電子線硬化型樹脂

山岡 亜夫*・草木 里一郎**

1. はじめに

ビニルモノマーの光重合反応を利用した光硬化性樹脂は UV 塗料, UV インキ, UV 接着剤などに応用され乾燥時間の著しい短縮を実現した。しかし, 光硬化性樹脂は本質的に光透過性の良い塗膜にしか用いることができず, 顔料を多量に含む塗料, 厚膜インキ層あるいは接着剤などの内部層の硬化には適用が困難である。

一方, 高電圧で加速した電子線は光に比較して物質透過性が大きく, かつ紫外線よりも高エネルギーを与えることが可能なため上記の光硬化が困難な塗膜層の硬化に適している。電子線照射は従来, 導線ケーブルの被覆やゴムシートなどの高分子材料の改質に用いられているが, 発生装置および X 線防護設備が大がかりであった。しかし最近比較的簡便に取り扱える低エネルギー照射装置が開発され, 電子線 (EB) 硬化技術の研究が活発化してきた。

2. EB 硬化の特徴

2.1 UV 硬化と EB 硬化^{1,2)}

EB 硬化は線源のヒーターから放出される熱電子を数

昭和 60. 1. 17 受理

Electron Curable Resins

Tsuguo YAMAOKA and Riichirou KUSAKI

* 千葉大学工学部

千葉県千葉市弥生町 1-33 (〒260)

** 大蔵省印刷局研究所

東京都北区王子 1-6-1 (〒114)

〔氏名〕 やまおか つぐお

〔現職〕 千葉大学工学部画像応用
工学科教授・理博 〔趣味〕 音楽
旅行 〔経歴〕 昭和 37 年千葉大
学工学部卒, 47 年~48 年米国ヒ
ューストン大学化学科にて“視覚
組織レチナールシク塩基の光化
学”の研究, 49 年千葉大学助教
授, 57 年同教授。

100 kv の電圧で加速し樹脂に照射する。この加速電子は数 100 KeV の運動エネルギーを得て樹脂を構成する原子・分子と衝突しながらそのエネルギーを失っていく。衝突の際に原子・分子はエネルギーを吸収して平均 70 eV 程度の 2 次電子を放出する。この 2 次電子は密度 1 程度の固相内では半径約 10 Å のところで原子・分子のイオン化や励起を行い, この際に放出される電子もやはりこの付近でイオン化や励起を生じさせる。そのため, この付近は多数の励起, またはイオン化された原子や分子, すなわち活性種が生じる。これはスパーと呼ばれ平均 5~7 個の活性種が発生する (図-1)。このような活性種は, 分解による遊離基の生成, 励起状態からの反応, あるいは基底状態分子との反応など下に示すようなさまざまな化学過程を経て遊離基やイオン種を生成す

図-1 加速電子線による励起

〔氏名〕 くさき りいちょう

〔現職〕 大蔵省印刷局研究所印刷
研究部勤務 〔趣味〕 読書, スポ
ーツ 〔経歴〕 昭和 42 年大蔵省
印刷局滝野川工場インキ課入局,
47 年同局研究所に転勤, 現在に
至る。

る。したがって、樹脂中にラジカル重合やイオン重合を行う官能基が存在すると生成した遊離基やイオン種が開始剤となり重合が生じて樹脂が硬化する。

一方、UV 硬化では 365 nm を中心とする紫外線が用いられる。この紫外線のエネルギーは約 4 eV であるためモノマーに加えて、このような低エネルギーで励起され遊離基を発生する物質が存在しないと重合は生じない。たとえば、よく用いられるアクリレートモノマーの場合、アクリロイル基は 250 nm 以下の短波長紫外線しか吸収しないため 365 nm 付近では励起できず重合も生じない。そのため、この波長域に吸収を有し、かつ励起状態から効率よく遊離基を生成する物質、すなわち光重合開始剤を用いなければならない。しかし、電子線では数 10～数 100 KeV のエネルギーを持つため紫外域に吸収を持たない分子でも励起あるいはイオン化でき、前述の機構により重合反応を開始させることができる。重合の素反応からみれば UV と EB では開始過程の相違が主で後続反応には大きな差はない。したがって、UV 硬化に用いる樹脂系を EB にそのまま用いることができる。しかし、EB ではラジカルの生成が非選択的に生じるため、バインダー高分子に生成した遊離基が開始点となってバインダーへのグラフト化率が UV の場合より高くなったり、急速な硬化による応力集中などで硬化樹脂の特性はかなり異なることが考えられる。開始過程の素反応の違いから UV 重合速度は (1) 式³⁾により、また EB 重合速度は (3) 式²⁾で表わされる。

ここで、 $I_{0\lambda}$: 波長 λ nm の照射光強度 (einsteins/cm²·s), $[In]$: 光重合開始剤濃度 (mol/l), l : 塗膜層の厚さ

(cm), Φ : 開始ラジカル $R \cdot$ 生成の量子効率, f : 開始剤効率, ϵ_λ : 波長, λ における開始剤の分子吸光係数。膜厚 l が非常に小さい場合、あるいは $\epsilon_\lambda [In] l$ が非常に小さい場合には (1) 式は (2) 式のように簡略化できる。

$$R_p = k_p \cdot k_t^{-1/2} [M] \cdot \Phi^{1/2} \cdot I_{0\lambda}^{1/2} \times (2.303 \times 10^8 \cdot f \cdot \epsilon_\lambda [In] l)^{1/2} \quad (2)$$

EB 硬化の場合、重合速度は次式で表わされる²⁾。

$$R_p = k_p k_t^{-1/2} [M]^{3/2} \cdot G_R^{1/2} I^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 G_R : モノマーよりの開始ラジカル生成の G 値, I : 電子線強度。

