

可視光硬化性樹脂

はじめに

現在、光硬化性樹脂は、インキ、塗料、粘着剤、シール剤、封止剤、印刷版、各種レジスト材料等の幅広い分野で使用されています。スリーボンドも以前から紫外線の照射によって硬化する接着剤としてスリーボンド3000番および3100番シリーズを上市し、電気、電子、自動車、機械工業等の分野において多大な貢献をしてきました。一方、近年のレーザー光、特に可視光レーザーの発達はめざましく、「可視光」で硬化する光硬化性樹脂のニーズも高まってきています。

今回は、今までの紫外線をベースとした光硬化樹脂ではなく、硬化に必要な波長をより長波長に持った、「可視光線」で硬化する樹脂について技術的なアプローチのご紹介をいたします。

目 次

はじめに	
1. 可視光硬化性樹脂の背景	2
2. 可視光線とは	2
3. 紫外線硬化性樹脂の問題点	3
4. 可視光線の長所と短所	3
5. 可視光硬化性樹脂の反応機構	4
6. 可視光ランプ	6
7. 可視光硬化性樹脂の応用	7
8. 可視光硬化性樹脂の問題点	7
おわりに	8

1. 可視光硬化性樹脂の背景

光硬化性樹脂は、年々その需要を拡大しているが、そのほとんどが紫外線を硬化エネルギーに使用する、「紫外線硬化性樹脂」である。最近では、可視光線の照射によって硬化する「可視光硬化性樹脂」が上市され始めた。では、この「可視光線」を硬化エネルギーとして用いる樹脂は、いつごろから登場し始めたのであろうか。そもそもの歴史は、1970年代の後半に歯科用レジンから始まっており、このことからあまり新しい技術ではないことが分かる。また当時、工業的に可視光硬化の技術利用はほとんど行われておらず、特に接着剤としての歴史は浅い。この原因は、当時、光硬化性樹脂自体の接着剤業界に占める割合が低かったことがあげられる。

しかし、近年において、一液性・無溶剤・速硬化という観点から光を硬化エネルギーに使用する樹脂の開発が盛んになり、紫外線を硬化エネルギーに用いた、いわゆる紫外線硬化性樹脂が華々しく登場した。紫外線硬化性樹脂は、

それまでの樹脂の硬化時間の遅さや2液性等と言う欠点を克服したために、その需要は年々増加した。このような背景から、現在紫外線硬化性樹脂は、インキ、塗料、接着剤、シール剤、封止剤、印刷版、各種レジスト材料に応用され、幅広い分野で実用化されている。

しかし、産業の発展とともに、それに結びつく工業材料の発展速度が速い今日、紫外線に弱い材料や、紫外線を透過しにくい材料が登場している。特に特殊プリズムやプラスチックレンズ等の光学材料での材料技術は、年々進歩している。このような材料は、一般の加工技術にとってはさして問題にならないが、紫外線硬化性樹脂を利用した接着加工分野においては、その技術の利用が困難になることが予想される。このような材料の接着において、紫外線硬化性樹脂は、その活躍の場を一世代前の接着剤に譲らざるをえない。そこで、紫外線以外の活性エネルギー線を利用して、接着硬化させる技術に注目が集まり、キータクニカルとして「可視光線」を利用した硬化技術が注目され始めた。

表1 電磁波の分類

γ線	X線	紫外線		可視光線	赤外線
		遠紫外線	近紫外線		
10 ⁻¹	100	200	300	400	800 (nm)

2. 可視光線とは

では、可視光線とはどのような光を示すのだろうか。表1は、電磁波の分類を示したものである。電磁波は、波長の短いところでγ線やX線などがあり、続いて紫外線、可視光線、赤外線となる。この表より、可視光は波長で400nmから800nmであり、紫外線と比較して長い波長分布を持つ。一般に波長分布が広いことは、硬化に必要な有効波長の拡大にもつながるが、エネルギーを比較すると、可視光線は低エネルギーの為、硬化エネルギーに適しているとはいえない。表2に電磁波のエネルギー量を示した。最もエネル

