総論：紫外線照射による塗膜の硬化

UDC
667.645.085

Ultraviolet Radiation Curing of Coatings

長 倉 稔*・甲 斐 好 宜*

NAGAKURA Minoru KAI Yoshinori

1. はじめに

近年感光性樹脂が塗料, 印刷インキ, フォトレジスト, 静電印刷, 複写など各方面に利用され, これらに関する総説なども多数発表されている^{1)~12)}。本稿は必ずしも塗膜の硬化のみでなく, 多少塗料領域からはずれる分野があるかも知れないが, 最近の文献について二, 三紹介する。

2. 光化学反応

光の粒子1個を通常光子または光量子と呼び, それはエネルギー的には

$$E=h\nu$$

$$(h: \text{プランクの定数 } 6.624 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec})$$

$$(\nu: \text{振動数})$$

で表わされる。分子や原子が光を吸収する場合, 1時に1個の光量子, すなわち $h\nu$ だけのエネルギーを吸収することになる。光量子1モルのエネルギーは

$$E' = Nh\nu = 2.859\bar{u} \quad (\text{cal/mol})$$

$$N = 6.024 \times 10^{23} / \text{mol} \quad (\text{アボガドロ数})$$

$$\bar{u} = v/c = v/2.998 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$$

であり, 1 cm^{-1} の光量子1molのエネルギー(E'')は

$$E'' = 1.1962 \times 10^{18} \text{ erg/mol}$$

$$= 2.8589 \text{ cal/mol}$$

$$= 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

である。光量子数が一定の場合は波数が大きいほど, すなわち波長が短いほどエネルギーが大きくなるわけである。一定波長において吸収されるエネルギーは物質1mol当たりつぎのとおりである。

$$E''' = \frac{2.86 \times 10^4}{\lambda [\text{m}\mu]} [\text{kcal/mol}]$$

各波長における光量子1mol当たりのエネルギー(E''')

は表-1のとおりである。

表-1 吸収波長と光量子のエネルギー (E''')

色 調	赤	橙	黄	緑	青	紫	紫外
波 長 ($\text{m}\mu$)	750~650~590~575~490~455~395~200						
E''' (kcal/mol)	37.8	43.6	48.1	49.3	57.9	62.3	70.8 142

化学反応における活性化エネルギーは数10 kcal/molであるから, $400 \text{ m}\mu$ 以下の紫外部の光を吸収するものであれば光化学反応を起こしうることになる。共役ポリエン化合物においては共役数 n と λ_{max} との間にはつぎのような関係がある。

$$(\lambda_{\text{max}})^2 = A - BC^n$$

$$(A, B, C \text{ は定数})$$

n が増大すると λ_{max} は長波長側にずれるが, さらにケトンやアルデヒドなどのカルボニル基が導入されても λ_{max} は長波長側にずれる。 λ_{max} が長波長側にずれるということは, それだけ低いエネルギーでもその物質が活性化されやすいということである。ある物質の電子状態を基底状態から励起状態へと遷移させるために必要なエネルギーの大きさは $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ の順となり, $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が最もエネルギーが少なくすみ, 通常の光化学反応に利用されている。 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移を起こす化合物としては O, S, N のような非共有電子対をもつ原子を含む化合物であり, 増感剤として用いられる化合物の多くはこの種のものである。物質が光の作用で励起するということはたとえば1,3,5-ヘキサトリエンを例にとり分子軌道法的にいうとつぎのようなこととなる¹³⁾。(図-1)

基底状態において高いエネルギー水準にある最高被占軌道関数 ψ_3 にある電子の1個が最低空軌道関数 ψ_4 に飛び上がった状態が励起状態となる。すなわち光化学反応の多くはラジカル反応であり, その反応は基底状態での最低空軌道関数の形でできる。これに反し熱反応の場

昭和 45.12.16 受理

* 日清製油株式会社研究所

横浜市神奈川区千若町 1-3

図-1 ヘキサトリエンの電子状態

合は基底状態における最高被占軌道関数の形でできる。

光化学反応は主としてラジカル反応であるが、ラジカルの寿命は減圧下、室温で $6 \times 10^{-8} \text{sec}$ というようなきわめて短時間であるので、その間に有効に反応に関与するようにしなければならない。感光性樹脂の多くはケイ酸誘導体、ジアゾ化合物、アジド化合物、ケトン化合物、ビニル化合物などである。Oster¹⁴⁾ は理想的な感光樹脂としてつぎのような系がよいといっている。

