

着性が高いといったラジカル硬化系に無い特徴を利用した光硬化系の設計が可能である^{1,2)}。カチオン硬化の場合、光でブレンステッド酸あるいはルイス酸を生成する開始剤が使用される。カチオン重合性のモノマーとしてはエポキシやオキセタンのような環状エーテル類やビニルエーテルが用いられる。材料面での選択肢はラジカル重合ほど多くはない。

最近では塩基によって開始される反応を利用したアニオン硬化型感光性組成物の開発も行われているが実用化された例はまだ少ない。塩基を生成する有効な光硬化開始剤が無いことが、アニオン硬化系の実用化が難しい理由のひとつである。アニオン硬化を利用する利点はカチオン硬化のような金属腐食が無いことであり、電極のような金属と接する可能性のある用途での実用化が期待されている。

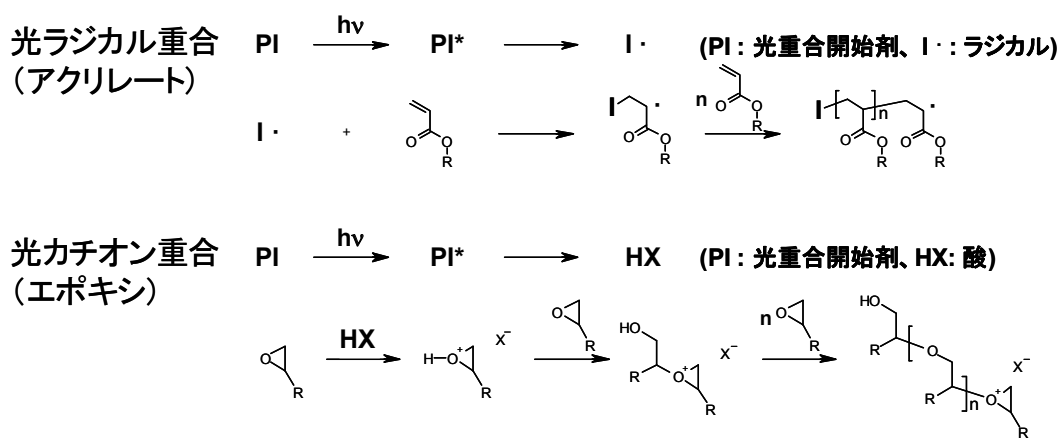


図1 光硬化反応

2. 光硬化開始剤への要求特性と UV-LED 光源への適用性

光硬化開始剤に求められる特性はその用途や光硬化条件によって異なるが、開始剤を選定する時に考慮すべきいくつかの点を示す。

- ① 光源のスペクトルと光硬化開始剤の感光波長域の重なり
- ② 組成物(顔料など)の吸収帯と光硬化開始剤の吸収帯との位置関係
- ③ 活性種(ラジカル、酸)を生成する能力(量子効率、モル吸光係数)
- ④ 生成した活性種の反応性
- ⑤ 障害の受け難さ(ラジカル重合: 酸素障害、カチオン重合: 塩基、水分による障害)

3. 光硬化開始剤の種類と特徴および UV-LED 用開始剤の選定

3.1 ラジカル型光硬化開始剤

3.1.1 アセトフェノン型光硬化開始剤の種類と特徴および UV-LED への適用

光によって活性種を生成する機構としては単分子での反応を利用したもの(タイプ I)と分子間の反応を利用したもの(タイプ II)に大きく分類される。最もよく知られた単分子光反応のひとつはアセトフェノンのような芳香族カルボニル化合物の Norrish I 型 α 開裂反応であり、実用化されているラジカル型光硬化開始剤の多くはこのタイプである。

アセトフェノン類は光吸収によって生成する励起三重項状態からカルボニルと α 炭素間の結合が開裂し(α 開裂)、ベンゾイルラジカルとアルキルラジカルを生成する(図 2)。生成したラジカルがアクリレートのようなモノマーの重合を開始する。