ギーの高いものは電子線であり、以下紫外線、可視光線、赤外線と続く。光による化学反応を引き起こすためには、エネルギーがある程度大きくなければならない。この観点から考えると、電子線はもっとも優れた光源であるが、工業的な利用は現在ではまだ少ない。また、紫外線と可視光線のエネルギーを比較すると、各波長間でのばらつきは有るが、相対的に1/2である。このことから、硬化のためのエネルギー源として紫外線は有用であるが、安全面ではあまり良い光源とはいえない。さらに後述するが、可視光線には紫外線では得られないメリットがある。

表2 電磁波のエネルギーと振動数

	エネルギー (kJ/mol)	振動数 (1/s Hz)
電子線	~ 10 ⁶	~ 2 × 10 ¹⁶
紫外線	300 ~ 600	0.75 ~ 1.5 × 10 ¹⁵
可視光線	150 ~ 300	0.40 ~ 0.75 × 10 ¹⁵
赤外線	8 ~ 60	0.20 ~ 1.50 × 10 ¹⁴

3. 紫外線硬化性樹脂の問題点

紫外線硬化性樹脂は、一液性・無溶剤・速硬化という長所から、電気・電子、自動車、光学、通信、建築等の幅広い分野で利用されている。この樹脂は、波長200～400nmの紫外線を利用することで硬化する樹脂であるが、用途の広がりとともにいくつかの問題点にも注目が集まりだした。その一つが、紫外線の透過性が低い材料の登場である。一般にエンジニアリング・プラスチックと称される材料は、屋外での使用において、劣化防止剤として紫外線吸収剤が添加されている。表3に各種材料の光の透過性をまとめた。透過性の比較を行った波長は、紫外線として365nm、可視光線として400nmと435nmである。この表より、エンブラ系として総称される材料は、そのほとんどが紫外線を透過していない（または吸収している）。そのため、このような材料を紫外線硬化性樹脂で接着することは困難である。しかし、実際は照射機の出力を上げることで見かけ上硬化を進行させているために、本来の樹脂の硬化時間よりも遅い硬化時間で接着を行っている。充填剤として使用されるアルミナや一般の窓ガラスにも使用されているソーダガラスは、全体的に低い透過率であるが、可視光線の透過率は、紫外線のそれと比較して高い。紫外線硬化性樹脂の特殊用途として、充填材を混入したものがあがるが、紫外線での硬化の場合、照射される波長が短いために、充填量はあまり多くできない。

表3 各種材質の光の透過率

材 質	365nm	400nm	435nm
硬 質 塩 ビ* ¹	0.07%	50%	80%
軟 質 塩 ビ* ²	0.3%	44%	77%
A B S* ³	0.05%	5%	10%
P B T* ⁴	0.1%	13%	17%
ポリカーボネート* ⁵	0.5%	50%	95%
ア ル ミ ナ* ⁶	1.5%	5.2%	6.6%
ソ ー ダ ガ ラ ス* ⁷	48%	80%	85%

* 1 : ミツピン302(2mm) * 2 : タカトウカセイ(2mm)
 * 3 : ツツナカ タフエース EAR003(2mm)
 * 4 : ジュラネックス 2002(2mm)
 * 5 : テイジン バンライト PC-111(2mm)
 * 6 : 昭和電工 UA-5205 30wt%をEp-828/DYCYで硬化させたもの(2mm)
 * 7 : テンパックス(5mm)

4. 可視光線の長所と短所

エネルギーの単純な比較では、可視光線は紫外線のそれと比較して低い値である。しかし、波長が長いために得られる長所もある。ここで、可視光線のメリットを考えてみる。

光の透過性が良い。

人体に安全である。

照射装置が安価である。

については、半～不透明材料の接着や樹脂中に充填材を混入できるという長所を有する。また、硬化させる樹脂自身の光の透過性も向上する。紫外線の場合、樹脂自身の紫外線の透過性は、表面からわずか数ミリであるのに対して、可視光線では、波長が長いため深部まで透過するからである。従って、樹脂の厚膜硬化性が向上する(図1を参照)。