[感光性樹脂]=[モノマー]+[増感剤]+[還元剤]

この場合の反応機構は

(D: 増感剤, A_{red} : 還元剤, ox: 酸化型, M: モノマー)

還元剤としてはアリルチオ尿素、アスコルビン酸、システイン、グルタチオン、EDTA のようなキレート化合物がある。増感剤としてはエオシン、メチレンブルー、プロフラビンなどがあり、さらに不飽和ポリエステル樹脂などの場合はカルボキシルクロリド、オルソチタン酸エステル、鉄フタロシアニン、スルホクロリド、チオフェノール、メルカプタンなどがある。ジフェニルサルファイドにあっては紫外線を吸収するとフェニルサルファイドラジカルを生成する¹⁵⁾。

これは過酸化化物と同様にラジカル反応開始剤として作用する。

3. 光硬化性樹脂と塗料

3.1 ポリケイ皮酸ビニル系

表-2 ポリケイ皮酸ビニル(PCA)の増感剤

増 感 剤	感 度
未 増 感 PCA	2.2
ピ ク ラ ミ ド	400
<i>p</i> , <i>p</i> '-ジメチルアミノベンゾフェノン	510
<i>p</i> , <i>p</i> '-テトラメチルジアミノベンゾフェノン	640
1, 2-ベンゾアントラキノン	420
3-メチル-2-ケト-1, 3-ジアザ-1, 4-ベンゾアントロン	1, 100

フォトレジストなどに用いられている感光性樹脂の代表的なものとしてポリケイ皮酸ビニル系のものがある。これは光によるビニル基の橋カケ二量化で不溶性塗膜を生じるものである。ポリケイ皮酸ビニル単独では感光度が小さいから通常 10% 以下の割合で増感剤を添加して用いる。増感剤としては表-2 のようなものがある¹⁶⁾。

中村ら¹⁷⁾はポリケイ皮酸ビニルの感光性をその紫外線吸収スペクトルから考察している。320 mμ 以上の増感領域については各増感剤の吸収強度の順位は *p*-ニトロアニリン > 5-ニトロアセナフテン > 2-ニトロフルオレン > 1, 2-ベンゾアントラキノン > ピクラミドであり、量子感度は表-3 のようである。

300 mμ 以下の紫外線に対してはあまり差がないが、通常用いる紫外線ランプの 400 mμ 以上の領域では量子感度の順位は 2-ニトロフルオレン > 5-ニトロアセナフテン > *p*-ニトロアニリン > 1, 2-ベンゾアントラキノン > ピクラミドであり、これらのことから増感剤としては2-ニトロフルオレンあるいは5-ニトロアセナフテンが吸収光エネルギーが効率よく樹脂に伝達されて橋カケ反応に使われることが認められた。またリン光スペクトル

表-3 PCA 増感剤の相対量子感度

増 感 剤	添加量 (%)	相対量子感度	
		G フィルター使用	フィルターなし
未 増 感	—	1	3700
<i>p</i> -ニトロアニリン	5	180	—
	10	370	4500
ピ ク ラ ミ ド	5	36	—
	10	46	3700
1, 2-ベンゾアントラキノン	5	60	—
	10	200	3900
2-ニトロフルオレン	5	650	—
	10	890	5300
5-ニトロアセナフテン	5	230	—
	10	680	4900

から増感剤の三重項準位がポリケイ皮酸ビニルの三重項の近くかそれ以上で、増感剤からポリマーにエネルギー移動が可能ときに始めて増感剤としての効果を示す。

量子収率 ϕ はケイ皮酸基濃度に依存し次式の関係がある。初期量子収率は 0.34 であった。

$$\phi = \beta \exp(\alpha C/C_0) \quad (8)$$

(C : ケイ皮酸基濃度 α, β : 定数)

高分子 1 分子当りの橋かけ率を P とすると厚さ d の試料単位面積当りの橋かけ数 Q_P は

$$Q_P = P \frac{Cd}{\lambda} \quad (9)$$

(λ : 平均重合度)

最小露光時間は

$$t_{\min} = \frac{2r_c Cd}{S_\phi \lambda} \quad (10)$$

$S_\phi = \phi_0 I_{\text{abs}}$ (量子感度)

r_c : 硬化の臨界橋かけ指数で硬化臨界値では $P = r_c$

ϕ_0 : 初期量子率 (0.34)

