ輪, グラビア*など(溶剤による大気汚染がない)
6	無 臭 性	印刷物の臭いにうるさい食品カルトンに適している
7	その他(耐性)	シャンプー用プラスチックチューブ(洗剤に対し耐性が強い) 耐磨耗性を要求されるカルトン印刷物

6. 着色性

UV硬化には特定波長光の照射が必要であり、照射不十分な部分は硬化不足になる難点がある。したがって隠ぺい力の強い不透明着色皮膜を求めるためには、光線透過量不足で硬化が完了しない心配も発生する¹⁰⁾。表7で検討する限りでは、UV硬化法によって塗装する場合には、シリカ、バライトあるいは白堊などのみに限られて了うこととなる。この対策を講じない限りは、隠ぺい力の強い厚手の各色塗膜を金属面上に期待することが困難である。

7. UVとEB

これまでEBによる造膜法が急激に普及されなかったのは、原材料樹脂およびEB加速器の開発

が遅れていたためである。しかし昨今では、従来は300keV以上のタイプが多かったのに反し、最近では150~200keVの低エネルギー小型のEB発生装置が容易に入手できるようになり、材料面でもEB用のモノマー、オリゴマーの開発が次第に進められてきた¹¹⁾。表8に示すように、エネルギー効率大、光硬化開始剤不要、硬化時間短、生産床面積少、厚膜硬化可能、塗膜形態自由など特長はきわめて多く、利用性も一段と高まってきている。

8. おわりに

表9に示したように、UV硬化システム応用面はきわめて広く、公害、資源、エネルギーの各対策をはじめ、即乾性、経済性などからみても理想的な多くの特長を備えている。金属面上への造膜法として活性エネルギー利用のプロセスは今後格段の飛躍が期待されることであろう。