

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部

Noblelight Discovery

April | 2018

UV 硬化性材料の照射における非相互依存とシステム設計の関係

Non-Reciprocity of Exposure of UV-Curable Materials and the Implications for System Design
By R. W. Stowe, UV applications engineering consultant, Heraeus Noblelight America LLC

要約

本研究は、様々な（多くは市販の）コーティング、インク、塗料の照射データを用いて、照射プロファイルの違いによって材料挙動（特性）、つまり照射条件の違いが生じることを示す。本研究では様々な定量的な性能特性を用いて、UV 照射の失敗の相互関係を示す。本論文では、UV 硬化性材料における照射量「E」に対するピーク照度「Ip」の関係を示す「E- I_p 」チャート、およびこのチャートの簡単な作成方法について示す。硬化性材料はある異なる物理的性質の発展の E- I_p 閾値を示す。どのような対象材料でも非相互依存評価は、3D およびマルチランプシステムの設計に非常に重要である。また、この評価は、市販材料に関する、より正確でかつより有益な照射仕様要件を導くもので、生産設計に欠かせない材料の応答性を伝える手段となる。

はじめに

市販フォーミュレーションのサプライヤーは、UV 硬化型コーティング、インク、接着剤、又は塗料の「硬化」要件を、平方センチ当たりのジュール (J/cm^2) もしくは平方センチ当たりのミリジュール (mJ/cm^2) で表示しているのが習慣である。通常、これには使用するランプの一般的な UV 波長帯域やランプタイプ以外の追加情報は含まれない。

UV 照射

照射の単純な仕様では、最も有効な UV 照射やプロセス構成の選定や設計に関する十分な情報を与えていないため、照射要件として十分ではないことがある。これは、供給段階においてユーザーのアプリケーションで塗布する際に必要となる膜厚、基材、生産速度が分からないとはいえ、実際の現場では知る必要がある。このため、生産設計のプロセス開発段階では、最終的な硬化材料のあらゆる物理・化学特性に関する検証と、最適な条件を決定する一連の照射試験を含めなければならない。従って、サプライヤーの照射条件は、少なくとも最適な照射のためのおよその手引きや概要になり得る。

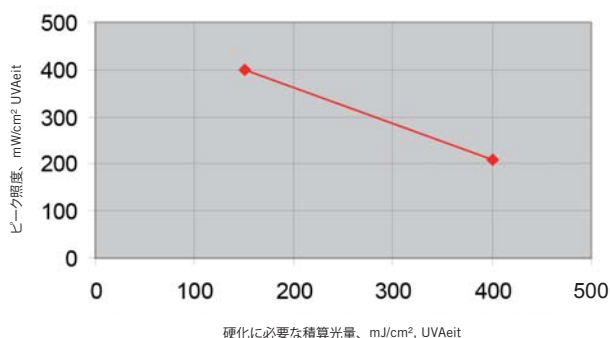


図 1：クリアウツドコーティングの異なるピーク照度において同一の耐薬品性（MEK ラビング）を得るのに必要な積算光量（mJ/cm²）

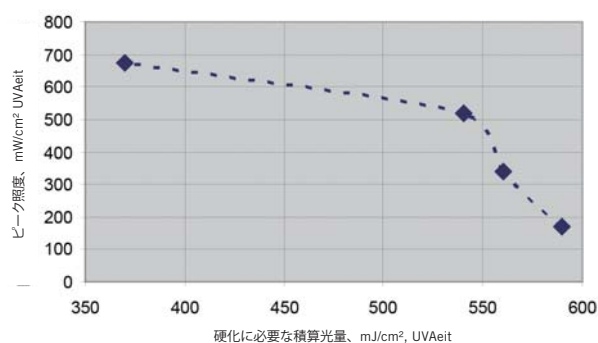


図 2：ポリカーボネート基材への 0.7 ミル（= 約 18μm）のブラックスクリーンインクの接着性によって評価した同等の硬化に必要な積算光量

プロセスの開発段階では次の 4 つの重要な照射変数¹が影響を及ぼす：

- 照度プロファイル
- 波長分布
- 時間
- 温度

尚、ここで、J/cm² 又は mJ/cm² で表される積算光量は**主要変数ではない**点に注目すべきである。積算光量は照度の時間積分で複合変数又は副変数であるが、片方又は他の主要変数が分かっており、かつほぼ一定である状況において、必要な硬化²を得るために表面に照射される総照射エネルギー量の評価にとって重要である。

