

ハードコート用紫外線硬化型アクリル樹脂とその応用

大成ファインケミカル(株)

技術 G 朝田泰広

はじめに

光硬化技術は 1970 年代に実用化されて以来、省エネルギー等、環境に優しい技術としてまた熱硬化では困難であった新規分野への応用や生産性の高効率化を可能にする技術として広範囲な分野に普及し、その技術は各種産業分野で重要な役割を担うようになってきている。

紫外線(UV)硬化の原点は、溶剤コーティングに伴う乾燥や有機溶剤の蒸発を回避することにあったが、グリーンテクノロジーとして、その意義は拡大の一途である。木材、金属、プラスチック、フィルムなどの表面に UV 塗膜を設け、傷防止をする応用例は数限りない。硬化膜の高度のみならず、粘着性、濡れ性といった物性を基材表面に付与できるので、接着剤、粘着材などさまざまな応用に展開される。さまざまな印刷用インキにも溶剤の飛散をとまなうことなく、無溶剤化でき UV 照射によって迅速に固化できるので、平版、凸版、スクリーン版、インクジェット印刷の UV インキとして利用されている。

UV による硬化加工は、力学的な特性だけではなく、基材表面へ目的に沿った多様な特性付与に効果を発揮する。例えば、携帯電話、パソコン、テレビ、などの表示パネル表面には、防眩、反射防止、汚染防止、といった高度な機能を併せもつ UV コートされた各種フィルムが装備されている。光学ディスプレイ・フィルムといったエレクトロニクス分野において、ハードコート材料として急成長を遂げている。光学用途では、特に透明性と硬度において高い性能を要求され、現在ではアクリレート系モノマー・オリゴマーが材料設計の主軸として多くの用途に用いられている。

しかし、アクリレート系オリゴマーは硬化による収縮が大きい為基材への密着不良及びフィルムの変形を引き起こしてしまう課題がある。また、モノマーについては材料としての皮膚刺激性が懸念されるという課題がある。こういった課題を解決するために UV 硬化アクリルポリマーの設計がされるようになる。

UV ポリマーの設計が注目されるようになってきたのは、もともと 1990 年代以降に液晶表示用のカラーフィルター用のカラーレジストとして使用されフォトマスクによって露光後に未露光部はアルカリ水溶液で現像されパターンを形成し使用されたのが主な始まりである。

近年では反応、設計の幅を広げ UV 硬化ポリマーとして用途の可能性が広がってきている。

本稿で紹介するポリマータイプの UV 硬化アクリルポリマーは、プラスチック等に使用されている成型加工プロセスが必要なフィルム(加飾フィルム)及び光学フィルムの用途展開を想定した樹脂である。UV 硬化アクリルポリマーを多官能モノマー及び多官能オリゴマーとブレンドして利用した時の特徴や物性値に関して紹介する。

1. UV 硬化アクリルモノマー、オリゴマー

一般的に使用されている UV 樹脂を表1に示す¹⁾。

硬化の形態としては表 1 に示してある通り、ラジカル重合により硬化するものとカチオン重合に硬化するものとに分けられる。カチオン重合においては、酸素重合阻害等を解決する利点がある。ラジカル重合は、酸素による重合阻害があるが、光開始剤として水素引き抜きタイプの開始剤(ベンゾフェノン)とアルキルアミンを併用することによって硬化障害を解決できる。ハードコート材は基材の表面保護という観点から高い硬度や優れた耐擦傷性が必須であり、UV 硬化型材料は多官能オリゴマーを配合し架橋密度を高くすることで要求性能を満足することが可能である。単官能性モノマーには、硬化組成物の粘度を低くする、架橋密度を低減する、密着性を向上する、反応性を高める、といった役割がある。単官能性モノマー単独では達成できない耐溶剤性、硬度、柔軟性、強靭性などを大幅に向上させる目的で多官能性モノマーが重要となる。2 官能性モノマーは架橋構造を形成するので、溶媒などに対する耐久性を向上させる一方で、反応性希釈剤として用いられる。また、硬化塗膜の柔軟度と高度の向上の相反する物性を考慮するのに重要な因子となる。3 官能以上のペンタエリスリトールジアクリレート等は速やかに硬化塗膜を与えるので硬化時間を大幅に短縮するために有効であり、耐溶剤性や傷つきにくさといった機械的な強度を高める役割を担っている。その一方で、多官能性モノマーの添加量が多すぎると、重合収縮率が大きくなって柔軟性や基材への密着性が悪化し、硬化塗膜の物性が低下する問題がある。特に耐磨耗性、耐擦傷性を必要とされる用途については官能基の多いジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能モノマーが主に使用されている(図 1)。

