



◆◆◆◆ Topics

... p.2

RadTech 国際会議への参加を振り返って

東亜合成株式会社 R&D 総合センター 応用研究所
岡崎 栄一

◆◆◆◆ New Technology

... p.3

ポリグリセリン系アクリレートモノマー「SA-TE60」の特性

阪本薬品工業株式会社 研究所
宮路 由紀子

ポリグリセリン系アクリレートモノマーは、安全性が高く、分子設計の幅が広い多官能アクリレートである。本稿では、当社のポリグリセリン系アクリレート SA-TE60 を取り上げ、その基礎物性を述べる。また、SA-TE60 を応用したフレキシブルコーティングおよび防曇コーティング技術を紹介する。

◆◆◆◆ Planned Activities

... p.8

第 168 回ラドテック研究会講演会

期 日：2020 年 10 月 23 日 (金) 13:00 ~ 16:00
開催形式：オンライン (ZOOM システム) による講演
講師・プログラム

- ① 東京工業大学 佐藤 浩太郎 氏
「異種活性種を操る新しい精密重合」
- ② 神戸大学 持田 智行 氏
「イオン液体の光反応によって配位高分子を創る」
- ③ 千葉大学 尾松 孝茂 氏
「光渦が拓くキラル物質工学 - 光による螺旋ファイバーの創生 -」

第 169 回ラドテック研究会講演会

2021 年 1 月以降、オンライン (ZOOM システム) にて開催
詳細は決まり次第 HP 等でご案内します。

◆◆◆◆ News from RadTech

... p.8

第 167 回講演会報告

第 48 回 UV/EB 表面加工入門講座報告
編集後記

入会案内

ラドテック研究会は、UV / EB 表面処理・加工に関連した技術の開発と確立を促進することを目的とし、国際的連携と会員間の情報交換相互理解を深め、関連した分野における調査・研究活動を行っています。UV / EB 表面処理加工に関する情報収集や、国内外への発信、相互理解を望んでいる多くの分野の方々への積極的な入会をお勧めしております。

研究会活動内容

- ① 講演会、入門講座、勉強会および見学会の開催
- ② 国際会議の開催
- ③ ニュースレターの発行 (年 4 回)
- ④ 年報の作成

会 費

法人会員 入会金 3 万円 年会費 9 万円
個人会員 入会金無し 年会費 1 万円
但し個人会員は学・官界関係者とする

問い合わせ先

一般社団法人ラドテック研究会
Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751
E-mail: office@radtechjapan.org

編集・発行

一般社団法人ラドテック研究会

〒102-0082 東京都千代田区一番町 23-2
番町ロイヤルコート 207

Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751

E-mail: office@radtechjapan.org

URL: http://www.radtechjapan.org/

Edited and published by RadTech Japan

#207 Bancho Royal Court, 23-2 Ichiban-cho,
Chiyoda-ku Tokyo, 102-0082 Japan
Tel: 03-6261-2750 Fax: 03-6261-2751

N L 編集委員会

猿渡欣幸 (委員長)、小川照彦、清原欣子、
酒井勝壽、菅原輝明、山本洋揮、鷲尾方一、↓HPはこちらから↓
事務局

編集協力業者

(株) テクノポー



※許可なく転載を禁止します。

◆◆◆ Topics



RadTech 国際会議への参加を振り返って

東亜合成株式会社 岡崎 栄一

来年 11 月に開催が予定されている RadTech ASIA 2021 開幕までおよそ 1 年となりました。私はこれまで RadTech 国際会議での発表の機会を通して、いろいろな方々と出会い、それをきっかけに交流を深めてきました。今回、本稿を執筆するにあたって、かつて参加した国際会議で思い出に残った出会いについて振り返ってみました。

