

【ハードコート用 UV ポリマーへの弾性機能付与技術】

大成ファインケミカル株式会社

技術グループ 長谷川敦史

はじめに

身の回りにあるプラスチック、金属のほとんどの製品は、塗装や加飾が施されている。これは、製品の保護や意匠性を持たせることを目的としている。プラスチックに関しては、傷つき防止を目的として、表面に硬度の高いコーティングが行われている。また、意匠性向上を目的として、塗装やインモールド成型などで加飾されている。

近年、ノートパソコンや携帯電話等の画面もタッチパネル化が進み、画面に触れ操作するため、画面の傷つき防止として、表面は硬度の高いコーティングが施されている。

これらに使用されるコーティング剤は、硬度が高いだけでなく、弾性的性質が必要となっている。

この目的を解決するため、弊社では、アクリルとウレタンを複合化させることにより、硬度と弾性を発現させるポリマーを開発した。

1.ハードコートコーティングについて

ハードコートコーティングとは、製品の表面をキズや汚れから守るために、表面に硬度の高い皮膜をコーティングする技術である。ハードコート用途としては、FPD や携帯電話等のディスプレイ部分の表面保護、プラスチック成型の加飾フィルムなどがあげられる。現在使用されているハードコート剤としては、多官能モノマーやオリゴマーが多い。そのブレンドされているモノマー、オリゴマーの例を表に示す。

表 1 モノマーおよびオリゴマー(アクリレートの例)

	種類	利点	欠点
モノマー	単官能アクリレート	硬化性 密着性 粘度	未架橋
	多官能アクリレート	架橋密度	高粘度
オリゴマー	エポキシアクリレート	耐熱性 耐薬品性 密着性 速硬化性	高粘度 耐候性が悪い
	ポリエステルアクリレート	低粘度 低臭気 安価 相溶性が良い	耐候性が悪い 耐薬品性が悪い 遅硬化性
	ウレタンアクリレート	伸び性 耐摩耗性 速硬化性	高粘度 耐候性が悪い 高価

2.弾性用途について

弾性とは、応力を加えて生じたひずみが、応力をなくすことで元の寸法に戻る性質をいう。近年では、タッチパネル、特に液晶パネルや光学フィルムのハードコート剤に求められる性能である。今後も用途は拡大していくと考えられる。

2.1 弾性用途

弾性が必要とされている製品の例を示す。

表 2 弾性用途の例

液晶パネル	歪み防止
	高リペア性
加飾フィルム	基材追従性
	ソフトフィール性
タッチパネル	傷つき防止性
	筆記摺動性

2.2 問題点

塗膜硬度は、基材の影響を大きく受けることが知られている。特に基材の弾性率が低くなると硬度が出にくい。そのため、ハードコート層の下に弾性層を持たせることが知られている。

これまでの既存の樹脂で弾性を発現させようとする、やわらかいアクリレート(低 Tg)やウレタンアクリレートを添加して、硬度と伸びのバランスを調整する必要があった。しかしながら、伸びと硬度のバランス、タック、反応性や溶液粘度の問題で使用しにくい問題点があった。

解決策として、新規にアクリルとウレタンのグラフトポリマーに二重結合をつけたタイプを設定した。

3. アクリルウレタン樹脂

3.1 アクリル樹脂

アクリル樹脂の特徴としては、耐候性が良好であり、透明性に優れている点あげられる。また、種々のモノマーを選択する事により粘着剤など軟質な物から塗料や有機ガラスなど硬質のものを作成できる。さらに、さまざまな官能基を樹脂に持たせる事により、顔料分散性や 2 液硬化タイプなど幅広い設計が可能である。欠点としては、脆い、密着性が悪いなどがあげられる。以下に使用されるモノマーの性質を示す。

表 3 アクリルモノマー

モノマー名	略号	Tg[°C]	分子量
アクリル酸メチル	MA	8	86
アクリル酸エチル	EA	-22	100
アクリル酸ブチル	BA	-54	114
アクリル酸2-エチルヘキシル	2EHA	-85	128
メタクリル酸メチル	MMA	105	100
メタクリル酸エチル	EMA	65	114
メタクリル酸nブチル	nBMA	20	142
メタクリル酸イソブチル	iBMA	67	142
アクリル酸	AA	106	72
メタクリル酸	MAA	130	86
アクリル酸2-ヒドロキシエチル	2HEA	-15	116
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	2HEMA	55	130