アセトフェノン類の光開裂効率は α 位の置換基に影響され、電子供与性が高い置換基を導入することで高くなることが知られており、市販されているアセトフェノン型光硬化開始剤は α 位に電子供与性の高い水酸基、アルコキシ基、アミノ基あるいはフェニル基を有する。

アセトフェノン型光硬化開始剤においてはその発色団の構造によって吸収特性は大きく変わるためベンゼン環に適切な置換基を導入することで吸収波長を変えることが可能である。上市されているアセトフェノン型光硬化開始剤の中では、比較的長波長まで吸収を有するのは UV-LED 光源に対しても有効である。

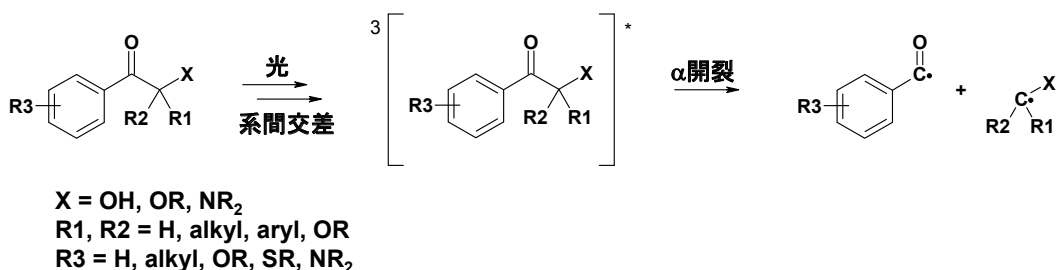


図 2 アセトフェノンの光反応

を受けやすいため、用途によっては表面硬化性が問題となることがあり^{11,12)}、何らかの改善策が必要になる場合がある。通常のランプ方式の露光光源を使用する場合、先に紹介した表面硬化性に優れた α -ヒドロキシアセトフェノンを併用することで著しく硬化特性を改善できることが多い。

