

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部

# Noblelight Discovery

April | 2018

## LED 硬化コーティング用光開始剤の選択

Photoinitiator Selection for LED-Cured Coatings

By Michael Wyrostek, Director of Sales and Marketing and Matthew Salvi, Hamford Research

### 背景

LED 光源は、低コストで長寿命、環境に配慮した従来ランプの代替として、UV 硬化コーティング市場で急速に普及している。しかし、UV LED への移行は、単純な装置の変更以上のことが必要になることが多い。より低いエネルギーレベルやより狭い波長範囲を効果的に補うために、材料の化学的性質の変更も必要となることがある。これは特に、酸素阻害が硬化特性に悪影響を及ぼすことがあるコーティング用途に当てはまる。<sup>1</sup> 本稿では、LED 硬化コーティング剤の性能を最適化するために、どのように適切な光開始剤を選択し濃度を設定するのかを検討する。

### 酸素阻害

酸素阻害による表面の硬化不良は、LED 硬化コーティング剤に関する最も困難な課題の 1 つである。酸素はその基底状態で、「ジラジカル」的な性質を有し、ラジカル種に対して高い反応性を示す。<sup>2</sup> その結果、酸素はラジカルを捕捉して反応性の低いペルオキシ化合物を形成し、ラジカルとラジカルとの相互作用によって生長する鎖を停止させる。酸素阻害によって、重合速度が低下し、最終的にコーティング剤の性能の低下が観察される。<sup>3</sup>

化学者たちは、これまで、この硬化の問題をさまざまな方法で克服しようと試みたが<sup>1</sup>、それぞれ成功の度合いが異なり、それぞれに欠点もある。頻繁に議論される対策には、以下のものがある：

- コーティング剤を酸素から隔離する
- 表面の照射エネルギー量を増やす
- 光開始剤の濃度を増加させる
- コーティング剤の化学的特性／光開始剤を改良する

コーティング剤を大気から隔離することは、酸素阻害を緩和する最も簡単な方法であるが、特に広い面積を硬化させる場合には最も困難なものでもある。例えば、照射領域を不活性ガスで覆う、またはワックスおよびフィルムで被覆し、酸素曝露を減少させることが試みられた。しかしながら、これらのアプローチは実験室の設定ではうまくいくが、大規模な産業用途では必ずしも実用的ではない。

照射エネルギーを増加させる方法は、UV LED 下でのコーティング剤の硬化を改善する別の手法である。当初、LED ランプは製造可能なエネルギー量に限界があったが、技術が進歩するにつれて、より多くのフリーラジカルを生成し、より速い硬化速度をもたらす高エネルギーランプが開発された。これは表面硬化を著しく改善するが、より速い重合速度は、サプライヤーが選択した光開始剤に依存し、深部硬化に悪影響を及ぼすことがある。これは特に、より厚い塗膜で見られ、深部の硬化不良が現場でコーティング剤の性能を低下させている。

同様に、コーティング剤中の光開始剤濃度を増加させると、より多くのフリーラジカルが形成され、これはより良好な全体硬化をもたらす。しかし、選択した光開始剤のタイプに依存して、このアプローチも深部硬化に経済的な意味で明らか悪影響を及ぼすことがある。これはまた、硬化速度を低下させる可能性もあるため、生成されるフリーラジカル濃度が、利用可能な部位を超えないように注意しなければならない。

未だ完全に探究されていない変数の 1 つは、フォーミュレーションに使用される光開始剤の種類による影響である。化学者らは、過去に成功した組み合わせを往々にして使用するが、従来の UV ランプ下での光開始剤の性能は、それが UV LED 下でどのような「挙動」をするのかを示すものではない。場合によっては、特に厚膜コーティング用途では、まったく異なるメカニズムによって機能する。まったく新しい組み合わせが、より優れた結果を生むことがある。本稿では、光開始剤濃度がコーティング性能に及ぼす影響だけでなく、より重要なこととして、材料の選択が決定的である理由も評価する。

### 光開始剤技術

光開始剤の選択および濃度が硬化性能にどのように影響するかを決定するために、まず光重合がどのように反応するかを理解することが重要である。このプロセスでは、まず、分子が UV 照射され、モノマーの光重合を引き起こす反応種を生成する。コーティング剤に使用される最も一般的なタイプは、アクリレートベースのモノマーの重合に使用されるフリーラジカル光開始剤と、エポキシベースの配合物に使用されるカチオン光開始剤の 2 つである。本稿では、アクリレートベース系にのみ焦点を当てる。