3.2 ウレタン樹脂

ウレタン樹脂の特徴としては、耐摩耗性、耐油性、耐溶剤性、接着性に優れる点あげられる。ジオールとジイソシアネートの組み合わせを変える事で、軟質～硬質まで広い物性の樹脂が得られる。欠点としては、耐熱性に劣る、加水分解されやすい、酸、アルカリに弱い点などがあげられる。以下にウレタン樹脂に使用されているイソシアネートおよびジオールの性質を示す。

表 4 イソシアネート性質

品名		分子量	NCO%	粘度[mPa・s]	蒸気圧[mmHg]	黄変
トリレンジイソシアネート	TDI	174	48	3(25°C)	10 ⁻² (20°C)	大
ジフェニルイソシアネート	MDI	250	34	固体	10 ⁻⁴ (25°C)	大
キシリレンジイソシアネート	XDI	188.2	44.5	4(20°C)	6(151°C)	難
ヘキサメチレンジイソシアネート	HDI	168.2	50	25(20°C)	10 ⁻² (25°C)	無
イソホロンジイソシアネート	IPDI	223.3	37.8	15(20°C)	3 × 10 ⁻⁴ (20°C)	無
水添加MDI	H ₁₂ MDI	262	32	29(20°C)	7 × 10 ⁻⁴ (25°C)	無

表 5 ジオール性質(ガラス転移点)

品名		Tg[°C]
ポリエチレングリコール	PEG	-67
ポリプロピレングリコール	PPG	-69
ポリテトラメチレングリコール	PTMEG	-89
ポリエチレンアジペートグリコール	PEAG	-70
ポリブチレンアジペートグリコール	PBAG	-68
ポリブチレンアゼラエートグリコール	PBAZG	-75
ポリカプロラクトングリコール	PCLG	-70

表 6 ジオール性質(特性)

特性	エステル系	ラクトン系	エーテル系	カーボネート系
機械強度	◎	◎	○	◎
耐熱性	○	○～◎	△	◎
耐寒性	○	○	◎	○
耐加水分解性	△	○	◎	◎
耐菌性	△	△	○	○
耐油性	◎	◎	◎	◎
加工法	射出・押出	射出・押出	射出・押出	射出・押出
用途	一般	耐熱・一般	耐水・耐菌	耐久性重視

3.3 アクリルウレタン樹脂

弊社では、アクリル樹脂を主鎖としてウレタン樹脂を側鎖にグラフトさせた形のアクリルウレタン樹脂を開発している。

アクリルウレタン樹脂は、相溶性の無いアクリル樹脂成分とウレタン樹脂成分を含んでいるにもかかわらず、コールドブレンドと異なり、分離することは無い。また、アクリル樹脂とウレタン樹脂の双方の性質を兼ね備えているため、幅広い密着性を有している。

ウレタン樹脂の成分、Tg および分子量、アクリル樹脂の組成、Tg および分子量、さらに、アクリルとウレタンの比率を設定することが可能であり、プラスチック用、加飾フィルム用、光学フィルム用、包装フィルム用等、さまざまな用途に使用されている。

弊社のアクリルウレタン樹脂は以下の2つのタイプに分類できる。

- ①オリゴマーとのブレンドの際、プラスチック基材への密着性を重視したタイプ(8UA シリーズ)
- ②ウレタン側鎖に紫外線反応性のアクリレート基を導入したタイプ(8BR シリーズ)