I_{abs} : 吸収光子数

で求めうる。

ポリケイ皮酸ビニルはポリビニルアルコールとケイ皮酸クロリドとの反応で得られるが、最近加藤ら¹⁸⁾は重合性ケイ皮酸エステルモノマーを合成した。すなわちケイ皮酸ビニルフェニルエステルで、そのうちでもつぎのような p -体がとくに有効でこれらは陽イオン重合によ

て末端ビニル基のみ重合に関与し可溶性ポリマーとなり、ケイ皮酸基はそのまま残存している。したがってこのものを溶剤に溶解し塗装して紫外線照射すると塗膜は不溶化する。

ポリビニルアルコールと $R \cdot (\text{CH=CH})_n \cdot \text{COOH}$ とのエステル化によるポリマーも感光性樹脂として有効であり増感剤として芳香族ニトロ化合物、アンスロン、ベンツアンスロン、アザベンツアンスロン、キノン類、ジアミノベンゾフェノニミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノフェニルケトン、ジアミノフェニルカルビノール、トリフェニルメタン、チアゾール、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、4-オキソ-1:4- α -ジアザナフタレン、4-アザナフタレン、4-オキソ-1-チア- α :7-ジアザアミデン、アクリドンなどがある。

ケイ皮酸は 273m μ に極大吸収があり、またポリケイ皮酸ビニルエステルも 277m μ に極大吸収があってその波長は変わらない。これらに紫外線を照射するとこの吸収は消失する。同様のことは赤外線吸収スペクトル、N. M. R. からも認められる。これはペンダントに存在するケイ皮酸の $\text{C}=\text{C}$ 二重結合が光照射により消失しているためである。ФЕПОРОВ ら²⁰⁾は光照射により分子間での付加環化反応および分子間での橋かけ反応の2種の反応形式があることを確認している。

ケイ皮酸エステル系としてはポリビニルアルコールまたはビニルアルコールと塩化ビニル (OH 基 20~60%) との共重合物をケイ皮酸クロリドおよび p -ニトロベンゾイルクロリドでエステル化したものは貯蔵安定性がよく 50°C 以下なら3年間保存しても光学的特性は変化せず、さらに光硬化性ラッカーとして用いた場合は解像力がよく、エッチング特性も良好である²¹⁾。またケイ皮酸基かフリルアクリル基と OH 基とを側鎖にもつ感光性高分子に多塩基性有機酸またはその酸無水物を混在させたものは耐食性感光材料として用いられる²²⁾。

3.2 不飽和ポリエステル樹脂系

塗料として最も一般的に用いられているのは不飽和ポリエステル樹脂系である。これは通常の不飽和ポリエステル樹脂において硬化促進剤の代りに増感剤を配合したもので、この増感剤が紫外線を吸収することにより前述のジフェニルジサルファイドのようにラジカルを生じ、重合開始剤の役目をするものであるから、紫外線を照射しなければ安定であり、一液型の塗料として使用する。Bayer 社で開発した“Roskydal UV-10”というものがある²³⁾。これはクリヤーないし半透明の塗料用樹脂であってそのままではケイ光灯で 20 分、コバルトを配合すると 6~8 分で硬化する。高圧水銀灯で照射すると 36~60 秒で硬化するといわれている。

Oster の理想的な感光性樹脂に近いものとして不飽和ポリエステル樹脂に光還元性色素 (エオシン, フルオレセン, ローゼベンガル, エリスロシンのようなキサンテン色素, あるいはフラビン系, アクリジン系色素) を 0.01~0.6%, および還元剤 (アスコルビン酸またはそのエステル, ヒドラジン, ベンゾイン, アセトイン, ジヒドロキシマレイン酸, アリルチオ尿素, 硫酸第一鉄など) を 0.003~0.6% 配合したものは太陽光線, タングステン灯, キセノン灯, ケイ光灯, 高圧および低圧水銀灯などで照射すると硬化する。硬化時間は 30~60 分である²⁴⁾。しかしこのものでは“Roskydal UV-10”に比べると硬化時間がやや長過ぎる。

