

ThreeBond TECHNICAL NEWS

スリーボンド・テクニカルニュース
平成28年7月1日発行

88

光着色化技術

はじめに

私たちの身の回りの携帯端末や電化製品において、「意匠性」は消費者の興味を引くための重要な因子となります。光硬化性樹脂は、生産タクトの短縮や熱源の不使用等を理由に、電気電子市場を中心として幅広く使用されてきました。しかしながら、意匠性を要求される用途に対し、着色された硬化性樹脂では、光透過性の問題から未だ成形加工品や、溶剤系に劣っていることが現状です。

近年、スリーボンドでは、意匠性を重視した光硬化性樹脂の開発を進めており、その中でも「光着色化技術」に着目し、光硬化性樹脂の弱点克服の可能性を調査しました。

ここでは、その光着色化技術、及びその応用について紹介します。

目	次
はじめに.....	1
1.顔料と染料.....	2
2.光硬化性樹脂における濃着色事例.....	2
3-1.ロイコ染料.....	2
3-2.ロイコ染料を用いた光着色化技術.....	3
4-1.本技術における光着色化技術.....	3
4-2.光源による波長のコントロール (2STEP CURE).....	3
4-3.アミン化合物を用いた着色遅延化.....	5
5.ThreeBond 3020の紹介.....	6
6.今後の課題.....	6
おわりに.....	8

1. 顔料と染料

樹脂を着色するための手法としては、着色剤を使用しますが、その着色剤は顔料と染料に大きく分かれます。

顔料は隠蔽性が強く、明瞭な色調になります。例えば、最も光を遮断する黒色顔料としては、無機化合物のカーボンブラック、酸化鉄、チタン等が挙げられます。黒色顔料としてよく知られているカーボンブラックの透過率は、人間の肉眼で見える光の波長である可視光線全域の光を吸収します。

一方、染料は顔料よりも透明感があり、奥行きを感じさせる色調となります。染料は、個々の分子それぞれ特有の波長を吸収する特性があります。

しかしながら、1種類の分子だけで可視光線域を広範囲に等しく吸収するような複雑な構造を持つ物質を作ることが困難です。

従って、黒色染料は単一化合物ではなく、複数の異なる色の化合物から成るのが一般的です。¹⁾

2. 光硬化性樹脂における濃着色事例

光硬化性樹脂において、遮光を目的として「黒色」に着色した事例はいくつかあります。しかしながら、漆黒性の高いカーボンブラックを筆頭に、黒色顔料は少量添加でも硬化性が桁違いに悪化するため、ベースとなる光硬化性樹脂の物性が全く発揮できません。²⁾

一方、染料の場合には、様々な色素の混合物から成るため、例えば365nmのような特定の波長の光を通す設計が可能です。このような染料は既に

上市されているため、365nmや405nmといった高圧水銀ランプの発光波長に合わせた設計にすれば、濃着色の外観のまま硬化させることが可能です。³⁾

しかしながら、上記のような黒色染料も、少量添加では漆黒性が不足します。従って、膜厚を増すことで漆黒性を発揮させなければならないため、薄膜での使用には不向きです。

いずれにおいても、漆黒性と深部硬化性は常にトレードオフの関係にあります。両立させるためには、樹脂を加熱することで硬化させる加熱硬化機構や、コーキング剤のように空気中の水分と反応して硬化させる湿気硬化機構を組み合わせたデュアルキュアの硬化形態をとらざるを得ません。これら着色の課題を解決する材料として、我々はロイコ染料に着目しました。

3-1. ロイコ染料

ロイコ染料の基本構造を図-1に示します。

ロイコ染料は、分子内のラクトン環が酸と反応することにより開環状態となり発色します。また、開環状態のラクトン環に塩基を接触させると閉環し、消色する特徴があります。つまり、酸・塩基により、色調のオン・オフが可能です。⁴⁾

これらの特長を活かし、ロイコ染料は感熱紙や感圧紙⁵⁾、近年ではライト方式と呼ばれるICカードの書き換え技術⁶⁾としても利用されています。色調も多彩であり、顕色剤、変色温度調整剤と組み合わせると、文具等で知られている摩擦熱で色が消えるインキとなり、身近なところでも、幅広く使用されています。⁷⁾

