

# 紫外線硬化性反応性希釈剤「VEEA」

株式会社日本触媒  
化粧品事業準備室 室長 万木 啓 嗣

## 1. 紫外線硬化技術とは

紫外線硬化技術は、数秒で樹脂が硬化し、乾燥のための長い時間が不要なため、エネルギー消費を抑えられる。また、大気中への放出物も少なく、環境汚染物質の発生を抑えることができる優れた技術である。そのため、塗装・塗料、表面コーティング、半導体や電子部品・光学部品などの精密部品の接着、液晶パネルの張り合わせ、ナノテク、バイオ、燃料電池や太陽電池などのあらゆる分野において活用されている。

モノマー、オリゴマー（プレポリマー）、光重合開始剤とその他の添加剤や顔料などで構成される「紫外線硬化樹脂」と呼ばれる感光材に紫外線を照射すると、紫外線硬化樹脂は、紫外線の光エネルギーに反応して液体から固体に化学的に変化する（図1）。この化学変化は「光重合反応」といい、紫外線によってモノマーおよびオリゴマーをポリマーに相変化させる技術である。つまり紫外線硬化技術は、光化学反応による変化を利用した技術であり、熱による乾燥とは基本的に異なる。

## 2. 紫外線硬化性反応性希釈剤とは

紫外線硬化性反応性希釈剤とは、紫外線硬化樹脂の粘度を低減させる目的で使用され、紫外線照射による光重合反応によって、自身も硬化して固体となるモノマーである。

紫外線硬化樹脂の粘度を低減することにより、様々な塗装方法を選択することができるようになる。また、紫

外線硬化性反応性希釈剤は粘度だけでなく、硬化性や接着性などに大きな影響を与えるため、紫外線硬化樹脂において重要な役割を担っている。

## 3. 異種重合性モノマー「VEEA」とは

これまでに開発された紫外線硬化性モノマーは、アクリル酸エステル類やビニル化合物類に代表されるラジカル硬化型と、ビニルエーテル類やエポキシ化合物類に代表されるカチオン硬化型に分類される。

当社では、当社の保有するエステル交換技術および重合防止技術を組み合わせることにより、一分子内に異なる重合性基を併せ持つ異種重合性モノマーとしてビニルエーテル基含有アクリル酸エステル、即ち、アクリル酸 2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル「VEEA」(図2)の製品化に成功した。

