

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部

Noblelight Discovery

Back Number: October 2007 No. 50, pp.8-12 | August 2016

アクリロイルモルフォリンの UV 硬化

By James A Dougherty, Louise I. Lynch and Leen Mahamoud

本研究の目的は、UV 硬化システムにおけるアクリロイルモルフォリン (ACMO) の機能を調査し、その反応性について知見を得て、考えられる利用方法を提案し、将来の研究分野を特定することである。

ACMO は、フリーラジカルにより重合する反応性モノマーである。材料カタログでは、アクリロイルモルフォリンは UV 硬化剤における反応性希釈剤として有用であり^{1,2}、その性能は N-ビニル-2-ピロリドン (VP) に匹敵することが示唆されている¹。しかし米国では ACMO は、ラジエーションキュア材料としてあまり広範には採用されておらず、性能データはほとんど入手不可能である。

ACMO と VP の構造・物理的特性の比較は表 1 のとおりである。VP やその他の大半の単官能希釈剤と同様に、ACMO は低粘度・低揮発性の液体である。ホモポリマーとして ACMO と VP のいずれも高 Tg の水溶性ポリマーを形成する。

ACMO に関する毒性および規制に関する情報は表 2 に要約したとおりであり、追加情報は供給業者より入手可能である²。有害物質規制法 (TSCA: Toxic Substance

Control Act) への ACMO の掲載に際しては、重要新規利用規則 (SNUR: Significant New Use Rule) が適用されることに留意する必要がある。このため米国における ACMO の広範な普及は制限されていると思われる。

表 1 : ACMO および VP の物性

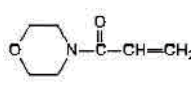
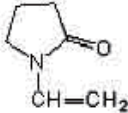
構造	ACMO	VP
		
分子量	142	111
外見	無色透明液体	透明液体
臭気	無臭	固有臭
融点	< -8°C	13°C
沸点	50 mm Hg 158°C	400 mm Hg 193°C
粘度 (25°C)	12cps	2cps
水溶解度 (25°C)	混和性	混和性
ガラス転移温度	145°C	177°C

表 2：ACMO の毒性および規制

ACMO	
急性毒性	
LD50/oral/rat	588 mg/kg
LD50/dermal/rat	>2000mg/kg
LD50/inhalation/1h/4h/rat	5.28mg/l
Local effects	
眼、皮膚刺激性 (rabbit OECD404, 0-8)	0.5
規制状況	TSCA(SNUR)

物理的および UV 硬化性能の両面において VP に類似した特性を示す反応性希釈剤はほとんどないことから、ACMO が有望な代替物質となる可能性は十分にある。

実験

原材料

本研究で用いた ACMO は MIC Specialty Chemicals, Inc. から入手した。VP と PVP (ポリビニール・ピロリドン、K-30) は International Specialty Products 社から、アクリレートモノマーは Sartomer 社から、アクリレートオリゴマーは Cytec 社から、フリーラジカル光開始剤は Ciba Specialty Chemicals 社から、シリコン界面活性剤は Dow Corning 社から、メチルエチルケトン (MEK) と KMnO_4 は Sigma-Aldrich 社から、基材として使用するポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、マイヤーバー、Scotch® ブランドの接着テープとヨードチンキはすべて、地元の供給メーカーからそれぞれ入手した。

テスト方法

UV によって開始される重合について、Gel-Point I 装置を用いて検討した。UV 照射 (露光) をしながら、石英製毛細管内の液剤の振動を観察した。ゲル化点で振動が停止した時点で、暴露時間を記録した。

マイヤーバーを用いて PET 基材に規定した膜厚になるように塗工することにより、各材料の指触乾燥時間を測定した。UV 照射には、フュージョン UV システムズ社 (現ヘレウス) の F-300/LC-6 Lab UV コンベヤシステムを用いた。

硬化時間は最大コンベヤー速度 (UV エネルギー最小) と定義した。これによって、UV 照射後速やかに乾燥状態の皮膜が形成される。UV 照射強度の測定は、感度 258 ~ 480 nm の UVPS 光量計を用いた。