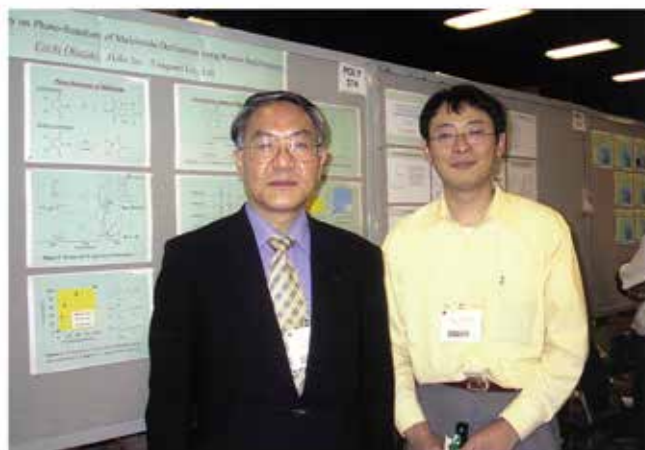
最初の参加は、1997 年にパシフィコ横浜で行われた RadTech ASIA でした。当時、研究していた光開始剤が不要な材料としてマレイミド基を有するアクリレートのポスター発表を行いました。RadTech 研究会の会長をされていた西久保教授がポスター前にお越しになり、直接、質問やアドバイスをいただきました。後日、会場で一緒に撮った写真を送付いただき、その心遣いに感激したことを今でもよく覚えています（写真）。そこでこのやり取りが西久保教授の記憶に残ったのかわかりませんが、しばらくしてから連絡をいただき、日本化学会の学会誌“化学と工業”の編集の仕事をご一緒することになりました。その結果、新たに人脈を広げることが出来ました。

2 回目の発表は、ベルリンで開催された 2001 年の RadTech Europe でした。マレイミド基の反応率をラマン分光法や紫外可視スペクトルを用いて簡便に測定できるという報告をしました。その時は、同じマレイミド化合物の研究をされていたアメリカのサザンミシシッピ大学のホイル教授に興味を持っていただき、いろいろとディスカッションをすることが出来ました。日本でマレイミドアクリレートを工業化したことを伝えると非常に喜んでいただきました。さらに、ホイル教授の門下生たちとも顔見知りになり、その後は学会などで会うと必ず情報交換をするようになりました。

3 回目は、2006 年の RadTech North America です。インディアナポリスで実施されました。Japan セッションという日本人の発表枠が用意されており、10 名ほどが発表したと思います。私は、超臨界液体クロマトグラフィー (SFC) を利用した多官能アクリレートの副反応生成物分析について報告しました。発表後、RadTech North America のハルボーン会長とすれ違った際に、技術力の高い研究で興味深い発表だったと声をかけられ、リップサービスとはわかっていますが、とてもうれしかった記憶があります。

このように振り返ってみますと、私は RadTech 国際学会で発表することにより、普段はなかなか話す機会がない大御所の方々に声をかけていただき、その後の交流も含めて、たいへん貴重な経験をすることができました。

今回の RadTech ASIA 2021 では、組織委員会の副委員長を仰せつかりました。本原稿を執筆している現時点では、まだ全世界で新型コロナ感染拡大は衰えておらず、今後の国際会議の開催・運営を取り巻く環境は厳しい状況です。RadTech ASIA は、欧米・アジアなど海外からの参加者も多いため、現在、実行委員会では感染防止に配慮して開催できるよう、オンラインでの実施も視野に入れて検討中です。皆さんにとって RadTech ASIA 2021 を有意義な“出会い”の場にできるよう、微力ながら恩返しのできる気持ちで副委員長を務めさせていただきたいと思っております。



西久保先生とポスター発表会場にて

New Technology



ポリグリセリン系アクリレートモノマー「SA-TE60」の特性

阪本薬品工業株式会社 研究所 宮路由紀子

1. はじめに

当社は天然グリセリンの専門メーカーであるが、1947年の創業以来、グリセリンを出発原料とした誘導体の開発に力を注ぎ、様々なグリセリン誘導体を上市してきた。グリセリンを重合して得られるポリグリセリンもその1つである。ポリグリセリンは高親水性と安全性を兼ね備えたポリエーテルポリオールであり^{1,2)}、保湿剤や粘度調整剤の様にポリオールとして利用する他に、各種誘導体の合成原料として用いることができる。

アクリレートは硬化に熱を必要とせず、短時間で硬化できる光硬化性樹脂であり、無溶剤化が可能であることから、省エネルギーで環境負荷が少ない材料である。このような特長を活かし、印刷インキや各種コーティング、電子・光学材料等の幅広い分野で汎用されている^{3,4)}。用途により樹脂組成は異なるが、硬化速度の向上や、硬化塗膜に硬度や耐擦傷性等の特性を付与する場合、多価アルコールを基本構造とした多官能アクリレートモノマーが使用される。しかし、多官能アクリレートの多くは粘度が高く、硬化収縮が大きいことが問題となっている。