については、作業者の健康を損なわないことが長所として考えられる。紫外線は人体への影響があるために、紫外線照射機の作業者の安全を考えた設計にしなければならない。

については高圧水銀ランプ等の照射装置は導入時のコストが高く、導入した場合にもそのランニングコストやランプ寿命が問題となる。しかし、可視光硬化性樹脂は、市販のハロゲンランプ等の光源でも十分に硬化が可能であるため、トータルのコストは、水銀灯と比較して安価であると考えられる。

では、紫外線と比較しての短所は、どのようなものがあるであろうか。

エネルギーが相対的に紫外線よりも低い。

樹脂の表面硬化性が悪い。

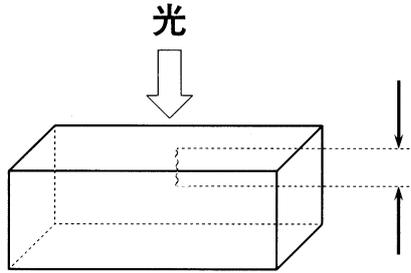
については、先にも述べたように、エネルギーは紫外線の約1/2であるために、紫外線硬化性樹脂と比較して、硬化時間は遅い。特にラインスピードを要求される用途には、樹脂の性能または光源の高出力化で歩み寄る必要がある。

については、と同様に、エネルギーが低いために酸素によってトラップされたラジカルが再び活性種となることが困難であることを表している。

これらの長所と短所を兼ね備えているが、「可視光線」と言う硬化エネルギーは紫外線での硬化にない特長を有しているため、硬化エネルギー媒体として検討する意義がある。

紫外線硬化性樹脂

進入した光の透過性が悪いために表面から数ミリしか硬化しない。



可視光硬化性樹脂

進入した光の透過性が良いために深部の硬化性に優れている。

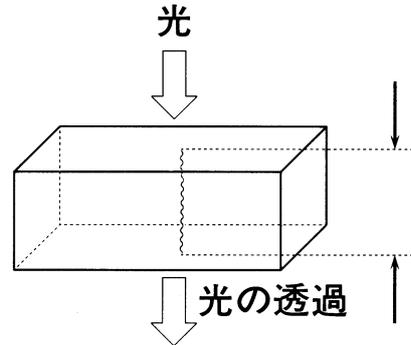


図1 樹脂中の光の透過

5. 可視光硬化性樹脂の反応機構

5-1 ラジカル発生機構

可視光線で光反応を行う最も身近な例は、植物の光合成である。光合成は太陽光を利用した「光反応」である。これは、クロロフィルと還元剤による光酸化還元反応で、この技術は、光化学工業において幅広く応用されている。可視光線を利用した光反応の技術は、古くは銀塩写真から最近では高感度フォトリソにいたる。これらの感光性樹脂のポリマーとしての性能は、ほとんどがブレンドされるオリゴマーやモノマーによって設計できる。紫外線硬化性樹脂との違いは、樹脂中の光開始剤の種類である。硬化形態は、紫外線硬化性樹脂と同じラジカル重合である。図2にラジカル重合の反応機構をまとめた。さらに、そのラジカル発生機構は、図3の様に分類される。可視光で硬化(重合)を開始させる技術に求められることは、可視光を吸収する特性と硬化(重合)活性性種の発生源を合わせ持つ材料を開発することにつづる。