8UA、8BR ともポリマーであるため、塗工後紫外線照射前でもタックがない、硬化収縮がない等の特徴がある。

3.4 構造

8UA シリーズと、ウレタン側鎖に紫外線反応性のアクリレート基を導入した 8BR シリーズの構造模式図を示す。

<8UA シリーズ>

このシリーズは主鎖がアクリル樹脂で側鎖のウレタン樹脂は分子量が高く、密着性、柔軟性等が期待できる。2重結合を持たないので、紫外線硬化性はない。

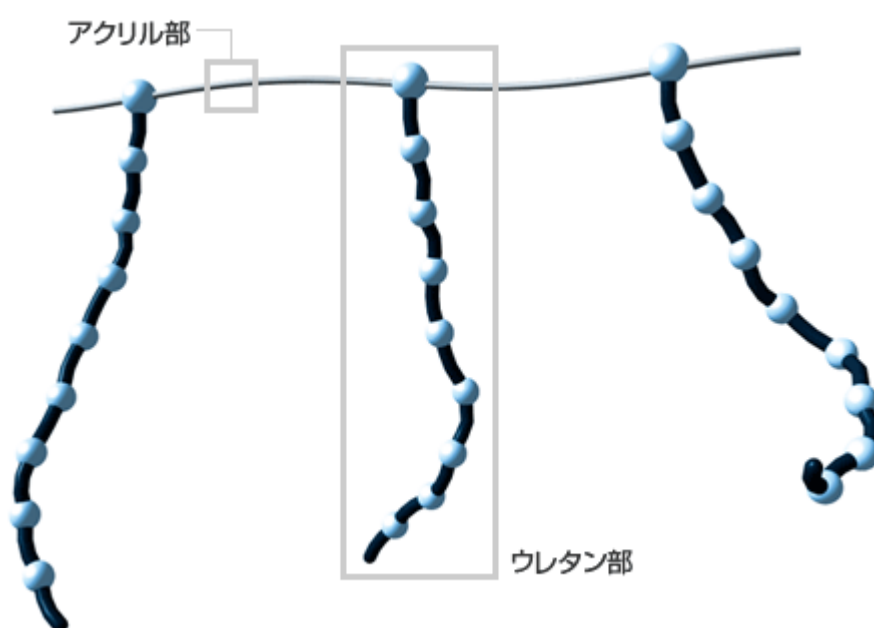


図1 アクリルウレタン模式図(8UA系)

<8BR シリーズ>

この新規開発したシリーズは主鎖がアクリル樹脂であり、側鎖はウレタンオリゴマーとなっている。そのため、紫外線硬化が可能である。主鎖に直接 2 重結合が結合せず、ウレタン結合を挟んでいるため、紫外線硬化しても柔軟性を維持することが可能である。オリゴマーの分子量を調整することで高度の調節も可能である。また、エポキシ酸の反応を利用した 2 重結合付加タイプでは、ないため、酸価を含有しない特徴がある。

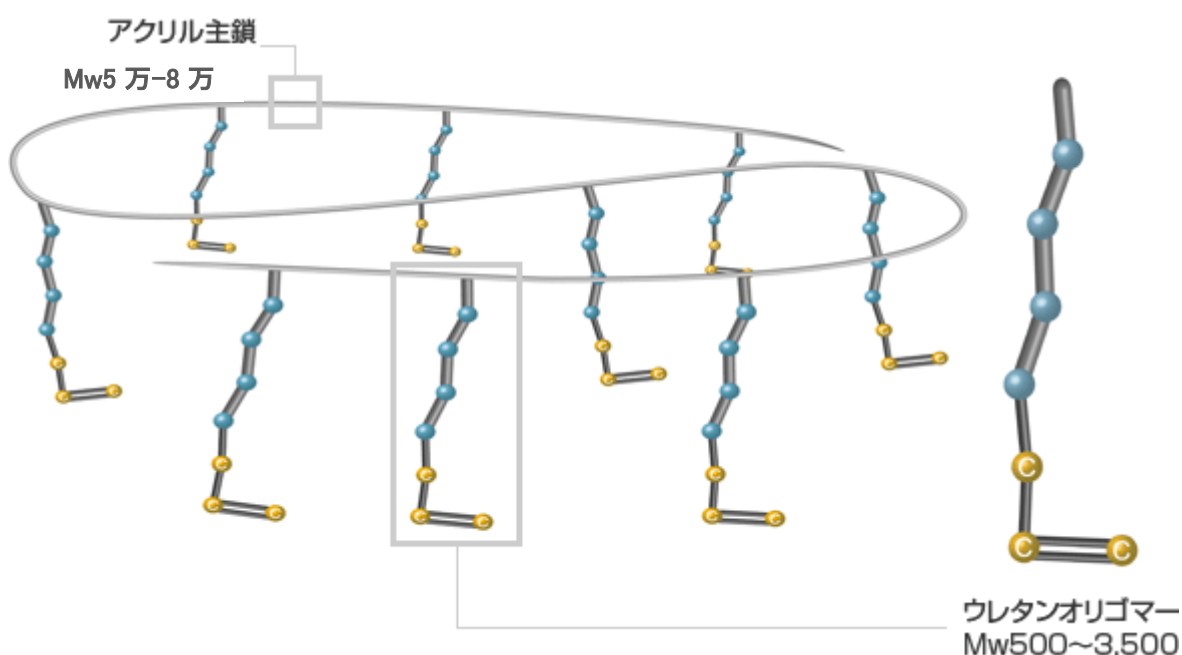


図 2 UV 硬化型アクリルウレタン模式図(8BR 系)