ポリグリセリンを基本構造とするモノマーは多官能であるが、多数のエーテル結合を有することから、ソフトセグメントとしての機能も備えている。特に、当社のポリグリセリン系アクリレートは、ポリグリセリンを主骨格に用い、さらにポリグリセリン骨格とアクリロイル基の間にエチレンオキシド (EO) を導入した構造をしている (Figure1)。そのため、ポリグリセリンの重合度とEO付加数を制御することにより、硬度や硬化収縮、極性など様々な物性のバランスを調節することができ、要求に応じた分子設計が可能である。

本稿では、ポリグリセリン系アクリレートモノマーであるSA-TE60を取り上げ、そのモノマー物性と塗膜物性を述べるとともに、応用提案として硬化促進剤としての機能、フレキシブルコーティングおよび防曇コーティングへの適応例を紹介する。

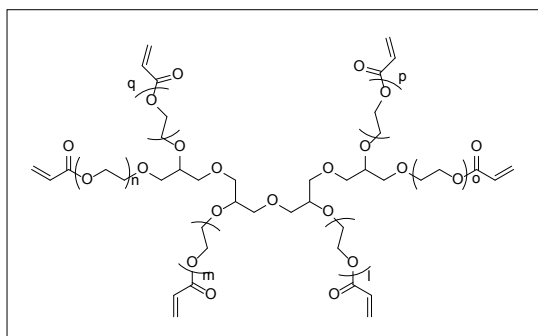


Figure1 ポリグリセリン系アクリレートの構造式

2. ポリグリセリン系アクリレートモノマー「SA-TE60」

2.1 モノマー物性

Table1にSA-TE60のモノマー物性を示した。SA-TE60は官能基数が6の多官能アクリレートであるが、粘度は400-500 mPa・sと低く、無溶剤でも十分に取り扱いすることができる。さらに、低極性から高極性まで幅広い溶剤、樹脂、開始剤と相溶する。特に、SA-TE60はアクリレートモノマーとしては珍しく水溶性が高く、水と任意の濃度で均一に混合できる。また、水溶性であるにもかかわらず、皮膚一次刺激性がなく、パッチテストでも非刺激性に区分され、非常に安全性の高いモノマーである。

Table1 PG系アクリレートモノマー SA-TE60の基礎物性

項目	評価	評価条件		
官能基数	約6			
分子量	-	約3000 計算値		
外観	-	淡黄色液体 目視評価		
粘度	mPa・s / 25°C	400~500 JIS K7233準拠		
比重	25/4°C	1.14 JIS K7232準拠		
屈折率	25°C	1.47 JIS K0062準拠		
溶媒への溶解性	水	◎		
	メタノール	◎		
	アセトン	◎	濃度 : 10wt% 温度 : 23°C 評価基準: ◎ 透明溶解, ○ くすみあり, × 不溶	
	MEK	◎		
	トルエン	◎		
モノマーへの溶解性	DPHA	◎		
	TMPTA	◎	濃度 : 10~90wt% 温度 : 25°C 評価基準: ◎ 透明溶解, ○ くすみあり, × 不溶	
	PETA	◎		
	HEA	◎		
重合開始剤の溶解性/硬化性	Irgacure184	溶解性	◎	
		硬化性	◎	
	Irgacure2959	溶解性	◎	重合開始剤: 5部 積算光量: 1000 mJ/cm ² 評価基準(溶解性): ◎ 透明溶解 × 不溶 評価基準(硬化性): ◎ 指触乾燥 × タックあり
		硬化性	◎	
感作性	皮膚一次刺激性(P11)	0.0	OECD TG 439準拠	
	パッチテスト	非刺激性	オープンパッチテスト	
ホモポリマーの物性	ガラス転移温度(T _g)	-49.3°C	DMA法	
	分解開始温度	364°C	TG-DTA(N ₂ 50 mL/min)	