オリゴマーは、モノマーに比べて分子量が高く、いくつかの繰り返し単位に 2 つ以上のアクリル基が結合した構造を持っている。繰り返し単位の種類によって、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレートに大別されるが、エポキシアクリレートは、エポキシ化合物とカルボン酸との付加反応により合成される。ウレタンアクリレートは、ポリオールとポリイソシアネートとの付加反応物に、末端に残るイソシアネート基をヒドロキシエチルアクリレートと反応させてアクリル基を分子末端に導入して製造される。芳香族ウレタンオリゴマーはポリウレタン特有の耐衝撃性や柔軟性といった力学的に好ましい特性を発揮する一方で、粘度が高く、黄変の可能性がある。脂肪族ウレタンオリゴマーは芳香族ウレタンオリゴマーより高価だが、優れた力学的な特性を維持しつつ、粘度は芳香族より低いうえに黄変しない²⁾。しかし、多くの場合、反応性希釈剤による粘度低下が必要となる。UV 硬化物の物性はウレタン結合に由来する水素結合の凝集力によって強靭性に優れるが、ウレタン結合は熱によって可逆的に水酸基とイソシアネート基に解離するので、耐熱性が求められる材料には向いていないのが一般的である。ポリエステルアクリレートは、ポリエステルポリオールとアクリル酸との反応によって合成されるが、同程度の分子量の他のオリゴマーと比較すると粘度が低く、希釈剤を使わずに取り扱えるという特徴がある。ポリエステルポリオールにおけるカルボン酸成分の性質によって、UV 硬化物の物性は幅広いものとなる。

表 1, UV 硬化樹脂の種類

光硬化型樹脂	モノマー	ラジカル重合系	1官能アクリレート
			2官能アクリレート
			3官能アクリレート
			4～6官能アクリレート
		カチオン重合系	脂環式エポキシ樹脂
			グリシジルエーテルエポキシ樹脂
			ウレタンビニルエーテル
			ポリエステルビニルエーテル
	オリゴマー	ラジカル重合	エポキシアクリレート
			ウレタンアクリレート
			ポリエステルアクリレート
			共重合系アクリレート
			ポリブタジエンアクリレート
			シリコンアクリレート
			アミノ樹脂アクリレート
		カチオン重合系	脂環式エポキシ樹脂
グリシジルエーテルエポキシ樹脂			
ウレタンビニルエーテル			
ポリエステルビニルエーテル			

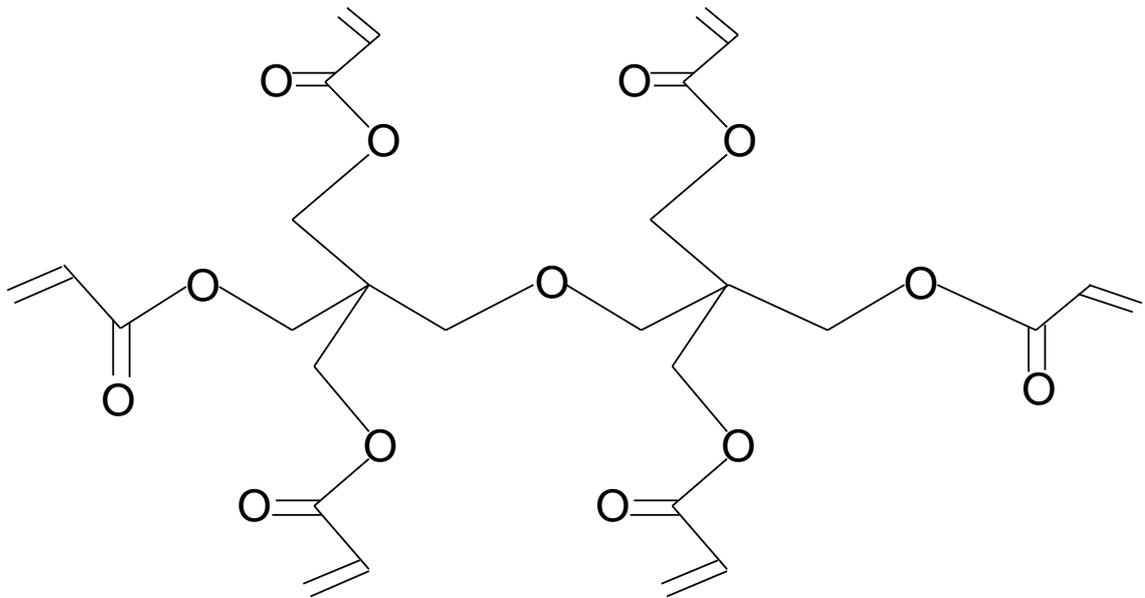


図1, ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの構造式

2. UV 硬化アクリルポリマーの設計について

2.1 アクリルモノマー

アクリルモノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA) ($T_g=105^{\circ}\text{C}$)を基本とした様々なメタ(ア)クリル酸エステルがある。一般的なモノマーの構造式とその種類を図 2、表 2 に示す。

炭素数が長いモノマーの方が T_g 値が低く、アクリル酸エステルよりもメタクリル酸エステルの方が T_g 値が高い傾向にある。これは、分子運動性の束縛、剛直さに起因するものである³⁾。

親水性付与を期待するには、水酸基を持った 2-ヒドロキシエチルメタクリレート及びポリエチレンオキサイドをメインとしたポリアルキレングリコールモノメタクリレート等が使用できる。撥水性の付与を期待するにはフッ素基の導入で効果が期待できる。

表 2, アクリルモノマーの種類

モノマー名	略号	$T_g/^{\circ}\text{C}$	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