相互依存と非相互依存

相互依存は写真に関連して使用されることが多い用語である。相互依存とは、感光性材料の反応を決定する照射度と照射時間の間の反比例関係を指す。この反比例関係は、照射時間が減る（又は増す）のと同じ割合で、照射度が増しても（又は減っても）結果は同じであることを示唆する。この原則について UV 硬化の際に研究を行うと、多くの UV 硬化性材料はこのような挙動を示さないため、「UV 硬化性材料の非相互依存」がすぐに分かる。

UV 硬化における相互依存を仮定すると、同様の結果が照射度又は時間の値とは関係なく、同じ積算光量（J/cm² または mJ/cm²）において得られるという結論に至るであろう。この単純な仮定は、次の複数要因によって妨げられる：

1. 照度プロファイルの複雑な性質
2. 硬化膜のスペクトルの不透明性と吸光度
3. 温度に対する照射時間の影響

役立つツール：E-Ip チャート

開発実験室では、極めて単純な変化により重要な設計情報を得ることができる。これは、単純な「硬化段階」にのみ関係している。硬化段階は、試験表面から 2 か所以上の異なる光源距離において行われるもので、また、同じ硬化を得るのに必要なピーク照度と照射量によって区別される。例えば、最終プロセスが 3 次元の場合、必ずしもすべての表面に同じ照射量が当たるとは限らない。照射量の最も少ない表面がプロセス全体の速度を決めることもある。離れた光源距離と近い光源距離の表面に必要な照射量を比較して特徴付けることが重要となる。同様に、これにより低出力から高出力まで変動するランプに基づく挙動を予測できるであろう。

「限界の成功」点を用いて

硬化段階を分析ツールとして用いる最も効果的な方法は、対象プロセスの測定可能な最終特性のどれかを用いることである。測定可能な特性を用いることによって、「限界の成功点」を決定することができる。照射条件に対する限界の成功点を単に表示することで、材料挙動の意味深く役立つ評価を得ることができる。

図 1 は木材製品向けクリアコーティングの例を示す。縦軸にはピーク照度を示している。横軸は、同じ結果を得るのに必要なエネルギーまたは照射を示す。この例では、同一の耐薬品性（MEK ラビング）を用いて硬化比較を行った。この例では、2 か所のデータ点のみから、この材料の異なる照射条件下における挙動を理解することができる。尚、データは同じランプ（バルブ、出力など）を用いて作成されたが、照度プロファイルを変えながら単に表面からの光源距離を変えている。この設計は、ランプ出力に応じて性能差がある、またはランプの光源距離によって硬化差があることを示している。

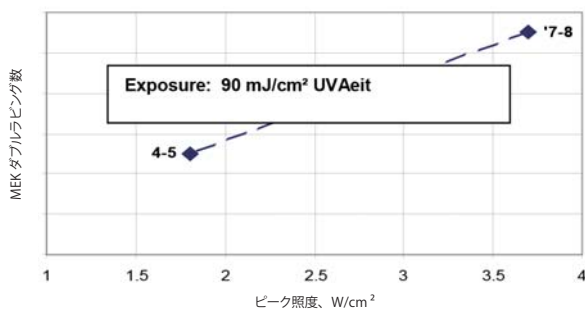


図 3：ブラックインクジェットインクにおいて照度が異なる同等の照射では MEK ラビングによる耐薬品性が同じにはならない。

この相互作用のよくある例として、スクリーン印刷インクが挙げられる。単純なポリカーボネート基材への接着性を達成の尺度として、図 2 に示されたように硬化に必要な総エネルギーを評価することができる。これは、いかに不透明性(受動的吸光度)が非相互依存に重大な影響を与えるかという一例である。これらのデータを、同一ランプ(バルブ、出力など)を用いて再度収集した。設計への影響は大きい：実際に要する総エネルギーが少ないものの、より高い照度では最低のものに比べ二倍の速度で硬化した。