2.2 硬化性

連続的に赤外吸収スペクトルを測定するリアルタイム FT-IR 測定では、モノマー中の反応に関与する官能基ピークの増減を観察することにより、硬化率を定量的にモニターすることができる⁹⁾。Figure2には、リアルタイム FT-IR を用いて、UV 照射下における SA-TE60 の硬化挙動を評価した結果を示した。なお、硬化率は 1635 cm⁻¹ 付近にあるビニル基の伸縮振動のピーク強度の減少率より算出した。

Figure2(a) に示したように、SA-TE60 の硬化率は約 73% で収束し、汎用の多官能アクリレートであるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) よりも 2.5 倍高い値を示した。また、SA-TE60 の硬化率が上昇する様子を詳しくみると、積算光量が 50 mJ/cm² の時点で、硬化率は 70% 以上となり、UV 照射開始後すぐに硬化率が収束していると分かる。これより、SA-TE60 は硬化速度が非常に速く、50 mJ/cm² 以下の低光量でも十分な硬化特性を示すと考えられる。一般に、重合反応が進行するにつれ、架橋したポリマーの運動性は制限され、それに伴って未反応のモノマーの拡散も困難になり、硬化率に上限が生じる⁹⁾。SA-TE60 は、ポリマーの架橋点間距離が長く、分子骨格が柔軟であるため、硬化率が高い段階においてもアクリロイル基の運動性が高く、DPHA より硬化率が上昇したと推察される。また、Figure2(b) に示した様に、SA-TE60 を窒素雰囲気下で硬化させた場合の硬化率は 90% となり、大気下と比べて 20% も上昇した。これより、酸素阻害が小さい環境下において SA-TE60 を硬化させた場合、アクリロイル基の残存量が非常に少ない塗膜が得られるといえる。

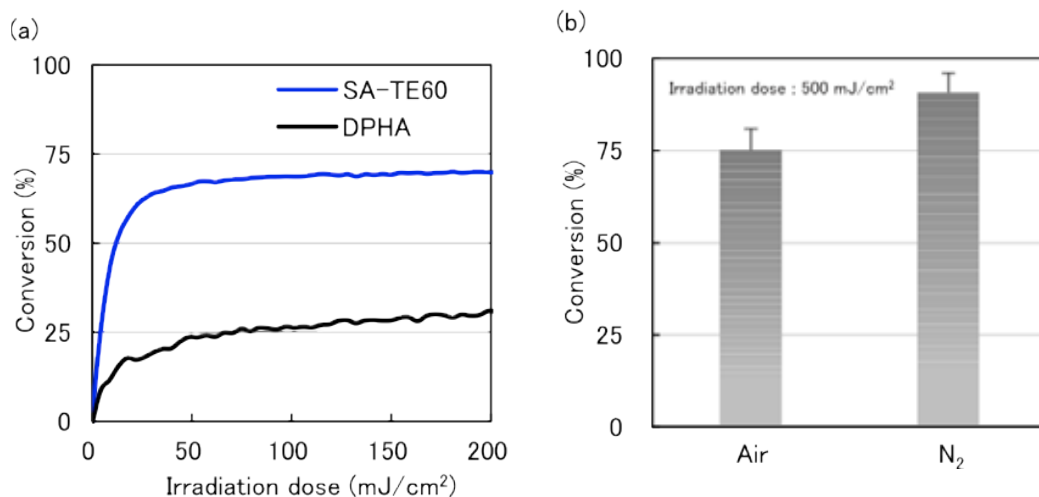


Figure2 UV 硬化反応率 (a) 各アクリレートモノマーのUV 照射量と硬化率の関係, (b) 各雰囲気下における SA-TE60 の硬化率

2.3 硬化塗膜の一般物性

Figure3 には、PET 基材に SA-TE60 を 10 μm の厚さで塗布し、UV 硬化させた塗膜の外観写真を示した。SA-TE60 の硬化塗膜は硬化収縮が小さく、ほとんどカールしないことが確認できる。そのため、接着しづらいとされる未処理の PET フィルムに対しても良好な密着性を示し、連続折り曲げ試験においても、直径が 2 mm の外曲げ、内曲げともに 10 万回後も割れやクラックを生じない。一方、SA-TE60 の鉛筆硬度は 6B 未満と非常に低い値であった。Table1 に示したように、SA-TE60 ホモポリマーのガラス転移温度は -49.3℃と室温より低い。SA-TE60 硬化塗膜が上述の特性を示したのは、室温においてゴム状態をとることに起因すると考えられる。