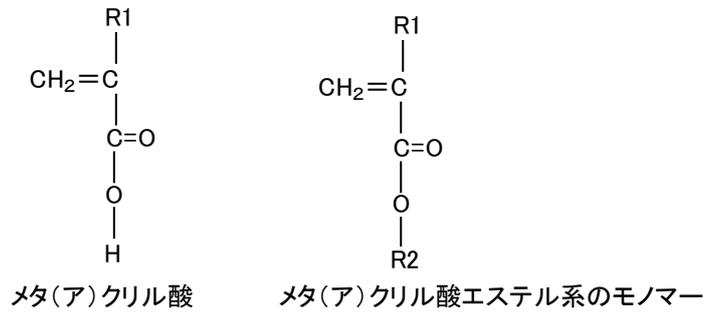


図2. モノマーの一般式

2.2 ラジカル重合の合成例

アクリル樹脂の合成装置を図3に示す。基本的に攪拌機を備えた反応容器(フラスコ)に有機溶剤を仕込み、所定の温度に到達後、重合条件に見合った開始剤を使用しモノマーの供給を開始してから反応が開始される。重合の形態は、様々な反応形態があるが、工業化のしやすさコストメリット等でラジカル重合を選択するのが一般的である。ラジカル重合理論は、本稿では取り扱わず多くの参考書⁴⁾があるのでここで割愛させていただきたい。

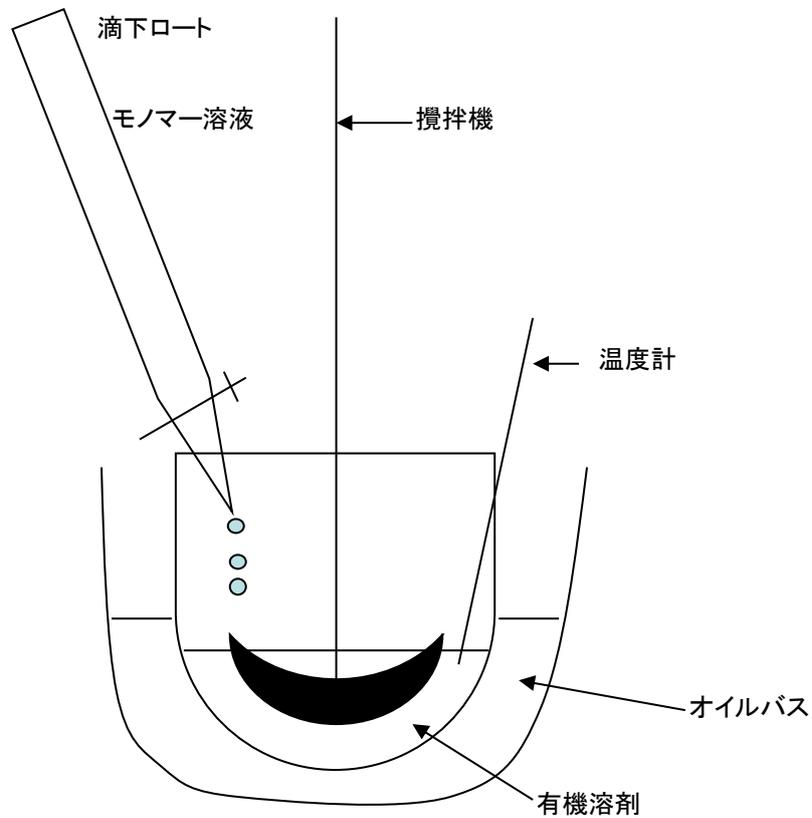


図3. アクリル樹脂の合成例

2.4 UV 硬化アクリルポリマーの合成

大成ファインケミカルが製造している 8KX シリーズは、ポリマー型のメタ(ア)クリレート系 UV 硬化アクリルポリマーの名称である。アクリル樹脂の主鎖は図 5 に示すようなアクリルポリマーの骨格に反応性のメタ(ア)クリロイル基を側鎖に導入したポリマーであり、用途に応じて側鎖には分子量が 6000 程度の図 4 に示したようなアクリル系マクロモノマーが共重合されている。

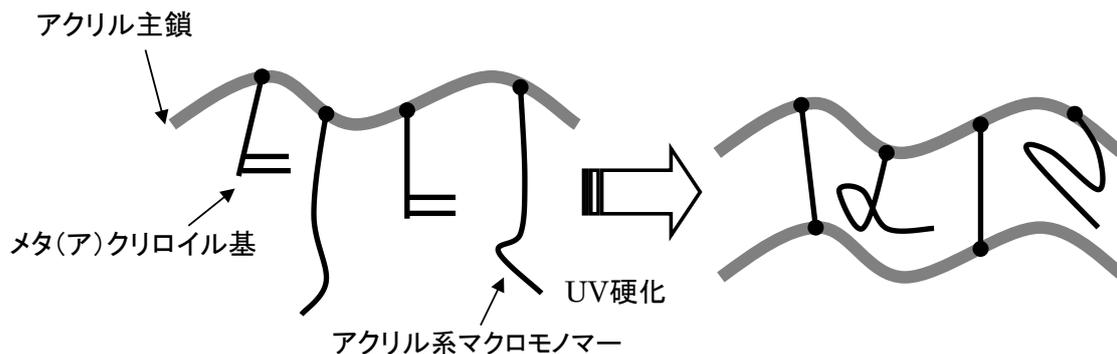


図5. マクロモノマーの合成例

これらのUV硬化アクリルポリマーは、通常一段目に溶剤中でラジカル重合等によって官能基(酸及びエポキシ)を含むメタ(ア)クリル酸エステル系のモノマー及びアクリル系マクロモノマーを共重合したポリマーを作り、二段目にエポキシや酸の含有したメタ(ア)クリル酸エステル系のモノマーを一段目に重合したポリマーに付加反応することによって得られる。付加反応は、高温の方が有利なため溶剤の選択に注意が必要である。合成のスキームを図 6 及び図 7 に示す。