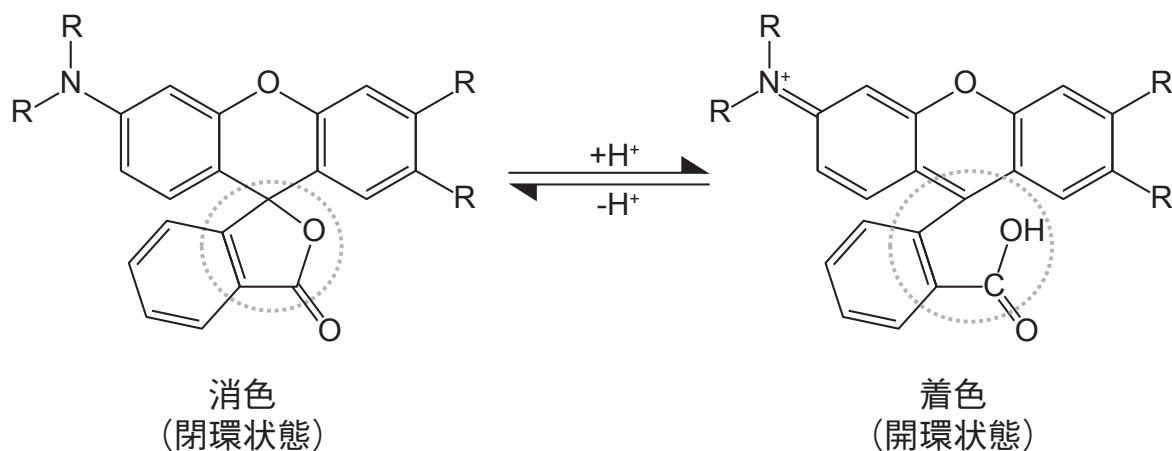


図-1 ロイコ染料の構造と可逆反応

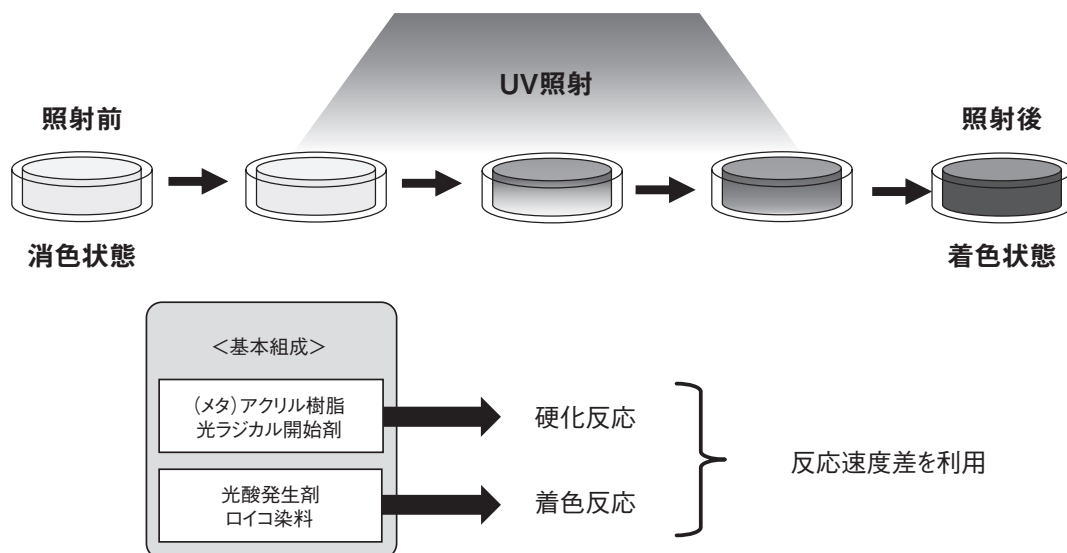


図-2 先行技術のロイコ染料を用いた硬化・着色メカニズム

3-2.ロイコ染料を用いた光着色化技術

ロイコ染料をブラックライト等の低エネルギー光源を用いて、光硬化+光着色に応用した事例があります(図-2)。⁸⁾

基本組成は、(メタ)アクリル樹脂、光ラジカル重合開始剤、ロイコ染料、光酸発生剤から成り、光照射前は透明な液体です。硬化反応は一般的な光硬化性樹脂と同様に光ラジカル重合により進行します。一方、着色反応は光酸発生剤から生じた酸とロイコ染料の接触で進行します。この手法の特長は、反応速度の差を利用し、着色による硬化阻害を軽減できる点です。