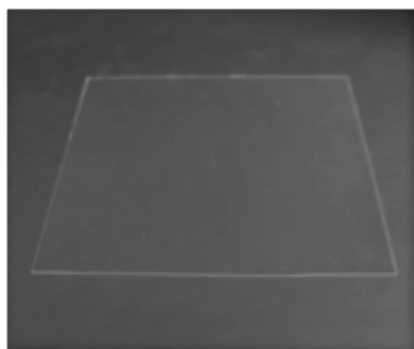


Figure3 硬化塗膜の外観

Table2 SA-TE60 硬化塗膜の物性

項目		評価	評価条件
密着性	易接着PET	100/100	JIS K 5400準拠 基盤目法
	未処理PET	100/100	
耐屈曲性	10万回	< 2 mm φ (No crack)	JIS K5600-5-1準拠 円筒形マンドレル法 塗膜面:内側,外側
鉛筆硬度		< 6B	JIS K 5600-5-4準拠 荷重:750g

硬化条件:高圧水銀灯,大気下,積算光量500mJ/cm²,基材:易接着PET(100mm厚),乾燥膜厚:10 μm

3. SA-TE60 の応用例

3.1 硬化促進効果

産業用インクジェット分野、エレクトロニクス分野では、生産性向上の観点から速硬化性が求められる。冒頭にも述べたように、硬化促進のため、DPHA などの多価アルコールを基本構造としたアクリレートが用いられるが、SA-TE60 はそれら多官能アクリレートの硬化速度をも向上させる。Figure4 には、SA-TE60 と DPHA 混合樹脂を用いて検証した結果を示した。DPHA に対する SA-TE60 の配合量の増加に伴い、硬化率は向上することを確認した。SA-TE60 の硬化促進効果はモノマーの分子設計によりもたらされる特性であるため、光源や樹脂の種類を問わず広範な剤形に応用できるものとする。

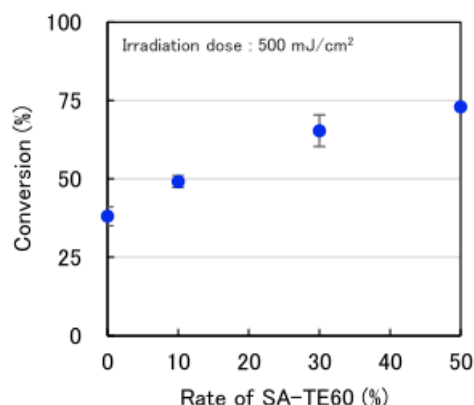


Figure4 SA-TE60 と DPHA 併用時の UV 硬化反応率

3.2 フレキシブルコーティング

近年、フレキシブルディスプレイ等の用途においては、高硬度と柔軟性のように相反する物性の両立が求められる。硬度を確保するため、DPHA に代表される低アクリル当量の多官能モノマーが汎用されるが、硬化収縮が大きく、それに伴って、基材への密着性等に懸念が生じる。一方、当社のアクリレートモノマーは、上述のように多官能であるにも関わらず、低粘度で硬化収縮が小さく、柔軟性に優れた材料である。そのため、汎用の多官能アクリレートに配合することで、硬度を維持しつつ、硬化収縮や密着性等の物性を向上できる可能性がある。そこで、汎用の多官能アクリレートとの併用について検討した。

DPHA に対し SA-TE60 を 30% 配合した硬化塗膜の外観写真を Figure5 に、その物性を Table3 に示した。SA-TE60 を配合することで、硬度や耐溶剤性、耐熱水性をほとんど低下させることなく、カール性、耐屈曲性、硬化性が大幅に改善した。中でも、耐屈曲性の改善効果は高く、DPHA 単独膜では 8 mm で 1 回折り曲げただけで割れを生じていたものが、SA-TE60 を配合することで 10 万回以上折り曲げても割れないほどの柔軟性を得た。SA-TE60 の配合により、硬化収縮が抑制され、残留応力が低下したことが、これらの特性が発現した要因の 1 つと推察している。