不飽和ポリエステルのアルコール成分として分子内に

5個以上のエーテル結合をもつポリエステルをつくり、これにアクリルアミド、ベンゾインを加えさらに増感剤として2,5-ジフェニルベンゾキノンを加えた感光性樹脂組成物をポリブタジエンシートに塗布した感光性原板がある²⁵⁾。ポリエステルの酸成分としてイタコン酸およびロジンをを用いた不飽和ポリエステル樹脂に低級ケトン類および還元剤を配合したものは400W水銀灯で60分間照射すると硬化する²⁶⁾²⁷⁾。低級ケトンとしてはミヒラーケトン、アセトン、還元剤としてはベンゾトリアゾール、フェニルヒドラジンなどが用いられている。この樹脂は二重結合が側鎖にある $(-O-CO-\overset{\overset{||}{CH_2}}{C}-CO-O-)$ の

が特徴である。不飽和ポリエステル樹脂にパラフィンエマルジョンおよび重クロム酸カリウムまたはチオコールを配合するものがある。たとえばポリエステル溶液80~85, スチレン9, 50%パラフィンエマルジョン0.8, 5%重クロム酸カリウム溶液0.2, (重量部)の割合に配合したものを塗装し $<320m\mu$ のケイ光ランプで照射すると2分間で硬化した。この場合重クロム酸カリウムを配合しないで $>320m\mu$ の紫外線で照射したら硬化に6~8分要した²⁸⁾。シネルギストとして1-クロロメチルナフタレン(I), 2-ナフタレンスルホニルクロリド, I-2-クロロアンスラキノンなどがあり2,900~4,000Åの紫外線照射で、固着乾燥7~22分, 硬化乾燥11~25分である。この場合不飽和ポリエステル樹脂単独のみでなく、それにポリエポキシ樹脂を配合したのも同様に硬化するが、加熱硬化の場合、140°F, 1hrでも完全に硬化しない。紫外線硬化したものは耐摩耗性が大きであった²⁹⁾。増感剤として酢酸バナジウム, あるいはナフテン酸金属塩とベンゾイン類とを用いるものがある。この場合はゲル化時間は6~12分, 硬化時間は20分, 研磨可能時間は40分であった³⁰⁾。不飽和ポリエステル樹脂, ジアリルフタレート, フェノキシ樹脂, およびベンゾインを配合した光硬化性樹脂がある。このものは1年以上貯蔵が可能である³¹⁾。増感剤としてはベンゾフェノン類も使用されている³²⁾。塗膜形成速度および熟成におよぼすステアリルアミンの影響としては、塗膜形成速度はエアロシルを使用してもしなくても変化なく、過酸化生成速度および熟成速度は抑制される³³⁾。

アクリル酸系共重合体とグリシジルアクリレートなどの反応で得られるポリエステル樹脂に2-tert-ブチルアンスラキノンを増感剤として配合したフォトレジスト用光硬化性樹脂は60秒の処理でよい³⁴⁾。ポリアリルエステル系のポリエステルにおいて増感剤としてベンゾインエーテル, ベンゾフェノン, アンスロン, メチルイソペ

ンチルケトンのようなケトン化合物が有効であり、これらの溶剤型増感剤または樹脂の貯蔵安定性にも役立つ³⁵⁾。

3.3 油性系塗料

高岡ら³⁶⁾はリノール酸メチルを233~670mμの光で空气中で50hr照射し、照射光の波長と試料の過酸化価, カルボニル価, アルデヒド価, 共役ジエン含有率の変化を調べ、233~367mμの光はこれらの変化が大きく、短波長になるに従って変化は2~10倍になるが、410~670mμの光では劣化が小さく、照射波長の変化による影響が小さいことを認めた。

ヒマシ油の薄膜に紫外線照射したら硬化皮膜を生成した。これを赤外線吸収スペクトルで検討した結果-C:C-二重結合が減少し、強い水素結合が起きており、 $>C=O$ のピークはブロードとなり $1,720cm^{-1}$ にずれた。これを四塩化炭素溶液で調べても変わりなく、ヒマシ油の重合皮膜は分子内水素結合をもっていることがわかった³⁷⁾。キリ油にスルホニルクロリドを硬化促進剤として4%加えたものとボディ化キリ油とに紫外線照射してその乾燥速度を調べた結果、前者は3~8秒で乾燥塗膜が得られたが、後者では乾燥に95秒も要した³⁸⁾。

