



高村 直宏 たかむら なおひろ
電子材料研究所 ラドキュア研究グループ 主任研究員

新規紫外線硬化樹脂の開発 低粘度架橋材料の応用展開



紫外線(UV)硬化樹脂は、UV照射により瞬時に硬化皮膜を形成する。この方法では塗料・コーティング、印刷インキなどの希釈溶剤を除去するための熱による乾燥工程が不要となる。そのため製造に掛かるエネルギーや時間が低減でき、環境負荷の観点からはVOC(揮発性有機化合物)対策になることが優位性として挙げられる。この特長を生かして、印刷インキ、接着剤、各種コーティング用途、電子材料、光学材料など幅広い分野において工業化されている。これは、UV硬化樹脂およびそのシステムに関する技術が汎用化しているのと同義であり、成熟産業と認識されつつある(図1)¹⁾。

2013年2月には米国オバマ大統領が、一般教書演説で「3Dプリンターを活用してアメリカに製造業を呼び戻す」と宣言した²⁾ことを一般メディアが大きく取り上げた。この新たな技術分野においてもUV硬化技術が採用されており、日本が得意とするモノづくりの現場にも新たなイノベーションのきっかけになり、今後の市場動向が注目されている。経済産業省も、複雑な立体構造物を作成できる3Dプリンターの市場規模は、2012年時点での約2,300億円前後の市場規模が、2020年には1兆円に伸長するとの試算を公表している³⁾。さらに世界全体では3Dプリンターの関連

市場が10.7兆円に成長し、金型、試作品製造などの費用が従来と比べ10.1兆円のコストダウンを見込み、2020年に21.8兆円の経済波及効果になると予測しており、新たな市場の誕生が期待されている(図2)⁴⁾。

1. UV硬化樹脂の課題

UV硬化樹脂の大きな特長として、溶剤を除去するための乾燥工程を必要としないという利点が挙げられる。しかし実際の用途展開を図る際には、硬化物に機械的な特性を付与する為の必須成分である多官能アクリレートモノマーを添加している。この必須成分が極めて粘度が高いか、もしくは常温で結晶体であることが課題となっている。この多官能アクリレートモノマーは樹脂組成物の粘度を大きく上昇させてしまい、UV樹脂組成物を用いた製造プロセスに作業性の面で大きな制約が生じる。そのため低粘度化を目的として、溶剤代わりに希釈剤として低粘度のモノマーを配合する必要がある。

しかし低粘度のモノマーのほとんどは単官能体であり、硬化物の架橋密度が低下することから、機械的な物性が低下し、溶剤希釈をせざるを得ないことが多い。上記の課題から、本来のUV硬化樹脂の特長の一つである、

無溶剤化は、市場ニーズとしては存在するものの、実際には達成されているとはいいがたい。すなわち多官能アクリレートモノマーとしての機械的な特性を持ちながら、低粘度であることを特長とした材料への市場要求が存在していると言える。

2. 多官能アクリレートモノマーの低粘度化技術に向けて

一般的に、結晶性、もしくは粘稠アルコール原料に対するアルキレンオキサイド(AO)付加mol数が増加すると、結晶性の低下による低粘度化、アクリレートモノマーの低硬化収縮化が特性として発現され、当社に限らず、AO付加反応が幅広く実施されている。しかしながら、付加mol数の増加は架橋密度の低下と同義であり、多官能アクリレートモノマーに要求される機械的特性を発揮することができなくなり、まさにトレードオフの関係にあると言える。

当社は、コア事業として界面活性剤の合成・製造技術を保有している。この技術の発展形としてのAOの精密付加技術とアクリル酸エステル製造技術を融合させた、新たな多官能アクリレートモノマーの開発方法を確立した。そこで、当社のAO精密付加技術を元に、付加mol数と諸

物性の最適化を図った材料として、ニューフロンティアMFシリーズを開発することに成功した。

図3はAO精密付加技術の例としてビスフェノールAアクリレートのAO付加mol数と粘度の変化を測定した結果である。AO付加mol数の増加に伴い粘度が低下し、8mol付加した付近で粘度は一定値となる。