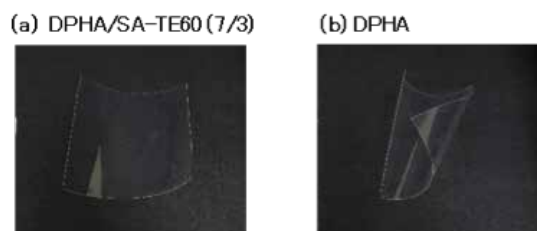


Figure5 外観写真

Table3 DPHA / SA-TE60 コーティング剤を塗工した PET フィルムの物性

項目	DPHA/SA-TE60 (7/3)	DPHA	評価条件	
鉛筆硬度	2H	3H	JIS K 5600-5-4 準拠 荷重: 750 g	
耐溶剤性	メタノール	○	JIS K5600-6-1 準拠	
	アセトン	○		
	MEK	○		
	酢酸エチル	○		
	トルエン	○		
耐熱水性	○	○	80°C 熱水 3 時間浸漬	
耐屈曲性	1 回	< 2 mm φ (No crack)	8 mm	JIS K5600-5-1 準拠 円筒形マンドレル法 塗膜面: 外側
	10 万回 (8 mm φ)	○	×	
密着性	易接着 PET	100/100	99/100	JIS K 5400 準拠 基盤目テープ法
	未処理 PET	20/100	9/100	

硬化条件: 高圧水銀灯, 大気下, 積算光量 500 mJ/cm², 基材: 易接着 PET (100 mm 厚), 乾燥膜厚: 10 μm

3.3 防曇コーティング

コロナ禍において必需品となりつつあるフェイスシールドの曇りや、マスク着用による眼鏡の曇りは、視界を遮り作業に悪影響を及ぼすことがある。これらの曇りは、呼気に含まれる水蒸気の結露が原因である。

SA-TE60 は親水性モノマーであることから、その硬化塗膜は防曇機能を有す。Figure6 には、SA-TE60 を塗工したポリカーボネート (PC) 樹脂プレートを 50°C の蒸気に密閉系で 1 分間暴露した状態の写真を示した。基材に用いた PC 樹脂プレートは曇りを生じ、文字が見えづらい状態になっているのに対し、SA-TE60 を塗工した PC 樹脂プレートは、全く曇りを生じていない。また、SA-TE60 硬化塗膜の防曇性は、Figure7 に示した様に、塗膜厚の増加に伴い、曇るまでの時間が長くなっている。これは、塗膜厚により塗膜が吸収できる水蒸気量が変化していることを示唆している。さらに、SA-TE60 硬化塗膜の水接

触角は約 35°と親水性ではあるものの水膜を形成させるほどの親水性表面ではないことから、SA-TE60 の防曇効果は吸水によるものと考えている。

また、我々が実施した呼気試験において、SA-TE60 は塗膜厚が数 μm と薄くとも防曇効果を示すことを確認している。SA-TE60 の防曇性は、日常生活において必要十分なものであろう。



Figure6 SA-TE60 をコーティングした PC 樹脂の防曇性
50°C蒸気暴露 1 分後の外観 (乾燥膜厚: 30 μm)

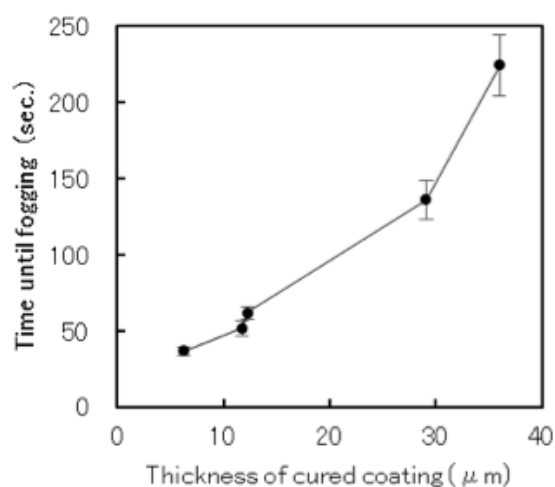


Figure7 SA-TE60 の防曇性と塗膜厚の関係

4. おわりに

今回、ポリグリセリン骨格を有する多官能アクリレートとして「SA-TE60」について紹介した。SA-TE60 は安全性が高い親水性モノマーであり、硬化塗膜においては速硬化性、低硬化収縮、耐屈曲性、防曇性などに特長がある。このような機能を活かし、フレキシブルディスプレイ用コーティングや 3D プリンター用樹脂、粘接着剤などの柔軟性が求められる用途、フェイスシールドや眼鏡、センサーカメラや電子部品などの光学デバイスの防曇用途へ展開中である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、有益なご助言を頂きました京都工芸繊維大学の松川公洋特任教授に感謝の意を表します。