光硬化の場合には膜厚が非常に薄い場合や $\epsilon_\lambda [In] l$ (開始剤による吸光度) が小さい場合に層内でほぼ均一に光照射が行われるため R_p は (2) 式で表わされ、EB 照射の場合の (3) 式とよく対応することがわかる。すなわち、EB 照射では透過性がよいため膜が厚い場合でも、UV 照射の場合の薄膜層と同様の重合性を得ることができることを示している。また、UV の場合には開始剤のみが、吸収した光を有効に重合反応は結びつけていくことができるため、開始剤と光の相互作用、 $\epsilon_\lambda [In]$ が重要な寄与をする。しかし EB 照射ではモノマー (およびバインダー樹脂など) が全て開始剤の役割を果たすため、 R_p に対するモノマー濃度の寄与は光の場合よりも大きくなる。ただし実用的な系でよく行われるようなバインダー樹脂中にモノマーを混合したような系では、バインダー樹脂にも開始ラジカルが生成するため単純に (3) 式とはならない。

2.2 開始剤

開始剤を必要としないことが EB 硬化の最大の特徴の一つである。そのため、コスト、毒性、樹脂の黄変、貯蔵安定性など開始剤に伴う問題は一挙に解決される。また、開始剤と樹脂の相溶性について配慮する必要がないため、樹脂の選択範囲が大きくなる。硬化膜特性の相違などについての詳細な検討が望まれる。

2.3 透過性

EB と UV の大きな相違点の一つに透過性の違いがある。EB の場合透過性は光学的な透明性には関係せず、物質の密度に依存する。従って、不透明な塗膜あるいは多重層の硬化も可能である。

樹脂に照射された加速電子のエネルギー減衰は樹脂の阻止能 ($-dE/dt$) で (4) 式のように表わされる¹⁾。

$$-dE/dt = \frac{4\pi e^4 z'^2}{v^2 m} N Z \log \left(\frac{2mv^2}{\bar{I}} \right) \quad (4)$$

ここで、 E : 電子の運動エネルギー, t : 移動距離, z' : 荷電数, N : 原子密度, Z : 原子番号, $\bar{I}$: 平均励起エネルギー。

図-2 電子線の加速エネルギーと透過性

(4)式より阻止能は電子密度 NZ に比例する。減衰した電子線のエネルギーは樹脂の励起やイオン化に用いられるため電子密度の大きい樹脂系ほど効率よくエネルギーを吸収する。しかし、照射電子の透過性は小さくなり厚膜の硬化には適さない。また、阻止能は(4)式から電子の速度が大きくなると減少するため加速電圧が大きくなって電子線の透過性が高くなり厚膜の硬化が可能となる。実際的にはEBの透過性はほぼ密度に逆比例しており、密度が3倍になると透過距離は1/3になる。一般的には加速電圧が300kV以下の低エネルギー加速装置においては400 μm 程度、中高エネルギー加速装置では1mm以上の塗膜層の硬化が可能である。図-2に150~300kVの加速電子線の比重1の物質に対する透過性を示す⁴⁾。例えば、200kVで加速した電子線は300 μm 以上の深さまで透過し、深さ200 μm の所の線量は表面線量の60%となる。被照射物が100 μm 以下であれば150kV、300~400 μm のものでは300kVで十分といえる。従って、紙、フィルムあるいは金属等のコーティング、印刷インキや接着剤の硬化は低エネルギー加速装置

(カーテン型)で可能である。

2.4 酸素阻害

UV, EB硬化いずれにおいても、樹脂材料がラジカル重合を利用したものでは空気中の酸素による重合阻害が起るため硬化性が悪くなる。EB硬化では酸素による重合阻害の防止と同時にオゾン発生を防止するために窒素ガスなどの不活性ガスを使用している。不活性ガスの使用は経済性の面からEB硬化における問題点の一つとなろう。酸素阻害を受けない樹脂系、たとえばカチオン重合系やポリチオール・ポリエン反応を利用する可能性もあるが、現段階では実用化されておらず今後より詳しい研究を期待したい。

2.5 経済性

表-1には熱, UV, EB各硬化法の概略的な特徴を示した。エネルギー効率において熱硬化の場合は乾燥炉全体を加熱することになるので、硬化は関与するエネルギーは全体の1%にすぎない²⁸⁾。UV硬化においては高圧水銀灯の出力の大部分は赤外領域で近紫外領域の光は約18%であることと、照射器の反射板やハウジングによる損失を考慮するとエネルギー効率は7~8%となる¹³⁾。これらに比べEB硬化では加速器の入力エネルギーの約60%が有効に利用できる。

W. J. Ramler²⁸⁾のコイルコーティングの硬化における消費エネルギーの分析結果を図-3に示すが、UV, EB硬化は熱硬化に比べエネルギー消費がきわめて小さいことがわかる²⁹⁾。処理速度においては熱硬化の10分、UVの1秒に対して、EB硬化では0.1秒と速い。

硬化装置の導入コストはEB硬化が他に比べて高く、また材料コストは光開始剤を用いるUV硬化が高く、溶剤型樹脂が多く使用される熱硬化は最も安い。以上が3種の硬化方法の概略的な比較であるが工業的には設備費とランニングコストを含めた総合的な経済性が重要な

表-1 各種硬化方式の特徴

	熱硬化	UV硬化	EB硬化
エネルギー (eV)	0.01~0.1	3~8	0.15~3×10 ⁶
エネルギー消費 ²⁸⁾	100	5	2
エネルギー効率 (%) ¹³⁾	1	7~8	50~70
処理速度	10 min	1 s	0.1 s
温度上昇	大	中	小
溶剤	必要	—	—
反応開始剤	一部必要	必要	—
不活性ガス	—	一部必要	必要
乾燥炉面積	大	小	小
乾燥(硬化)装置コスト	小	小	高
材料(被硬化物)コスト	小	高	中