4 性能

4.1 アクリルウレタンシリーズ

<性状値>

アクリルウレタンシリーズの性状値を示す。

表 7 アクリルウレタン性状値(8UA シリーズ)

品名	性状値			アクリルTg [°C]	水酸基価		U/A
	固形分[%]	粘度[mPa・s]	酸価		ワニス	solid	
8UA-301	29	50	2.0	60	11	35	4/6
8UA-347A	30	50	0.3	75	30	103	2/8

品名	ウレタン組成	溶剤組成
8UA-301	ポリエステル系	MEK/IPA : 70/30
8UA-347A	ポリカーボネート系	MEK/IPA : 99/1

表 8 UV 硬化型アクリルウレタンの性状値(8BR シリーズ)

品名	性状値			二重結合当量 [g/mol]	U/A
	固形分[%]	粘度[mPa·s]	酸価		
8BR-600	40±1	200±100	1以下	1700	4/6
8BR-930MB	52±1	300±100	1以下	800	5/5

品名	溶剤組成
8BR-600	MIBK=100
8BR-930MB	MIBK/MEK=97/3

MIBK:メチルイソブチルケトン MEK:メチルエチルケトン

4.2 物性評価結果

<8BR、8UA 系単体での評価>

8BR、8UA 系のみで各種基材への密着性を測定した。

●密着性

碁盤目試験により評価を行なった。

表 9 基材への密着性評価

品名	基材				
	PET	PMMA	ABS	PC	TAC
8BR-600	○	○	○	○	×
8BR-930MB	○	○	○	○	○
8UA-301	○	○	○	○	×
8UA-347A	○	○	○	○	×

※塗工条件

固形分 : 30%に調整(MEK で希釈)、光開始剤 : イルガキュア-184(固形分に対して3%)

バーコーター NO.12 で塗工(約 5 μm)、紫外線照射量 : 490mJ

<8BR、8UA 系単体での評価結果>

●8UA シリーズ

TAC 以外には密着良好であった。ウレタンの性質が発現しているためと考えられる。

●8BR シリーズ

各種基材に密着良好であった。難密着である TAC に 8BR-930MB が密着した。光学フィルムへの使用が

期待される。

＜オリゴマーとのブレンド評価＞

紫外線硬化塗料に一般的に使用されているジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)と混合し、性能評価を行った。

塗膜調整条件を示す。アクリルウレタン樹脂と DPHA を固形分比 100:0、75:25、50:50、25:75、0:100 で混合し、光開始剤としてイルガキュア 184 を固形分に対して 3%混合した。この溶液を固形分 30%になるように、メチルエチルケトン(MEK)で調整した。この塗工液を PET フィルム上に乾燥後 5 μ m になるように、バーコーターで塗工した。80 $^{\circ}$ Cの乾燥機に 1 分間入れ、紫外線を 490mj 照射した。

●弾性(伸び率での評価)

弾性評価は、調整した塗膜を引っ張り試験機で基材とともに引っ張り、塗膜にクラックが入ったところを目視観察した。

●表面硬度

鉛筆硬度試験(JIS K 5600-5-4)により、評価した。

●全光線透過率、ヘイズ

ヘイズメーター(NDH5000: 日本電色工業(株))により評価した。

●スチールウール

スチールウール #0000 荷重 500g \times 10 往復により評価した。

表 10 アクリルウレタン樹脂/オリゴマーのブレンド性能評価結果(UV 照射後)