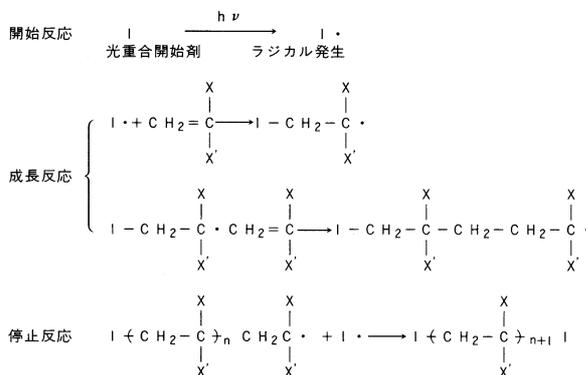


図2 ラジカル反応機構

5-2 PI型開始剤

最も一般的な紫外線硬化性樹脂は、PI型の光開始剤が用いられている。ラジカル発生の反応機構は、1分子光開始剤が開裂し、2つのラジカルを発生する。この光開始剤の場合、光の吸収が可視光領域に寄ったものがあまりないために、可視光硬化性樹脂ではオーソドックスな硬化機構ではない。そのため、可視光硬化性樹脂は、PI型の様な1分子型の光開始剤を用いたものはほとんどなく、使用する光開始剤は、PII型の様な2分子型が多い。

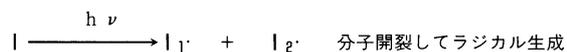
5-3 PII型開始剤

PII型開始剤の特徴は、PI型と異なり2分子間の光によるエネルギー移動または水素移動を主体としてラジカルを発生させることである。先にも触れたが、可視光での硬化は、フォトリソでの応用がほとんどであるため、光開始剤は、染料とラジカル発生剤(または水素ドナー)との組み合わせが多い。しかし、歯科材料技術からのフィードバックを主体とする可視光硬化性樹脂では、一般に、
- ジケトン誘導体を光開始剤として用いる。反応系は、光開始剤(図3中)と光開始助剤(図3中 R-H)の2つから構成されており、可視光の照射によって励起した は、R-Hから水素を引き抜きラジカルを生成するが、直接水素を引き抜くだけでなく、 とR-H間での励起複合体の生成からの水素転移も考えられる。2分子型は、反応が1つではなく、2つまたは副反応を加えた2つ以上の反応が起こるため、1分子型と比べて詳しい反応機構の解明はまだ行われていない。

ここで、PII型の光開始剤を用いて、光開始剤と光開始助剤との関係を調べた結果について述べる。光開始助剤は、

水素供与体であればほとんどの化合物が利用できるが、歯科材料技術からのフィードバックとして、一般的には、そのほとんどがアミンである。また、光開始剤の α -ジケトン誘導体の種類や光開始剤の添加量によって、アミンの種類、化学構造、添加量は異なる。図4にアミンの添加量効果を示した。この図は、樹脂のガラス転移点とアミンの添加量の関係を示したものである。この図より、樹脂中に存在するアミンの添加量が増加するにつれてガラス転移点が減少していることがわかる。このことから光開始剤は、硬化の加速剤として作用するものの、多量に添加すると硬化阻害を誘発する原因となることが分かる。さらに、アミンの添加量は樹脂の他の物性面にも大きく影響を与える。図5は、硬化後の樹脂の加熱減少率とアミンの添加量との関係を示したものである。この図より明かなように、アミンの過剰な添加は、加熱時の揮発分として現れる。