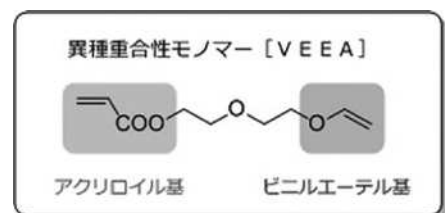


図2. VEEA構造

VEEAは25℃における粘度が3.7mPa・sと非常に低粘度のモノマーであるばかりでなく、樹脂やオリゴマー等に

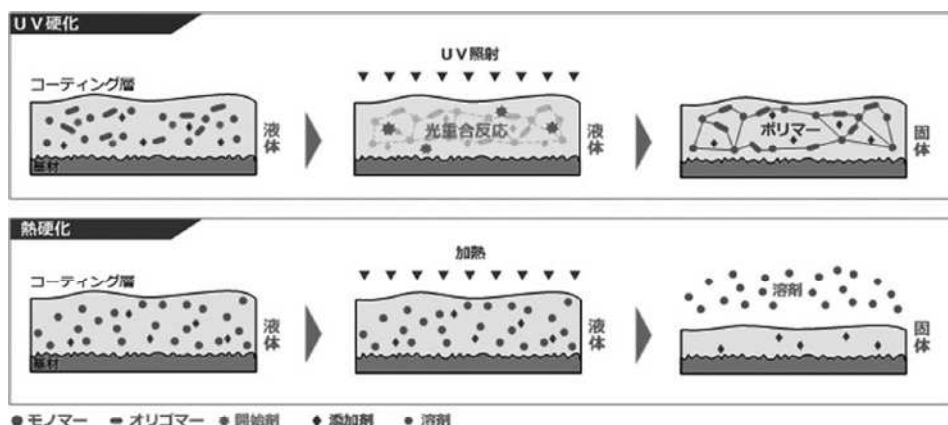


図1. 硬化方法の違い

対して非常に優れた希釈性能、即ち低粘度化能を有する。

VEEAの不飽和ポリエステル樹脂およびBisA型ビニルエステル樹脂に対する希釈性能をジエチレングリコールジアクリレート (DEGDA)、N-ビニルピロリドン (NVP)、アクリロイルモルホリン (ACMO※1) と比較した (図3)。VEEAは2官能性モノマーでありながら、希釈性能が高いことで知られている単官能モノマーであるNVPと同等の希釈性能を両樹脂に対して示した。

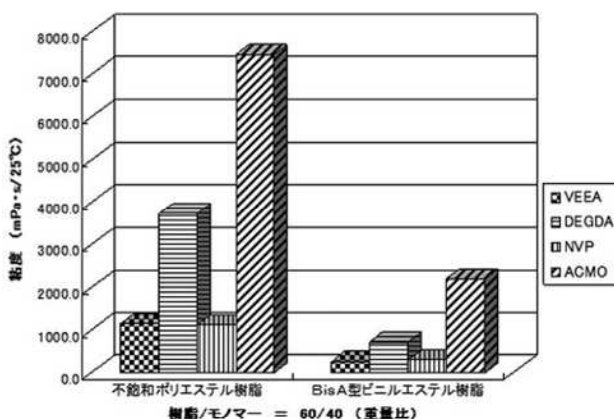


図3. VEEAの樹脂に対する希釈性能

※1 ※ACMOはKJケミカルズ株式会社の登録商標です。

VEEA単独でのUV硬化性をDEGDA及びジエチレングリコールジビニルエーテル (DEGDV) と比較した (表1)。VEEAは少量の光ラジカル重合開始剤により優れたUV硬化性を発揮した。当初予想に反して、光カチオン重合開始剤を併用しなくても光ラジカル重合開始剤のみでビニルエーテル基も硬化することが判明した。アクリロイル基とビニルエーテル基がモル比で1:1となるようにDEGDAとDEGDVを混合して行った実験 (Run No.3) では、光ラジカル重合開始剤だけでは硬化しなかった。即ち、光ラジカル重合開始剤だけでのビニルエーテル基の硬化はアクリレート化合物とビニルエーテル化合物を単に混合しただけでは起こらず、アクリロイル基とビニル

表1. VEEAのUV硬化性

Run No.	1	2	3
VEEA	100	-	-
DEGDA	-	100	53.5
DEGDV	-	-	46.5
イルガキュア® 907	1	1	1
硬化性評価	0.1 J/cm <sup>2</sup>	△	×
試験方法①	0.2 J/cm <sup>2</sup>	△	×
	0.3 J/cm <sup>2</sup>	△-○	×
	0.5 J/cm <sup>2</sup>	△-○	×
硬化性評価	1パス	○	×
試験方法②	3パス	△	×
	5パス	△	×

イルガキュア®2 907: チバ・ジャパン株式会社製 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン

試験方法①: ウシオ電機株式会社製UV照射装置PM25C-100、250W超高压水銀灯、膜厚=300μm

試験方法②: アイグラフィックス株式会社製UV照射装置UB031-5BM(コンペアー式)、800W超高压水銀灯、スピード=14m/分、光源距離=10cm、膜厚=30μm、1パスのエネルギー=125mJ/cm<sup>2</sup>

硬化性判定: 指触による判定 ○=タックフリー、△=べたつく、×=未硬化

※2 イルガキュアはビー・エー・エス・エフ・ソシエタス・ヨーロッパ社の登録商標です。

エーテル基を1分子内に持つ異種重合性モノマーにおいて特異的に起こる現象である。なお、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤を併用しても問題はない。

