見本

第1章

UV硬化技術の構成要素，解析手法とその評価および技術課題

見本

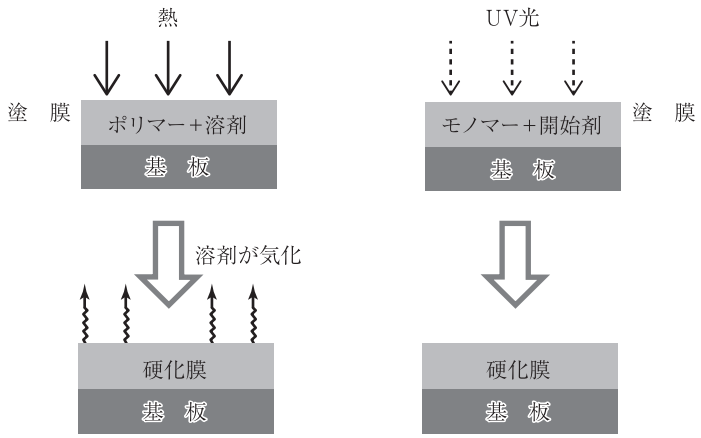
大阪府立大学　　白井 正充

はじめに

UV硬化技術は光を用いて硬化塗膜を作製する技術である。UV硬化技術の特徴は，高速硬化できることや画像形成に利用できること，また溶剤を使用しない環境保全型であり，光を用いるので省エネルギーな技術であることである。このような特徴を有するUV硬化技術は，印刷製版，インキ，接着剤，塗料，光学材料，医用材料，フォトレジストなど，さまざまな産業分野で利用されている。UV硬化技術は，1960年代から基礎研究や工業的利用が始まったが，近年この技術は大きく発展し，より高機能で高性能な硬化塗膜の創製に繋がっている。本稿では，UV硬化技術を理解して使いこなすための基礎的事項を中心に概論的に解説する。

1.　UV硬化技術とは

従来から使われている硬化膜作製方法には熱硬化型がある。熱硬化塗膜形成では，溶剤にポリマーを溶解した液体を基板に塗布し，その後の加熱により溶剤を蒸発させて基板上に硬化膜を形成する（**図1**(a)）。この方法では，溶剤蒸発のための一定の時間が必要であることや，蒸発した溶剤が回収されない場合は，環境汚染をもたらす揮発性有機化合物（VOC）源になるなどの短所がある。



(a)熱硬化塗膜形成　　(b)UV硬化塗膜形成

図1　熱硬化塗膜形成とUV硬化塗膜形成

見本

共栄社化学(株)　　池田 順一

はじめに

UV硬化システムは，環境にやさしい硬化システムであることから，1970年代にわが国でも開発が本格化し，以来，刷版材料，各種コーティング剤，多層配線板，粘・接着剤，封止剤，レジスト材料など，時代とともに多種多様な新規材料が開発されてきた。今では当たり前になった環境適応型システムではあるが，当初，UV硬化システムはライン速度向上，つまり生産性の向上を目指した溶剤希釈タイプからスタートし，時代が進むにつれ汎用溶剤に替えて低皮膚刺激性溶剤に，皮膚刺激性の強いモノマーに替えて低皮膚刺激性モノマーに，溶剤系に対して無溶剤化や溶剤の水系化が進み，現在に至っている。

時代を追うにつれ，用途が広がり，材料，機器，システムなどが随時改良されてきたが，「ベースレジン，モノマー(架橋剤，希釈剤)，光重合開始剤」というUV硬化性樹脂の基本構成は脈々と受け継がれている。

本稿では主にラジカル硬化系樹脂構成成分の基礎について解説したのち，UV硬化性樹脂選定のポイント，最近のトピックス，および最近の開発例について説明する。

1.　UV硬化性樹脂の構成成分

UV硬化性樹脂は，基本的にベースレジン，モノマー(架橋剤，希釈剤)，光重合開始剤からなっている。本章ではベースレジン，モノマーを中心に説明する。光重合開始剤については第1部第3章にて詳しく解説する。

1.1　ベースレジン

UV硬化性樹脂に基本的な物性を付与するのがベースレジンであり，ウレタンアクリレート，エポキシアクリレート，ポリマーなどが主に使われており，ウレタンアクリレートは柔軟～強靭な，またエポキシアクリレートは固く強い硬化物を与える。ポリマーはバインダーや粘・接着，防曇など機能付与に用いられることが多い。

