

高分子光重合開始剤の硬化性

Curability of polymer photoinitiator

砂田 一成¹, 清貞 俊次¹, 竹田 賀美¹

Kazunari SUNATA¹, Toshitsugu KIYOSADA¹, Yoshimi TAKEDA¹

¹KJケミカルズ株式会社

¹ KJ Chemicals Corporation

【要約】

本研究では、新規な高分子光重合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、また UV 硬化樹脂とした際の粘度等を改善した高分子光重合開始剤を見出し、安全性の高い UV 硬化型インクとして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 型の高分子光重合開始剤(Kohshylex® I)を用いた場合、低粘度の UV 硬化型インクが調整可能であり、その上で低分子量水素供与体の添加無しでノリッシュ I 型の低分子光開始剤と同程度の硬化性を示し、更に得られる硬化物からの低分子量成分の溶出が、従来の低分子光開始剤と比較して抑制でき、インクジェットに適用可能な安全性の高い UV 硬化型インクを得ることができた。

キーワード: 3D, 高分子光重合開始剤, 安全性, UV-LED, UV インク

【Abstract】

In this study, we developed new polymeric photoinitiators with better curability, compatibility and lower viscosity for UV inks compared to low molecular weight photoinitiators. We also verified the possibility of highly safe UV ink. The developed UV curable ink using the developed Norrish type II polymeric photoinitiator (Kohshylex® I) can be adjusted to have a low viscosity, and on top of that, the low molecular weight Norrish type I photoinitiator can be obtained without the addition of a low molecular weight hydrogen donor. It exhibited a curability comparable to that of a photoinitiator. In addition, it was confirmed that the obtained UV-curable ink can suppress the elution of low-molecular-weight components from the resulting cured product as compared with conventional low-molecular-weight photoinitiators.

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

1. 序論

UV 硬化は、溶剤等を用いずに液体に紫外線を照射するだけで、自由に硬化できることから様々な分野に利用されているが、近年では光源として UV-LED が安価かつ高出力となり、手軽に用いることができる様になり、様々な分野での利用が拡大している。

UV 硬化に活用されているラジカル光開始剤は、UV-LED 光源への波長対応性と硬化性の高さからジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(TPO)が広く用いられている。しかし TPO はノリッシュ I 型の低分子光開始剤であり、硬化に際して低分子の分解物を発生するだけでなく、TPO 自体の生殖毒性が GHS 区分 1B に引き上げられた事もあり、今後欧州 REACH 等での使用規制が進むと思われる光開始剤である。特に

3D 造形にて使用される場合、硬化性を引き上げるために、TPO の使用量が特に多いことから、TPO 自体や TP O 分解物の残留が多くなり、造形物からのブリードアウトや臭気が問題となっている。

そこで弊社では、UV-LED 光源にて良好な硬化性を有する高分子光重合開始剤の検討を行い、特に開始反応での低分子分解物も発生せず、低分子の水素供与体を使用せずに、高い硬化性を示す水素引抜型であるノリッシュ II 型の高分子光重合開始剤 Kohshylex® I を開発し、昨年度の 4DFF にて液槽光重合法の光造形にも使用可能であると紹介した。今回、インクジェットに適用可能な UV 硬化型インクに用いることが可能な高分子光重合開始剤として調整しており、3D プリンター等に用いられる UV インクジェット印刷への適用を検討した。

表 1. ラジカル重合光開始剤の分類

開始剤タイプ	ラジカル発生	特徴	低分子光開始剤
ノリッシュ I 型光開始剤	分子内開裂	・開始剤効率が高い ・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(アミニアセトフェン系)
ノリッシュ II 型光開始剤	水素引抜き	・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ない	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)

2. 実験

2.1 光開始剤

弊社開発品の「Kohshylex® I」、比較としてノリッシュ I 型の低分子光開始剤として TPO、ノリッシュ II 型の低分子光開始剤として「2-イソプロピルチオキサントン (IPTX)」を用いた。

UV 硬化型インクは各種モノマーと光開始剤を混合して作成(水素供与体未添加)し、各光開始剤の光開始基量を一定(1.06×10^{-4} mol/g, TPO 3.7wt%相当)とする処方 A、光開始剤量を重量比で一定(15wt%)とする処方 B を用いて評価を行った。