図 3 は E-Ip チャートデータを示す少し異なる方法を示している。このブラックインクジェットインクには、耐薬品性は重要な物理特性であった。ここでは、インクの硬化は積算光量 90 mJ/cm² で照射した。照度(及び対応する速度)の差によって、照射エネルギーが同じであっても、測定された耐薬品性に差が出る結果となった。

一部のアプリケーションや材料には、あまり極端でない結果を示すものもある。図 4 は 0.2 ミル (= 5 μm) の紙基材のクリアハードコートを示す。クロスハッチ接着試験は、#810 スコッチテープを用いて測定し、限界の成功点を記録した。必要なエネルギーの差は、焦点に設定したランプと、焦点からおおよそ 1.2 インチ (= 30.48mm) 離れたランプの間の差と、対応する 80 fpm (=24.38 m/min) 及び 40 fpm (=12.19 m/min) の限界の成功点の間の差に相当する。これは薄く透明で高感度のハードコートに表れる特徴である。尚、相互依存はまだ得られていない。

照度プロファイル

前述の例の全てにおいて、ピーク照度と照度プロファイルは、照射面からの光源距離を変えると増加、あるいは減少した。非相互依存の挙動のもう一つ別の例では、ピーク照度

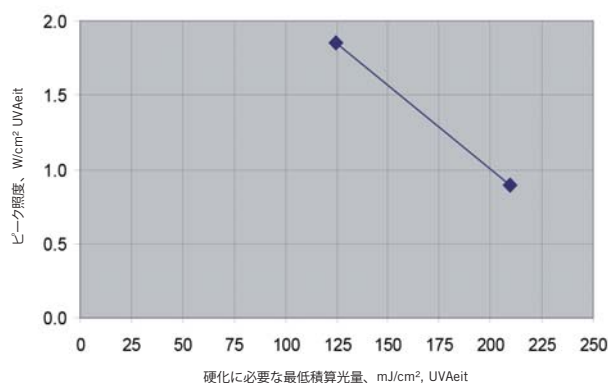


図 4：クリアハードコートのクロスハッチ接着性に必要な積算光量

を下げずに照度プロファイル自体を変えることで示すことができる。図 6 の照射は、図 5 に示されるランプの焦点近くにスリット孔口部を配置することで、通常の照度プロファイルの「テイル部分」を切り取ることで調節した。

図 6 で用いたインクは、比較的比重の重い不透明な膜である。深部硬化は高ピーク照度によって大きくなることが十分に示された。³ 更なる影響は、照射のより低照度部分は深部硬化を目に見えて加速しない点である。これは照射エネルギーであり、当該特性に寄与することはない。所見される点は、照度プロファイルが分からなければ、硬化に必要なエネルギーを明確にすることは困難であるということである。しかしながら、これらの光学的に厚い塗膜については、より高い照度プロファイルの方が、エネルギー要件が低くなり得ることが繰り返し示されている。

分子動力学への影響

感光性樹脂を取り扱う化学者は、「重合反応速度」、「停止速度」、材料の物理特性に影響を与える短鎖形成と長鎖形成を十分に理解している。必要な照射を決定付けるのは、インク、コーティング、接着剤又は塗料の動的挙動である。例えば、高感度コーティング(オフセットインクを含むクリアニス、薄膜)は、高ピーク照度や照射時間の短い照射で特性を形成するために設計される。これは当然、短鎖形成およびより強い架橋結合に関係づけられる。その場合、照射率(光子束率)はかなり高くできる。これらの膜については、一般の相互依存の範囲内で、UV 出力(照度)を上げることで、硬化速度も上げることができる。