また、色味の濃淡は酸の濃度によって調整が可能です。その場合、顔料には劣りますが、従来の染料と比較し、薄膜で使用した場合でも十分な濃色が得られます。そのため、漆黑性と深部硬化性を両立し易くなります。

しかしながら、上記先行技術は少数生産向けに開発されたものであり、数十分もの紫外線照射時間を要するため、大量生産を目指す電化製品等の意匠性部位に適用するには実用的ではありません。

この度、意匠性用途に必要なレベルの着色、及び光硬化性樹脂の長所である短時間硬化を可能とし、かつ接着剤としての機能も損なうことのない手法を見出しましたので、その手法について紹介します。

4-1.本技術における光着色化技術

深部硬化性、及び反応速度の向上のため、以下の2種類の手法を紹介します。

- ①光源による波長のコントロール(2 STEP CURE)
- ②アミン化合物を用いた着色遅延化

4-2.光源による波長のコントロール(2 STEP CURE)

図-3に2段階照射による硬化メカニズムのイメージを示します。1段階目(1st STEP)の硬化工程では400nm以上の波長、2段階目(2nd STEP)の着色工程では370nm以下の波長を照射する手法です。この手法は、「硬化工程」と「着色工程」を完全に切り分けることで、接着剤としての機能をより発揮させることが可能となります。

本技術は先行技術と同等の基本組成ですが、光ラジカル重合開始剤と光酸発生剤の吸収スペクトルの違いに着目しています。

図-4に光ラジカル重合開始剤と光酸発生剤の吸収スペクトルを示します。図-4に示すように、両者の吸収スペクトル同士が重ならない範囲があります(網かけ部分)。その領域を利用することで、着色せずに硬化させることができないか検証しました。

