

2017年11月発信

＜熱・UV 硬化型超親水性 4 級アンモニウム塩アクリルポリマー添加剤の開発＞

大成ファインケミカル(株) 技術 G 朝田泰広

大成ファインケミカル(株) 技術 G 小川隼人

はじめに

プラスチック基材等に求められる表面特性として、防曇性、帯電防止性、防汚性、リコート性等がある。一般に、これらの表面特性は、基材に親水性すなわち水になじむ性質を付与させることによって発揮され、これまで種々の親水化剤が多岐に渡り提案されている。

防曇性に関しては、鏡等の表面に微細な水滴が形成されて光が散乱するために起こる。超親水性機能により水滴が表面に濡れ広がるようになるので防曇性が確保できる。帯電防止性に関しては、空気中の水分を取り込み基材表面に薄い導電層を施すことで発生した電荷を瞬時に減衰させ静電気を防止することができる。¹⁾ 防汚性に関しては、屋外で使用される用途に関して雨が降ったりすることで膜の上に付着していた有機系の汚れの下に水が入り、汚れは水によって浮かされ洗い流される。リコート性は、積層工程をする際に均一に塗布しやすくするために付与させる性質で一般的に高エネルギーの塗膜を作製すればリコート性が上がり密着性が向上する方向になる。²⁾

親水性を付与させる材料は、酸価チタン等光触媒活性作用のものやシリケートなど無機系のタイプが広く用いられているが弊社では有機系タイプで4級アンモニウム塩モノマーを共重合したタイプの開発に着手し従来にない特徴を発揮している。本稿では熱・UV硬化型超親水性4級アンモニウム塩アクリルポリマーを添加剤として活用した場合の特徴について解説する。

1. 低分子型親水性添加剤

親水化剤として一般的に使用されるものの一つに界面活性剤など、低分子型の親水化剤が挙げられる。³⁾低分子型親水化剤は比較的安価に入手することができ、親水化剤でありながら有機溶剤や樹脂への溶解性が高いという特徴がある。親水化剤を添加する主剤は基本的に疎水性の高い材料が使用されるため、親水化剤とは溶解しづらい材料である。しかし、低分子型親水化剤は分子量が低いことや分子構造の特徴から、疎水性の高い材料に溶解させることができる。また、無色透明の材料が多いため、電子材料用途にも用いることができる。

その一方で、低分子型親水化剤の弱点として、耐久性が低いという点がある。主剤と化学結合を形成することができずにブリードアウトを引き起こす。反応性の官能基を有する材料もあるが、未反応の分子が残ってしまうことからブリードアウトを防ぐことは困難である。

2. 高分子型親水性添加剤

高分子型親水化剤はポリマータイプの親水化剤を指す。低分子の材料を重合によって連結させた高分子材料である。⁴⁾高分子型は低分子型とは相反する特徴を持っている。たとえば、溶解性で言うと、高分子型は溶剤や樹脂との溶解性が悪い。通常、分子量が高くなるほど、溶剤や樹脂への相溶性は悪くなり、加えて親水性の高い材料を連結しているため、より溶解しづらい材料になっている。添加剤として主剤に溶解しづらい材料は扱いが困難であることから、低分子に比べ使われる機会は少ない。しかしながら、耐久性の面では低分子型と比べると優れている。反応性の官能基を導入していれば主剤と未反応の分子が残ることはなくなるためである。

3. 超親水性 4 級アンモニウム塩アクリルポリマー添加剤

ここで、弊社の開発した高分子型親水化剤、WX シリーズについて紹介する。前項に記載したとおり、高分子型親水化剤は耐久性の面では優位性があるものの、相溶性が悪く、扱いの難しい材料である。しかし、弊社開発品の WX シリーズでは界面活性剤の分子構造に着目し、樹脂組成中に溶剤や樹脂との相溶性がよい材料を組み込むことで、高い親水性を持ちながら、溶解性が高い親水化剤となっている。下図は、WX シリーズの模式図である。

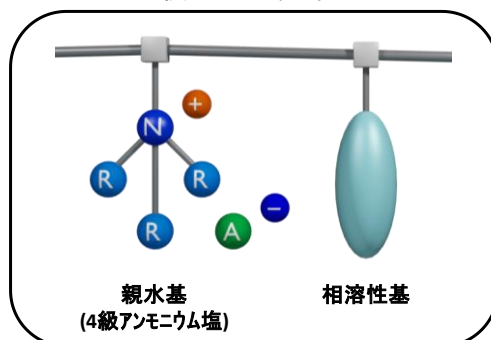


図 1: WX シリーズの模式図

親水基で親水性を付与しながら、相溶性基によって溶剤・樹脂との溶解性を上げている。親水基の種類を変えたり、親水基と相溶性基の割合を変えたりすることで極性をコントロールし、添加する主剤にあわせた親水化剤の設計ができる。

