

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部

Noblelight Discovery

April | 2018

タックフリー硬化に及ぼす様々な硬化方法の影響

The Effect of Different Curing Methods on Tack-Free Curing

By Amelia Dvenport, Mike Idacavage and Neil Cramer, Colorado Photopolymer Solutions

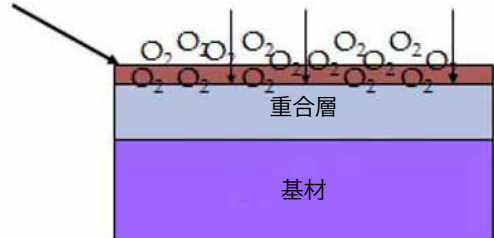
生物医学的組織の塗膜からフォトリソグラフィーによる制御材料まで、光重合には素晴らしい利点がある。所望の時間、場所および三次元パターンで、その場にある硬化材料に利用できる。これは、既知の中で、最もエネルギー効率の良いプロセスの1つであり、100%固形分の無溶媒プロセスとして用いることができる。多くの光重合用途において克服しなければならない問題点の1つとして、至るところに存在する酸素による重合阻害が挙げられる。そのため、様々なUV硬化性フォーミュレーションが、適切な開始剤パッケージを添加するように、また、酸素阻害を克服するUV光源で硬化するように最適化されなければならない、それが、コストおよび開発時間を増加させている。

LEDの出現により、寿命が延び、エネルギー効率が改善され、より安価な光が可能になった。しかし、LEDは、広帯域の波長スペクトルをカバーせず、狭帯域の光を発光する。LEDの狭波長域の発光スペクトルは、不可避な問題として硬化速度と酸素阻害の両方に影響を与える。また、電子線（EB）による硬化方法は、UV硬化に対して顕著な利点を有するが、酸素阻害に起因する問題を示すことも知られている。本研究では、さまざまなアクリル系での、広帯域の水銀ランプ、385nm LED、および電子線硬化の利用を評価する。それぞれの異なる硬化方法に対して、酸素阻害、硬化速度および材料特性に対するそれらの効果を調査・比較した。

照射光源の種類にかかわらず、酸素は塗膜中に拡散し、他のラジカルに比べてはるかに反応速度の遅いラジカルを生成し、それが重合を阻害することにより、アクリレートの硬化を阻害する。このプロセスを図1に示す。塗膜中への酸素の拡散速度が開始速度よりも速い場合、酸素阻害は克服できない。開始速度が系への酸素流量よりも速いときは、曝露時間が十分に長い場合（式1）、タックフリーになる硬化を達成できる。

$$F_{O_2} = R_1 \delta \quad (\text{式1})$$

重合していない「タック」のある層



• 開始反応



• 生長反応

I = 開始剤 M = モノマー (または他のアクリレート)

図 1. 酸素は、塗膜を通して拡散し準安定なラジカルを生成する。その結果、タック感の残る表面を生じさせる。

酸素流量に影響を及ぼすパラメータは、重合速度、樹脂の粘度およびフォーミュレーションの架橋密度である。開始速度に影響を及ぼすパラメータは、それぞれ照射照度、光開始剤濃度、および発光スペクトルと吸収スペクトルの重なりである。図 2 は、典型的な「H」バルブの発光スペクトルおよび CPK の吸収スペクトルを示す。

高い照射照度、高濃度の光開始剤、窒素パーズ、およびチオールモノマーなどの化学添加剤など、酸素阻害を克服するために多くの方法が用いられる。一般に、典型的な

高圧水銀ランプによる酸素阻害を克服するための方法は、すでに確立されている。

UV 硬化産業界全体で LED 硬化が普及するにつれて、酸素阻害を克服する既知の方法の有効性を調べ、広帯域 UV と比較することは重要である。本研究では、典型的な広帯域高圧水銀ランプと、385nm の LED を用いて、酸素阻害を克服する方法を比較する。また、電子線照射による硬化も評価する。