マルチ配列と「マルチパス」

高感度フィルム又は光学薄膜の硬化速度を上げる従来の手法は、ランプの類似タイプ、サイズ、並びに出力でランプ

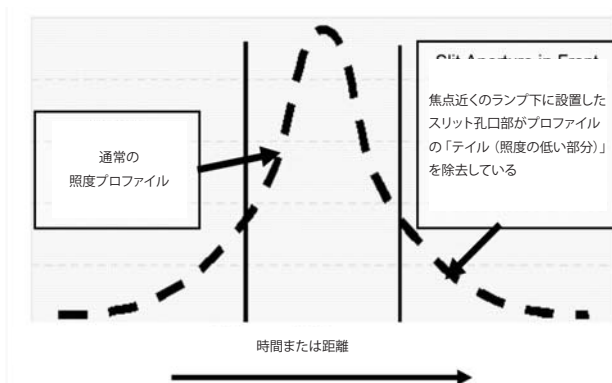


図 5: コーティング剤のピーク照度対エネルギー応答を調査するための「スリット孔口部」の実験的使用

列数を追加することである。速度を上げるためのこの手法を研究し、これにより、照射時間を元に戻す一方で、一般的な照度ピーク及び照射プロファイルが維持されること、さらに相互依存の限られたタイプが想定されることについて観察を行う。これはマルチパスと同じではなく、同じ結果には全くならない可能性もある。照射時間の間隔が分子力学に照らして長い場合、追加の「効果」が殆どない、もしくは全くメリットがない場合もある。

低感度な膜

軟質接着剤、PSA、エラストマー製品、フレキシブルガasketといった材料には、制御された多くの時間が必要になるものがある。よくある設計ミスは、出力を上げると生産速度も上がると見なすことである。速度が速いほど照射時間が短くなる。その結果として、より多くの短鎖形成が生じたり、より多くのラジカルトラップが発生するといった、長鎖を形成できず所望の柔軟性のない望ましくない製品になることもある。

図7は、かなりの柔軟性と弾力性を必要とする、ガスケットや接触接着剤に似たあるエラストマー材料について示す。高照度あるいは短い照射時間では弾性特性の低い膜になった。直観で理解していたものと異なり、低照度（及び照射）は高速時に好ましい特性を生じた。

一般的に、照度が低かつ照射時間が長いと、軟らかさ又は柔軟性に関連するより長い鎖が形成される一方で、照度が高かつ照射時間が短いと、硬質又は耐久性のある表面に関連するより多くの短い鎖を形成する。

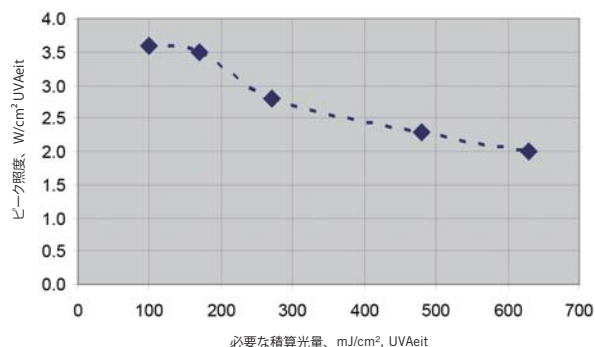


図 6: 照度プロファイルのうち低照度の「テイル」が除去されたポリカーボネート基材上のブラックスクリーンインクの接着性に必要とされる積算光量

結論:

硬化膜の主な物理特性は、選定されたオリゴマーとモノマーおよび添加剤で決まる。完成品の目標特性の作成も最適なUV照射に依存する。膜重量、基材、添加剤、物理特性の差により、それぞれのアプリケーションが特有なものになる。最適な積算光量を決定する際の効果的な実験ツールは、硬化段階である。これには、望ましい特性のすべてを得られる4つの主要な照射変数範囲を特定するために限界破壊点を使う。比較的単純な材料挙動チャートは、数個のデータ点を基に生成できる。