油性系塗膜に紫外線を照射した場合、塗膜の乾燥が促進されるのはむしろ発生するオゾンの影響による影響が大きい。この原理を積極的に取り入れて、乾燥炉に紫外線照射しオゾンを発生させた空気を送り込み酸化重合を促進することを研究している³⁹⁾。乾燥時間は1/6~1/20に短縮され、塩水浸液試験の結果も自然乾燥塗膜よりすぐれていた。この方法は感光性樹脂と異なり、塗膜に直接紫外線や熱が作用しないので温度に敏感な材料にも適用でき、連続作業が可能である。オゾン発生のためには200~280mμの紫外線が最適で、流速20~40cm/secの空気を1.5mの間照射すればよい。同様に油変性アルキド樹脂においても紫外線照射により発生したオゾンで塗膜の乾燥を促進することが試みられている⁴⁰⁾。触媒としてコバルトあるいは鉛の錯体を用いる。この方法で塗膜を乾燥する場合、赤外乾燥の場合に比べて電力は1/6でよい。

3.4 ビニル系

アクリロニトリルをジメチルホルムアミド—水中系で光重合させる場合の増感剤としては黄色染料のインダスレン3Rが最も有効である⁴¹⁾。

適当なサポートに重合促進剤を含む単体を塗布し、これに光を照射すると重合物を生じるので、未露光部分を洗い落して陰画を造る方法はよく知られている。重合可能な単体としてはアクリルアミド, N, N'-メチレン

ビスアクリルアミドのようなビニル化合物を用いこれらとゼラチンとを併用し、さらにベンゾイン、そのメチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、塩化銀、酸化亜鉛などを重合促進剤として用いる⁴²⁾。そのほかエチレン系不飽和化合物の光重合開始剤としてアゾール化合物(I)、またはアゾール化合物基をポリマー中にもつイミダゾール(II)を0.01~5%用い、250~700m μ の紫外線で照射する光重合法⁴³⁾がある。

トリメチロールプロパントリアクリレートにベンゾインメチルエーテルを増感剤として加えさらに塗膜形成剤または連鎖移動剤を加えることによって感光性印刷インキを造りうる⁴⁴⁾。塗膜形成剤としては尿素樹脂、 p -トルエンスルホアミド-HCHO樹脂、Epon 828、キリ油変性アルキド樹脂などが、連鎖移動剤としてはシクロヘキセン、トリエタノールアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ネオヘキセンなどがある。フォトレジスト用の感光性樹脂としてアルコキシソシアネートスチルベンが有用である⁴⁵⁾。

メタクリル酸アミノエチル系重合体は溶剤によく溶解し、しかも紫外線を照射すると橋かけ反応を起こし不溶化する⁴⁶⁾。N-ヒピロキシアクリルアミドのホモポリマーまたは共重合体に鉄、セレン、スズなどのハロゲン化合物または硝酸塩などを加え、光を照射するとつぎのように重合体中のメチロール基と酸化還元反応を起こし、橋かけする。75W、水銀灯(250m μ)の照射で塗膜の着色は消え、4分間で不溶化する⁴⁷⁾。

アクリル酸-エポキシ化合物との反応物に感光性物質を配合し、アクリル酸の二重結合を重合に供する感光性接着剤⁴⁸⁾、グリシジルアクリレートと多塩基酸とのエステル化合物のビニルまたビニリデン化合物との共重合体も感光性樹脂として使われる⁴⁹⁾。アクリル系樹脂の増感剤として4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸または4-ジアゾアミノジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物⁵⁰⁾、シュウ酸第二鉄アモンのような第二鉄塩⁵¹⁾、クロム酸⁵²⁾、ウラニル塩^{53)~55)}などがある。

ベンゾインアクリレートまたはメタクレートの重合体または単量体に光を照射すると

のように分解して高分子ラジカルを生ずるので、これに重合性モノマーを配合しておくで橋かけ反応を生じ不溶化するので感光性樹脂として印刷関係に利用しうる⁵⁶⁾。

末端エチレン基含有化合物の感光性樹脂の増感剤としてデュボン社の多核キノンなどを使用する特許がある⁵⁷⁾。

グリシジルメタクレートの光硬化反応の開始剤としてはメタクリルアルデヒドとメタクレートとの共重合物が用いられる⁵⁸⁾。ポリ-N-ビニルカルバゾールのような光電導性ポリマーの増感剤としては特殊なベンゾピリウム塩が使われる⁵⁹⁾。無水マレイン酸共重合物のケイ皮アルコールエステルも感光性樹脂となり、増感剤としては1,2-ベンツァンスラキノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリニトロアニリン、あるいは1-メチル-2-(ベンゾイルメチレン)- β -ナフトアゾリンなどが用いられ印刷関係に利用される⁶⁰⁾。