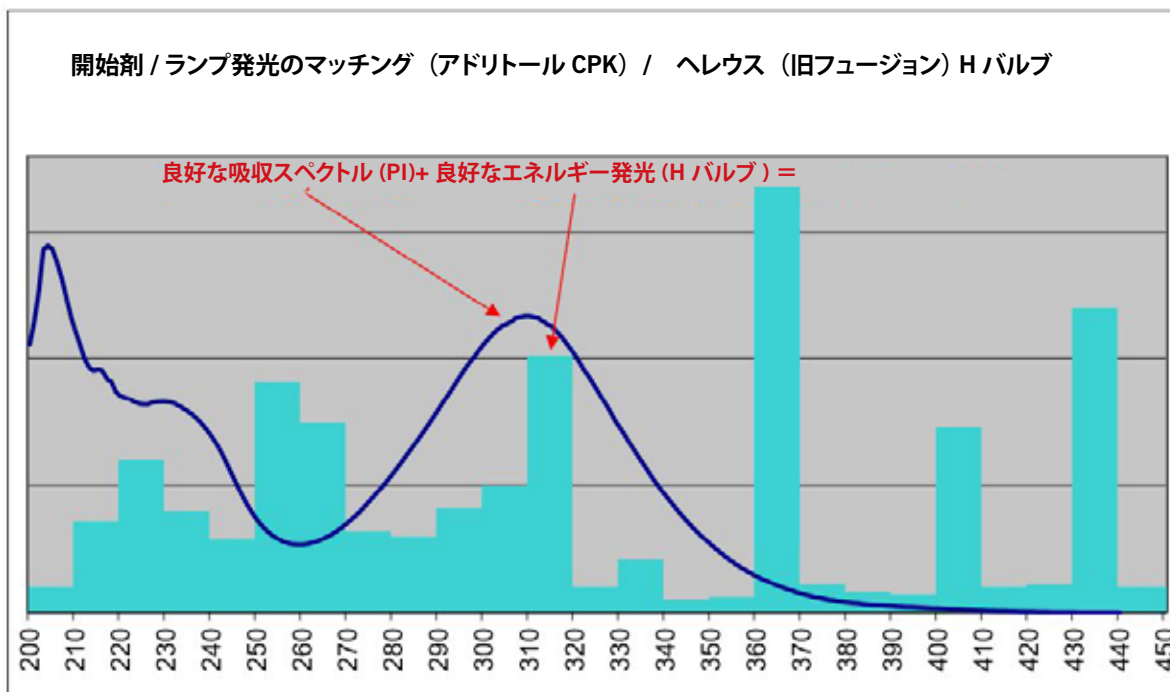


図 2. 典型的な「H」バルブの発光スペクトルと CPK の吸収スペクトル

材料と試験

本研究で使用されるモノマーには、エポキシジアクリレート (PE230)、ポリエステルトリアクリレート (PS3220)、ウレタンジアクリレート (PU2100)、トリプロピレングリコールジアクリレート (TPGDA) およびイソボルニルアクリレート (IBOA) を含んだ。CPS1020 および CPS1040 は、独自のチオール - エンペースのフォーミュレーションである。使用した光開始剤は、1-ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトン (CPK / Omnirad 481) および 2,4,6-トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド (Omnirad TPO) であった。

塗膜：巻線型ドローダウンバーを用いて、基材上に約 125µm のフォーミュレーションの層でコーティングした。

硬化：フォーミュレーションをヘレウスの F300 コンベアシテムで、300W / inch H バルブ、または 25W の 385nm の UV を用いて硬化した。

2 パス以上複数回照射したフォーミュレーションは、2.74m/min (9fpm) で 2 パス (または 3 パス) の場合、9x2 または 9x3 と表示する。

タックフリーの決定：新しいラテックス手袋を中程度の圧力でポリマーの表面に押し付ける。ポリマーが多少でも傷ついている場合、表面はタックがある。表面に傷がなく、手袋に残留物が観察されない場合、表面はタックフリーであるとした。

