

安全性向上に向けた高分子光開始剤の開発

Development of polymer photoinitiator to improve safety

竹田 賀美¹, 小林 大輔¹, 清貞 俊次¹

Yoshimi TAKEDA¹, Daisuke KOBAYASHI¹, Toshitsugu KIYOSADA¹

¹KJケミカルズ株式会社

¹ KJ Chemicals Corporation

【要約】

本研究では、新規な高分子光開始剤の開発を行い、低分子の光開始剤と比較して課題であった硬化性や相溶性、硬化物透明性等を改善した高分子光開始剤を見出し、安全性が高い造形物作製の可能性を検証した。その結果、弊社にて開発したノリッシュ II 型の高分子光開始剤は、低分子量水素供与体の添加無しでノリッシュ I 型の高分子光開始剤と同等の波長対応性と高い硬化性、また、他成分に対する良好な相溶性に基づく造形物透明性を有することが示された。また、光開始剤そのものが高分子量で安全性が高く、得られる造形物からの低分子量成分の溶出もごくわずかであることを確認した。

キーワード: 3D, 高分子光開始剤, 安全性, UV-LED

【Abstract】

In this study, we developed a new polymer photoinitiator, that shows improved curability, compatibility and transparency of cured product compared to that of the low molecular weight photoinitiators. Furthermore, possibility of creating a highly safe model was verified. The novel polymer photoinitiator based on Norish type II, that are developed without the addition of a low molecular weight hydrogen donor, however, it demonstrates same wavelength correspondency, high curability and transparency as that of the model based on the Norish type I polymer photoinitiator. Additionally, this photoinitiator was confirmed to have high molecular weight improving its safety, as well as reducing the elution of low molecular weight component.

Keywords: 3D, polymer photoinitiator, safety, UV-LED

1. 序論

3D プリントは様々な方式が提案されているが、光硬化を利用する光造形方式として、材料噴射方式や液槽光重合法などある。これらの光造形方式の特徴として、フルカラーや精緻な造形ができる点があるが、使用される光硬化樹脂の進化により、実用品も造形できるようになってきている。しかし、これらの光造形方式では造形時間の短縮や硬化性のコントロールを実現するため、多量の光開始剤が使用されている。

現在 3D プリントに活用されているラジカル光開始剤は、UV-LED 光への波長対応性と硬化性の高さにより、主にノリッシュ I 型の低分子光開始剤、特に開始剤効率の高さから Omnirad TPO (ジフェニル(2,4,6-トリメチルペンゾイル)ホスフィンオキシド)がよく用いられている。しかし、Omnirad TPO は、生殖毒性が知られており、安全性

が懸念されつつある。また光開始剤の使用量が多いことから、光開始剤が残留したり、光重合を行う際に開始剤分解物が副生するため、造形物から開始剤や分解物のブリードアウトや臭気の発生が問題となっている。一方でノリッシュ II 型の光開始剤は、水素引抜きによりラジカルを発生させるため、開始剤分解物が生成しにくい。またモノマーが水素供与体になる場合、重合物がマクロモノマー化や、重合物からもラジカルが発生するために、低分子量の重合物が発生しにくい利点がある。しかし開始剤効率が低めであり、開始剤そのものも残留するため、ノリッシュ I 型の開始剤との併用などで使用され、単独での使用は十分に検討されていない状態であった。

そこで本研究では、開始剤の分解物が発生しにくく、また光開始剤自体の溶出を抑制できるノリッシュ II 型の

表 1. ラジカル光開始剤の分類

開始剤タイプ	ラジカル発生	特徴	低分子光開始剤	高分子光開始剤
ノリッシュ I 型 光開始剤	分子内開裂	<ul style="list-style-type: none"> 開始剤効率が低い 重合が低分子量化しやすい 開始剤分解物が生成 	Omnirad TPO(アシルフォスフィン系) Omnirad 184(アセトフェン系) Omnirad 907(アミノアセトフェン系)	ESACURE KIP 150 (アセトフェン系)
ノリッシュ II 型 光開始剤	水素引抜き	<ul style="list-style-type: none"> 重合が高分子量化しやすい 水素供与体が必要 開始剤分解物が発生しにくい 	ベンゾフェノン IPTX(チオキサントン系) Omnirad MBF(オキシフェニル酢酸エステル系)	Speedcure 7010 (チオキサントン系)

高分子光開始剤として、弊社にて開発した光開始剤 (Kohshylex[®]-I)を用いて、光造形への適用を検討した。

2. 実験

2.1 材料

弊社開発品の「Kohshylex[®]-I」の他に比較として、ノリッシュ I 型の高分子光開始剤「ESACURE KIP 150」(IGM Resins 社製)、ノリッシュ II 型の高分子光開始剤「SpeedCure 7010」(Lambson Ltd HQ 製)を用いた。