PI型開始剤の反応



PII型開始剤の反応

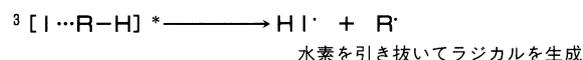


図3 ラジカル発生機構の分類

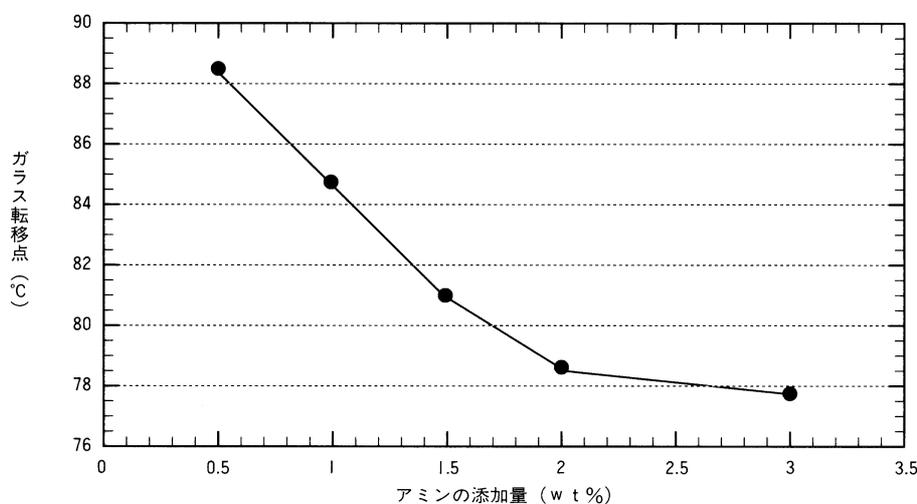


図4 アミンの添加量とガラス転移点との関係

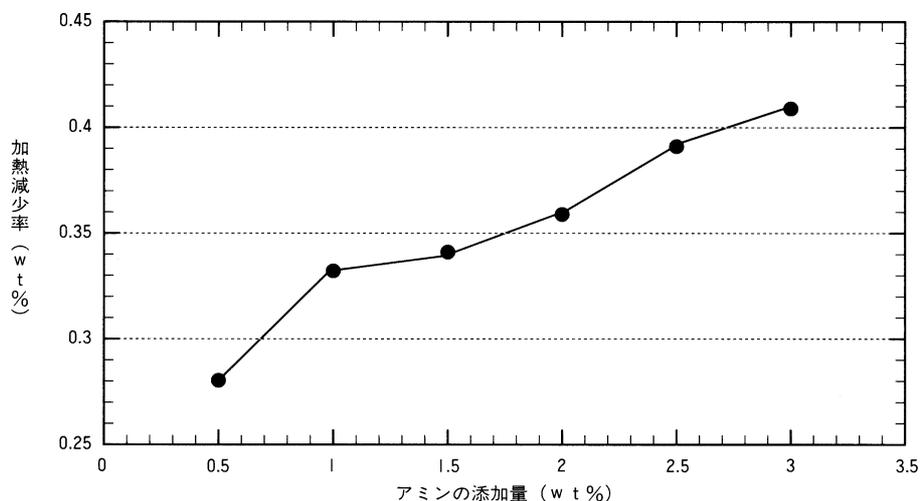


図5 アミンの添加量と加熱減少率との関係

6. 可視光ランプ

可視光硬化性樹脂は、光重合開始剤の吸収波長が400から500nmに存在するために、光源はあらゆるものを利用することができる。個々のランプには一長一短があるが、その用途によって使い分けられることができる。表4に種々の光源の長所と短所をまとめた。用いる各ランプには長所と短所があり、それぞれについて以下に述べる。

ハロゲンランプ

ハロゲンランプは、最もオーソドックスな光源であり、安価を特長とする。可視光硬化性樹脂の光源としては、既に歯科用のコンポジットレジンで実績があり、その用途での照射機は、多く販売されている。この光源は、安価であるという特長ばかりでなく、入手が容易であることも特長の一つであるが、ランプの大型化が困難であるという欠点を持つ。また、出力を上げることも限界があるため、大面積の照射よりもハンディタイプやスポットタイプの照射機に適す。

キセノンランプ

キセノンランプは、その波長分布が太陽光と類似しており、大出力化が可能であるため、工業用の照射機に最も適していると考えられる。また、波長も可視光が中心であるために今後、この分野の照射機として大きな期待が持てる。