以下各々のベースレジンの基礎知識を示す。

1.1.1　ウレタンアクリレート

ウレタンアクリレートは，**図1**に示すようにポリオール，イソシアナートヒドロキシル基を

見本

第1節　光重合開始剤・増感剤の基礎

東京理科大学　　有光 晃二　青木 大亮

はじめに

UV硬化はそのメカニズムからラジカルUV硬化，カチオンUV硬化，およびアニオンUV硬化に分類することができる[1)]。それぞれの硬化機構における長所と短所を**表1**にまとめた。UV硬化材料の市場の約9割はラジカルUV硬化であるが，酸素阻害や硬化後の大きな体積収縮，密着性の悪さが問題となっている。また，カチオンUV硬化ではこれらの問題は軽減するものの，強酸による金属基板の腐食や空気中の湿気による硬化挙動の変動が深刻な問題となる。一方，アニオンUV硬化はラジカル系およびカチオン系の短所のほとんどを改善する潜在能力があるにもかかわらず，感度が低すぎるため実用には耐えにくいと考えられていた。その理由は，実用に耐え得る高感度な光塩基発生剤がなかったためである。“高感度な光塩基発生剤”とは，高効率(高量子収率)で光分解する光塩基発生剤である。これまでに，そのような光塩基発生剤が報告されていなかったのは，産業的にラジカルUV硬化とカチオンUV硬化で十分に目的が達成できていたためと考えられる。しかしながら，近年，**表1**にあるような問題点が指摘されるようになり，アニオンUV硬化が注目されるようになった。そこで，筆者らはアニオンUV硬化系の感度を向上させるために，弱塩基から強塩基までの様々な塩基を高効率で発生する新規な光塩基発生剤を開発してきた[2)]。本稿では，光ラジカル重合開始剤，光酸発生剤の基礎と，筆者らが精力的に開発を進めている光塩基発生剤について紹介したい。

表1　各UV硬化機構の特徴

	長所	短所
ラジカルUV硬化	重合速度大，材料が安価	酸素阻害あり，体積収縮大，密着性悪
カチオンUV硬化	酸素阻害なし，体積収縮小，密着性良	金属基板の腐食あり，湿度の影響大
アニオンUV硬化	酸素阻害なし，体積収縮小，密着性良，金属基板の腐食なし	**低感度**

1.　光ラジカル重合開始剤

光ラジカル重合開始剤は，「光開裂型」と「水素引き抜き型」の二つに大きく分類される。こ

見本

ヘレウス(株)　　河村 紀代子　足利 一男

はじめに

UV硬化技術は，瞬時硬化や材料が無溶剤で調製が可能などの点から，生産性の向上，省スペース化，サスティナビリティ，環境対応といった時代のニーズに対応できる可能性を持ち合わせており，印刷，塗装，接着などの分野で広く用いられてきた。近年では，ディスプレイに用いられる光学機能フィルムや電子部品製造に用いられるフィルムの加工などのエレクトロニクス分野から医療分野，美容分野に至るまで，身近なところにUV硬化技術によりもたらされる製品が多く見受けられる。

UV硬化技術は，光エネルギーにより引き起こされる化学反応を利用した技術であり，従来光開始剤をはじめとする光硬化材料の反応に関する議論は活発にされてきたが，UV光源やその照射プロセスについてはあまり議論されることはなかった。本稿では，UV照射装置について紹介するとともに，照射プロセスが硬化物の発現する特性にどのような影響を与えるかについて述べる。

1. UVとは

光は振動しながら空間中を伝搬する電磁波の一部である。**図1**に示すとおりUV(紫外線)は100～400 nmの領域であり，可視光線は400～700 nm，赤外線は700 nm以上の波長の電磁波である。UV硬化で用いられる領域は，紫外線領域の中でもさらに細分化され，分類方法によっ