結果と考察

TPGDA と 50/50 の割合で混合したエポキシジアクリレート系の光開始剤濃度の影響に関する研究を表 1 に示す。光

開始剤濃度が 4 wt. % から 6 wt. % に増加したときには、タックフリーになる硬化を達成できる最大ベルト速度は有意な増加を示した。6 wt. % の光開始剤濃度を超えると、タックフリーになる硬化は最大ベルト速度 47.2m/min (155fpm) を達成する。LED で硬化させる場合、4 wt. % の光開始剤濃度の系ではタックフリーになる硬化を得られなかった。また、光開始剤濃度が 6 wt. % から 8 wt. % に増加したときには、硬化時間が大きく減少した。

さらに典型的なエポキシジアクリレート、ポリエステルトリアクリレートおよびウレタンジアクリレートとのタックフリー硬化の比較を行った。各アクリレーを 1、2 および 4 wt. % の光開始剤濃度で硬化させた。

表 2 に示される結果では、様々な粘度および架橋密度にもかかわらず、これらの材料中の硬化性能には顕著な差が見られなかった。実験では、UV 光開始剤 (CPK) の系は、広帯域 UV 照射を行った。光開始剤 TPO の系は 385nm LED で実験を行った。タックフリーになる硬化を得られたベルト速度は、UV 広帯域照射の場合、2 ~ 4 wt. % の光開始剤濃度を用いて、21.3m/min ~ 45.7 m/min (70 ~ 150fpm) の範囲であった。さらに、TPO および 385nm LED システムを用いた場合、タックフリーになる硬化を

表 1：50 wt. % の TPGDA を含むエポキシジアクリレートの硬化速度対開始剤濃度

wt. % TPO	UV 広帯域 (fpm)	385nm LED (s)
4 wt. %	80	--
6 wt. %	150	60
8 wt. %	155	1
10 wt. %	155	1

表 2：エポキシ、ポリエステル、ウレタンアクリレートと広帯域 UV 照射および 25W の 385nm LED との比較
タックフリー硬化のための最大ベルト速度 (fpm)

	光開始剤 wt. %	UV 広帯域 (CPK)	385nm LED (TPO)	連続硬化 (s)
エポキシジ アクリレート 1000 cPs	1 2 4	10 85 135	- 9x2 20	-
ポリエステルトリ アクリレート 50,000 cPs	1 2 4	20 90 155	- 9x2 30	60
ウレタンジ アクリレート 6,500 cPs	1 2 4	9x3 70 140	- 9x2 20	-

得られたベルト速度は、2 および 4 wt. % の光開始剤濃度を用いて 2.74 ~ 6.09 m/s (9 ~ 20fpm) の範囲であった。

高粘度の三官能アクリレートは、60 秒間連続硬化させた場合には、1 wt. % の光開始剤濃度でタックフリーになる硬化を達成できた。硬化は、385nm の LED と同様に、405nm LED システムでも実施した。そして、385 および 405nm の LED による硬化性能には、わずかな差異が観察された。

粘度と架橋密度を低下させることで、酸素阻害の影響が増加し、タックフリーになる表面を得るための硬化時間が増加することが証明された。

表 3：開始剤濃度を変えたアクリレートフォーミュレーションとチオール - エンフォーミュレーションとの比較

	UV 広帯域 (fpm)	385 nm LED
CPS 1020 (500 cPs)		
1 wt. %	130	-
4 wt. %	155	100
CPS 1040 (400 cPs)		
1 wt. %	130	9
4 wt. %	155	155