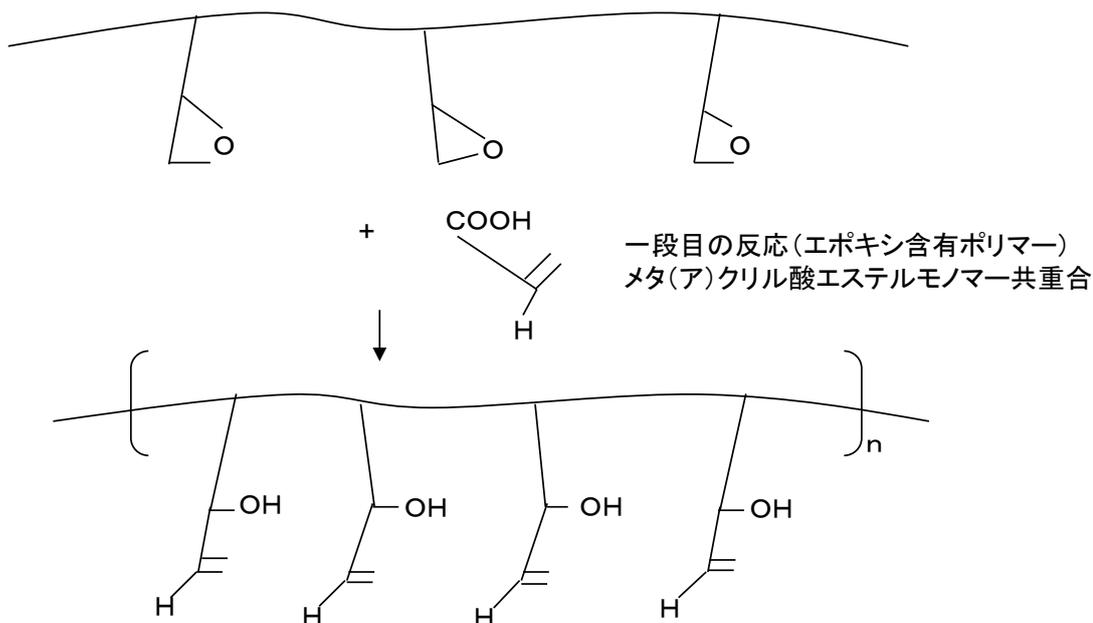


図6. アクリロイル導入タイプ

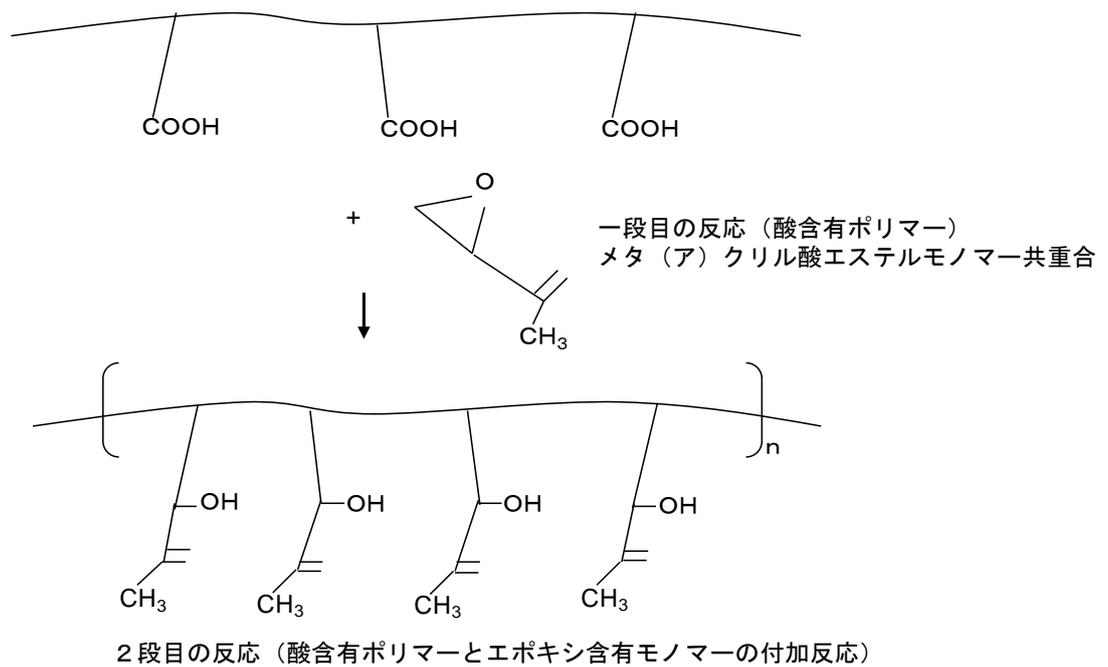


図7. メタクリロイル導入タイプ

アクリル主鎖は数多くの表2で示したようなメタ(ア)クリル酸エステル系のモノマーから選択して自由に設計でき、硬度等の要求性能に応じて分子量及び二重結合当量等を考慮して設計される。