図 1. 光開始剤ラジカル生成プロセス

光吸収により、光開始剤は、中性の基底状態から電子的に励起した一重項状態に遷移する。一重項状態になると、急速な項間交差が起こり、励起三重項状態が形成され、そこでラジカルが最も頻繁に生成される (図 1)。<sup>4</sup>

ラジカル形成の正確なメカニズムは、分子の化学的構成に応じて変化し得る。R1 の (置換された) アルキル基は、(アシルホスフィンオキシドの場合のように) タイプ I の開裂が起こり、異なる反応性および酸素感受性特性を有する 2 つのラジカル種を生成する (図 2)。<sup>5</sup>

より一般に知られているように、ヘキサアリールピイミダゾールまたは HABI は、フリーラジカルを生成し、異なるメカニズムで重合を開始する。UV を照射すると、HABI 分子が活性化されて、励起された中間体化合物を形成する。その後、ラジカルがフォーミュレーション中の別の化合物からの水素引き抜き、または電子抽出によって生成される。その後、別の化合物が開始ラジカルとなり重合が生じる (図 3)。

多くの HABI は、分子のアリール基に結合した置換基「R」を修飾することによって合成可能になる。例えば、「R」が水素である場合、その構造はロフィン二量体と呼ばれる。しかしながら、塩素が水素を置換するとき、化合物は o-Cl-HABI と呼ばれる。Cl 添加は、分子の物理的特性および性能を変化させる。数百の HABI が、アリール基上の様々な位置および/または複数の位置に官能基を付加することで合成できる。各々が異なる物性および性能を示すものもある。ただし、各物質の性能はシステムおよびアプリケーションに依存する (図 4)。

反応メカニズムは、光開始剤を選択する際の 1 つの検討事項に過ぎない。溶解性、色、光速度、コストはすべて重要な役割を果たす。研究者たちはまた、特定用途のための材料の適合性を決定するため、化合物の UV スペクトルを頼りにしている (図 5)。

最近、LED を応用するための光開始剤の最適化に多くの注意が払われている。次のセクションでは、光開始剤の選択が UV LED の下で厚膜および薄膜コーティングの両方の硬化特性にどのように影響するかを探究する。