図-3 熱, UV, EB による硬化と消費エネルギーの比較

意味を持つ。そして、これは規模や用途など個々のケースで大きく異なる。

設備費は熱硬化に比べ EB 硬化が割高になる。しかし、据付面積の節減、生産性を考慮すると単位生産能力当りの総建設費はあまり大きな差がなくなる。ランニングコストの比較では熱硬化法は消費エネルギーと生産性の点から、材料費の低価格と不活性ガスを使用しないことを割り引いてもかなり割高となる。

EB 硬化は当初設備費が高いが消費エネルギーが少なく、また処理速度が速いため、10 年以上同一設備で稼動した場合には熱、UV 硬化よりも低コストになるとの見解が多い。しかし、ここで問題となるのは不活性ガスの使用である。EB 硬化システムで使用する不活性ガス(窒素)のランニングコストに占める割合は 70% を越える場合が多い。表-2 に沢井ら⁹⁾が光沢紙加工で実験したコストの概算例を示した。ここで、人件費を除いた 1 時間当りの運転費中の窒素ガスコストの割合は 94% にも達している。この計算では窒素を 150 円/m³ で購入しているが、これは通常のボンベ買いの価格で、タンクローリー買いの場合は 40 円/m³ である。また、消費量も通常、照射幅 100 cm 当り 22~65 m³/hr である。そこで窒素を 40 円/m³ とし、50 m³/hr 使用したとすると 1 時

表-2 電子線硬化法のコスト概算⁵⁾

電 子 線 法			
初期投資		金 額	1 時間当り
	電子線照射機(100 cm 幅)およびコーターなど 附帯設備	1 億 1 千万円	4,584 円
	(10年償却 8 時間稼動)		
運転転費	電子線照射機およびコーターなど 20 kWh	20 円/kWh	400 円
	冷 却 水 10 m ³ /day	300 円/m ³	375 円
	窒素ガス 80 m ³ /h	150 円/m ³	12,000 円*
	人 件 費 2 人	10,000 円/人・日	2,500 円
計			19,859 円
塗料など	塗 料(固形分100%)	1,300 円/kg	
	塗膜厚さ(5 g/m ³)	6.5 円/m ³	
	生産スピード 90 m/min		5,400 m ³
コスト	1 m ² 当りのコスト	3.7 円+6.5 円=10.2 円	

* 消費量について技術的改善が見込まれる。

間当りの窒素ガス価格は 2,000 円となる。しかし、この場合でも人件費を除いた窒素代の運転費中の割合は 72% にもなる。従って、EB 硬化では超高速処理を行わない限り UV 硬化に比べて経済的とはならない。以上のように経済性の観点からは EB 硬化を UV 硬化の代換技術として取り入れることのメリットはあまりないと考えられる。それよりもむしろ EB 硬化システムは、UV 硬化を応用できない分野、あるいは他の硬化法では出すことのできない品質特性を得られる分野に应用されてはじめて効力を発揮するものと考えられる。

2.6 EB 硬化性に及ぼす添加物の影響

EB 硬化においては顔料等が添加されたインキや塗料においても透過性が大いいため硬化性が優れていることを先に述べた。しかし、添加される物の種類により硬化性が異なる場合がある。インキや塗料では顔料含有量は比較的多い(20~70%)のでその影響も大きい。有機顔料の EB 硬化への影響については T. H. Huemmer⁶⁾によると、フタロシアニン、インダンスロン、フラバンスロン等の顔料は EB 硬化性を促進する効果がある。しかし、塩素が置換された構造では反応性は低下する傾向がある⁷⁾。

顔料以外の添加物については R. A. Hicker⁸⁾の実験結果を表-3 に示した。これは芳香族ビニルエステル樹脂・ブチルアクリレート系に各種の無機化合物を添加した場合の電子線感度を示している。塩化コバルトおよび

表-3 芳香族ビニルエステル／ブチルアクリレート系樹脂の電子線硬化法に対する無機化合物添加の効果^{7,9)}

添 加 物	硬化線量 (Mrad)
な し	1.0~1.25
酸化マグネシウム	1.0
酸化亜鉛	1.25
塩化第1錫	1.25
塩化第2錫	1.25
塩化アルミニウム	1.0
塩化コバルト	0.75
塩化第1銅	4.0
塩化第1鉄	9.0
硫化第1錫	1.0
硫化第1鉄	1.0
亜硫酸ナトリウム	1.0
亜りん酸ナトリウム	1.0
修 酸 鉄	1.25
臭化カリウム	0.75

臭化カリウムは促進効果を示すが、塩化第1銅、塩化第1鉄は著しく硬化性を遅らせる⁹⁾。また、A. Ф. Никол-АЕв¹⁰⁾らは不飽和オリゴエステル／トリエチレングリコールジメタクリレート塗料のEB硬化において、CO²⁺化合物を0.2%添加することにより硬化性が增大することを報告している。

2.7 EB照射による基材への影響

(1) 基材の劣化

高分子に電子線を照射すると架橋や崩壊などの反応が生じる。表-4に典型的な高分子を架橋型と崩壊型に分類して示した¹¹⁾。電子線照射によるこのような高分子の化学反応は超LSI製造などのリソグラフィ技術の分野ではEBレジスト材料としてむしろ積極的に利用されているが、ここでは省略する。

このように、EB照射により基材（被印刷体、被塗基材等）として用いられるプラスチックや紙等への影響は十分考慮する必要がある。たとえば、紙はセルローズのグリコシド結合の切断に起因する崩壊が比較的低線量でも生じるため劣化現象が著しい。特に、耐折強度の低下は1 M rad以下の低線量領域でも顕著に現われる。図-4および-5に証券用紙、コート紙ならびに上質紙のEB照射と耐折強度の関係を示した。証券用紙は特に耐折強度の低下傾向が大きい。また、引裂き強度の低下も比較的大きい。その他の紙質特性の変化はあまり大きくないが紙質特性全体を総合すると曲げに弱く、硬く、もろくなり、「老化」と同様の現象を示す。従来、印刷の分野では2~3 M radなら問題ないとされているが、耐折