2.5 UV ラジカル硬化について

UV 硬化にもっとも多用されるラジカル重合反応には、光ラジカル重合開始剤からのラジカル生成反応、重合開始反応、成長反応及び停止反応といった反応が含まれる。図8にUVラジカル重合のスキームを示す。Mは重合反応を起こすモノマー単位を示す。UV硬化にて本質的な問題となるのが酸素による重合停止である。成長末端のラジカルと酸素分子が反応してパーオキシラジカル(ROO \cdot)が生成する。この酸素ラジカルはビニル重合を引き起こさないので重合反応は停止する。

重合開始剤は、重合開始能、感光波長領域、モノマー・オリゴマーへの溶解性、分解生成物の影響などを考慮したさまざまな光ラジカル重合開始剤がメーカーから市販されている。

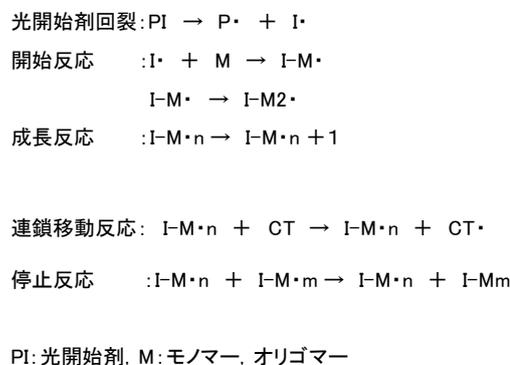


図8. UV硬化の反応機構(ラジカル連鎖型)

2.6 UV 硬化アクリルポリマーの設計の幅について

8KX シリーズのラインナップを表 3 に示す。反応性基がメタクリロイル(メタクリレートタイプ)及びアクリロイル(アクリレートタイプ)の 2 系統がラインナップされている。表 4 にそれらの性状値を示す。

表 3, UV 硬化アクリルポリマーのラインナップ

No	品番	T _g /°C	C=C種類	オリゴマー	オリゴマー量	溶剤組成
1	8KX-012C	125	メタクリロイル	DPHA/PETA=80/20	10.8%	BAC/NPA=50/50
2	8KX-052C	113	メタクリロイル	DPHA/PETA=80/20	10.8%	BAC/NPA=50/50
3	8KX-056C	111	メタクリロイル	DPHA/APG-700=60/40	10.8%	BAC/NPA=50/50
4	8KX-058	146	メタクリロイル	なし	なし	BAC/PGM=50/50
5	8KX-077	80.8	アクリロイル	なし	なし	NPAc/BAC/MEK=60/10/30
6	8KX-078	53	アクリロイル	なし	なし	NPAc/BAC/MEK=60/10/30

*T_g値はガラス転移温度(計算値)

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PETA:ペンタエリスリトールトリアクリレート

APG-700:ポリプロピレングリコールジアクリレート

表 4, UV 硬化アクリルポリマーの性状値

*メタクリロイルタイプ

No	品番	固形分/%	粘度/mPa・S	酸価(固形分値)	重量平均分子量	二重結合当量	溶剤組成		
							BA c	NPA	PGM
1	8KX-012C	40±1.0	90±50	7.5~12.5	25000	473	50	50	-
2	8KX-052C	54.0±1.0	1800±500	3~10	47000	946	50	50	-
3	8KX-056C	40±1.0	300±70	3~10	47000	2000	50	50	-
4	8KX-058	39±1.0	150±70	26~30	15000	315	50	-	50

測定条件 105°C、2時間 熱風乾燥機
BM型粘度計 25°C
0.1NKOH滴定
GPC
C=C1molに対して必要な樹脂のg数

*アクリロイルタイプ

No	品番	固形分/%	粘度/mPa・S	酸価(固形分値)	重量平均分子量	二重結合当量	溶剤組成		
							BA c	NPA c	MEK
1	8KX-077	40±1.0	120±70	5~10	23000	480	10	60	30
2	8KX-078	40±1.0	140±70	6~10	42000	240	10	60	30

測定条件 150°C、2時間 熱風乾燥機
BM型粘度計 25°C
0.1NKOH滴定
GPC
C=C1molに対して必要な樹脂のg数

モル比を合わせて、ポリマー分子中に導入される C=C の数を任意に設計できる。

重量平均分子量は重合中の粘度が高くなり過ぎるため 10 万以上の設計は困難である。また、反応の条件によっては、C=C 同士が付加反応中に反応してしまいゲル化の問題が生じ注意が必要である。メタクリロイル基のタイプは予め 10.8%のオリゴマーで希釈して設計されている。これはメタクリロイルの官能基のみだと硬化性が低いためオリゴマーを配合して硬化性を高める目的で配合されている。