3.5 含窒素樹脂

アジド基含有樹脂としてはアジドスルホニル基⁶¹⁾、アジドアリール基⁶²⁾、キノン-ジアジド化合物⁶³⁾、あるいはエポキシ樹脂とクロロスルホニルまたはクロロカルボニル置換アジドアリール化合物と反応させたもの⁶⁴⁾、あ

るいはスルホクロロフェニルイソシアネートと活性水素基含有化合物との反応物をさらにナトリウムアジドで処理してアジドスルホニル基としたもの⁶⁵⁾などがある。

増感剤としてはシアニン色素、ベンザンスロン系化合物、キノン類などが用いられる。

ジアゾ化合物としてジアゾニトロソジフェニルとホルムアルデヒドとの縮合物⁶⁶⁾、アミノヒドロキシ化合物な

とナフトキノソ-(1,2)-ジアジドスルホン酸との反応生成物⁶⁷⁾, 6-ジアゾ-5-オキソ-4a-アゾニアンスラセ

ン⁶⁸⁾, ジフェニル-4-ジアゾニウム硫酸塩とホルムアルデヒドとの反応物⁶⁹⁾その他⁷⁰⁾⁷¹⁾がある。プリント配線, 製版用に適する。

そのほかアセチルベンゼンスルホアミドと $\text{R}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ のアルデヒドとの反応物をさらにホルムアルデヒドと反応させたものがある⁷²⁾。

3.6 気体状モノマーからの皮膜の製造

気体状モノマーを減圧下紫外線照射して硬化皮膜を形成する方法でビニルモノマーとブタジエン系⁷³⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾, フェノール⁷⁶⁾などがあるが, これらはいずれも General Electric Co. で行なわれており, 連続塗装装置の特許もある⁷⁷⁾。

3.7 その他

高圧ポリエチレンに 2537Å の紫外線を照射して橋かけ反応を行なった場合, 増感剤として Ph_2CO を用いた場合の量子収率は 0.07 で, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ を用いた場合のそれは 1.17 であったが, ゲル収率はいずれも 80% であ

った⁷⁸⁾。ポリオレフィンに増感剤を配合し, さらに硫黄含有化合物あるいは塩基性染料を加えた感光性着色樹脂がある⁷⁹⁾。

ナイロン分子の末端にパラベンゾイルフェニルグリシジルエーテル基をもつ感光性ナイロン⁸⁰⁾, あるいはナイロンやポリエステル樹脂に CuCl_2 や AgNO_3 のような遷移金属塩を配合したもの⁸¹⁾がある。

ウレタン樹脂ではジイソシアネートとつぎのような二重結合を含むポリオールとの反応物が感光性樹脂としてある。

そのほか N-ニトロソアミノ基を含有するエポキシ樹脂⁸²⁾, エポキシ-フェノール⁸³⁾, ショッププライマーあるいは静電写真用感光材料となるジアルカノールアミン変性エポキシ樹脂⁸⁴⁾, 芳香族炭化水素-HCHO 樹脂⁸⁵⁾, ケトン樹脂⁸⁶⁾, スチリルケトン基を含むポリカーボネート⁸⁷⁾, 増感剤としてニトロベンゼンスルフェニルカルボキシレートを含むフェノール樹脂⁸⁸⁾, アミノ樹脂⁸⁹⁾⁹⁰⁾⁹¹⁾, ベンゾイル結合を分子中にもつビニル共重合物⁹²⁾などがある。

4. 塗 装^{93)~104)}

現在一般には不飽和ポリエステル樹脂系が主として木工塗装関係に用いられている。光源としては 300~400 mμ の波長のものであればよく, 膜厚 16 mil の硬化塗膜を得る場合, 硬化に要する時間は高圧水銀灯で 50 秒, 低圧水銀灯で 2 分, ケイ光紫外線ランプで 10 分以上である。紫外線照射による塗膜の乾燥装置としては図-2¹⁰⁵⁾のようなものがある。

5. お わ り に

現在感光性樹脂として用いられているものはいずれもラジカル反応により重合または分解を起こすものが多い。コストの点を考えるとその樹脂の骨格は自ら制限されてくる。結局は如何に有効な増感剤を選択し, 量子収率を上げるかということになる。

さらに同じラジカル反応でも熱反応の場合と光化学反応の場合とでは生成物の立体構造が異なることもある。塗料用樹脂とはあまり関係ないかも知れないが, 最近光を用いずに光化学反応を行なう方法が研究されている。たとえば 1,2-ジオキセタン環を含む化合物を熱分解すると $\lambda_{\text{max}}=430\sim440 \text{ m}\mu$ にカルボニル基の一重励起状態による発光がみられる。またつぎのような光化学的反応が起こる¹⁰⁶⁾。