参考文献

1. European Food Safety Authority (EFSA), EFSA Journal, 11 (2013).
2. Guertin P, Clin Pharmacol Toxicol Res., 1 (2018).
3. “光機能材料・製品市場の全貌”, 富士経済 (2009).
4. 萩原恒夫, 素形材, 54 (9), 37 (2013).
5. “最新 UV 硬化実用便覧”, 技術情報協会, 99-106 (2005).
6. 山田文一郎, 高分子技術レポート, 3 (2010).

◆◆◆ Planned Activities

第 168 回ラドテック研究会講演会

期 日：2020 年 10 月 23 日（金）13:00～16:00

開催形式：オンライン（ZOOM システム）による講演

<講師・プログラム>

① 13:00～13:50 東京工業大学 佐藤 浩太郎 氏

「異種活性種を操る新しい精密重合」

本講演では、種々の活性種を組み合わせた新しい精密重合系の開発について述べる。とくに、従来のリビング重合で副反応の制御に用いられてきたドーマント種を異種活性種の媒介とし、光などで操る手法を紹介する。

② 14:00～14:50 神戸大学 持田 智行 氏

「イオン液体の光反応によって配位高分子を創る」

私達は最近、様々な機能性イオン液体を開発してきた。ここでは、UV 光照射によって配位高分子に転換するイオン液体について紹介する。この原理を用いると、光・熱応答性を持つ柔軟な固体やゲルを可逆構築することができる。

— 休憩 14:50～15:10 —

③ 15:10～16:00 千葉大学 尾松 孝茂 氏

「光渦が拓くキラル物質工学 —光による螺旋ファイバーの創生—」

偏光に依存しない角運動量を持つ光波を総称して光渦と呼ぶ。本講演では、光渦の基礎からその物質科学への応用事例、例えば光重合反応を介して光渦が作る螺旋ファイバーなど、について最近の研究成果を紹介する。

第 169 回ラドテック研究会講演会

2021 年 1 月以降、オンライン（ZOOM システム）による開催となります。詳細は決まり次第 HP 等でご案内いたします。

◆◆◆ News from RadTech

第 167 回講演会 (7/30) 報告

コロナウイルス感染予防のため初めてのオンライン開催となりました。

1つ目の発表は量子科学技術研究開発機構の前川康成先生で、量子ビームを用いたグラフト重合など興味深い内容でした。2つ目の発表は広島大学の灰野岳晴先生で、酸化分解で化学修飾されたナノグラフェンの話がありました。ナノグラフェンは発光特性を持っており大変興味深い内容でした。3つ目の発表はアイ・エレクトロンビームの木下忍氏で、紫外光および電子線を用いたウィルスの不活性化の話がありました。不活性化のメカニズムも理解することができ、とても興味深い話でした。

第 48 回 UV/EB 表面加工入門講座 (9/10) 報告

2020 年 9 月 10 日（木）、ZOOM システムでのオンライン講演にて、第 48 回入門講座が開催されました。通年は東京と大阪で、それぞれ開催されてきた講座ですが、コロナ禍の影響もあり、オンラインでの併せての開催となりました。その為もあってか、参加者は 140 名となり大変盛況で、質疑応答も上手く実施できたと思います。アンケートでも、参加のしやすさでオンラインを指示するご意見が多かったですが、一方で、対面での臨場感や資料の見せ方の工夫等を求める声もありました。今後の運営において、参考にさせていただきたく思います。

編集後記



新型コロナウイルス感染の影響により、ラドテック研究会の主催する講演会、入門講座がオンラインでの開催となっています。会場への移動が不要となり、多くの方が参加していただいています。本誌の編集委員会も委員が一同に会しての開催はできない状況が続いておりますが、オンライン打ち合わせを活用し、紙面の充実を図り皆様に有用な情報発信に努めたいと考えております。（清原）