3. IMD, IML に UV ポリマーを利用した例

3.1 加飾技術について

プラスチックは多様な構造特性と機能特性に加えて、軽量性に優れており、産業用は勿論のこと、民生用としても基礎素材として重要な位置を占めている。

しかしながら、通常の一次成形のままでは、安っぽく見える等の問題があり、プラスチックの特徴を生かしてなおかつ見栄えの向上を行いたいとの要望が強くある。成形品に何らかの形で付加される装飾は、「加飾」と言われている。加飾を広い範囲で考えると、表 5 に示すように加飾の目的は「見栄え、感触の向上」以外に、文字、数字、記号、マークなどによる「説明・情報伝達」さらに電磁波シールド、電子回路の印刷、耐擦り傷性の向上など「機能性付与」の3つに分類される⁵⁾。

表 5, プラスチック加飾の目的

目的	例
1. 見栄え、感触の向上	シルク印刷、印刷フィルムの貼合または転写
2. 説明・情報伝達	印刷ラベルの貼合
3. 機能性付与	塗装などによる電磁波シールド
	ハードコートによる耐擦り傷性向上

3.2 IMD について

IMD とは、射出成形の金型内で転写箔による同時加飾を行なう技術で、In-mold Decoration の略である(図 9)⁶⁾。PET フィルム(25 μ ~50 μ)に、表面保護層、柄層、接着剤層を印刷したものをベースフィルムとして利用する。射出成形樹脂の熱によってフィルム表面に表面保護層の樹脂が焼きつかないように、フィルム表面に離型層と呼ばれる層を設けるのが一般的である。この離型層は転写後フィルム側に残り、成形品表面は、表面保護層がトップになる。表面保護層は UV 硬化型樹脂が一般的に利用されている。ハードコート処理を施すことによって耐傷つき性を高めることができる。

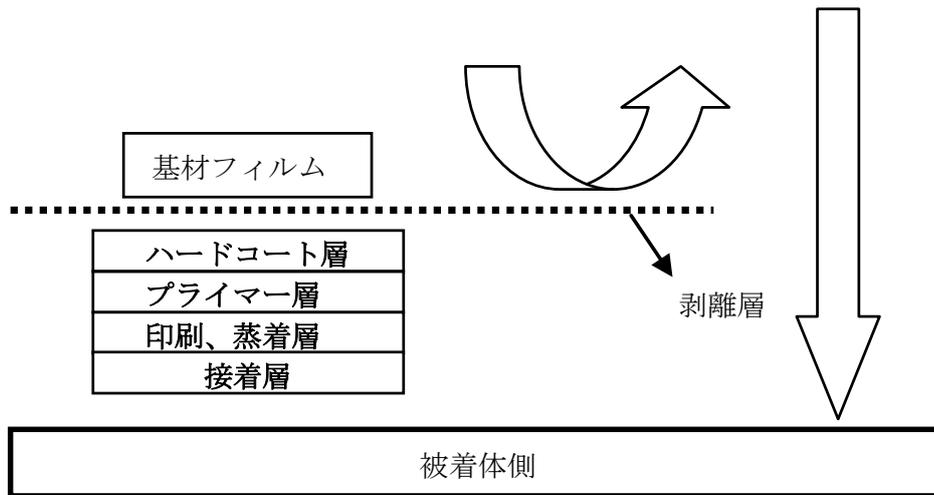


図9, インモールド工程

3.3 IML について

IML とは、射出成形の金型内に加飾フィルムを挿入（インサート）して貼りつける技術で、In-mold Label の略である（図 10）。フィルムインサートは真空成形を行い深絞りを行った後に射出成形するのが特徴である⁶⁾。

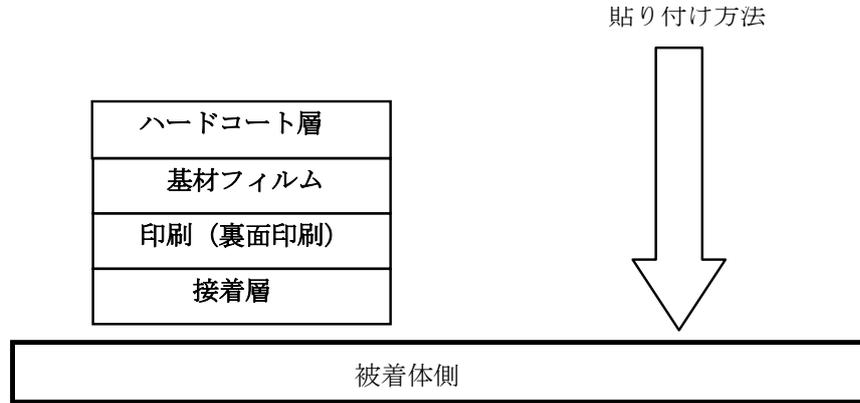


図10, インサート工程

3.4 塗膜物性について

表 6 に加飾フィルム向けで評価した 8KX シリーズの塗膜物性値を示す。

表 6, 加飾フィルム用の UV 硬化樹脂の評価

測定条件	評価項目	8KX-012C	8KX-052C	8KX-056C	8KX-058
No1 JIS K 5600-5-4準拠(荷重750g)	鉛筆硬度	2H	H	H	H
No2 スチールウール #0000 荷重500g×10往復	耐スチールウール性	傷数本	傷数本	傷多数	傷数本
No3 引張試験における塗膜フィルム上に	照射前伸度/%	>150	>200	>200	>200
クラックが発生するまでの伸度	照射後伸度/%	20	40	50	20
No4 ブロッキングテスト(500g荷重、40℃、50%RH)	タックフリー性	△	△	○	○