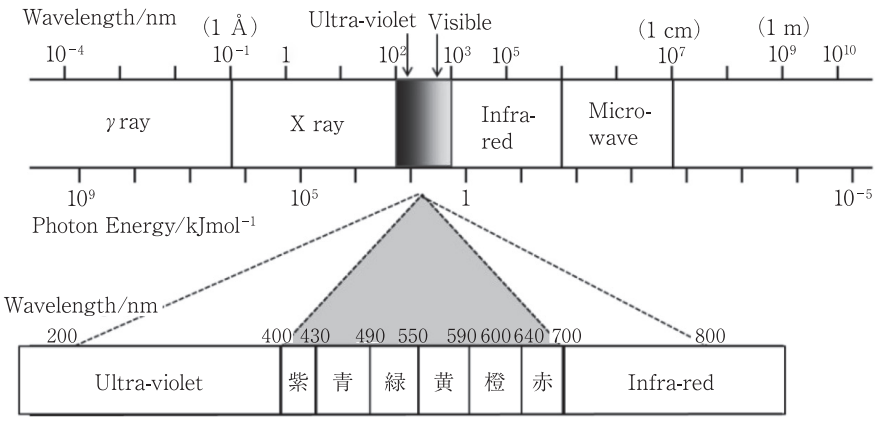


図1　波長による光の分類

見本

第1節　塗料・コーティング用紫外線(UV)硬化樹脂の現状と今後 ～ウレタンアクリレートを中心に～

(株)HAEWON T&D　　桐原 修

はじめに

20世紀中～後半の塗料・コーティング用樹脂の主流は，希釈や分散媒体に溶剤を使う溶剤型であった。同時代に世界的な地球環境の悪化が進行する中で，工業的に排出される有機化合物(VOC)の増加はその環境悪化の大きな要因とされていた。このため，欧米での排出溶剤規制の強化に端を発した環境対応型塗料およびコーティングシステムの開発と採用の拡大は，欧米のみならず日本・アジアへも拡大してきた。環境対応型原材料の先進地域としての欧州やUV 硬化型塗料の消費中心地である東アジアの市場を概観し，本用途での各種アクリレートの概要，そして筆者が市場開発に携わったウレタンアクリレートに焦点を当て，応用事例の歴史と現在，今後の動向を説明する。

紫外線(UV)硬化型塗料用樹脂は，紫外線による架橋に携わる二重結合を持つ，アクリレートであるが，その種類は各種ある。ポリエーテル，不飽和ポリエステルやエポキシアクリレート，アクリルアクリレート，ウレタンアクリレートなどが中心であるが，塗料配合には反応性希釈剤として低分子量アクリルモノマーが配合されている。このモノマーは，比較的高い蒸気圧を有し，臭気も強く，皮膚刺激性が高く，硬化過程・硬化後に揮発するが，未反応物として塗膜中に残存する場合もあり安全衛生上の問題が生じてきた(**表1**)。

表1　UV硬化の特長と欠点

特長	欠点
•高速度硬化 •100%ソリッドシステム，水系システム，ハイソリッドシステムが可能 •1液システム，可使時間がない •低エネルギー塗装システム •塗装装置スペース，高生産性 •優れた耐薬品性･機械特性(耐スクラッチ性)	•塗膜収縮率が高い •柔軟性が低い •密着性が劣る(プラスチック，金属) •複雑形状への適応ができない •陰の部分での未硬化が起こりやすい •EB硬化装置は高価である •反応性希釈剤の皮膚刺激性

見本

inkcube.org　藤井 雅彦

はじめに

インクジェットにおける紫外線硬化型インクの歴史は比較的新しく，2000年前後にフラットベッド型インクジェットプリンタに初めて導入された[1)]。それまでインクジェットによる大判の野外広告（サイン・ディスプレイ）プリントには主に溶剤インク（ソルベントインク）が使用されていたが，溶剤インクはVOC（Volatile Organic Compound）の発生から使用環境の制限があり，また換気も必要であった。溶剤インクと同様に速乾性で非浸透系メディアへのプリントが可能な紫外線硬化型インクは，硬化後にインク主成分のモノマー全体が高分子化するためVOCの発生がなく，溶剤インクに代わって徐々にこの市場での導入が進んできた。現在ではサイン･ディスプレイ市場のみならず，商業印刷市場や材料噴射型の3Dプリンタ（インクジェット方式）にも使用されている。

本稿では（2D）プリンティング用途向けの紫外線硬化型インクについて，プリントメカニズム，インク組成や使用における課題，および対応策，最近の開発動向について説明する。