また、高分子型は反応性の官能基を容易に導入できることも大きな特徴である。⁵⁾WX シリーズも官能基を導入した品種をラインナップしており、熱硬化基として水酸基を導入した 1WX と、アクリロイル基を導入した UV 硬化タイプの 8WX がある。

3.1 熱硬化型

熱硬化系の高分子型親水化剤 1WX シリーズでは、上述の通り、主剤との化学結合を形成するために水酸基を導入している。図 2 では水酸基を記載しているが、条件によっては自己架橋ユニットなども導入することができる。

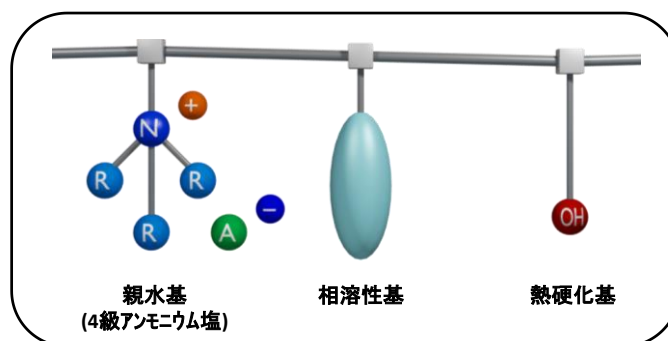


図 2: 熱硬化型 WX シリーズの模式図

弊社カタログ品番では、より親水性の高い 1WX-024 と溶剤溶解性の高い 1WX-049 の 2 種類を設定している。添加する材料に応じて発揮する性能が異なる。材料によってどちらの品番も性能が出ないケースもあるが、樹脂設計を変えることで効果を発現させることができる。1WX-024 と 1WX-049 の性状値は表 1 に記載した通りとなっている。

表 1: 1WX-024・1WX-049 の性状値

品番	固形分[%]	粘度[mPa・s]	OH 価(固形)	溶剤組成
1WX-024	40.0±2.0	50~100	40	PGM
1WX-049	42.0±1.0	120~200	65	MeOH/PGM

3.2 UV 硬化型

UV 硬化系の高分子型親水化剤 8WX シリーズでは、主剤との化学結合を形成するためにアクリロイル基を導入している。模式図は図 3 の通りである。

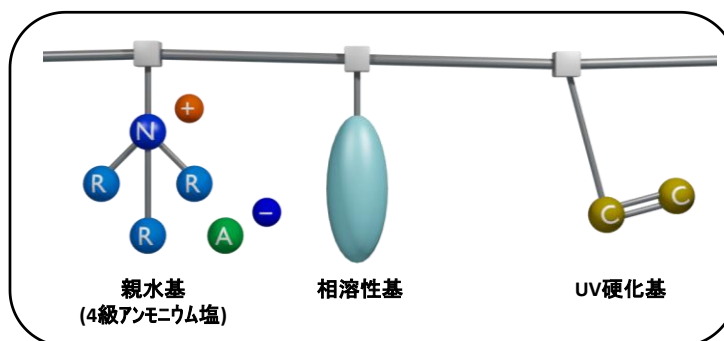


図 3: UV 硬化型 WX シリーズの模式図

UV 塗料に対しても親水性を付与するニーズが高く、8WX は、親水基と相溶性基に加えて UV 硬化基を導入している。こちらカタログ品番として 8WX-018 と 8WX-030 の 2 品種を設定しており、8WX-018 は二重結合の量が多く、反応性に優れ、8WX-030 は親水性が高く、溶剤溶解性の優れた材料となっている。8WX-018 と 8WX-030 の性状値は表 2 の通りになっている。

表 2: 8WX-018・8WX-030 の性状値

品番	固形分[%]	粘度[mPa・s]	C=C 当量	溶剤組成
8WX-018	38.0±1.0	35～70	700	MeOH/PGM
8WX-030	40.0±1.0	20～50	1200	MeOH/PGM

4. 塗膜物性について

続いて、WX シリーズの添加剤としての性能を試験した。一般的な樹脂に、1WX(熱硬化型)と 8WX(UV硬化型)を添加して塗膜の親水性を測定することで確認した。1WX では、アクリルポリオールにイソシアネートが混合された塗料を使用し、8WX はアクリルアクリレートに添加して試験を行った。

4.1 熱硬化型

組成中に水酸基を有する 1WX-024・1WX-049 をポリオールとイソシアネートを混合した塗料に 10% 添加して、接触角を測定した(表 3)。親水性の高い 1WX-024 は接触角が 5° まで下がり、1WX-049 でも 12° まで下がっている。