測定条件	評価項目	8KX-077	8KX-078
No1 JIS K 5600-5-4準拠(荷重750g)	鉛筆硬度	H	2H
No2 スチールウール #0000 荷重500g×10往復	耐スチールウール性	傷数本	傷数本
No3 引張試験における塗膜フィルム上に	照射前伸度/%	>150	>150
クラックが発生するまでの伸度	照射後伸度/%	15	20
No4 ブロッキングテスト(500g荷重、40℃、50%RH)	タックフリー性	○	○

*塗膜作成条件 100μPET 膜厚 5μ、MEKで固形分20%に希釈
 光開始剤 I-184 3%添加、パーコーターで塗工 乾燥100℃、1分 UV照射量 500mj(積算光量)

塗膜硬度(鉛筆高度:H~2H)及び乾燥塗膜の伸度(150%以上), UV 硬化後の伸度(20~40%)において優れた性能を発揮している。通常は、表面硬度を追求し過ぎるあまり十分な伸度が得られない樹脂設計になってしまうが、今回開発した 8KX シリーズはポリマータイプであること及び主鎖に組み込まれたマクロモノマーの影響等により硬度と伸度の両立を図ることが可能である。C=C がメタクロイル基の場合、硬化性が落ちるため多官能性モノマーを配合することによって硬化性を高めている。これらの性能は、熱成型が必要なプラスチック等の IMD 及び IML 加飾フィルムの表面保護層として用途展開が期待される。加飾フィルムの製造工程において乾燥後塗膜がタックフリーになることで、コーティング後一時的に巻き取り、紫外線硬化工程を分離することが可能であり、製造工程適性という点においてもメリットがある。タックフリー性に関しては、分子量が高い方が有利に働くが、架橋密度の低減が想定されるため高度を維持するために多官能オリゴマーの配合が必要となる。耐 SW 性(耐摩耗性)のテストでは、多官能モノマー及び多官能オリゴマーなどに比べ架橋密度、硬度が劣るため、UV ポリマーにシリカ粒子などの無機粒子のハイブリッド化や多官能オリゴマーを配合することによって改善が期待される。

3.5 UV ポリマーと硬化剤を併用した例

熱硬化反応の多くは縮合反応や付加反応に基づくが、コーティングをはじめ接着など多様な分野に応用されている。塗料などのコーティングに限れば、UV 硬化の占める割合は 10%に遠く及ばず、大勢は熱硬化である。これら熱硬化に用いられている反応を副反応として光ラジカルと組み合わせればデュアル UV 硬化系となる。これらの反応に酸あるいは塩基触媒などを必要とする場合が多いから、光発生剤や光塩基発生剤を用いることにより硬化加速可能となる。

メチロールあるいはアルキル化メチロール基を有するメラミン誘導体はそれ自体が酸性条件下で縮合するし、水酸基、メチロール基、さらには、アミノ基なども縮合反応する。カルボキシル基や環状酸無水物はエポキシ基や水酸基を有する化合物と反応するので、コーティングだけでなく、エレクトロニクス用途などにも広く用いられる。エポキシ化合物は、水酸基、アミノ基、チオール基、などと組み合わせて熱硬化樹脂となる。水酸基との反応は酸触媒、チオール基との反応は塩基触媒によって加速される。

ここでは、MMA/GMA の樹脂をベースに AA を付加させて合成した UV 硬化樹脂にカルボキシル基を導入させるために無水コハク酸を付加した例を図 11 に示す。8KX-064 は C=C 当量 300、 $M_w=10000$ の樹脂である。

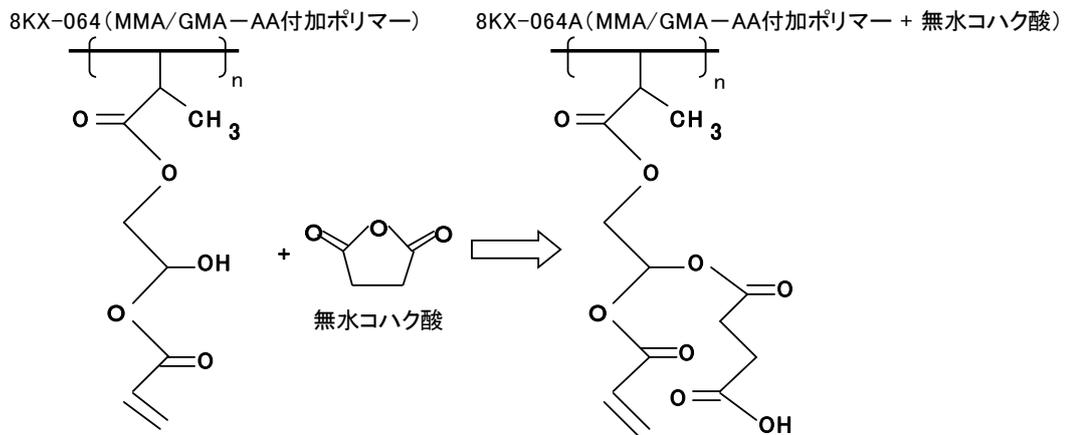


図11, UV硬化樹脂に無水コハク酸を付加した構造式

反応処方 は AA の付加終了後、約 90°Cで無水コハク酸を添加し酸価の経時変化で反応の終点を観察すれば良い。また IR で酸無水物の吸収の消失を確認する方法を用いても良い。