1.　インクジェットにおけるプリントメカニズム

インクジェット方式にはオンデマンド型と連続噴射型があり[2)]，オンデマンド型では主にピエゾインクジェット方式（PIJ）とサーマルインクジェット方式（TIJ）が様々なプリント市場で用いられている。サーマルインクジェット方式は発熱体からのインク加熱によりインク滴吐出圧力源となるバブルを発生させるため，インク成分として水を含む必要がある。またピエゾインクジェット方式のほうがサーマルインクジェット方式より高粘度のインクが噴射できることから，一般的には紫外線硬化型インクの吐出にはピエゾインクジェット方式が使われている。サーマルインクジェット方式でも吐出可能な水性紫外線硬化型インクが開発されているが，市場ではほとんど使用されていない。また連続噴射型における紫外線硬化型インクの使用は初期には見られたが，近年は導入実績がほとんどない。

インクジェットによる紫外線硬化型インクのプリントでは，まずプリントヘッドからメディアに向けてインクを吐出する。紫外線硬化型インクは常温ではピエゾインクジェットで吐出できる粘度範囲（上限）を超える場合が多く，通常プリントヘッドを加熱しインク粘度を下げて吐出する。次にメディアに着弾したインク滴（ドット）に紫外線を照射してインクを硬化させる。一度の紫外線照射で完全にインクを硬化させるのではなく，インク粘度を上昇させメディ

見本

第1節　UV硬化型接着剤の基礎とその評価

大阪府立大学　　陶山 寛志

1. 概要

UV硬化型接着剤では，接着を光照射で達成する。光反応は速いので，代表的な溶剤揮発型，二液混合型の接着剤に比べ，素早い接着が可能となる。また光照射で開始することから，接着するタイミングを制御できたり，接着部分を限定できるなど，使用時の自由度は大きい。さらに，出発物である低粘度の液体は分子レベルで被接着物表面と近接でき，投錨効果も含めてトータルの接着力の面からも有利である。液体のモノマーから固体のポリマーへの変換を利用するので，基本的に溶剤フリーの一液タイプとなる。このような特長を有するため，光を使った接着は日用品から工業用，医療用に至るまで幅広く用いられている。本稿では，最近のUV硬化型接着剤の動向を，重合方式の観点から整理し，併せてその評価方法を概説したい。

2. 分類

2.1 ラジカル重合型

ラジカル連鎖重合は最も代表的な重合形式であり，適用できるモノマーや開始剤，種々の添加剤に至るまで最も種類が多い。そのためUV硬化型接着剤にも最も広く用いられている。

モノマーとしては，重合中の活性末端を適度に安定化できる置換基を有する化合物が望ましく，図1の**1a**～**1c**のエステル基を持つアクリル酸エステル類，芳香環を持つスチレン類が代表的なものである。ラジカル連鎖重合では，酸素阻害を受けて重合が止まらないよう，できるだけ重合速度が高いことが望ましい。重合速度は，もちろん条件にも左右されるが，ポリマー成長反応の反応速度定数k_pからおおよそ見積もることができる。例えば，アクリル酸メチル（**1a**，R'＝CH_3）のk_pは720 L·mol^{-1}·s^{-1}である。ところがメタクリル酸メチル（**1b**，R'＝CH_3）のk_pは143 L·mol^{-1}·s^{-1}と，メタクリル酸エステルになるだけで大きく落ちる[1)]。そのためUV硬化には通常，メタクリル酸エステルではなくアクリル酸エステルが用いられており，UV硬化型接着剤でも事情は変わらない。

なおスチレン**1c**のk_pは55 L·mol^{-1}·s^{-1}とさらに遅く[1)]，UV硬化系の主要モノマーとして用いられることは通常ない。またアルキル置換のC＝Cモノマー**1d**は，活性末端が安定化され，通常のラジカル連鎖重合は実質上進まない。

見本

大阪府立大学　　平井 義彦

1. ナノインプリント法とUV硬化樹脂

ナノインプリント法は，従来の紫外線を用いた半導体リソグラフィに代わる微細加工技術として，1996年に提唱されたナノ構造成型技術である。図1に示すようにナノ構造の金型(モールド)を，樹脂などの被加工材料にプレスし，金型形状を被加工材料に転写する微細構造成型技術である。これには，熱可塑性樹脂を用いる熱ナノインプリント[1)]と，UV硬化樹脂を用いるUVナノインプリント[2)]の二通りが提案されている。作製する微細構造の最小サイズは，モールドに刻まれた溝パターンのサイズで定まるため，解像度はこのパターンサイズによって左右される。