表-4 放射線照射による架橋および崩壊高分子の分類^{11,41)}

架 橋 型	崩 壊 型
ポリエチレン -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	ポリイソブチレン CH ₃ CH ₃ -CH ₂ -C-CH ₂ -C- CH ₃ CH ₃
ポリプロピレン -CH ₂ -CH-CH ₂ -CH- CH ₃ CH ₃	ポリα-メチルスチレン CH ₃ CH ₃ -CH ₂ -C-CH ₂ -C- C ₆ H ₅ C ₆ H ₅
ポリスチレン -CH ₂ -CH-CH ₂ -CH- C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	ポリメタアクリレート CH ₃ CH ₃ -CH ₂ -C-CH ₂ -C- COOR COOR
ポリアクリレート -CH ₂ -CH-CH ₂ -CH- COOR COOR	ポリメタクリルアミド CH ₃ CH ₃ -CH ₂ -C-CH ₂ -C- CONH ₂ CONH ₂
ポリアクリルアミド -CH ₂ -CH-CH ₂ -CH- CONH ₂ CONH ₂	ポリビニルクロライド Cl Cl -CH ₂ -C-CH ₂ -C- Cl Cl
ポリビニルクロライド -CH ₂ -CH-CH ₂ -CH- Cl Cl	セルローズ セルローズ誘導体 ポリテトラフルオロエチレン ポリトリフルオロクロエチレン
ポリアミド ポリエステル ポリビニルピロリドン 天然ゴム ポリシロキサン ポリビニルアルコール ポリアクロレイン

図-4 EB照射による用紙の耐折強度の劣化（証券用紙）

強度や引裂き強度が重視される分野では1 M rad以下の出来るかぎり低線量の照射が望ましい。

(2) 染料および顔料の変退色

インキや塗料等に配合された顔料、塗料の変退色はもちろんであるが着色基材の変退色も注意を要する。

図-5 EB 照射による用紙の耐折強度の劣化（上質紙およびコート紙）

シアニンブルー、シアニングリーン、アゾ系赤色顔料に高線量（30 Mrad）の EB を照射すると暗色化する傾向が報告されている¹²⁾。染料は更に低線量で分解等の影響が予想されるので留意を要する。

2.8 線量の単位

EB 硬化システムにおいて線量単位は通常吸収線量 (rad) を用いる。物質 1g が 1erg のエネルギーを吸収したときその物質の吸収線量は 1rad である。ICRU（国際放射線単位委員会）の勧告により国際単位系として Gy（グレイ）の使用が推奨されている。すなわち、 $1\text{rad}=1\text{erg/g}$, $1\text{Gy}=1\text{J/kg}=100\text{rad}$ である。

rad は照射線量でなく吸収線量であるが個々の物質に対して厳密に測定することは難しいため、標準的な物質に対するエネルギー吸収に換算して用いる。つまり、EB 装置で「1rad を照射する」ということは標準的な物質が 1rad のエネルギーを吸収する条件で照射するという意味である。実際にはドジメートフィルムなどの線量計で測定を行い、EB 照射条件と線量の関係を調べたりする。

3. EB 照射装置

タングステンなどの金属（陰極）を高温に加熱して発生する熱電子（0.3 eV 以下）にグリッドを界して陽極をおき、電圧を加えて加速する。そしてこの加速電圧に応じたエネルギーを持つ電子を被照射体に照射する。なお陽極にかかる電圧は電子の運動エネルギーを、また電流は発生する電子の数、つまり電子線密度を規定する。電子線発生部と加速部は高真空（ 10^{-5} Torr 以下）にする必要がある。大気中に取り出す場合は高真空部に窓をつけ、これを通して取り出す。窓の材料は一般にはチタンやアルミニウムの箔が用いられる。特にチタンは高温で

図-6 走査型電子線加速装置の略図

図-7 エレクトロンカーテン型電子線加速装置の略図

の機械強度が大きく薄くすることができ、更に比重が小さいため電子の透過性が良い⁴³⁾。

電子線を実際に照射する方法は走査型とエレクトロンカーテン型がある。走査型の基本構造を図-6 に、また米国 ESI 社で開発されたエレクトロンカーテン型を図-7 に示す。これらの方法には一長一短がある。走査型では細い電子ビームを用いるため多数回の電子の加速が容易に行えるので高エネルギー電子線（300 keV 以上）を得ることができる。反面装置の全長が大きくなるきらいがある。

一方、カーテン型は多数回の加速を行うことが困難なため加速電子のエネルギーは高々 150~300 KeV である。しかし、装置がコンパクトであることや低エネルギーであるために副次的に発生する X 線の遮へいが楽であり経済的にも有利である。

なお、低エネルギー型にはカーテン型の他に線状のフィラメントを複数本並列に並べたブロード型がある。これはカーテン型の特許に抵触しない方式であるが、幅方

	線状フィラメント型		走査型
	エレクトロカーテン型	ブロードビーム型	中高エネルギー
方式
エネルギー	150KV~300KV	200(150)KV~275KV	300KV以上
メーカー	エナジーサイエンス社 (ESI)	RPC社	○エナジーサイエンス社 ○ハイボルテージ社 ○日新ハイボルテージ社 ○ラジエーションダイナ ミックス社 ○ヴェルナー&プライデ ル・ヒルデブランド社

図-8 各種電子線加速装置の照射方式

向に電子線照射密度が均一でなく、またフィラメント切れの確率も増す恐れがありあまり普及していない(図-8)。

カーテン型は 1971 年に 1 号機が完成され、1984 年現在 150 台を越える販売実績を持つようになっている。最近ではフィラメントを複数本並べて処理能力の高速化を図っている。図-9 は ESI 社の最新機種(EC-6)の略図であるが同一チャンパー内に 4 本のフィラメントを納め、1 M rad で 1,800 m/min の高速処理能力を持つ。