ここで、365nm、及び405nmそれぞれの波長

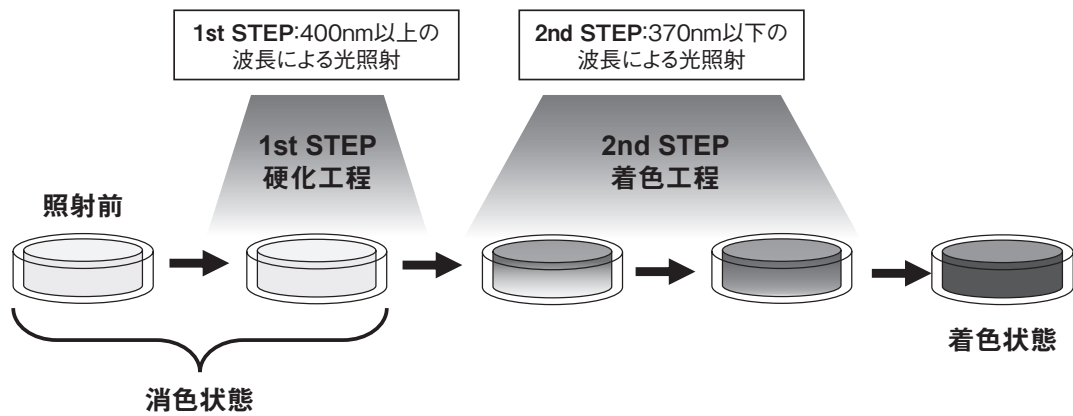


図-3 光源による波長のコントロール(2STEP CURE)メカニズム

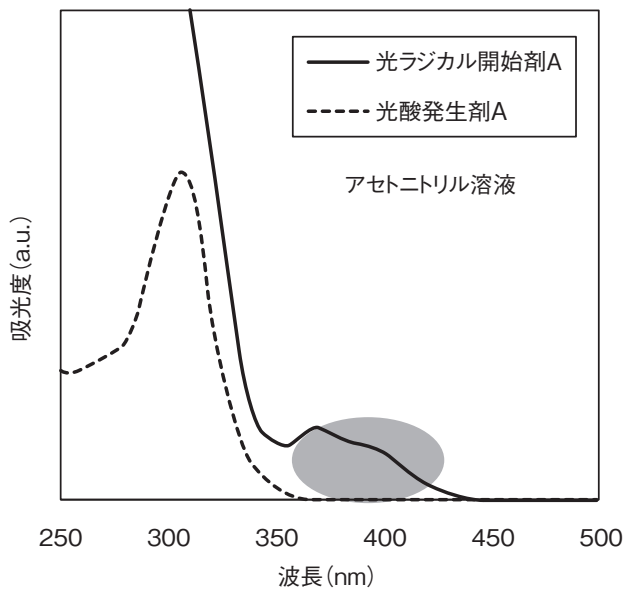


図-4 光ラジカル重合開始剤と光酸発生剤の吸収スペクトル

のLEDで照射したときの、照射時間による365nmでの光線透過率の結果を図-5、反応率の結果を図-6に示します。光線透過率は、365nmで照射した場合、照射後すぐに光線透過率が低下していくのに対し、405nmで照射した場合には、初期値を維持していることがわかります。また、図-6から、405nmで照射した場合は365nmで照射したときより反応平衡に達するまでが速く、かつ高い反応率を示していることがわかります。