メタルハライドランプ

メタルハライドランプは、ほとんどが紫外線硬化性樹脂の光源として使用されていたが、ランプ内に封入する金属の種類や組成を変化させることで、容易に可視光ランプへと変換することが技術的に可能である。そのため、ランプ寿命が長く、低価格で高出力の照射機の開発が期待できる。

白熱電球

光源としては一番性能的に劣るものであるが、安価であることや購入が容易であるなどのメリットから、ハロゲンランプと同様に光源の1つとしてあげられる。しかし、低出力であるために、工業用としては採用が難しい。また、寿命も比較的短い。

太陽光

自然界に存在する光源であり、屋外の接着を行う場合利用が可能である。ただし、照射量の調節が出来ないために、硬化後の物性にばらつきが見られる。

表4 各種光源の比較

光源	長所	短所
ハロゲンランプ	低コスト、小型	短寿命、中出力
キセノンランプ	高出力、可視光主体	高コスト
メタルハライドランプ	小型、長寿命	高コスト
白熱電球	低コスト、小型	短寿命、低出力
太陽光線	装置不要	制御不可

7. 可視光硬化性樹脂の応用

可視光硬化性樹脂は、紫外線硬化性樹脂にない特長を有しているために、その特長が様々な用途に利用できる。先にも述べたが、紫外線を透過しない材質の接着やシール等はもちろんのこと、それ以外にも注型、封口、コーティング用の樹脂としての利用も可能である。以下に考えられる用途と応用分野を示す。

光通信関係

光通信用のカプラー、光分岐、光結合器、発光素子、受光素子等の接着。

光ピックアップ

光学用のレンズ、ミラー、プリズム、フォトダイオード等の精密な接着。

医療関係

注射針の固定および接着。

装飾関係

紫外線カットガラス、着色ガラス等の室内装飾用大面積ガラスの接着。

また、硬化装置は一般的な照射ランプだけでなく、レーザー等の光源も利用出来る。最近では、CAD制御されたレーザー光線による3次元造形が注目をされているが、将来的には比較的安価な半導体レーザーのような可視光レーザーで硬化する樹脂も登場するであろう。

8. 可視光硬化性樹脂の問題点

可視光硬化性樹脂は、紫外線硬化性樹脂の欠点を補う新しいタイプの光硬化性樹脂であるが、「可視光線」を使用する上での問題点も存在する。

遮光の必要

可視光線（太陽光を含む）の照射で硬化する樹脂なので、取扱時にはなるべく遮光を必要とする。室内灯のような光での硬化速度は遅いが、長時間の露光は樹脂の保存安定性を著しく害する。

皮膚刺激性

特殊アクリル樹脂を主成分としているため、一般の紫外線硬化性樹脂と同様に、軽～中程度の皮膚刺激性がある。作業時には保護手袋等の着用が必要である。

反応性の低さ

P11型の光開始剤を使用しているために、ラジカル発生機構に酸素による重合阻害や反応の誘導期が見られる。現在は、その問題を照射機で補う方向にあるが、表面硬化性の悪さ等は、改善が求められる。

樹脂の着色

可視光で励起する光開始剤は、その吸収を可視光領域（人間の眼で感知出来る領域）に有するために、あらかじめ樹脂は着色（中には無色のものもある）している。しかし、中には光開始剤がラジカル発生後に、分子内の共役結合が切れるために退色するものもある

おわりに

以上、可視光硬化性樹脂について、技術的なことを述べてきましたが、紫外線硬化性樹脂と比較して、その歴史はまだ浅く、産業界での実績もあまりありません。それは、単に紫外線硬化性樹脂の延長線上に存在する技術ではありますが、紫外線硬化性樹脂の様に確立されていないからです。

産業の発展と共に光硬化性のメリットは生産性や取扱いの面でも益々向上の一途をたどることでしょう。この様な中、いち早くこの可視光硬化性樹脂を皆様のもとにお届けできる日も、そう遠くはない未来であると、私達は考えております。

株式会社スリーボンド
研究部 研究二課
岸 克彦