3. 新規開発多官能アクリレートモノマー

ニューフロンティアMFシリーズ

ニューフロンティアMFシリーズは以下のような特長を有している。

低粘度グレードとしてMF-001、高硬度グレードとしてMF-101をラインアップしている。

1) 希釈性能

表1は当社製の高粘度多官能ウレタンアクリレートを用いて、希釈性能を示している。当該品はウレタンアクリレートなどと容易に相溶化することで、組成物の低粘度化が可能であり、既存の多官能アクリレートの代表でもあるジペンタエリスリトールペンタ/ヘキサアクリレート混合物(DPHA)と比較すると、その差は歴然であり、無溶剤系の樹脂組成物を構成するのに有用である。

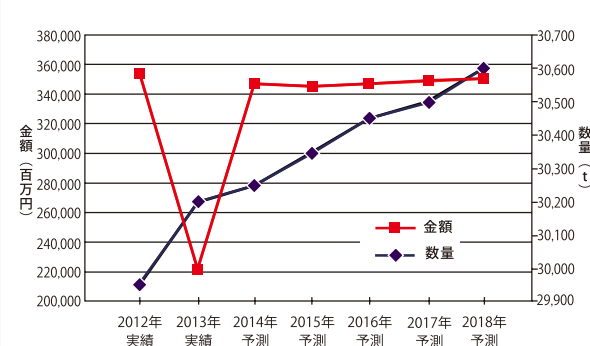


図1 紫外線硬化樹脂市場予測

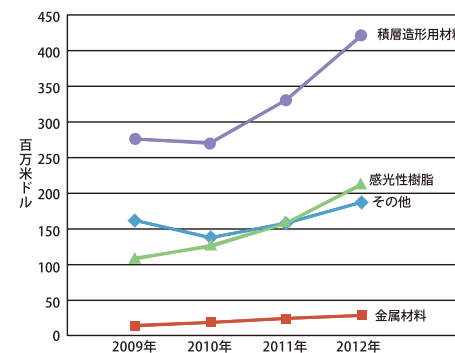


図2 3Dプリンター用材料の世界市場

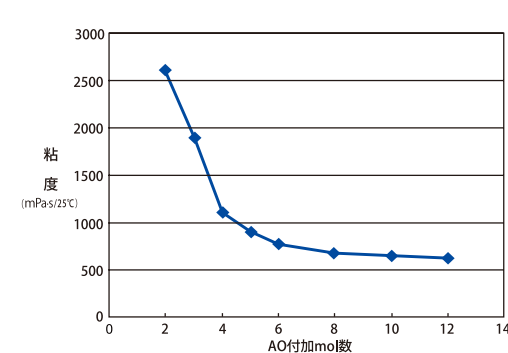


図3 ビスフェノールAアクリレートのAO付加mol数と粘度変化

表1 ニューフロンティアMFシリーズの希釈性能

サンプル名	MF-001	MF-101	DPHA
官能基数	5 以上	5 以上	5~6
外観	淡黄色透明液体	淡黄色透明液体	淡黄色透明液体 ～ 固体
色相 (APHA)	100 未満	100 未満	100 未満
屈折率 (25°C)	1.48	1.48	1.48
粘度 (mPa・s/25°C)	400	550	7,200
希釈性能 (粘度 mPa・s/40°C) (オリゴマー※/モノマー=7/3)	7,000	8,500	22,000

※オリゴマー: ニューフロンティアR-1901 粘度 85,000mPa・s/40°C

2) 低硬化収縮

図4は、当該品をPETフィルムに塗布・硬化した際のフィルムのカール性を示している。

当該品は、当社コア技術のAO精密付加により最適なバランスを有した構造となっている。表2に示すとおり、機械的な強度を維持しつつ、硬化収縮を抑制し低粘度化を達成しており、昨今、用途が拡大している電子材料分野におけるフィルムなどの薄膜基材へのコーティングに適した材料となっている。

3) 硬化性

UV硬化樹脂が有している特長の一つとして、低エネルギー量のUV照射にて硬化を完了することが挙げられる。DPHAなどのAOで変性されていない多官能アクリレートモノマーは、理論上の二重結合当量が高いものの、末端アクリロイル基の自由度が低く、硬化性はあまり高くない。表3に、AO変性された本開発品とDPHAの硬化性に関する試験結果を示す。

当該品はAO変性により、末端アクリロイル基の自由度が向上しており、プリント配線基板などの評価機器であるステップタブレット（透過型階段チャート）による指触式の硬化性（数値が高い程、硬化性が良好）、ATR法（全反射測定法）でのIR測定による二重結合由来ピークの減少率、UV-DSCでの発熱量測定の内いずれにおいても、高い硬化性を有していることが明らかとなった。