粘度は Brookfield Dial Viscometer Mode RVT1 (スピン ドル No. 4、回転速度 10 rpm) を用いて測定した。

コーティング特性は、工業界の標準検査方法を用いて測定した。付着性はクロスカットテープ試験 (ASTM D 3359-87) によって測定した。耐溶剤性は、硬化皮膜に MEK を含浸させたガーゼを約 2 ポンドの丸頭ハンマーに包んだ状態で擦り付けること (ラビング) により判定した。ハンマーによる荷重のみの圧力によって、皮膜表面を突き破るのに要した往復のラビング (「ダブルラビング」) 回数を記録した。皮膜硬度 (ASTM D 3363-74) は、鉛を含有する鉛筆で次第に硬度を上げながら皮膜を引っかくことにより判定し、皮膜表面を突き破らなかつた最も硬い鉛筆硬度を記録した。耐汚染性は、スポット試験 (ASTM D-1308) を利用して判定した。染料を規定の時間皮膜表面と接触させ、その結果を 0 = 汚染なし、5 = 重度の汚染として報告した。

マイヤーバー No.3 を用いて、8fpm (2.43 m / 分) で UV 照射し、ポリエステル基材にインキ受容性皮膜をコーティングした。シアン、マゼンタ、イエロー、レッドの画像のテストパターンを、Epson 社の標準インキを用いて Epson Stylus Photo 700 インクジェットプリンターによって硬化表面に印刷した。印刷直後から 30 秒間隔でインキに触れることによって乾燥時間を評価した。外観を 0 = 高品質画像、5 = 低品質画像として評価した。耐水性は印刷した画像を水中に 15 秒間浸漬して、0 = 良好、5 = 劣悪と格付けし、評価した。

結果および考察

反応性

3phr (レジン 100 に対する Irgacure 184 の量) [1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン (HCPK)] をそれぞれが含有する ACMO、VP、TMPTA (トリメチロール-プロパン-トリアクリレート) の重合の速度について、Gel-Point I 装置を用いて評価した。この方法は過去にも用いられており、様々な硬化材料の UV 反応性を比較する上で有用である³。

三官能性モノマーである TMPTA は高い架橋度をもたらし最も早くゲル化すると考えられた。しかし実際には、

ゲル化点に早く達したのは ACMO であり、TMPTA がほぼ 50 秒であったのに対して 25 秒未満であった。VP はゲル形成せず、測定は 400 秒後に中止した。VP はアクリレート類と共重合するが、容易にはホモ重合しないことから、これは実際に予測された結果である。現にメーカーは、残存する未反応 VP の生成を回避するために、20～25% の重量レベルでの使用を推奨している⁴。推奨レベルでの反応性の正確な比較結果を得るために、20%および 80% の単官能希釈剤 (ACMO、VP) を TMPTA に混合した。このレベルでは、TMPTA/ACMO 混合物は TMPTA/VP 混合物よりも早く硬化した (図 1)。ただしその差は小さかった。