不飽和ポリエステル樹脂及びBisA型ビニルエステル樹脂の反応性希釈剤としてVEEAを使用した場合においても、VEEAは非常に優れた希釈性能と良好なUV硬化性を示した (表2)。

表2. 反応性希釈剤としてのUV硬化性

Run No.	4	5	6	7
不飽和ポリエステル樹脂	60	60	-	-
BisA型ビニルエステル樹脂	-	-	60	60
VEEA	40	-	40	-
DEGDA	-	40	-	40
イルガキュア® 907	1	1	1	1
粘度 (mPa·s/25°C)	1102	2670	295	855
硬化性評価	0.1 J/cm <sup>2</sup>	×	×	△
試験方法①	0.2 J/cm <sup>2</sup>	△	△	△
	1.0 J/cm <sup>2</sup>	○	△+	△
	2.0 J/cm <sup>2</sup>	○	△-○	△

イルガキュア®2 907: チバ・ジャパン株式会社製 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン

試験方法①: ウシオ電機株式会社製UV照射装置PM25C-100、250W超高压水銀灯、膜厚=300μm

硬化性判定: 指触による判定 ○=タックフリー、△=べたつく、×=未硬化

以上のように、VEEAは低粘度、低臭気、速硬化性、酸素による重合阻害を受けにくい等の特徴を有する紫外線硬化性モノマーであり、その硬化物は基材への密着性、フレキシビリティ、スクラッチ耐性、耐溶剤性に優れた特徴を有している。

#### 4. VEEAの用途

上述した特長が評価され、VEEAはスマートフォンなどのハードコート剤や紫外線硬化性インキなどの分野で広く使用されている。中でも、紫外線硬化性インクジェットインキ (UV-IJインキ) 用の反応性希釈剤として非常に優れた性能を発揮することが認められている。

紫外線硬化性インクジェット印刷は、多様な素材 (印刷紙・各種フィルム素材・樹脂素材・板材など) や凹凸のある物、さらに成型物への印刷も可能であり、従来の方式では対応が難しい、小ロット、多品種、大サイズにも対応可能な印刷方式である。

UV-IJインキは微細なヘッドから吐出されるためインキ粘度を低く設計する必要があるが、インキの低粘度化には通常単官能モノマーを用いられるが、モノマーの官能基数が低いほど反応性も低くなり、単官能モノマーを多く用いるとインキの硬化速度が遅くなってしまいます。また、単官能モノマーによる臭気の問題も発生する。さらには、架橋密度が低くなるため、硬化物のスクラッチ耐性や耐溶剤性などの物理的性能の低下を引き起こすこととなる。硬化物の物理的性能を改善するためには、多官能モノマーやオリゴマーを使用しなければならないが、多官能モノマーやオリゴマーはインキ粘度を上昇させてしまう。インキの低粘度化と性能発現との間にはトレード・オフの関係を余儀なくされ、UV-IJインキの設計を困難にし



図4. VEEA含有UV-IJインキの使用例

ている。

また、UV-IJインキでは、酸素（空気）による重合阻害も問題であり、空気と接触している表面近傍の活性ラジカルが、酸素によりクエンチされて失活するため、重合阻害を受ける。UV-IJインキは、低粘度であるため酸素の拡散が早いことや、液滴のサイズが小さいため空気に接触する表面の割合が高いことにより重合阻害を受けやすい。

単官能モノマーにかえてVEEAを用いることにより、これらの問題を同時に解決することができることを証明し、現在本分野において広く使用されている（図4）。

## 5. 今後の展開

VEEAは、反応性希釈剤としてだけではなく、ペンダントビニルエーテルポリマー、ペンダントアクリロイルポリマーおよび各種変性物としても使用することが可能である。弊社として今後これらの誘導体の開発を進めるとともに、新たな機能性モノマーの開発にも取り組む方針である。

（応化 平成4年卒 平成6年修士）