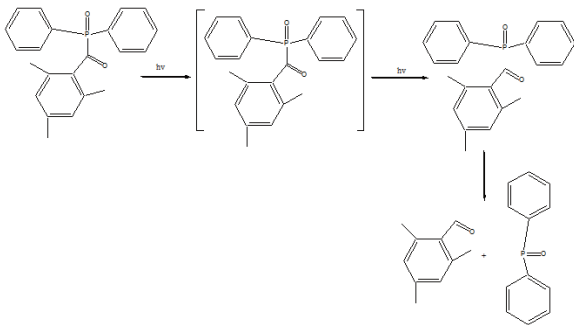


図 2. アシルホスフィンオキシドの $\alpha$ 開裂メカニズム

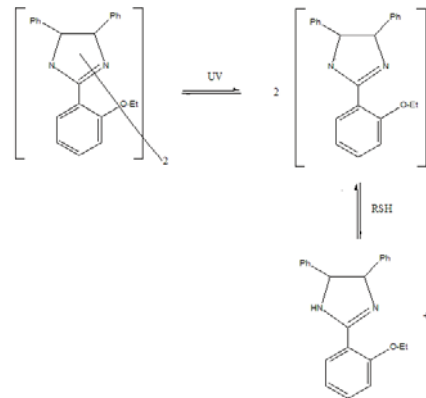


図 3. HABI ラジカル形成

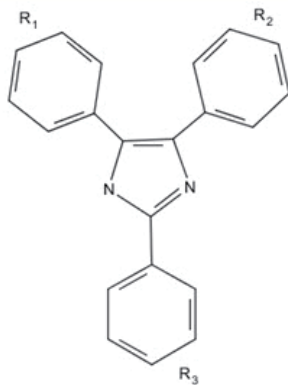


図 4. HABI 分子

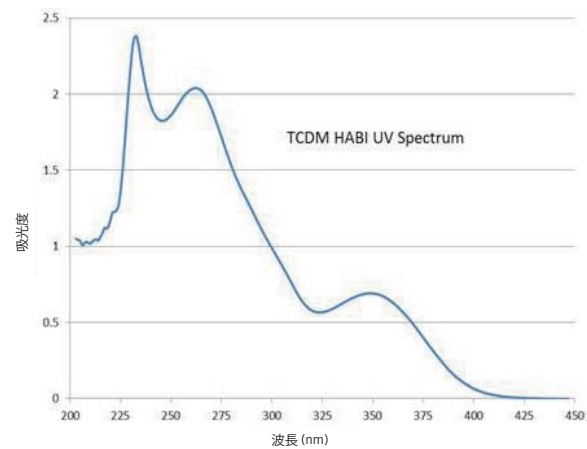


図 5. 典型的な UV スペクトル

### 表面硬化に対する光開始剤の効果

表面硬化に対する光開始剤置換の効果を評価するために、標準的なフォーミュレーションを作成した。それぞれは、主アクリレートモノマー、希釈モノマー、光開始剤で以下の割合で構成した：

- 主アクリレートモノマー・・・ 87 重量 %
- 希釈モノマー・・・・・・・・ 5 重量 %
- 光開始剤・・・・・・・・・・ 8 重量 %

主なアクリレートモノマーは、UV 硬化性コーティング用途で一般的に使用される以下の 3 つの材料から選択した：

- EO-TMPTA エトキシ化 TMPTA (Allnex 製)
- CN 131B 芳香族モノアクリレートオリゴマー (サートマー製)
- IBOA イソボルニルアクリレート (種々)
- HDODA 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート (種々)

希釈モノマーを添加して、光開始剤の溶解性を改善するとともに、コーティング剤の塗工を容易にした。すべての場合において、使用される希釈モノマーは、非イオン性アクリルモノマーである n, n-ジメチルアクリルアミド (DMA) で

あった。酸素の存在下で硬化を促進するため、骨格上に窒素原子が配置 DMA を選択した。

この一連の実験に使用された光開始剤は、3 つの成分からなる：

- フリーラジカル光開始剤・・・・・・ 12.5 部
- 置換チオキサントン増感剤・・・・・・ 25 部
- 電子供与体・・・・・・・・・・・・・・ 62.5 部

この研究のために、光開始剤はイミダゾールファミリー (Hampford Research) またはホスフィンオキシド (BASF) から選択した。すべての場合において、選択された置換チオキサントン補助開始剤は、2,4-ジエチルチオキサントン (DETX)、使用した電子供与体は 2-メルカプトベンゾオキサゾール (2MBO) であった。

試験は、0.010 インチ (=0.254mm) のアルミニウム板上に一連の 0.8 ミルのウェットコーティングを用いて行った。コーティングされたアルミニウム板を、Phoseon 製 "Starfire Max" LED ランプを用いて 395nm の波長で照射した。実験中、ライン速度を毎分 12 フィート (=3.7m/min) に固定した。

表 1. 表面硬化の評価

評価	説明
0	硬化の証拠なし
1	乾燥しているが汚れが付きやすい
2	汚れないが指の爪で傷がつく
3	爪傷耐性あり

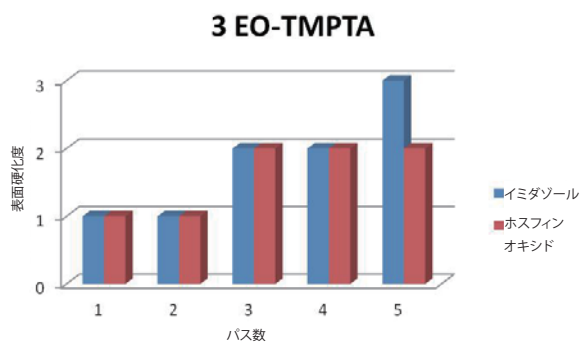


図 6. 表面硬化の比較 #1

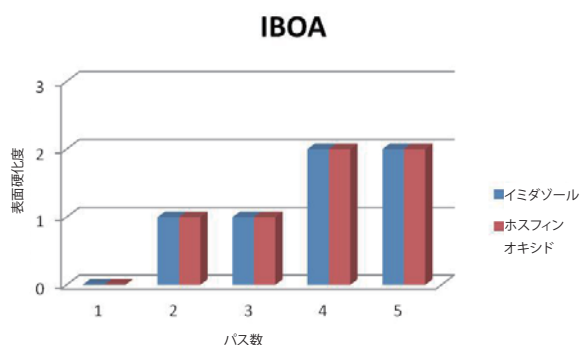


図 7. 表面硬化の比較 #2

各パスの後パネルを取り出し、表面硬化の程度を設定されたスケールで評価した (表 1)。

試験した最初のフォーミュレーションは、EO-TMPTA (エトキシ化 TMPTA) を主モノマーとして使用した。この材料は毒性が低く硬化速度が速いため、アクリル塗料に一般的に使用されている。イミダゾールベースおよびホスフィンオキシド光開始剤の両方が希釈モノマーに容易に溶解し、得られた溶液を TMPTA に添加した。そして、コーティング材料をアルミニウム板に塗布し (以前に詳述したように)、UV ランプ下で硬化させた。