4. EB 硬化用樹脂

EB 硬化と UV 硬化の素反応における基本的な相違は開始過程のみであるため、現在 EB 硬化用樹脂として用いられているほとんどのものは UV 硬化にも用いられているアクリル系のモノマーやプレポリマーである。EB 硬化では開始剤が不要であるため樹脂の選択の幅は UV 硬化よりも広がる。しかし、工業的利用においては塗膜性能と合せて、基材等への EB の影響から硬化速度が重要な特性となる。通常、ビニル系モノマーは電子線活性を示すが EB 感度は、アルキルアクリレート>アル

図-9 エレクトロカーテン型最新機種(EC-6)の構造
キルメタクリレート>ビニルエステル>スチレン誘導体
>アクリルモノマー、の順である¹³⁾。このうち、アクリル系モノマーは特に硬化速度が速く、かつポリマーやオリゴマーへの化学的な導入が容易であるため最も広く用い

表-5 反応性希釈剤として用いられる主な単官能アクリレートモノマー

化 合 物 名	構 造 式	粘 度 (CP/25°C)	P.I.I.	分子量
2-エチルヘキシルアクリレート (EHA)	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9$	1.54	8 (4.5)	184
2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$	5.34 (28°C)	8	116
2-ヒドロキシプロピルアクリレート (HPA)	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_4\text{CHOH}$	8.06 (28°C)	— (6.0<)	130
テトラヒドロフルフリルアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$	2.8	8	156
フェノキシエチルアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$	3~4	1.5	192
ノニルフェノキシエチル アクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ -C ₉ H ₁₉	80	2.0	318
テトラヒドロフルフリルオキシ エチルアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{O}$	—	—	200
テトラヒドロフルフリルオキシ ヘキサノジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}(\text{OC}_5\text{H}_{10}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}})_2\text{OCH}_2\text{O}$	20~200	1.6	270 (n=1)
1,3-ジオキサンアルコールの ε-カプロラクトン付加物の アクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}(\text{OC}_5\text{H}_5\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}})_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$	250	0.1	470
1,3-ジオキソランアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$	10	1.6	214

られている。通常、モノマーやプレポリマーを単独で用いることは少なく、多くの場合種々組合せて用いる。したがって、要求特性にできるだけ近づけるための配合技術が工業的には重要な鍵となる。基本的には要求される塗膜性能に見合うプレポリマーを選択する。そして、これらプレポリマーは分子量が大きく高粘度のものが多いため、これを希釈するための希釈性能の良好なモノマーを選ぶ。そして更に、硬化性能および塗膜性能を改良するために多官能モノマーを選択し混合するという方法が一般的な配合法である。

4.1 アクリル系モノマー

アクリル系モノマーにはメタクリル系とアクリル系がある。メタクリル系はP.I.I (一次皮膚刺激性) が低く金属やプラスチックに対する接着性が良く、Tg 点の高い硬化皮膜が得られる。しかし、硬化速度が低くアクリル系モノマーに比べ硬化に必要な線量は5~10倍増加する。

4.2 反応性希釈剤

プレポリマーは高粘度のものが多いため低粘度のモノマー、すなわち反応性希釈剤で希釈する必要がある。希釈用モノマーとして要求される特性は、(i) 粘度が低く希釈性能が良いこと、(ii) P.I.I が低いこと、(iii) 硬化速度が速いこと、(iv) 揮発性が少ないこと、(v) 臭気が少ないこと、(vi) 低価格であること、などである。表-5 に良く用いられるモノマーおよび最近開発されたP.I.I の低いモノマーを示した。この他、希釈剤として比較的よく利用されているものにN-ビニルピロリドンがある。このモノマーは臭気や黄変性があり、またP.I.I も低くないが希釈性能が良く、硬化速度や接着性等の塗膜性能が良好なため使用される。従来の単官能モノマーは低粘度で希釈性能が優れているが、P.I.I や臭気が高い欠点がある。そこで、P.I.I や臭気が低く、かつ接着性等が良好なものという観点から次のような単官能モノマーが開発されている¹⁴⁾。

(i) フェノールやフェノール誘導体にアルキレンオキサイド(エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド)を付加した化合物のアクリレート¹⁵⁾。

(ii) テトラヒドロフルフリルアルコールやシクロヘキサノールなどにエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加した化合物のアクリレート¹⁶⁾。

(iii) テトラヒドロフルフリルアルコールやジオキサン構造を持つアルコールに ϵ -カプロラク톤を付加した化合物のアクリレート

(iv) ジオキソラン構造を持つアルコールのアクリレート

などである。しかしこれらのモノマーは粘度が高くなり、接着性などの点でも必ずしも優れた特性を示さない場合がある。

2官能モノマーの中で比較的粘度の低いものを希釈剤

として用いるケースが多い。代表的な2官能アクリレートモノマーとEB硬化速度を表-6に示した。HDDAおよびNPGDAは希釈性能に優れるが、P.I.I.が高いため取扱いに注意を要する。PEG 400 DAとMANDAはP.I.I.と粘度が低く、かつEB硬化性も良い。特にPEG 400 DAは硬化線量 0.35 M rad と優れている。一般にポリエーテルタイプはEB硬化性と希釈性能が良い。たとえばアクリレートプレポリマーをPEG 400 DAとMAN-DAで50%希釈した場合、モノマー単独の粘度はPEG 400 DAがMANDAよりも高いが、希釈溶液の粘度は逆にPEG 400 DAが低い値を示す。ただし、PEG 400 DAはポリエーテル系であるため疎水性や親油性の強いプレポリマーとの相溶性等に問題が生じる場合もある。また、湿し水を用いるオフセット用インキの場合にも問題が生じる恐れもある。