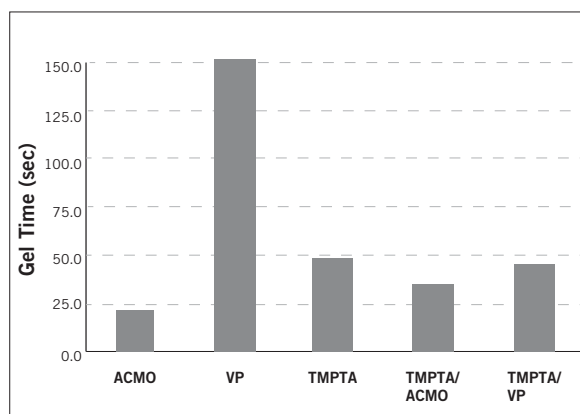


図 1: ゲル化時間

それぞれが 3phr の HCPK を含有する ACMO、VP、TMPTA をマイヤーバー No.40 を用いてポリエステル基材表面にコーティングし、コンベヤーシステム上で UV 光を照射した。ACMO、TMPTA は、15fpm (4.57 m/分) (1,000mJ/cm²) までのコンベヤー速度でタックフリーのホモポリマー皮膜を形成した。マイヤーバー No.3 を用いてコーティングすることにより得られる膜厚より薄い皮膜では、おそらく酸素による阻害 (未重合) の影響と思われる一部表面のタックが認められた。VP はいずれのコーティング厚でも顕著な重合を示さなかった。前述のように調製した TMPTA/ACMO と TMPTA/VP の混合物についても、マイヤーバー No.3 を用いてポリエステル基材にコーティングし、UV 照射した。いずれの材料も 15 fpm でタックは認められなかった (表 3)。

容易にホモ重合する ACMO の性能は十分には解明されておらず、更なる研究が必要であると思われる。アクリレート類との共重合における ACMO と VP の反応性の差は、その Q および e 値⁵ と反応性の試験によって十分に解明が可能である。Q-e スキームにおいては、Q はモノマーの指標であり、e はラジカル種の極性に関連している。ACMO、VP、代表的なアクリレートモノマー (メチルアクリレート、MA) の Q、e 値は、ACMO がビニルラクタムよりもアクリレートのように反応すると思われることを示唆している (表 4)。

この Q-e スキームを利用して、これらのモノマーの反応性比を計算した⁸。その結果によれば、ACMO はアクリレート類によってほとんど理想的なランダム共重合体を形成するのに対して、VP の共重合性は低く、成長するアクリレートポリマーのマイナーな要素であることが示されている (表 5)。これらのデータはゲル化点および硬化速度のデータとも一致しており、高レベル、高濃度 VP の使用が推奨されていない理由が理解される。

表 3: タックフリーまでの時間

フォーミュレーション (3phr HCPK)	時間
ACMO	15 fpm
VP	< 15fpm, wet
TMPTA	15 fpm
ACMO/TMPTA: 20/80 wt. %	15 fpm
VP/TMPTA: 20/80 wt. %	15 fpm

表 4: Q、e 値^{6,7}

モノマー	Q	e
ACMO ¹	0.39	0.08
VP ⁶	0.088	-1.62
MA ⁷	0.42	0.6

表 5: フリーラジカルによる共重合の反応性比

モノマー	モノマー 2	r ₁	r ₂
MA	ACMO	0.79	0.97
MA	VP	1.26	0.01

UV 硬化型フォーミュレーション

ウレタンアクリレート

ACMO の性能を、20% 重量の TMPTA (Ebecyl 6700-20T) を含む芳香族ウレタンアクリレートオリゴマーを含むコーティング剤の反応性希釈剤として、VP、EEEA (単官能アクリレートとしてよく用いられるエトキシ・エトキシ・エチル・アクリレート) を比較した。

希釈剤は VP の推奨使用量の最高値 (重量の 20%) で比較した。このコーティング剤では、ACMO は粘度を低下させる上で VP、EEEA ほど効果的ではなかった。ポリエステル基材にマイヤーバー No.3 を用いてコーティングし、フュージョン社 (現ヘレウス) の F-300/LC-6 ラボ用ユニットを用いて 8fpm (2.43 m/分) (1,000mJ/cm²) で UV 照射した。ACMO を含有する硬化皮膜は、VP と同等で、EEEA よりも優れた耐溶剤性と硬度を示した (表 6)。

エポキシアクリレート

ACMO の性能について、エポキシアクリレートオリゴマー (Ebecyl3700) をベースにしたコーティング剤中の反応性希釈剤として、VP、EEEA、TMPTA との比較も行った。ここでも使用量は 20% とした。マイヤーバー No.3 を用いてポリエステル基材に皮膜をコーティングし、同様の硬化を行った。驚くべきことに、VP は広範にわたる多様な基材に対する優れた接着力を付与することが報告されているにもかかわらず、これらのコーティング剤はいずれもほとんど接着性を示さなかった⁹⁻¹²。差異が明確となる基材がなかったため、これ以上の検討は行わなかった。ACMO と VP のいずれをベースにしたコーティング剤も、EEEA よりも高硬度で、より高密度に架橋している TMPTA と同等であった。いずれのコーティング剤も MEK に対して優れた耐性を示し、過マンガン酸カリウム