実際の硬化物写真を図-7に示します。これらの結果より、405nmを照射した場合には、色を変化させずに深部まで十分に硬化させることが可能であり、逆に365nmを照射した場合は着色により光の透過が妨げられることで、硬化性が悪くなることが確認されました。

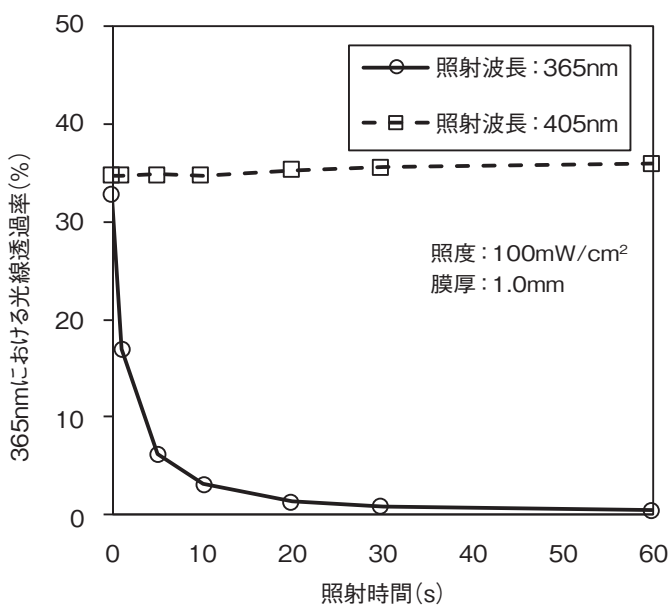


図-5 照射波長毎の365nmにおける経時光線透過率変化

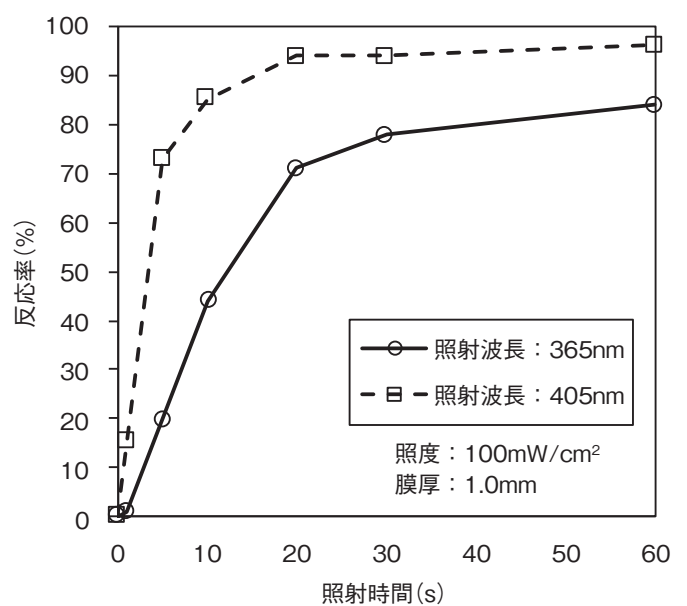


図-6 照射時間毎の反応率

また、405nmで照射し、完全に硬化した後も、370nm以下の波長を照射すれば、先行技術同様に色が変わります。

4-3.アミン化合物を用いた着色遅延化

図-8に硬化メカニズムのイメージを示します。

先行技術の基本組成の他にアミン化合物が加わっています。アミン化合物は、光カチオン重合系中に保存安定性の向上を目的として使用されることがあります。⁹⁾これはアミン化合物が、光酸発生剤から発生する酸をトラップする「重合禁止剤」の効果があるためです。本技術ではこの効果を利用し、