表-6 主な2官能アクリレートモノマーと最低硬化線量

	構 造 式	分子 量	粘 度 (CP/25°C)	P.I.I.	硬化速度* [Mrad]
ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)	$A-O(CH_2)_6-O-A$	226	6	6.0	0.6
ネオペンチルグリコールジアクリレート (NPGDA)	$A-O-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-O-A$	212	6	4.96	0.65
ジエチレングリコールジアクリレート (DEGDA)	$A-O-C_2H_4-O-C_2H_4-O-A$	214	7	6.8	0.5
トリプロピレングリコールジアクリレート (TPGDA)	$A-O(C_3H_5-O)_2-C_3H_5-O-A$	300	20	2.2	0.65
ポリエチレングリコールジアクリレート (PEG 400 DA)	$A-O(C_2H_4-O)_8-C_2H_4-O-A$	522	50	0.9	0.35
ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコール (MANDA) (HPNDA)	$A-O-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-O-A$	312	20	1.25	0.7
ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート	$A-O-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-(CH_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-O-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-CH_2-O-A$	426	113	2.1	1.0
ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジアクリレート	$A-CL-O-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-O-CL-A$	540	100	0.1	0.6
"	$A-(CL)_2-O-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-CH_2-O-(CL)_2-A$	768	250	0.3	0.65
2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサジエンジアクリレート	$A-O-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-O-A$	326	300	0.3	0.35
トリシクロデカンジメチロールジアクリレート	$A-O-CH_2-\text{C}_{10}\text{H}_{16}-CH_2-O-A$	302	140	—	0.4
同上 ϵ -カプロラクトン付加物	$A-CL-O-CH_2-\text{C}_{10}\text{H}_{16}-CH_2-O-CL-A$	530	420	1.5	0.65
1,6-ヘキサンジオールのジグリニンジルエーテルのジアクリレート	$A-O-CH_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-CH_2-O-(CH_2)_6-O-CH_2-\overset{\text{CH}}{\text{CH}}-CH_2-O-A$	374	1000	2.2	0.2

*) 指触法により測定した硬化線量

表-7 主な多官能アクリレートモノマーと最低硬化線量

	構 造 式	分子 量	粘度 25℃ [P]	P.II	硬化線量* [Mrad]
トリメチロールプロパ ントリアクリレート (TMPTA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-A} \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-A} \end{array}$	296	0.9	4.8	0.6
プロピオン酸・ジベン タエリスリトールトリ アクリレート	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-A} \quad \text{CH}_2\text{-OOC-C}_2\text{H}_5 \\ \text{A-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-OOC-C}_2\text{H}_5}}{\underset{\text{CH}_2\text{-OOC-C}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-OOC-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	584	7.5	0.3	0.7
ヒドロキシビバルアル デヒド変性ジメチロー ルプロパントリアクリ レート	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{A-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH-C-CH}_2\text{-O-A} \end{array}$	495	21.8		0.6
プロピオン酸・ジベン タエリスリトールのデ トラアクリレート	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2\text{-O-A} \quad \text{CH}_2\text{-O-A} \quad \text{O} \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	582	15.0	0.3	0.5
ジトリメチロールプロ パントテトラアクリレ ート	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-A} \quad \text{CH}_2\text{-O-A} \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	466	8.3	1.5	0.4
プロピオン酸ジペンタ エリスリトールのペン タアクリレート	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-A} \quad \text{CH}_2\text{-O-A} \quad \text{O} \\ \text{A-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	580	25.0	1.4	0.35
ジペンタエリスリト ールヘキサアクリレ ート (DPHA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-A} \quad \text{CH}_2\text{-O-A} \\ \text{A-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\underset{\text{CH}_2\text{-O-A}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-O-A} \end{array}$	578 (524)	45.0	0.54	0.3
同上 ϵ -カプロラクトン 付加物 (DPCA-20)	$\begin{array}{c} a=2 \\ b=4 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-} \\ \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-} \end{array} \right] (\text{CL-A})_a$	806	20.0	0.1	0.3
" (DPCA-30)	$\begin{array}{c} a=3 \\ b=3 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-} \\ \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-} \end{array} \right] (\text{A})_b$	920	15.0	0.2	0.3
" (DPCA-60)	$a=6 \left[\begin{array}{c} \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-} \\ \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-} \end{array} \right]$	1262	9.0	0.0	0.3

4.3 多官能アクリレートモノマー

3～6官能の代表的なモノマーを表-7に示す(2官能モノマーは表-6参照)。これら多官能モノマーは粘度が比較的高いため希釈性能は劣るがEB硬化性が優れているので硬化性および皮膜特性の改良に用いる。また場合によってはプレポリマーを使用せずに多官能アクリレートを主体に配合して用いる。

EB硬化速度は一般に官能基数が多くなるに従い速くなり、また分子量が高くなるほど速くなる。これは前に述べた重合速度式、(2)式からも当然である。ただし、官能基密度の他に分子構造に起因する硬化速度の変化も大きい。たとえば、エーテル結合を有するモノマーは総じて硬化速度が速い。また、アセタール構造を有するものやトリクロロデカン系のアクリレートも比較的速い。更に、 β -ヒドロキシアルキルアクリレート類はEB硬化性が極めて速い。たとえば、1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート(日本化

図-10 多官能アクリレートモノマーのEB硬化速度[(基間分子量)/(官能基数)]と最低硬化線量の関係

薬 R-167) は硬化線量 0.2 Mrad と 6 官能モノマー以上の硬化性を示す。

3 官能以上の多官能のアクリレートにおいて硬化速度と単位官能基数当りの基間分子量 [(アクリロイル基間分子量)/(官能数)] の関係を図-10 に示す。TMPTA および DPCA 系のモノマー以外はほぼ直線関係にあり、単位官能基数当りの基間分子量が少ないものほど硬化速度が速い。

DPCA 系の三種のモノマーは単位官能基数当りの基間分子量が大きい割には EB 硬化速度が速く、DPHA とほぼ同様である。DPCA 系モノマーは DPHA と同一