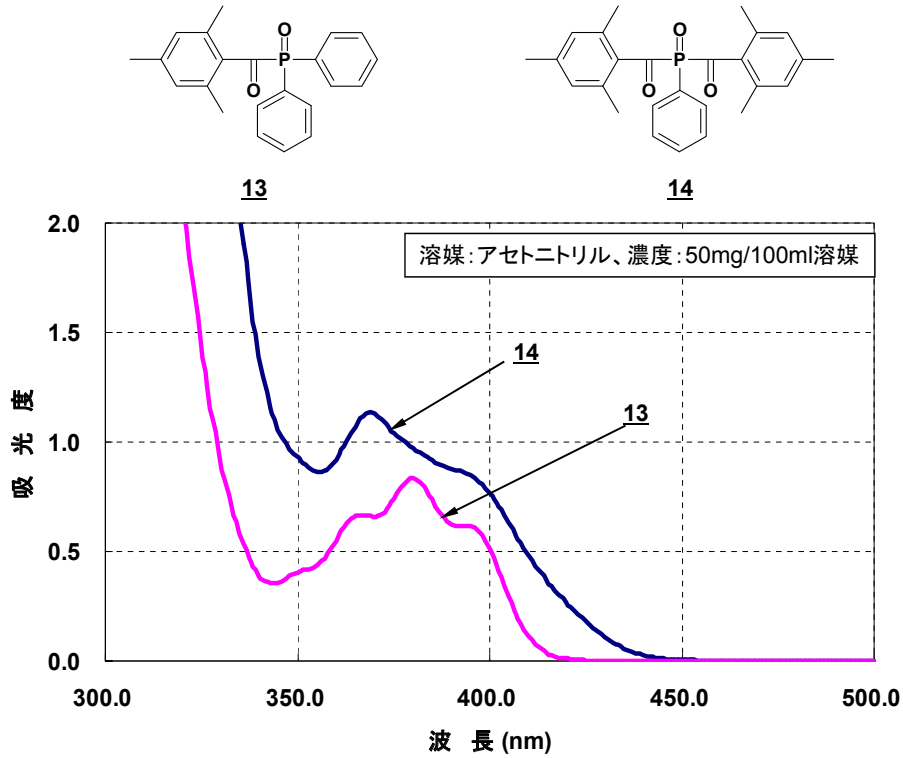


図7 アシルフォスフィンオキサイド型光硬化開始剤の構造と吸収スペクトル

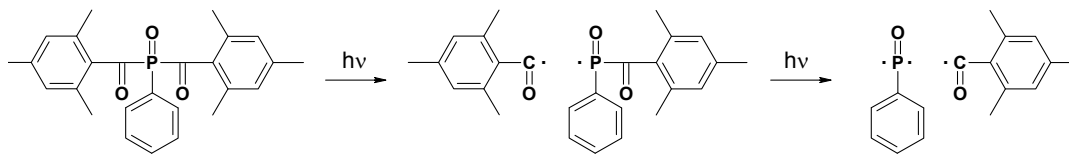


図8 アシルフォスフィンオキサイド 14 の光反応

(2) O-アシルオキシム型光硬化開始剤

O-アシルオキシム類は光分解によって非常に高い効率で活性なラジカルを生成する^{13, 14)}。代表的なアシルオキシム型光硬化開始剤を図9に示す。O-アシルオキシム 15は300nm以上のUV領域の吸収が弱く、UV-LEDのような長波長露光光源を使用した用途

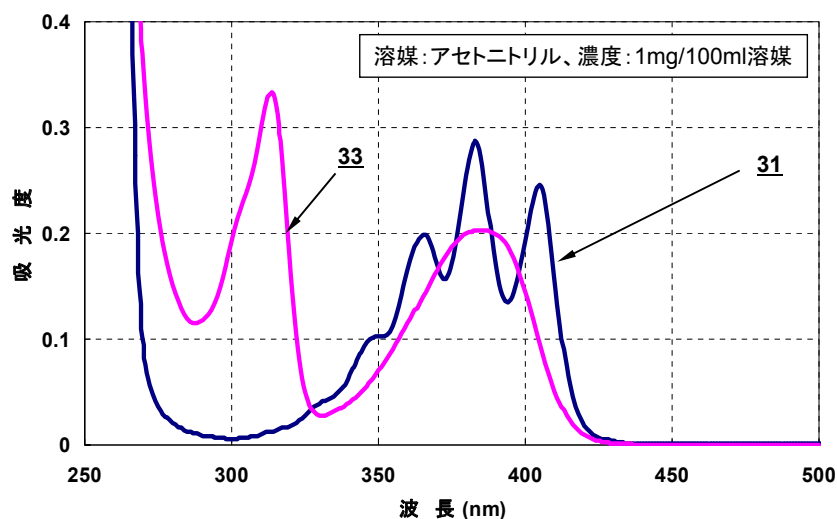


図 18 アントラセンおよびチオキサントン誘導体の吸収特性

ジフェニルヨードニウム塩のアントラセンによる光増感酸発生機構を図 19 に示す³³⁾。オニウム塩の増感反応は光誘起電子移動反応であり、増感剤は電子供与体として、オニウム塩は電子受容体として働く。理想的な増感剤としては酸化電位が低く、電子移動に関与する一重項あるいは三重項状態の励起エネルギーの高いものが良い。言い換えれば、励起状態での電子供与性の高い増感剤が有効である。一般的にスルフォニウム塩はヨードニウム塩よりも電子受容性が低い。そのため、スルフォニウム塩にはアントラセン 30 あるいはその誘導体 31、ペリレン 34 あるいはフェノチアジン 35 のような電子供与性の高い増感剤を使用しなければならない³⁴⁾。一方、ヨードニウム塩の場合にはスルフォニウム塩には使用できないチオキサントンあるいはその誘導体 10、32、33 のようなアントラセンやペリレンよりも電子供与性が低い増感剤によっても増感可能である³⁴⁾。