これは硬化後の残存二重結含量が少なく、硬化物の寸法安定性に優れているとも言える。

表4は、UV-DSCにて、総発熱量の80%が発生した時点での積算照射量と時間を示している。このデータから、**ニューフロンティアMF-001**は低照射量でも硬化可能であり、当該品を使用した樹脂組成物は製造時のラインスピードを上げることができ、高い生産性の実現が可能である。

4) 分散機能

図5には、**ニューフロンティアMF-001**を使用した、無機微粒子の分散状態を示している。市販されている無機微粒子は溶剤系の分散体が主流である。それ単独では用をなせず、他の樹脂組成物に配合する改質剤や添加剤として使用されている。しかしながら、この溶剤は水やアルコール系などの極性溶剤が配合されている物が多く、（メタ）アクリレート化合物のようなエステル系骨格では、エステル交換反応を起こしてしまうことから、組成物としての安定的な取り扱いが難しい。また、微粒子と樹脂の相溶性も選択性が強く、UV硬化樹脂に無機微粒子を安定分散させるには、分散剤を併用した溶剤系樹脂組成物が主流となっている。

それに対して、**ニューフロンティアMF-001**は、無機微粒子として屈折率調整、ハードコート性付与に用いられる、ナノジルコニア、ナノシリカなどの微粒子分散溶液を無溶剤状態でも高濃度かつ高透明度で安定分散可能であり、有機無機ハイブリッドの主要樹脂としての応用展開が可能である。



図4 PETフィルムのカール性

表2 硬化フィルム物性値

評価項目	樹脂膜厚 (μm)	カール性 (mm)	屈曲性(φ)				耐スチール ウール性	鉛筆 硬度
			2mm	4mm	6mm	8mm		
MF-001	5	5	○	○	○	○	△	2H
	10	8	×	×	○	○	○	2H
	20	12	×	×	×	×	○	2H
MF-101	5	5	○	○	○	○	○	3H
	10	8	×	×	○	○	○	3H
	20	成膜が困難						
DPHA	5	13	×	○	○	○	○	3H
	10	成膜が困難						
	20	成膜が困難						

表4 硬化速度比較

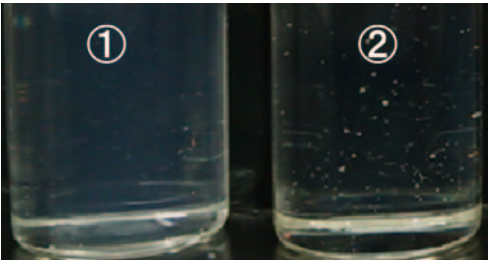
評価項目	DSC 積分値 (%)	照射時間 (min)	積算照射量 (MJ/cm)
MF-001	80.1	1,103	211
DPHA	80.4	1,402	268

【カール性】 6×6cmPETフィルムの反り
【屈曲性】 JIS K5600-5-1
【耐スチールウール性】 # 0000のスチールウールにて荷重500g×100往復
【鉛筆硬度(750g荷重)】 JIS K5600-5-4(基材PETフィルム)

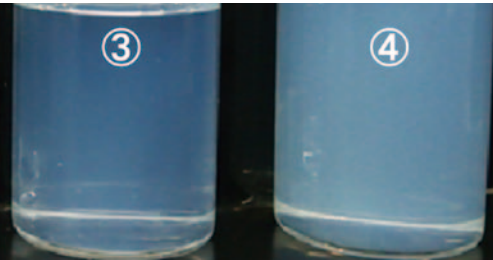
表3 ニューフロンティアMF-001とDPHAの硬化性比較

評価項目	硬化性	二重結合消化率 (%) ※1			ゲル化率※2	重合熱※3
		200mJ/cm ²	600mJ/cm ²	1000mJ/cm ²		
MF-001	12	85.1	90.0	92.8	99.7	38.6
DPHA	4	58.9	68.5	74.4	99.8	31.9
条件	酸素遮断					空気雰囲気

※1: ATR-IRにて、二重結合ピークの減少量を測定
※2: 硬化物を溶剤抽出した際の非抽出成分量
※3: UV-DSC測定から算出



①30wt%コロイダルシリカ溶剤分散体(粒子径20nm)
②MF-001:コロイダルシリカ=50wt%:50wt%無溶剤分散体



③30wt%ナノジルコニア溶剤分散体(粒子径4nm)
④MF-001:ナノジルコニア=50wt%:50wt%無溶剤分散体

図5 無機微粒子分散体