2.2 硬化と評価

処方 A では、365nmUV-LED(1,000mW/cm²)にて 0.5mm 厚の硬化を実施し、硬化性の評価を行った。

処方 B では、365nmUV-LED(1,500mW/cm²)にて 0.5mm 厚の硬化を実施し、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。また、顔料の添加による影響および、10μm での硬化性を確認した。

3. 結果及び考察

3.1 処方 A

処方 A の UV 硬化型インクを用いた成形物にて、Kohshylex® I を用いた場合、TPO を用いた場合と同様に硬化時間 1 秒で良好な透明性の成形物が得られた(図1)。一方で、IPTX を用いた場合、3 級アミン等の水素供与体がないため、一部は硬化するものの、単独での硬化性は不十分であった。

ノリッシュ II 型の光開始剤は開始剤効率が低く、水素供与体が必要であり、IPTX では十分な硬化性が得られなかったが、Kohshylex® I の光官能基はノリッシュ I 型の TPO と同様の、高い硬化性を持つことが示された。

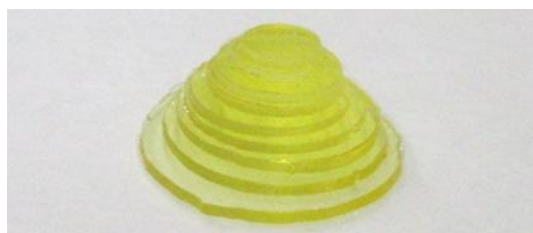


図 1 処方 A 成型物

Kohshylex®-I (TPO 3.7wt%相当)

3.2 処方 B

処方 B にて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.)。

Kohshylex® I を用いた場合にゲル分率は最も高く、低分子量成分の溶出もごくわずかであった。TPO では、Kohshylex® I と比較してゲル分率はやや低く、低分子量成分の溶出もやや多い結果であり、溶出した低分子量成分の約 9 割は光開始剤由来の成分であった。IPTX は硬化性が不足しており、表面の一部が硬化することとどまったため、ゲル分率が極めて低い結果となった。また顔料を添加した場合も同様であり、Kohshylex® I を用いることで良好な硬化性を維持し、低分子量成分の溶出もごく少量に抑えることが可能であった。

また高分子の Kohshylex® I を用いた場合でも、粘度は 50mPa・s 以下であり、酸素存在下 10μm の薄膜でも硬化が確認された。

4. 結論

これらの結果から、Kohshylex® I はノリッシュ II 型の水素引抜による重合であるため、ゲル化しやすい硬化物が得られ、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 型並みの良好な開始能を示しており、特に UV-LED にて短時間での照射にて硬化が可能であることから、ノリッシュ II 型と I 型の両方の良好な特徴を併せ持つことが示された。更に高分子の光開始剤であることから硬化物中の光開始剤由来の低分子量の抽出される成分が少なく、安全性の高い硬化物が得られることが確認された。

また、顔料混合系においても硬化性や造形物中の低分子量成分の抽出量は非混合系と同等であり、酸素遮蔽なしに薄膜の硬化が可能であり、インクジェットインクとして適用可能な低粘度の UV 硬化型インクに調整できることから、UV インクジェット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、光開始剤そのものが高分子量で安全性に優れ、また硬化物中の低分子量成分も大幅に低減できた上で、UV-LED に対応可能なため、安全性に懸念のある TPO の代替が可能な高分子光重合開始剤であり、前回報告したように低照度での硬化性が必要な液槽光重合法の光造形だけでなく、高分子化合物の添加量を抑制し、低粘度に調整が必要な材料噴射方式での UV 硬化型インクにも使用が可能な光開始剤となると思われる。

表 2. ゲル分率と低分子量成分(光開始剤 15wt%)

光開始剤	粘度(25℃) (mPa・s)	ゲル分率(wt%)		低分子量成分(wt%)		薄膜硬化性 (酸素存在下)
		顔料無	顔料有	顔料無	顔料有	
Kohshylex® I	<50	98.2	97.9	1.2	1.5	○
TPO	<50	85.3	85.1	14.5	14.3	○
IPTX	<50	9.4	11.6	67.9	66.4	×