イミダゾールベースおよびアシル - ホスフィンオキシド系の両方とも、最初のパス後で表面硬化はほとんど見られず、4 パス目でも同等の結果を示した。5 パス目の最後のパス

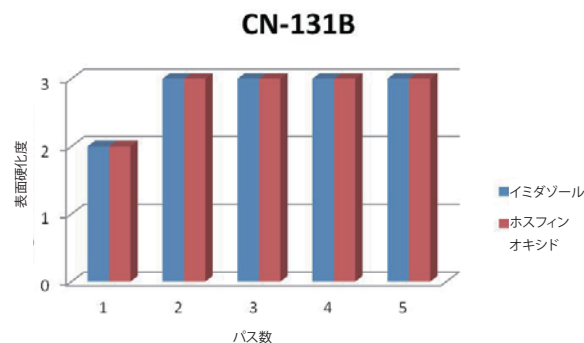


図 8. 表面硬化の比較 #3

後、イミダゾール開始コーティングは完全に硬化したが、ホスフィンオキシド系コーティングは依然として傷が付いた (図 6)。

次に主なモノマーをイソボルニルアクリレートに代え、同じ試験を行った。IBOA は硬度および柔軟性があるため、コーティング剤に一般的に使用されている。TMPTA より反応性がやや低いことが、5 パス目でも完全な硬化が得られないことで示された。ホスフィンオキシド開始系は、2 パス目および 4 パス目に表面硬化においてわずかな利点を示した (表 7)。

サートマー製 CN-131B は、この第 3 および一連の表面硬化試験の最後の主要アクリレートであった。この特定の芳香族モノアクリレートオリゴマーも、高い反応性および速い硬化速度のために選択した。予想した通り、両方の光開始剤系は、1 パス目に完全な表面硬化を示した (図 8)。表面硬化特性に若干の差異があったが (イミダゾールベースは若干より硬化している)、2 つの光開始剤の系は非常に類似した性能を示した。

従来の水銀ランプに代えて、この同じ一連の試験を繰り返したところ、試験されたフォーミュレーションのすべてが 2 パス目で完全な硬化を示した。これは、水銀ランプでは通常見られない LED ランプの下での酸素阻害に関する課題を明確に示している。

#### 深部硬化に対する光開始剤の効果

表面硬化と深部硬化との関係は複雑であり、必ずしも完全には理解されていない。通常、良好な表面硬化が完全な全体硬化の指標であることも予想される。しかし、これは従来のランプの場合であるが、LED システムでは逆のことが起こる可能性がある。さらに、直感的に役立つと感じる改善 (すなわち、より高い光開始剤濃度) の設定は、実際に深部硬化を減少させることがある。次の一連の試験では、





図 9. 膜厚測定



図 10. 硬化したコーティング剤

LED および従来の硬化コーティング剤の両方で、光開始剤がどのように深部硬化に影響するかを評価した。

光開始剤の選択および濃度がどのように全体硬化に影響を及ぼすかを評価するために、CN-964、IBOA および CN-131B の等量からなる標準的なコーティングフォーミュレーションから始めた。アシルホスフィンオキシド類から 2 つの光開始剤を選択し、イミダゾールファミリーから 2 つを選択した。この一連の試験の光開始剤濃度は 0.5 wt % ~ 2 wt % の範囲であった。前回と同様に、2-メルカプトベンゾキサゾールをすべての試験溶液に電子供与体として添加した。

この調査のために選択した 4 つの光開始剤は以下の通り：

- モノエトキシ置換イミダゾール (試験溶液 #1)
- ポリメトキシ置換イミダゾール (試験溶液 #2)
- モノアシルホスフィンオキシド (試験溶液 #3)
- ビアシルホスフィンオキシド (試験溶液 #4)