ブレンド樹脂	配合率	引張試験結果 (目視、伸びのみ)	弾性率	鉛筆硬度	スチールウール	透過率	HAZE	タック (照射前)
DPHA		15%	1200	3H	○	90.8	1.99	×
8BR-600	(DPHA75%)	20%	1000	2H	○	90.6	2.13	×
	(DPHA50%)	40%	800	H	○	90.4	1.84	×
	(DPHA25%)	70%	740	HB	△	90.3	1.75	○
	(樹脂のみ)	測定不可 PETフィルムが先に破断	670	B	△	90.4	1.84	○
8BR-930MB	(DPHA75%)	20%	1200	3H	○	90.3	1.79	×
	(DPHA50%)	30%	900	2H	○	90.2	1.64	×
	(DPHA25%)	65%	700	F	△	90.4	1.66	△
	(樹脂のみ)	80%	680	HB	△	90.2	1.84	○
8UA-301	(DPHA75%)	30%	600	2H	○	90.5	3.10	×
	(DPHA50%)	55%	400	H	○	90.3	1.96	×
	(DPHA25%)	測定不可 PETフィルムが先に破断	250	3B	△	90.4	1.94	△
	(樹脂のみ)	測定不可 PETフィルムが先に破断	170	5B	×	90.5	1.88	○
8UA-347A	(DPHA75%)	20%	820	2H	○	90.3	2.25	×
	(DPHA50%)	50%	730	H	○	90.3	2.00	×
	(DPHA25%)	70%	515	H	△	90.5	1.95	○
	(樹脂のみ)	測定不可 PETフィルムが先に破断	350	H	△	90.4	2.01	○

※配合率は、固形分比

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)

UV 架橋型アクリルウレタン : 8BR-600(軟質タイプ)、8BR-930MB(硬質タイプ)

アクリルウレタン : 8UA-301(軟質タイプ)、8UA-347A(硬質タイプ)

※塗工条件

固形分 : 30%に調整(MEK で希釈)、光開始剤 : イルガキュア-184(固形分に対して3%)

バーコーター NO.12 で塗工(約 5 μ m)、紫外線照射量 : 490mJ、基材 : 100 μ mPET

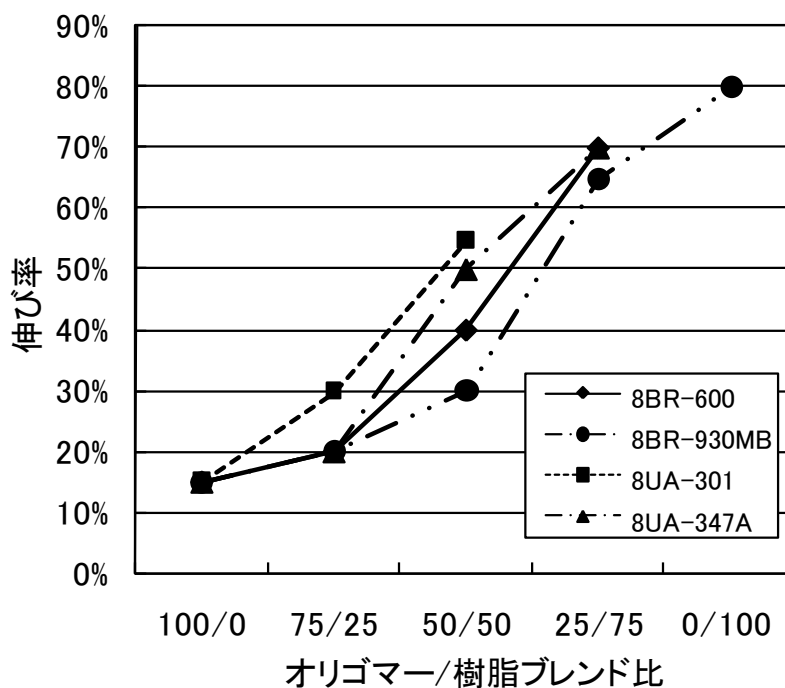


図3 アクリルウレタン樹脂/オリゴマーブレンドの伸び(UV照射後)