次に、純粋なアクリレート系を異なるチオール系フォーミュレーションと比較した。表 3 に見られるように、チオール - エンベースのフォーミュレーションはすべて、1 wt. % の光開始剤濃度および 39.6 m/min (130fpm) のベルト速度でタックフリーになる硬化が得られたが、その一方で、はるかに厚いアクリレート系では、すべての場合において 1 wt. % の光開始剤濃度を用いると、6.096 m/min (20fpm) の最大ベルト速度で硬化した (表 2)。また、4 wt. % の光開始剤濃度では、チオール - エン系が、47.24 m/min (155fp) 以上のベルト速度 (155fpm は、本研究で利用されたシステムの中での最大稼働ベルト速度) で、タックフリーになる硬化を得られた。ジアクリレート系については 41.14 ~ 47.24 m/min (135 ~ 155fpm) であった。さらに、光開始剤濃度として 4 wt. % の TPO および 385nm の LED を使用して、チオール - エン系は 30.48 ~ 47.24 m/min (100 ~ 155 fpm) のベルト速度でタックフリーになる硬化を示した。

光開始剤には CPK を用いて、アクリレートフォーミュレーションにチオールを添加し、UV 広帯域バルブを用いて硬化させた。この添加により、タックフリー硬化に必要なベルト速度は劇的に増加した。その比較データは表 4 に示されている。本来 3.048 m/min (10fpm) に近い硬化速度は 24.38 ~ 27.4 m/min (80 ~ 90fpm) に増加した。

表 4. UV 広帯域および 385nm LED を使用したチオール添加剤を含むおよび含まないアクリレートフォーミュレーションの硬化速度の比較

	開始剤	添加剤	UV 広帯域 (fpm)	385nm LED (fpm)
エポキシジアクリレート	1 wt. %	-	10	-
1000 cPs	1 wt. %	10% チオール	80	9x2
ポリエステルトリアク	1 wt. %	-	20	-
リレート 50,000 cPs	1 wt. %	10% チオール	90	9x2
ウレタンジアクリレート	1 wt. %	-	9x3	-
6,500 cPs	1 wt. %	10% チオール	80	9x2

表 5. アクリレートフォーミュレーションと 3 種類の異なる希釈剤との比較

	粘度 (cPs)	UV 広帯域 (fpm)	385nm LED (s)
エポキシジアクリレート	1,000	150	1
+50 wt. % TPGDA	500	80	-
+50 wt. % IBOA	500	55	-

表 6. 粘度が希釈されたとき、および粘度および架橋密度がチオール - エンペースのフォーミュレーションに希釈されたときの、バルクのウレタンジアクリレートと比較した電子線硬化

フォーミュレーション	粘土 (cPs)	線量 kGy	ベルト速度 (m/min)	アンペア数 (mA)	硬化	N ₂ パージ
ウレタンジ アクリレート	6,500	210	6	11.42	タックあり	なし
		30	30	8.16	良好	あり
		15	30	4.08	良好	あり
		5	30	1.36	良好	あり
+ 50 wt. % TPGDA	3,400	5	30	1.36	良好	あり
		30	30	8.16	良好	あり
+ 50 wt. % IBOA	3,400	5	30	1.36	未硬化	あり
		15	30	4.08	軟らかい	あり
		30	30	8.16	良好	あり
CPS 1020	500	30	30	8.16	良好	あり
		210	6	11.42	軟らかい	なし
CPS 1040	400	30	30	8.16	良好	あり
		30	30	8.16	軟らかい	なし
			6	4.90	良好	なし

そして、1 wt. % の TPO および 385nm の LED システムを用いて、もともとタックフリーになる硬化を得られなかった系が、遅いベルト速度でタック感をなくすことができた。

エポキシジアクリレート系を 2 つの異なる希釈剤、すなわち TPGDA および IBOA (表 5) を 50/50 の割合で混合して評価した。TPGDA は、希釈能力が高いが、高弾性率で架橋密度を維持できる低粘度ジアクリレートである。IBOA は希釈能力が高く、高弾性率を維持するが、架橋密度が著しく低下する低粘度のモノアクリレートである。希釈後の最終粘度は約 500cPs であった。結果は、IBOA で希釈した系では、タックフリーになる硬化は最も困難であり、TPGDA の方が難しいことを示している。粘度が低下したため、TPGDA で希釈した系は、粘度の高いベース系よりタックフリーになる硬化を達成することが困難であった。LED で硬化させると、エポキシジアクリレート系のみがタックフリーになる硬化を得ることができた。