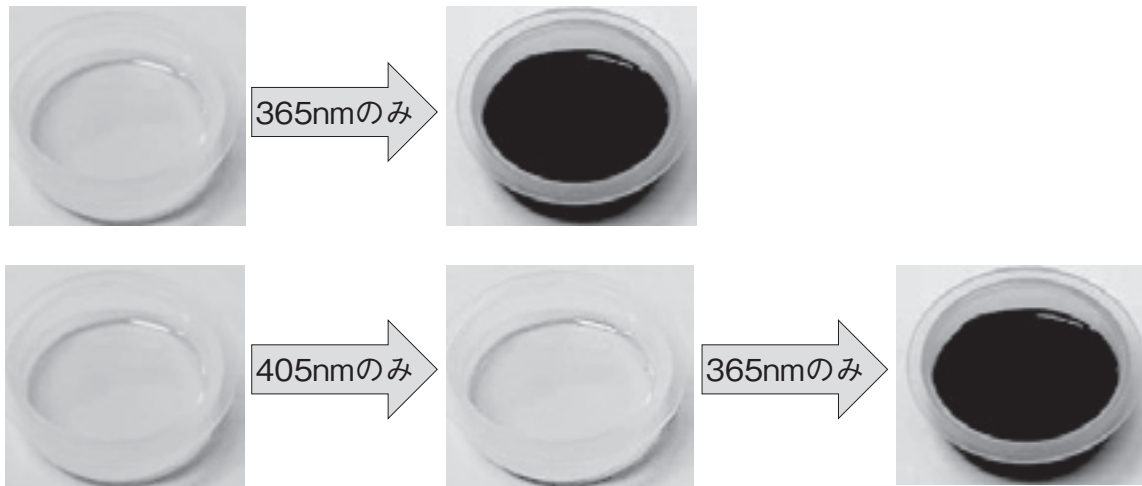


図-7 光照射前後の樹脂外観

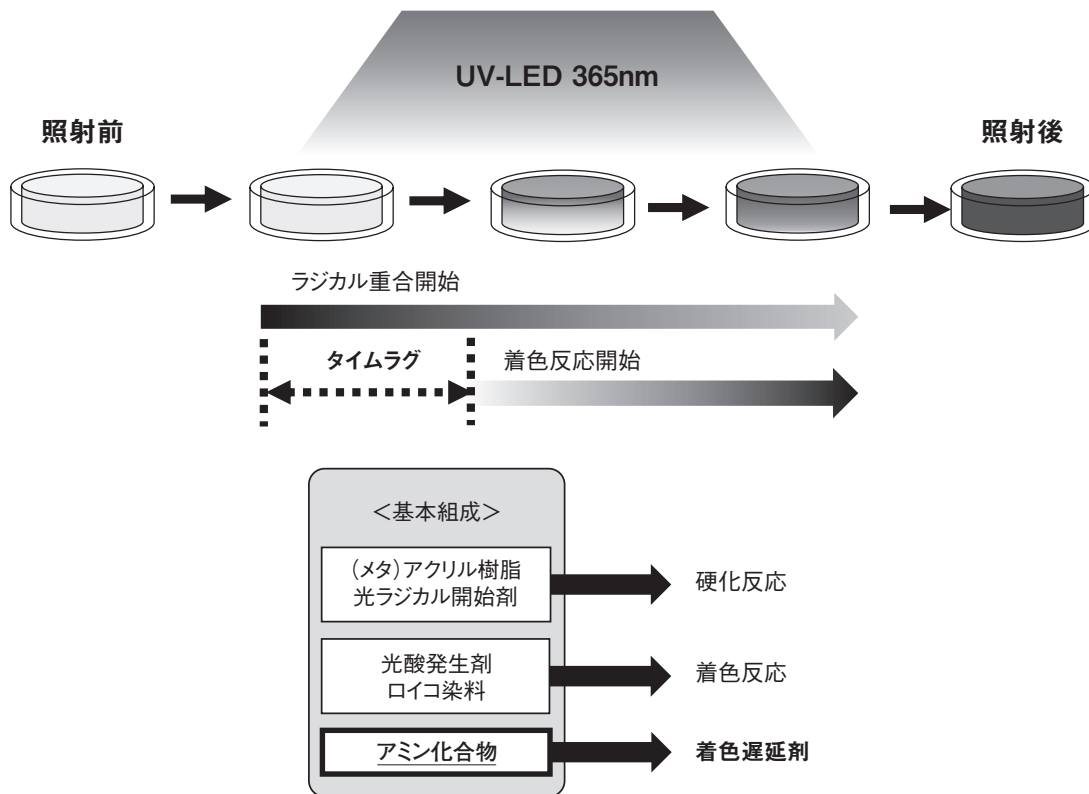


図-8 アミン化合物を用いた着色遅延メカニズム

365nm 単一波長を照射後、光酸発生剤から発生する酸をアミン化合物にトラップさせる設計としました。そうすることで、着色反応を一時的に遅らせることができ、硬化開始から着色開始までの間にタイムラグを設け、深部硬化性を更に向上させることが可能となります。

照射時間毎の 365nm の光線透過率結果を図-9、反応率結果を図-10に示します。光線透過率

において、アミン化合物無添加品では照射直後に光線透過率が低下したのに対し、アミン化合物添加品は、照射から数秒の間、光線透過率が維持されていることが分かります。反応率の結果においても、このタイムラグに起因し、アミン化合物無添加品よりもアミン化合物添加品の方が、速い硬化速度、かつ高い反応率を示していることが分かります。

このタイムラグの長さは、アミン化合物の添加量、アミン等級、及び官能基によって変化し、漆黒性と深部硬化性を調整する因子となっています。

5.ThreeBond 3020の紹介

スリーボンドでは、本技術を採用した ThreeBond 3020 を上市しています。ThreeBond 3020 は、200～420nm の光照射で硬化する一液性のアクリル樹脂です。表-1 に ThreeBond 3020 の特性値を示します。光照射前は淡黄色透明ですが、370nm 以下の波長を照射すると、黒色に着色する特長を持っています。また、ThreeBond 3020 は、前述した波長のコントロールをする 2 STEP CURE を推奨しており、単一照射をした場合よりも深部硬化性が良好なことが分かります。

6.今後の課題

ロイコ染料に限らず、染料には退色リスクがあります。¹⁰⁾ 特に、ベース樹脂のガラス転移点以上の高温、及び高湿環境や耐光性等の環境試験に弱いため、何らかの対策が必要です。

また、ロイコ染料を用いた光硬化性樹脂の配合系では光酸発生剤を用いるため、必ず超強酸の存在を気にしなければなりません。従って、酸を嫌う電極や配線周り等の用途へは展開が難しいとされています。