①…U.V.ランプのカバー ②…ランプ距離調節
③…U.V.ランプ ④…シャッター調節 ⑤…ギヤ
ー ⑥…コンベヤ ⑦…コンベヤバンドの幅の調節

図-2

(I) から生じた励起カルボニル化合物がエネルギー源となっている。

文 献

- 1) 菊池真一, 化学の領域, 14, 624 (1960)
- 2) 角田隆弘, 有合化, 20, 1120 (1962)
- 3) 津田稷, 化学工業資料, 30 [5], 205 (1962)
- 4) " , 高分子加工, 13, 560 (1964)
- 5) 大河原信, 化学と工業, 16, 550 (1963)
- 6) 友田宜忠, 高分子, 13, 268 (1964)
- 7) 大河原信, 有合化, 21, 664 (1963)
- 8) 金城紀久雄, 化学工業, 11, 236 (1961)
- 9) 三原一幸, 塗装技術, 4 [9], 65 (1965)
- 10) 大河原信, 長谷川正木, 津田稷, 永松元太郎, 池田友昭, 佐藤健蔵, 木村守男, 友田宜忠, 高分子, 19 [215], 94~159 (1970) (感光性樹脂特集)
- 11) 木村守男, 塗装技術, 9 [8] (臨時増刊号), p. 164 (1970)
- 12) 長倉 稔, *ibid.*, p.172 (1970)
- 13) 井本 稔, 「講座有機反応機構5」, p.258 (1967) 東京化学同人社刊
- 14) G. Oster, *Phot. Eng.*, 4, 173 (1953); *Nature*, 173, 300 (1954); *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 595 (1957)
- 15) U. Schmidt et al., *Ang. Chem.*, 75, 299 (1963)
- 16) E. M. Robertson et al., *J. Appl. Poly. Sci.*, 2, 308 (1959)
- 17) 中村賢市郎, 菊池真一, 日化, 87, 930 (1966), *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1977 (1968)
- 18) M. Kato, *J. Polymer Sci.*, B-7, 605 (1969) 日本化学会第23年会講演, No. 02425 (1970)
- 19) Belg., 623,971
- 20) ФЕДОРОВ, Ю. И. et al., *Высокомолекул Соедин Сср Б*, 10 [8], 611 (1968)
- 21) Pietsch Herward et al., (VEB Filmfabrik Wolfen), Ger. (East) 59, 237; Brit. 1,152,097 Fr. 1,524,175
- 22) 津田, 特公, 昭 45~21441
- 23) *Paint Tech.*, 32 [5], 50 (1968)
- 24) 滝本ら (日べ) 特公, 昭 42~8478
- 25) 鈴木ら (旭化成) 特公, 昭 43~19125
- 26) 特公, 昭 45~18075 (東芝)
- 27) 特公, 昭 45~24227 (")
- 28) Wiederhold, Hermann, Ger. Offen. 1,802,904 C. A., 72, 80459 f (1970)
- 29) Mary G. Brodie, U. S. 3,326,710 (Sherwin-Williams Co.)
- 30) Schmidt Guenther, Ger. 1,297,269 (Herbol-Werke Herbig-Haarhaus A.-G.)
- 31) Benson Burton A., Brit. 1,198,316 (Minnesota Mining and Manfg. Co.)
- 32) Vernon Lee Bell, U. S. 3,518,175 (E. I. du Pont de Nemours and Co.)
- 33) Zubov, P. I. et al., *Kolloid. Zh.*, 32 [2], 218 (1970), C. A., 73, 26686 k (1970)
- 34) Celeste, Jack R., U. S. 3,448,089 (E. I. du Pont de Nemours and Co.)
- 35) Fr. 1,487,028 (FMC Corp.)
- 36) 高岡, 小林, 外山, 工化, 73, 444 (1970)
- 37) G. V. Rudnaya, Yu. L. Rivlina, and P. M. Bogatyrev, *Lakokrasoch. Mater. Ikh. Primen.*, 1967 [2], 23; C. A., 67, 44882 b (1967)
- 38) B. L. Sites and M. S. Agruss, U. S. 3,052,568 (Miehle-Goss-Dexter Inc.)
- 39) R. Klose, *Ind. Lockir Betrieb.*, 36 [6], 234 (1968)
- 40) *Peintures Pigments Vernis*, 46 [2], 155 (190)
- 41) D. Feldman, V. Nuta, Cr. Simionescu, *Rev. Roumaine Chim.* 14 [11], 1407 (1969)
- 42) Belg. 622,882 (General Aniline & Film Corp.)
- 43) 特公, 昭 45~3384
- 44) Brit. 1,189,259 (Sun Chemical Corp.)
- 45) Brit. 1,192,660 (Upjohn Co.)
- 46) G. Pogány and Z. Borha, *Plaste u. Kautschuk*, 10 [1], 728 (1963)
- 47) 特公, 昭 44~31823 (工業技術院)
- 48) U. S. 3,450,613
- 49) U. S. 3,448,089
- 50) S. African, 68-04,301; C. A., 71, 31474c (1969)
- 51) U. S. 3,101,270