その他の重要な変数に関する情報がない積算光量 (mJ/cm² または J/cm²) は、材料の硬化方法を特定するには満足のいく方法ではない。この点は市販のインクやコーティング、接着剤、塗料の製品データシートに見られる共通の誤りである。照射の波長帯域に加えて、少なくとも、製品データにおける最低のピーク照度を含めた方が良い。UVランプ、出力、速度などの設計や選定の仕様として積算光量だけを用いると、生産において予期しない問題につながる可能性がある。単純に出力を上げることによって、速度も比例的に上がると仮定することはできない。これは相互依存の前提となるが、その前提は通用しない可能性が最も高い。

開発予定のUV硬化性材料や物理特性は、最適な照射に影響する。その点から判断して、照射パラメータの許容変動の「プロセスウィンドウ」⁴を決定することができる。これは装置の設計および構成、その中に含まなければならない作動安全係数を決定するために重要となる。

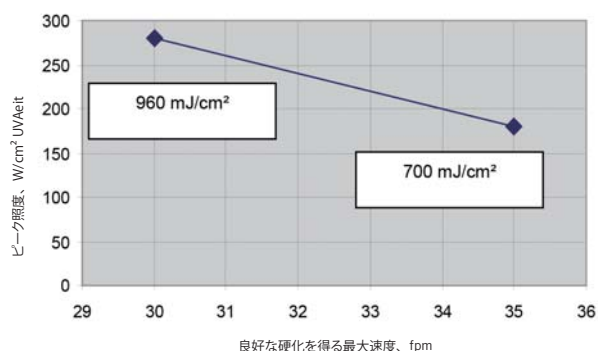


図 7： 厚いエラストマー膜はより長時間の、より低い照度で良好な結果が得られた。

著者注記

本論文では、任意の市販製品もしくは調査対象の任意の特定アプリケーション、又は製品の特定を意図的に回避した。その意図は提示した考え方や原則を実際のテストデータに基づいて示す点にある。

References

1. Stowe, R. W., "Effects of UV Exposure Conditions on Speed, Depth of Cure and Adhesion," Proceedings, RadTech North America, 2002.
2. Stowe, R. W., "Optimizing and Controlling UV Systems," Proceedings, RadTech Asia, 2001.
3. Stowe, R. W., "Practical Aspects of Irradiance and Energy Density in UV Curing," Proceedings, RadTech North America, 2000.
4. Stowe, R. W., "Practical Relationships Between UV Lamps and the UV Curing Process Window," Proceedings, RadTech North America, 1994.
5. Stowe, R. W., "Non-Reciprocity of Exposure of UV-Curable Materials," Proceedings, RadTech Asia, Yokohama, Japan, 2011.

著者

Richard W. Stowe 氏は Heraeus Noblelight America 社の UV アプリケーションコンサルタントであり、かつて旧 Fusion UV Systems 社のアプリケーションエンジニアリング部長であった。彼には工業用 UV 硬化システムについて 35 年以上の経験がある。旧 Fusion UV Systems 社への入社に先立ち、彼には、航空宇宙産業用アプリケーションにおける高温、プラズマシステム、マイクロウェーブ照射、成分設計、並びに紫外線照射及び検知の材料評価に関する経験があった。彼は国際紫外線協会 (IUVA) の理事会メンバーで、RadTech International North America の UV 測定グループの創設者であり、共同議長でもあった。Stowe 氏はこれまでに 160 以上もの技術論文や記事を発表してきたほか、UV エネルギーセンサー、エレクトロニクス、放射分析における特許を数件保有している。

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-noblelight.jp

*RadTech NA が発行する UV+EB Technology Issue 4, 2017 (2017 年
4 号) より許可転載
uvebtechnology.com + radtech.org
<http://uvebtech.com/stories/112017/non-reciprocity-of-exposure-of-uv-curable-materials-and-the-implications-for-system-design.shtml#.WrnF4y65uUk>