今後は、こういった課題を解決できる手法を模索する必要があります。

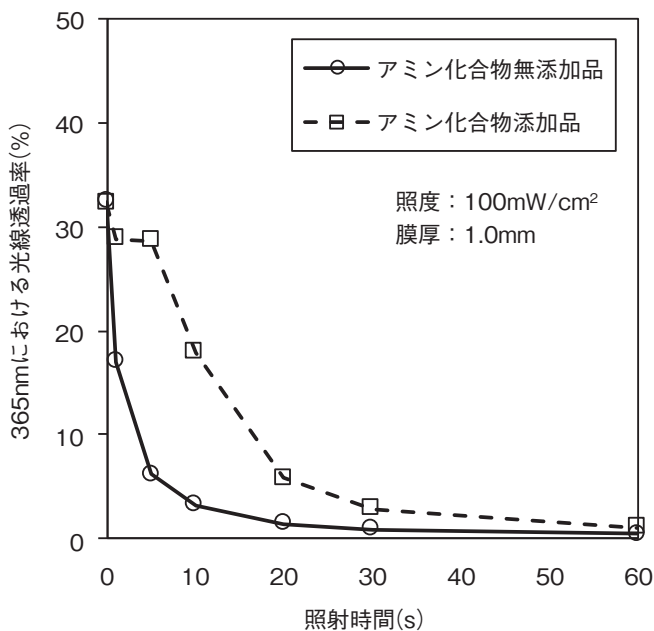


図-9 照射時間毎の365nmにおける光線透過率

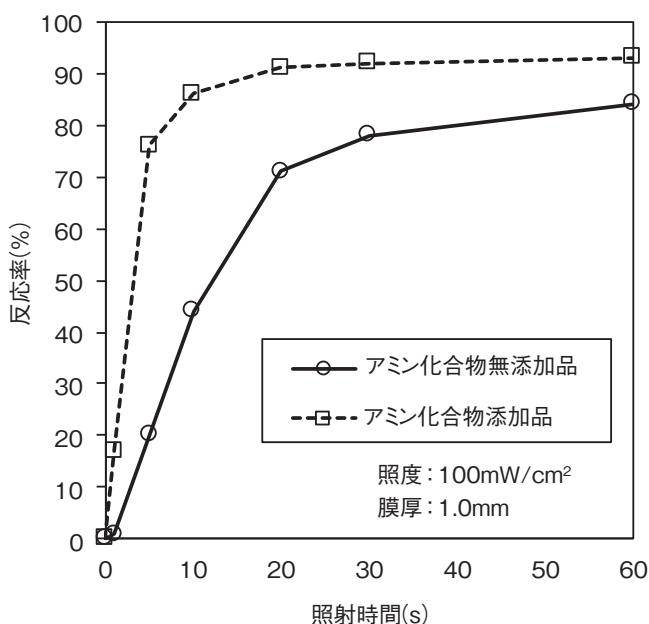


図-10 照射時間毎の反応率

表-1 ThreeBond 3020特性値

項目	単位	2 STEP CURE ^{※1}	365nm単一照射 ^{※2}	試験条件	備考
外観(液状)	—	淡黄色	淡黄色	3TS-2100-020	—
粘度(25℃)	mPa·s	1210	1210	3TS-2F00-007	せん断速度76.6s ⁻¹
外観(硬化物)		黒色	黒色	3TS-2100-023	—
厚膜硬化性	mm	2.0	0.9	3TS-3160-001	—
硬さ	—	D65	D60	3TS-2B00-010	Type-D
引張せん断接着強さ	MPa	7.4(材料破壊)	7.5(材料破壊)	3TS-4100-013	ガラス/ガラス
光線透過率	%	1.2	1.1	3TS-2940-003	膜厚：150μm、波長：550nm

※1 硬化条件：LED (405nm) 100mW/cm²×30s + LED (365nm) 500mW/cm²×30s

※2 硬化条件：LED (365nm) 500mW/cm²×30s

おわりに

今回は、ロイコ染料を用いた光着色化技術を紹介いたしました。

本技術はようやく実用化の目処が立ったところです。今後、要求事項もますます高まっていくものと予想されますので、スリーボンドでは市場動向に合わせた商品開発、技術開発に注力し、産業界に貢献できる商品開発を継続して参ります。

<参考文献>

- 1) 西 久夫, 色素の化学, 共立出版, 16, 1985
- 2) UV硬化における硬化不良・阻害要因とその対策, 技術情報協会, 319, 2003
- 3) 日本国公開特許 2015-63643
- 4) 西 久夫, 北原 清志, 続 色素の化学, 共立出版, 60, 1992
- 5) 日本国公開特許 昭51-44706
- 6) 日本国公開特許 2012-51354
- 7) 日本国公開特許 2005-88308
- 8) 日本国公開特許 平11-60962
- 9) 仲島 厚志, 左々 信正, 大久保 公彦, 荒井 健夫, Konica Minolta technology report, vol.3, 2006
- 10) M.Hida, Journal of Synthetic Organic Chemistry, 27, 1178-1194, 1969

株式会社スリーボンド 研究開発部
開発二部 電気開発二課

富田 裕子
大槻 直也
伊藤 克憲



企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333
発行 株式会社スリーボンド
東京都八王子市南大沢4-3-3
電話 042(670)5333 代