によって染色されることもなかった。ACMO、VP はヨードによって僅かに染色したが、その程度は TMPTA よりもやや大きく、EEEA よりははるかに軽度であった (表 7)。

インキ受容性皮膜

ここまで、VP のコーティング剤中の推奨使用量 (重量の 20 ~ 25%) によって ACMO の使用量を制限していたが、僅か 20% の含有率では、ACMO と他の希釈剤との性能の差は、他のコーティング剤の成分に隠れてしまう可能性がある。VP とは異なり容易にホモポリマーを形成することが既に示されているので、この使用制限は ACMO には当てはまらない。このホモポリマーは水溶性であるため、高レベルでの使用は皮膜の親水性を高めることが予測される。多くの UV 硬化モノマーは、耐溶剤性および耐水性皮膜¹³ (例えば「ノーワックス」の床タイルコーティング) を作り出すために開発されているが、ある程度の親水性が望まれる用途もいくつか存在する。そのような用途の一例が、デジタル印刷およびデジタル画像描画のための UV 硬化インキ受容層コーティングである。インキ受容層コーティングは、インキが速やかに乾燥して、鮮明な像を維持するために一定の親水性を有している必要がある。現在この用途では、80 ~ 90% の溶剤を含むシステムが中心で、IR 乾燥や熱風乾燥によって硬化が行われている¹⁴。このような用途は UV 硬化一般、特に ACMO を用いた UV 硬化の理想的な用途のように思われる。

ACMO ベースの UV 硬化材料を調製して、マイヤーバー No.3 を用いてポリエステルの基材にコーティングし、8fpm (2.43 m/分) で UV 硬化を施した。それからシアン、マゼンタ、イエロー、レッドの画像のテストパターンを、Epson Stylus Photo 700 インクジェットプリンタを用いて硬化表面に印刷した。カラー画像を乾燥時間、外観、耐水性に関して評価した。インキが速やかに乾燥し、良好な

表 6：ウレタンアクリレートフォーミュレーション

フォーミュレーション (g)	A	B	C
20% 重量の TMPTA を含むウレタンアクリレートオリゴマー	80.0	80.0	80.0
ACMO	20.0		
VP		20.0	
EEEA			20.0
HCPK	5.0	5.0	5.0
粘度 (cps)	11,100	3,700	2,300
耐溶剤性 (MEK ラビング)	131	177	34
皮膜硬度 (鉛筆強度)	HB	HB	B

表7：エポキシアクリレートフォーミュレーション

フォーミュレーション (g)	D	E	F	G
エポキシアクリレートオリゴマー	80.0	80.0	80.0	80.0
ACMO	20.0			
VP		20.0		
EEEA			20.0	
TMPTA				20.0
HCPK	3.0	3.0	3.0	3.0
接着性	0%	0%	0%	0%
耐溶剤性 (MEK ラビング)	>200	>200	>200	>200
皮膜硬度 (鉛筆強度)	6H	6H	HB	6H
耐染色性 (ASTMD-1308)				
KM n O ₄ (5分)	0	0	0	0
2% ヨードチンキ (60分)	2	2	4	1

表8：インキ受容性コーティング

フォーミュレーション (g)	H	I	I	F	F	G
ACMO	100.0	80.0	67.0	67.0	67.0	73.0
PVP-K30		20.0	17.0	17.0	17.0	18.0
VP			17.0			
EEEA				17.0		
TRPGDA					17.0	9.0
HCPK	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Surfactant	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化時間 (分)	2	2	1	3	>5	2
Appearance	3*	3*	3*	3*	3*	3*
耐水性	5	5	5	5	5	5