電子線硬化についても、バルクおよび TPGDA および IBOA を用いて 50/50 の割合で希釈したウレタンジアクリレート系で評価した (表 6)。電子は、薄い箔の窓を通して加速し、大気圧での移動ウェブに当たる。加速された電子はほとんどの有機材料をイオン化し、このイオン化はフリーラジカルの生成をもたらす、そして、ラジカル硬化系に光開始剤を添加する必要なく塗膜の重合を開始する。電子線 (EB) パラメータは、一般的には、サンプルに送達されるエネル

ギーの総線量とベルト速度の選択によって設定される。次に、必要に応じて電流を調節して、所定のベルト速度で総線量を送達する。

EB 硬化の場合、樹脂は通常窒素パージされて酸素が除去される。EB 硬化は、UV 硬化ほど研究されていない。ただし、ラジカルを発生させる開始メカニズムは異なるものの、基本的な重合反応速度は同じ原理に従うべきである。

EB 硬化の場合、粘度の低下は、表 6 に見られるように、硬化に影響しなかった。(粘度は約 3,400cP に低下した。) これは、酸素阻害の影響がより低い粘度の系でより顕著である周囲条件下での UV 硬化系とは逆である。また、架橋の減少は硬化速度を低下させた。この結果は、UV 硬化系に類似している。窒素充填なしでの重合も行ったが、ここでは、典型的なジアクリレート系は、タックフリーな硬化を得ることができないことが判明した。しかしながら、CPS 1040 チオール - エン系は、窒素充填の助けなしに、容易にタックフリー硬化を得ることができた。

結論

いくつかの典型的なアクリレート系は、UV 広帯域の高圧水銀ランプ装置および LED システムの両方で硬化した。結果は、広帯域光源による硬化が LED による硬化よりも速いことを示している。LED システムでは、広帯域光源よりもエネルギーの発光が著しく少ないため、その硬化速度の低下は必ずしも

開始効率の低下の結果ではない。粘度および架橋密度を低下させることで、酸素阻害の効果が増加し、タックフリーな表面を達成するための硬化時間が増加することが証明された。

チオール - エンベースのフォーミュレーションを用いることにより、UV 広帯域および LED システムの両方で硬化速度が有意に増加することが分かった。実際、チオール - エンシステムの使用は、UV 広帯域を有するアクリレート系で達成されたものと同等の、LED システムによる硬化速度をもたらした。また、開始剤最適化試験を実施し、特定の閾値開始速度に達成すると、硬化時間が劇的に減少することも示した。さらに、EB 硬化システムは、UV 硬化システムと同じ基本的硬化特性を示した。

最後に、各方法が硬化塗膜のバルク特性にどのように影響するかという問い対しても、少々述べてみたい。光開始剤濃度を増加させると、停止反応速度が速まり、ポリマーの架橋密度が低下し、ポリマー鎖が短くなるため、試料がより脆くなるか、軟化する可能性がある。また、光開始剤濃度を増加させると、空気界面での硬化が改善されるが、光開始剤の強い吸収のために、試料全体が十分に硬化するのに十分なエネルギーを得られないことがある。最悪の場合は、基板と接触した底部分が未硬化になることもある。硬化スピード、硬化の深さ、試料特性のバランスを取ることは非常に困難である。◇

コロラド フォトポリマー ソリューションズ (CPS) は、2005 年に光重合専門家チームによって設立された。CPS の目的は、すべての分野における光重合の高品質な材料と技術開発を提供することである。CPS は、カスタム配合、材料開発、コンサルティング、特性評価、製造を専門としている。詳細については、www.cspolymers.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 4, 2017
(2017 年 4 号) より許可転載
uwebtechnology.com + radtech.org
<http://www.uwebtech.com/stories/112017/the-effect-of-different-curing-methods-on-tack-free-curing.shtml#.WribHS7FKUk>