表 3: 1WX シリーズの試験結果

品番	接触角[°]	添加量	ポリオール			
			Mw	OHv	NCO/OH	Tg[°C]
1WX-024	5	10%	5万	20	1.0	90
1WX-049	12	10%	5万	20	1.0	90

1WX-049 はアルコール系の溶剤だけでなく、エステル系・ケトン系の溶剤にもよく相溶する溶剤溶解性に優れた親水化剤だが、表 1 の通り、接触角を 10° 近くまで下げることができる。様々な溶剤に溶解する親水化剤は塗料設計の面でもメリットが大きい。

4.2 UV硬化型

続いて、組成中にアクリロイル基を有する 8WX を、汎用的な UV 樹脂である DPHA に添加して性能を確認した。添加量は 5%、光開始剤は 3%混合して接触角を測定した(表 4)。

表 4:8WX シリーズの試験結果

品番	接触角 [°]	添加量	UV 樹脂	光開始剤
8WX-018	15	5%	DPHA	3%
8WX-030	7	5%	DPHA	3%

8WX-018・8WX-030 を比較すると、8WX-030 のほうが親水効果が高い。8WX-030 は二重結合の量を減らして親水性の官能基を増やした組成になっている。8WX-030 は、溶剤溶解性にも優れており、アルコール系だけでなく、ケトン系、エステル系への溶解性も高い。

表 4 の初期の接触角をどの程度維持できるかを 8WX-030 で試験した。DPHA と 8WX-030 の割合を変えて、そのフィルムの初期の接触角と、フィルムを 30 秒間水にさらした後の接触角を比較している(表 5)。同時に、同条件で作成したフィルムを 50℃温水の蒸気にさらした際の曇り具合も確認したので、表 5 に記載する。

表 5:8WX-030 の添加量と親水性の関係

		DPHA/8WX-030			
		100/0	90/10	50/50	0/100
接触角 [°]	初期	75	5	20	15
	水浸漬 30 分	77	20	22	11
防曇性	初期	×	○	○	○
	水浸漬 30 分	×	△	○	△

*防曇性:50℃温水の蒸気にさらした際、「曇らない:○ 少し曇る:△ 曇る:×」

8WX-030 を添加しない場合の DPHA/8WX-030=100/0 では、接触角は 75°、防曇効果も見られないが、10%添加する(DPHA/8WX-030=90/10)と接触角は低下し、防曇効果も見られた。しかし、水にさらした後は接触角が高くなり、防曇性は低下している。8WX-030 の添加量をさらに増やした DPHA/8WX-030=50/50 では、初期の接触角と防曇性が水にさらした後も維持された。8WX-030 を単体で試験する(DPHA/8WX-030=0/100)と、水にさらした後の防曇性が低下していた。

塗膜にした際の性能については、表面の物性を詳細に試験していないため、明確なことは不明だが、以下のように推測している。添加量が少ないと、親水性基が表面に配向しやすく親水効果を発揮しやすい。実際に他の系でも添加量が少ないほうが初期の接触角が低いケースは多い。しかし、水にさらされると親水基が膜の内部にもぐりこんでしまうため、親水効果が低下していると考えられる。ここから添加量を上げて 50%も添加するとある程度の 8WX が塗膜表層に残っているため、水にさ

らした後も効果を持続できている。主剤樹脂を加えず、8WX が 100%で試験すると硬化性が低すぎたために、初期の防曇性は高かったものの、水にさらした際に水中に溶け出てしまい、水浸漬後は効果が見られなかったのだと考えている。

おわりに

大成ファインケミカルは、各種カスタマイズを得意としており顧客ニーズ、要望に応じた樹脂設計を基本としている。親水性の基本的な性能を維持し高品質、高機能性の親水性ポリマーの開発を今後も注力していく所存である。

参考文献

- 1) 桜井広明,東城大,紅林初司,大芝至,「PE ラミネート系加工紙の接着性評価」,紙パ技協誌,vol48, No7, 1994,p27-35.
- 2) 船津実,「ケーススタディー(表面改質) VIII 帯電防止技術」,日本化学会編,「季刊化学総説」44号,学会出版センター,1984,p.164.
- 3) 千田英一,「導電性とポリマー帯電防止剤」,成型加工,vol17,No12,2005,p805-808.
- 4) 朝田泰広,小川隼人,「4 級アンモニウム塩タイプ帯電防止ポリマー1SX シリーズ」,JETI, vol64,No5,2016,p70-71
- 5) 朝田泰広,「UV ハードコート用アクリル樹脂の設計と各種機能性付与～低収縮・密着不良の低減化」,「機能性ハードコートにおける最適調整・設計・評価と将来展望～高硬度・高屈曲性の両立・三次元成型/フィルム用途に向けた多機能化～」,(株)AndTech,2016,p58-60