*Mottled appearance with banding

画像品質が保たれ、耐水性に優れることが理想である。

ホモポリマーのACMOはインキ受容性がある。インキは比較的速やかに乾燥するが、耐水性は低い。PVPの添加は粘度を増加させ、扱いやすさは改善するが、性能にはほとんど影響を与えない。ACMO/PVPコーティング剤をベースに様々なモノマーの作用についても評価を行った。17%のVPの添加は乾燥時間を改善したが、耐水性の改善はなかった。同様に17%のEEEAの添加も耐水性の改善はなく、乾燥時間を延長させた。17%のTRPGDA（トリプロピレン・グリコール・ジアクリレート）は乾燥時間を遅延させ、耐水性を改善した。低濃度のTRPGDAは、中程度の耐水性を維持しながら乾燥時間を改善した（表8）。

結論

ACMOはUV硬化用の効果的な希釈剤である。一般的な希釈レベルでVPと比較した場合、粘度の低下には効果的ではないが、硬化速度、硬度、耐溶剤性、耐汚染性に関しては同程度であった。VPとは異なりACMOは容易にホモ重合し、硬化速度に悪影響を与えることなく、高濃度でアクリレート架橋系に取り込むことができる。高濃度のACMOは、硬化生成物に一定の親水性を付与する。この特性は、一定の皮膜親水性が求められるデジタル印刷のためのインキ受容性コーティングのような用途には有効に利用可能である。

参考文献 / References

1. www.micchen.com/products/Acmo.htm
www.kohjin.co.jp/english/chemical/mono_acmo.html
2. See links to the product Data Sheet and MSDS from the following site: www.chemidex.com/products/supplier/ahn+Ag/industry/
3. Dougherty, J.A. and Crivello, J.V., "Real-Time IR and Gel-Point Studies on Vinyl Ether Monomers," RadTech 194 North America conference Proceedings, Orlando, Florida, Vol 1, 627-634, May 1-5, 1994.
4. Dougherty, J.A., Vara, F.J. and Wolf, P.F., "N-Vinyl-2-Caprolactam in UV and EB Curing", RadTech 196 Conference Proceedings, Nashville, Tennessee, 80-85, April 28-May 2, 1996.
5. T. Alfrey Jr. and C.C. Price, J. Polym. Sci., 2, 101(1947).
6. ACMO Technical Data Sheet, Kohjin Co., Ltd., 4-1-21, Nihonbashi Muromachi Chuo-ku, Tokyo, Japan
7. Polymer Science and Technology, J.R. Fried, 2nd Edition, Prentice Hall, 2003, pg43
8. Introduction to Polymer Chemistry, Charles E. Carraher Jr., CRC Press, Boca Raton, FL, 2007, pg246.
9. 6, 7
10. Richard P. Eckberg (General Electric Co.) US Patent 4558082 (1985)
11. Edward J. Murphy and Elias P. Moschovis (De Soto, Inc.) European Pat. Appl., EP 160957(1985)
12. Frank Puskadi, et. al. (Avery International Corp.) PCT International, WO 8807931(1988).
13. Peter S. Forgione, et. al. (American Cyanamide Co.) European Pat. Appl., EP 366884(1990)
14. R.S. Tu in UV Curing: Science and Technology, (S.P. Pappas, ed.), Vol. II, p144, Technology Marketing Coro., Norwalk, Conn.(1985).
15. www.ispcorp.com/products/perfchem/index.html

RadTech Report 2007 年 5, 6 月号より許可転載

Noblelight Discovery (|日 Fusion JAPAN NEWS) No 50, October 2007, pp.8-12 より抜粋

ヘレウス株式会社
ノーブルライト事業部

〒112-0012
東京都文京区大塚2-9-3
住友不動産音羽ビル2F
Tel: (03)6902-6600
Fax: (03)6902-6625
uvp.hkk@heraeus.com
www.heraeus.co.jp