図2に，これまでに報告された最小加工サイズの進展を示す[1-5)]。最小で，カーボンナノチューブをモールドパターンとして，約2 nmの分子レベルの解像性が示されている[5)]。

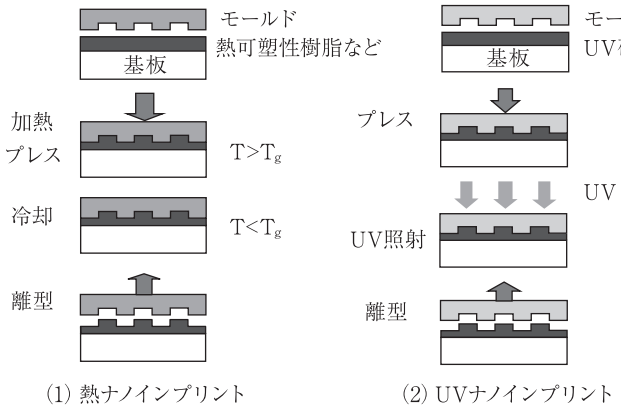


図1　熱ナノインプリントとUVナノインプリント

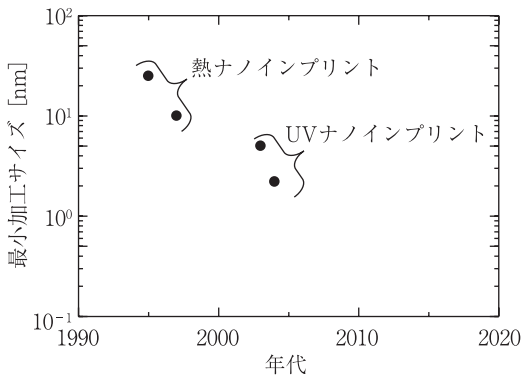


図2　ナノインプリントによる最小加工サイズの進展

見本

第1節　光硬化性樹脂の「3Dプリンター」用途での利用とその開発動向

横浜国立大学　　萩原 恒夫

はじめに

30有余年前に三次元積層造形法（3Dプリンティング）の緒となる光造形法が試作模型を作製する目的で発明され，その後各種三次元積層造形法が開発され実用化されてきた。特に最近ではデジタルによるものづくりを目指し3Dプリンティングで最終製品を直接製造することが話題になっている。いまCOVID-19を契機に製造業の地図が大きく変わろうとしており，否応なしにデジタル化が進むとともにAI化も大きく役割を果たそうとしている。この「デジタルによるものづくり」には3Dプリンティングが果たす役割は極めて大きいと考えられている。本稿では3Dプリンティングとその材料，特に光硬化性樹脂を利用する3Dプリンティング材料を中心にその用途と開発動向を探ることとする。

1.　3Dプリンティングとその分類

三次元積層造形法は正式にはAdditive Manufacturing（AM）と呼ばれるが，ここでは慣用的な3Dプリンティングと呼び，その装置を3Dプリンターと呼ぶことにする。3DプリンティングはSMEでの定義の7種類とともに，レーザによる金属粉末焼結に切削を組み合わせた金属光造形複合加工法や金属粉末をレーザによる積層に切削を組み合わせたハイブリッドタイプを加え，**表1**のように分類される[1,2]。

3Dプリンティングの材料は液状光硬化性樹脂，熱可塑性樹脂や，石膏粉末や自然砂のような無機物，鉄，アルミニウム，チタンなどの金属粉末に至る多種・多様な材料が用いられている。3Dプリンティングの材料はユーザのニーズに応じて使い分けられているが，**表1**に分類される方式及びその装置に依存したものであり，我々の日常生活で目にする材料がすべて使えるわけではない。

デジタルによる新しいものづくりが叫ばれる中，3DプリンターがDX（Digital Transformation）の一技術として有効であると叫ばれているが，この新しいものづくりを牽引するに十分な力を持つにはまだ至っていない。しかし，この提案とともに，3Dプリンターによる造形物の用途が拡大して，材料への要求も高まり，その結果，材料開発に拍車がかかり，多くの大企業，研究機関，ベンチャーなどで主要テーマとなっている。