の基本骨格を持ち、これに ε-カプロラク톤を 2, 3, 6 mol (DPCA-20, -30, -60) 付加したものであり、ε-カプロラク톤が硬化速度を遅らせることなく分子量を増大させることを示している。DPHA の硬化膜は硬く可撓性がない。一方、DPCA 系では鎖状構造により可撓性が改善されている。最近開発された多官能アクリレートを表-8 に示す¹⁴⁾。

4.4 アクリレート系プレポリマー

EB 硬化用プレポリマーとして最もよく用いられるのはポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートである。EB 硬化システムの

表-8 最近の多官能アクリレートモノマーの構造と特徴¹⁴⁾

化 合 物	構 造 式	特 徴
ネオペンチルグリコールのプロピレンオキシド付加物のジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{OC}_3\text{H}_6)_3\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$	低 粘 度 低 毒 性
ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのエチレンオキシド付加物のジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$	
トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加物のトリアクリレート	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_7\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	低 粘 度 低 毒 性
ペンタエリスリトールの高級脂肪酸エステル化物のトリアクリレート	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2 \end{array}$	
1,3-ジオキサンペンタノールのペンタアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	硬 化 性 度 硬 硬
ジペンタエリスリトールのε-カプロラクトン付加物のヘキサアクリレート	$\text{O}\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{O}(\text{COC}_5\text{H}_{10})_3\text{COCH}=\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2\text{O}(\text{COC}_5\text{H}_{10})_5\text{COCH}_2=\text{CH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{O}(\text{COC}_5\text{H}_{10})_6\text{COCH}=\text{CH}_2\right]_2$	硬 化 性 性 低 毒 臭 氣 低 柔 軟 性
ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{OC}_5\text{H}_{10})_3\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_5\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$	低 毒 性 柔 軟 性
トリシクロデカンジメチロールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{OC}_5\text{H}_{10})_3\text{OCH}_2-\text{[シクロデカン]}-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_5\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$	低吸水率 柔 軟 性 硬 化 性 度

図-11 中高エネルギー電子線加速装置の利用状況

る。

タイヤ等のゴムの加硫にも EB が利用されている。タイヤは各種異なった成分からなるゴムを貼り合せて成型後最終的に化学加硫を行って製造される。これら中間過程の予備加橋で EB を利用すると工程の迅速化が可能となる。また副次的効果として硬度の向上や合成ゴムの使用が可能となる。

5.2 最近の利用動向³⁰⁾

自己遮へい型の低エネルギー加速装置の開発にともなって利用分野が拡大してきた。紙、フィルム、繊維、金属などのコーティング、印刷インキあるいは接着剤等での応用では硬化膜層は高々 300 μm 程度であるので低エネルギー加速装置で十分と思われる。わが国ではまだ研究段階にあるものが多く実用化されたものはそれほど多くないが米国を中心とする欧米各国では木工業界や紙関係の分野で成果が上りつつあるようである。

(1) 磁気記録媒体

磁気テープメーカーが EB 硬化の実用化に積極的に取り組んでいる。

この分野でのメリットとしては、(i) 現在二液型で用いられているコーティング材の一液化が可能となる。(ii) 長時間を必要としている最終加熱硬化が短時間で完了する。(iii) 磁気特性が向上する、などが考えられる²⁹⁾。樹脂としてはフレキシビリティーおよび磁性粉の分散性が重要で、ウレタンアクリレートなどが検討されている。表面強度を付与する配合の検討も重要となる。EB 硬化型磁気テープコーティング材の組成例を表-10

表-10 電子線硬化型磁気テープコーティング剤の配合例³¹⁾

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100 部
ポリウレタンアクリレート ($-\text{SO}_3\text{Na}$ 基含有)	20 部
ポリエステルアクリレート (3 官能)	5 部
ジメチルシリコーン	1 部
メチルエチルケトン	100 部
テトラヒドロフラン	100 部
シクロヘキサノン	50 部

に示す。

(2) 紙加工

紙やアルミ蒸着紙のトップコートの EB 硬化が実用化されている。このようなクリヤー材料は UV 硬化のメリットが大きいが、UV では不可能な高品質の製品を EB の特徴を生かして行った例がある。これはドラムキュアリングあるいはドラムトランスファーと呼ばれる一種の転写法である。図-12 はラインの略図を示すが、未硬化のコート面を金属の鏡面ドラム、またはパターンドラムに密着させて紙の裏面から EB と照射して硬化させることによりドラムの鏡面やパターンをコート表面に転写する。この方法によると従来では不可能であった高光沢を得ることができる。ドラムの代りに PET フィルムを用い、硬化後はく離してフィルム表面液状をコーティング表面に転写させる方法もある。フィルムに蒸着したアルミ層に接着剤をコーティングし、紙に接触させて EB 硬化して平滑性の良好なアルミ蒸着紙を作る方法等もあ

図-12 ドラムキュアリング, ドラムトランスファーおよびフィルムからのドラムトランスファーコーティングの方法

る。ドラムキュアリングトランスファー法に用いられる樹脂の組成例を表-11 に示す。このような裏面照射の方法は EB の透過性を利用した方法であり、パターンを転写するという意味で印刷などの他の分野に応用できる技術といえる。

シリコンアクリレートを用いた離型紙製造では、硬化速度およびはく離性などの塗膜性能の優れた樹脂の開発がポイントである。

(3) 印刷

紙器印刷の分野でプロセス印刷(4色)+オーバープリントの計5層を一度に EB 乾燥し、高速化を図る方法がヨーロッパで実用化されている。印刷分野では UV 乾燥が普及しているが、UV では透過性の点で乾燥が困難

表-11 ドラムキュアリングコーティング剤の配合例^{32,33)}

トリシクロデカン系ジアクリレート (TMPTA 30% 稀釈)	52 部
ビスフェノール A エチレンオキシド付加物のジアクリレート	33.9 部
カーミン 6B	13 部
有機ペントナイト	1 部
N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩	0.1 部