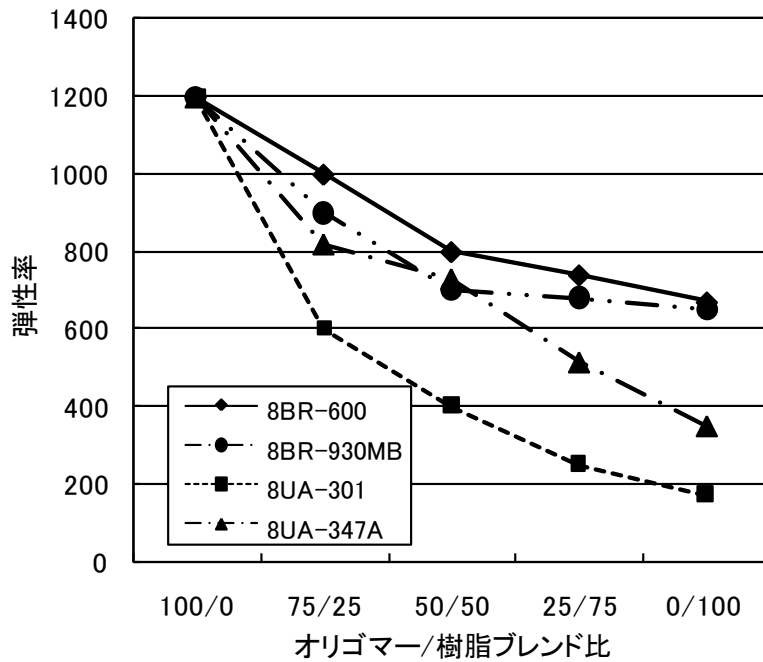


図4 アクリルウレタン樹脂/オリゴマーブレンドの弾性率(UV照射後)

<ブレンド評価結果>

紫外線硬化後、DPHA だけでは、伸び率 15%で破断することが分かる。

●8UA シリーズ

ポリマーのブレンド比率を上げることにより、伸びは上昇するが、硬度の低下が起こる。また、弾性率が低下することが分かる。これは、ポリマー中に DPHA との架橋部がないため、塗膜中にウレタン部が混合されているだけのためと考えられる。

また、紫外線照射前は、ポリマーが 75%になると、タックがなくなることが示された。ポリマーを使用している特徴である。

●8BR シリーズ

ポリマーのブレンド比率を上げることにより、伸びは上昇するが、硬度の低下が起こる。UV 架橋をしているため、弾性率を維持していることが分かる。これは、模式図に示したように、樹脂と DPHA が架橋し、塗膜内にウレタン結合が導入された効果によるものと考えられる。

また、紫外線照射前は、ポリマーが 75%になると、タックがなくなることが示された。

上記 2 種類のアクリルウレタン樹脂のブレンドから以下のことが示された。

紫外線硬化部位を持つ 8BR シリーズのブレンドは、紫外線硬化部位を持たない樹脂をブレンドするよりも、UV 架橋塗膜に伸びを付加しつつ、弾性率を維持できることが分かる。そのため、繰り返しの曲げや、摺動性に効果がある。

また、紫外線照射前は、ブレンド比率によっては、タックがなくなることが示された。塗工後、巻き取りができるため、加飾フィルムの中間層やトップとしての使用も可能であると考えられる。

<まとめ>

アクリルウレタン樹脂をまとめると以下の通りとなる。

紫外線硬化型のアクリルウレタン樹脂(8BR シリーズ)は、ブレンドされたモノマーやオリゴマーと反応するため、塗膜構造中にウレタン結合が導入され、弾性率向上に非常に効果があることが示された。

表 11 アクリルウレタン樹脂の比較

特性	8BR系	8UA系
UV硬化	○	×
アクリル分子量	5-8万	3万
ウレタン分子量	低い(350-4000)	高い(1万-5万)
オリゴマー相溶性	○	○
弾性率の維持	○	△
酸価の有無	なし	なし

おわりに

今後も、樹脂に対して、既存の物性アップ(更なる硬度アップ、弾性率アップ、キズ復元、高屈折率など)や新たな機能が求められていくと思われる。また、多層で機能を発現させていた製品が、1 コートで製品化され、低コスト、省力化が進んでいくと思われる。

弊社では今までの樹脂合成技術を元に更なる新製品開発およびカスタマイズ可能な体制を整えている。樹脂の更なる高機能化を行なっていく、社会に貢献していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 松永勝治、「ポリウレタンの基礎と応用」株式会社、シーエムシー出版、2000、p8、9
- 2) 「ポリウレタン最新開発動向～分子設計・配合処方から物理・化学的性質の制御まで～」、株式会社情報機構、2009、p5、6
- 3) 永井規之、「プラスチックへの加飾技術全集」、株式会社 技術情報協会、2008、p
- 4) 「プラスチック加飾 採用事例集」、株式会社 情報機構、2011、p5、6
- 5) 山岡 亞夫、「光応用技術・材料辞典」、株式会社 産業技術サービスセンター、2006、pp133-155