- 52) U. S. 3, 102, 030
53) U. S. 3, 061, 431
54) Ger. 1, 055, 814
55) Ger. Offen. 1, 902, 639 ; 1, 917, 917
56) 大河原信ら, 日本化学会第 19 年会, 4T301, 特公, 昭 45~34705
57) U. S. 3, 046, 127, Belg. 639, 767, U. S. 3, 445, 229 ; 3, 458, 311 特公, 昭 40~10985
58) U. S. 3, 450, 615
59) U. S. 3, 526, 502
60) Katz, Leon, et al., Fr. Demando 2, 009, 112, C. A., 73, 46355e (1970)
61) U. S. 3, 467, 518
62) Neth. Appl. 6, 607, 672
63) U. S. 3, 046, 111
64) 特公, 昭 44~31837
65) 特公, 昭 45~33061
66) U. S. 3, 050, 502
67) U. S. 3, 046, 110
68) S. African 68-01224
69) 特公, 昭 45~28594
70) U. S. 3, 046, 128
71) U. S. 3, 417, 055
72) U. S. 3, 418, 282, 特公, 昭 43~27437
73) W. A. Nelson, Tech., Pap., Reg. Tech. Conf., Soc. Plast. Eng., Mid-Hudson Sect. 1967, (Nov. 6~7), 110-12 ; C. A., 70, 88314j (1969)
74) 特公, 昭 44~27238
75) Brit. 1, 119, 735
76) Brit. 1, 163, 060
77) U. S. 3, 518, 111
78) A. A. Kachan et al., Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR 1966 [10], 1312 ; C. A., 66, 29472d (1967)
79) G. C. Newland, U. S. Pat. Off. 766, 370
80) U. S. 3, 474, 071, 特公, 昭 45~25913
81) Ger. Offen. 1, 946, 438 ; C. A., 73, 26200x (1970)
82) Ger. 1, 191, 067
83) Brit. 1, 187, 652
84) 特公, 昭 44~9577
85) Fr. 1, 559, 495
86) U. S. 3, 458, 312
87) U. S. 3, 453, 237
88) Belg. 698, 479
89) G. A. Phlipot et al., J. Def. Publ., U. S. Pat. Off. 763, 397 ; C. A., 71, 26546y (1969)
90) Fr. 1, 579, 538
91) U. S. 3, 507, 659
92) Fr. 1, 551, 563
93) *Holzbearbeitung*, 17 [1], 19 (1970)
94) M. Patheiger et al., *Paint Varnish Product.*, 60 [2], 44 (1970)
95) *Paint Varnish Product.*, 60 [2], 47 (1970)
96) W. Keul, *VDI Z.*, 111 [8], 489 (1969)
97) W. Deninger et al., *Ind. Lackierbetrieb.*, 37, [3], 85 (1969)
98) H. Dittrich, *Holz.*, 15 [10], 6, 8 (1968)
99) *Ind. Lackierbetrieb.*, 36 [11], 479 (1968)
100) W. Deninger et al., *Farbe Lack.*, 74 [12], 1179 (1968)
101) W. Deninger et al., *Paint Mf.*, 39 [8], 24 (1969)
102) R. H. Chandler, *Paint Technol.*, 34 [2], 21 (1970)
103) *Ind. Lackierbetrieb.*, 38 [1], 3, [2], 67 (1970)
104) W. Zeh, *Holz.*, 15 [6], 18 (1968)
105) P. Brown, *Metal finish*, 68 [2], 53 (1970)
106) E. H. White et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5194 (1969)