光硬化樹脂は、各種モノマーと光開始剤を混合して作成し、光開始剤 5wt%とする処方A、30wt%とする処方Bを用いて評価を行った。

2.2 硬化と評価

光硬化樹脂 (処方A) は、UV-LED 光源を用いて、365nm、385nm、405nm の各波長光を照射して 5mm 厚の成形物の硬化を実施した(図1)。

また、厚み 100 μ m のフィルム状光硬化樹脂の成形物を作製し (処方B、405nm)、成形物中に含有する未硬化成分や分解副生物等の低分子量成分をアセトンにより抽出し、成形物のゲル分率と低分子量成分含有率を定量した(表 2)。

3. 結果及び考察

各光開始剤を5wt%用いた処方Aの光硬化樹脂を用いた成形物(図1、K:365nm、J:385nm、C:405nm の UV-LED にて硬化)にて、Kohshylex[®]-I(図 1a)、ESACURE KIP 150(図 1b)を用いた場合、いずれの波長においても透明な成形物が得られた。一方で、ノリッシュ II 型の市販の高分子光開始剤である SpeedCure 7010(図 1c)

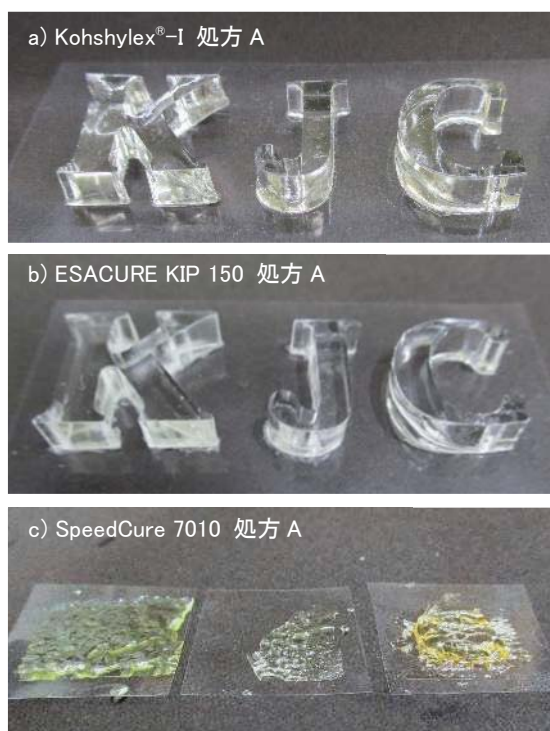


図 1. 成形物(K:365nm、J:385nm、C:405nm)

を用いた場合、365nm、385nm の UV-LED による硬化は認められず、405nm においても表面の一部が硬化するのみで、成形物の厚みも 0.5mm 以下であった。三級アミンやチオール等の低分子量水素供与体の添加無しでの単独での硬化性は不十分であり、光開始剤量 30wt%まで増量した処方Bでも同様に硬化不良の結果であった。

Kohshylex[®]-I は開始剤効率の低いノリッシュ II 型の開始剤であるにもかかわらず、ノリッシュ I 型の ESACURE KIP 150 と同様な、高い硬化性と多成分に対する良好な相溶性を有することが示された。

また処方 B にて 405nm での成形物のゲル分率と低分子量成分含有率の定量を行った(表 2)。その結果、Kohshylex[®]-I を用いた場合、ゲル分率が最も高く、低分子量成分の溶出もごくわずかであった。ESACURE KIP 150 ではゲル分率は比較的高いものの、ゲル化していない成分として、低分子量成分が多量に残留し、主に光開始剤由来であることが確認され、硬化性は良好ながら、安全性に懸念の残る結果だった。また SpeedCure 7010 では硬化性が不足しており、ゲル分率が低い結果だった。

表 2. ゲル分率と低分子量成分

光開始剤	ゲル分率 (wt%)	低分子量成分(*) (wt%)
Kohshylex [®] -I	89	1
ESACURE KIP 150	72	28
SpeedCure 7010	29	22

(*)分子量1,000以下の抽出量

4. 結論

これらの結果から、自身が高分子量体である Kohshylex[®]-I はノリッシュ II 型の水素引抜きによる重合により得られる硬化物が高分子量化しやすい特徴があるため、硬化物中の低分子量成分の含有量がごくわずかであることが確認された。

一方で硬化性は三級アミンやチオール等の低分子量水素供与体の添加無しに、ノリッシュ I 型同等の良好な開始能を示しており、特に処方 B では UV-LED 365nm を使用した場合、1mW/cm²の照度にて数秒で薄膜の硬化が可能なのも確認しており、液槽光重合法、いわゆる DLP3D プリンターでの使用も可能であることが示された。

また処方Aの粘度は 25°Cにおいて 50mPa·s 程度とインクジェットインキとして適用可能な粘度であり、材料噴射方式、いわゆる UV インクジェット方式の 3D プリンターでの使用が可能であることも示された。

以上のことから、弊社開発品 Kohshylex[®]-I は光開始剤として材料噴射方式や液槽光重合法の光造形向けに使用可能であり、光開始剤そのものが高分子量で安全性が高く、また硬化物中の低分子量成分を大幅に低減できるため、造形物の安全性向上に寄与できることが示唆された。