正確に 0.5 グラムの各フォーミュレーションをセラミックの Coors 蒸発皿に秤量し、72 フィート / 分 (=21.95m/min) の速度で 1 パス毎に UV LED (395nm) 下で照射した。硬化したコーティング剤を剥がし (図 9)、マイクロメータを用いて 0.001 インチ (=0.0254mm) に最も近い厚みまで測定した (図 10)。

下記の表 (表 2) は、第 2 の一連の試験から得られた結果を詳述している。最初の一連のテストの場合と同様に、すべて

表 2. 光開始剤が表面および全体硬化に及ぼす影響

\* 厚さ 145 ~ 150 ミルは完全な全体硬化と考えられる。

光開始剤	濃度	フュージョン D	LED (395 nm)	変化の割合
		硬化の深さ	硬化の深さ	D vs LED
溶液 #1 (o-エトキシ HABI)	0.5% bw	145	142	-2%
	1.0% bw	150	142	-5%
	2.0% bw	150	135	-10%
溶液 #2 (TCDM HABI)	0.5% bw	145	115	-21%
	1.0% bw	150	78	-48%
	2.0% bw	150	50	-67%
溶液 #3 (TPO)	0.5% bw	145	130	-10%
	1.0% bw	150	70	-53%
	2.0% bw	150	40	-73%
溶液 #4 (BAPO)	0.5% bw	148	90	-39%
	1.0% bw	150	42	-72%
	2.0% bw	150	21	-86%

の場合において完全な硬化を得られた。UV LED で照射した場合、全体硬化（溶液 # 1）は、2%の減少から86%の減少（溶液 # 4）があった。このメカニズムは、完全には理解されていないが、表面硬化の速度を上げることは、紫外線がコーティングの深部まで到達するのを妨げ、実際には深部硬化に悪影響をもたらすのではないかと説明されている。また溶液 # 1 および # 3 に見られるように、より小さなサイズの、より移動しやすい光開始剤が、より大きい、より高い光開始剤より良好に機能するように見える。全体として、溶液 # 1 は、UV LED 化で最高の総合的な特性があるはずである。

### 結論

広域スペクトルの水銀ランプからより低コストでより環境に配慮した LED への移行することは、最近の UV / EB 技術における最も重要な変化の 1 つである。しかしながら、フォーミュレーションメーカーは、これらのランプによって生じる、限られた波長でのコーティング性能を維持するという重大な課題に直面している。

酸素阻害による表面の硬化不良は、LED に変更する際に利用者が直面するより一般的な課題の 1 つである。これは、コーティング剤を環境から阻害することによって、または化学物質そのもの（モノマーおよび光開始剤の両方）の変更によって、多くの異なる方法で緩和することができる。

LED ランプが主流のコーティング用途でますます普及するにつれて、フォーミュレーションメーカーは全体のコーティング性能を最適化する方法を探し続けることになるだろう。

### References

1. J. Arceneaux. Mitigation of Oxygen Inhibition in UV-LED, UVA and Low-Intensity UV Cure, UV+EB Technology, Issue 3, 2015
2. Crivello, Dietliker. Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation, 2nd Edition, p259-264, John Wiley and Sons, 1998
3. R. Dessauer. Photochemistry, History and Commercial Applications of Hexaarylbiimidazoles: All about HABI. Elsevier, 2006
4. S. Finson. HABI, Enabling Photolithography for 30 years in Electronics, PCB Magazine, 2012
5. W. Arthur Green. Industrial Photoinitiators, A Technical Guide, p35,82,103,192,196, Taylor and Francis Group, 2010

Michael Wyrostek は、Hampford Research の販売とマーケティングのディレクターである。彼は、マサチューセッツ大学を卒業生し、化学の学士号を持つ。Wyrostek は 30 年以上にわたり、研究、販売、マーケティング、製品管理の位置で特殊化学品事業に携わってきた。詳細については、[mwyrostek@hampfordresearch.com](mailto:mwyrostek@hampfordresearch.com) に電子メールを送るか、[www.hampfordresearch.com](http://www.hampfordresearch.com) をご覧ください

**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 2, 2017 (2017 年  
2 号) より許可転載  
uvebtechnology.com + radtech.org  
[http://www.uvebtech.com/stories/060717/photoinitiator-selection.  
shtml#.Wrmm4i7FKUk](http://www.uvebtech.com/stories/060717/photoinitiator-selection.shtml#.Wrmm4i7FKUk)