表-12 EB 硬化用印刷インキの組成例

オフセットインキ	
ポリエステルアクリレート	50 部
ウレタンアクリレート	10 部
DPHA	10 部
MANDA	40 部
有機顔料	30 部
グラビアインキ	
ウレタンアクリレート	40 部
反応性稀釈剤	40 部
カーボンブラック	20 部
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.1 部
凹版インキ	
ウレタンアクリレート	30 部
MANDA	30 部
DPCA-60	10 部
有機顔料	20 部
体質顔料	23 部
分散剤	0.4 部
オーバープリントワニス ³⁴⁾	
アクリル酸ブチル/酢酸ビニル共重合体	30 部
NPGDA	40 部
アクリル酸ラウリル	20 部
TMPTA	10 部

な厚膜 (30~70 μm) の凹版印刷に EB 硬化を利用する試みが行われている。凹版印刷はセキュリティを重視する紙幣、切手、有価証券等が対象となるため基材となる紙の劣化には十分な注意が必要である。そのためにはできる限り低線量で硬化し、かつベヒクル特性を備えた樹脂の開発が必要である。現在、アメリカ、および日本の印刷局で EB 乾燥型凹版印刷の研究が進行中である。表-12 に EB 硬化型印刷インキの組成例を示す。

(4) 木材塗工

10 年以上の歴史があり確実に実績を上げている分野である。木製ドア材、パーティクルボード、家具材の塗工、ラミネート、含浸重合等利用されている。しかし

表-13 金属板塗料用バインダーの組成例³⁵⁾

ビスフェノールA型エポキシアクリレート	30部
MANDA	50部
テトラエチレングリコールジアクリレート	10部
塩素化ポリエチレン	10部

表-14 ラミネート用接着剤の組成例^{36,37)}

ポリエーテル型ウレタンアクリレート	25部
ポリ酢酸ビニル	22部
オクチルジフェニルホスフェート	10部
2-HEA	43部
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.05部

現在あまり大きな動きはみられない。

(5) 金属板塗工

比較的古くから EB 硬化に関心をよせていた分野であるが、エリオ鋼板等一部の商品が実用化されたのみで大きな進展はみられない。特に缶コーティング分野での EB 硬化はメリットが大きいと考えられるが実用化には至っていない。その原因の一つに硬化樹脂の金属への接着性不良がある。EB 硬化では熱硬化に比べ硬化速度が圧倒的に速いため重合にとまなう内部応力の緩和が不足し、硬化膜内部に歪みが生ずることが原因の一つとなる。従って、低収縮性ポリマーあるいは密着改良剤など材料面での研究開発が重要な分野である(表-13)。

(6) その他

紙、プラスチック、金属等のラミネート加工に比較的多く用いられている。EB では多重層の接着が可能であり EB 硬化法の特徴が生かされた利用分野である。表-14 にラミネート用接着剤の組成例を示す。その他、接着剤の分野でも EB 硬化が利用されており、米国の接着テープメーカーでは両面テープの一部の製造に実用化されている。

文 献

- 1) 志田正二編：“放射線と原子・分子”，p.73～101，共立出版(1966)
- 2) 田畑米穂：“放射線化学”，p.135～159，東京大学出版会(1978)
- 3) 山岡亜夫：材料技術，2，553(1984)
- 4) ESI 社技術資料
- 5) 沢井，土屋，飴谷：印刷情報，11，19(1984)
- 6) T. F. Huemmer：J. Paint. Tech., 44 [572]，61

- (1972)
- 7) R. A. Hicker：Tech. Paper SME，FC75～305(1975)
- 8) 大川真生：“UV・EB 硬化技術”，p.315，総合技術センター(1983)
- 9) 丸山 孜：“UV・EB 硬化技術”，p.267，総合技術センター(1983)
- 10) A. Ф. Николaев：Lakokras Mater Ikh Pri-men, [4]，23(1980)
- 11) A. Charlesby：“Atomic Radiation and Polymers”，Pargamon Press(1960)
- 12) 岸，小林：高分子，23 [263]，130(1974)
- 13) 岸 直行：金属表面技術，28 [3]，2(1977)
- 14) 横島 実：高分子学会，84/4 印刷材料研究会予稿集，p.13(1984.11.28)
- 15) 特開昭 52-51331
- 16) 特開昭 56-75482
- 17) 特開昭 54-99189
- 18) 特開昭 53-115307
- 19) 特開昭 57-92421
- 20) 特開昭 53-19351
- 21) 小笠原誉久：“感光性樹脂の合成と応用”，p.403，シーエムシー(1980)
- 22) 特開昭 57-10654
- 23) 特開昭 52-71585
- 24) 特開昭 55-82178
- 25) B. Milazzo：Adhesive Age, [3]，27(1979)
- 26) R. Wowbenko：Chem. Tech., 539(1974)
- 27) 坂本，中井：機能材料，[2]，54(1984)
- 28) 坂本，中井：機能材料，[3]，49(1984)
- 29) 谷畑 直：ポリマーの友，[9]，545(1983)
- 30) 山田 徹：紙とプラスチック，12 [9]，41(1984)
- 31) 特開昭 57-92421
- 32) 特開昭 57-22204
- 33) 特開昭 57-59667
- 34) 特開昭 58-79064
- 35) 特開昭 58-145712
- 36) 特開昭 59-86676
- 37) 加藤，中原：“UV 硬化技術入門”，p.153，高分子刊行会(1984)
- 38) W. J. Ramler：Modern Metals, (Oct.)，35(1975)
- 39) 星野喜信：“UV・EB 硬化技術”，p.210，総合技術センター(1983)
- 40) 坂本 勇：“UV・EB 硬化技術”，p.193，総合技術センター(1983)
- 41) 町 末男：日本ゴム協会誌，52 [2]，115(1979)
- 42) 紫田明一：実務表面技術，30 [6]，253(1983)
- 43) 古川淳二：“オリゴマーハンドブック”，p.272，化学工業日報社(1977)