この樹脂は、カルボン酸が生成したためエポキシの硬化剤で熱硬化させることによって UV 樹脂+熱硬化系の組み合わせが可能である。フィルムにこのタイプの樹脂のコーティング剤を調整し使用した例を表 7 に示す。COOH がない UV 硬化樹脂にエポキシ硬化剤を添加した場合、タックフリーにならず硬化させることが不可能である。

表 7, UV 硬化アクリルポリマーに無水コハク酸を付加した評価

	測定条件	評価項目	8KX-064	8KX-064A
No1	JIS K 5600-5-4 準拠 (荷重750g)	鉛筆硬度	H	3H
No2	スチールウール #0000 荷重500g×10往復	耐スチールウール性	傷数本	傷数本
No3	引張試験における塗膜フィルム上に	照射前伸度/%	>150	>100
	クラックが発生するまでの伸度	照射後伸度/%	15	15
No4	ブロッキングテスト(1000g荷重、40°C、50%RH)	タックフリー性	△	○

*どちらにもエポキシ硬化剤を3wt%添加

*塗膜作成条件 100 μ PET 膜厚 5 μ、MEKで固形分20%に希釈

光開始剤 I-184 3%添加、バーコーターで塗工 乾燥100°C、1分 UV照射量 500mj (積算光量)

無水コハク酸を付加した 8KX-064A はエポキシ硬化剤を添加することによって熱硬化させることができる。その物性は SW 試験での物性低下も認められず、ブロッキングテストにおいても 1Kg の荷重に耐えることができる。フィルムを一時巻き取りその後 UV 照射しハードコート膜を作成することが可能である。

3.6 伸びを重視した UV 硬化アクリル樹脂の設計

前述したように、加飾フィルムの用途では、フィルムに UV コーティング剤を塗工し UV 照射後に成型する方法もある。こういった用途で材料を設計する場合、UV 硬化させた後でもある程度、伸びが期待できるようにしなくてはならない。そこで最近開発したのが熱可塑成分をリッチにした組成つまり C=C 当量が高い 8KX シリーズを設定した。表 8 に物性データを示す。

表 8. 物性データ

	測定条件	評価項目	8KX-078	8KX-089
No1	JIS K 5600-5-4 準拠 (荷重 750g)	鉛筆硬度	2H	F
No2	スチールウール #0000 荷重 500g × 10 往復	耐スチールウール性	傷数本	傷多数
No3	引張試験における塗膜フィルム上に	照射前伸度/%	>150	>200
	クラックが発生するまでの伸度	照射後伸度/%	20	130%以上
No4	ブロッキングテスト (1000g 荷重、40°C、50%RH)	タックフリー性	○	○
No5	計算値	C=C 当量	240	930
No6	重量平均分子量	GPC	40000	100000
No7	コパトーン 24h 放置 (80°C、PMMA フィルム)	耐薬品性	◎	○△

*塗膜作成条件 100 μ PET 膜厚 5 μ、MEK で固形分 20% に希釈

光開始剤 I-184 3% 添加、バーコーターで塗工 乾燥 100°C、1 分 UV 照射量 500mj (積算光量)

C=C 当量が高い UV 硬化アクリル樹脂では、特に熱をかけていないが UV 照射後の伸度が 130% 以上となり C=C 当量が 240 のタイプに比べ約 7 倍の伸度が向上した。硬度は架橋密度の低下により下がる傾向にはあるが、耐薬品性に関しては、高分子量化することにより膜の耐久性をアップさせている。

伸びに関しては、C=C 当量が高い設計で主鎖 T_g を低くすることによって改善が可能であるが、耐薬品性が悪化する懸念があるので組成のバランスには注意する必要がある。

4.光学フィルム用向け UV ポリマーを使用した例

4.1 反射防止フィルム

図 13 に外光反射の制御の模式図を示す。反射防止フィルムは、LCD・タッチパネル・大型 TV などの表面からの反射を少なくする場合に使用される。これには種々の策が挙げられる⁷⁾。まず屋外使用の LCD 機器やタッチパネルの映り込み防止対策では、表面状態を荒らし表面の反射光を乱す方法、アンチグレア (AG) フィルムが最も安価で普及している。この光学性能については、ヘイズ値で示される。この AG フィルムはハードコート機能と合わせてハードコート AG フィルムとして上市されていることが多い。

また、物理光学式反射防止フィルム (AR フィルム) は、基材の表面に屈折率の異なる層を設けることで、設けた層の表面での反射光と基材の界面での反射光の位相を逆転させて打ち消し合わせることで、反射光を軽減する原理である。反射防止は波長依存性があり単純な系ではすべての可視光波長域の反射を抑えることはできない。一般に、一層では反射率の軽減が小さいため、二層以上の積層をして反射面を増やした多層構造をとる。積層方式には、湿式コーティング法とドライ法とがある。湿式コーティング法はダイコーティング・グラビアコーティングなどの製法がある。二層構成で行うことが多く、高屈折率層としてはシリカゾルに ATO 微粒子や Ag 超微粒子を混合したものをを用いる。低屈折率層としてはパーフルオロ樹脂などが使用されている。

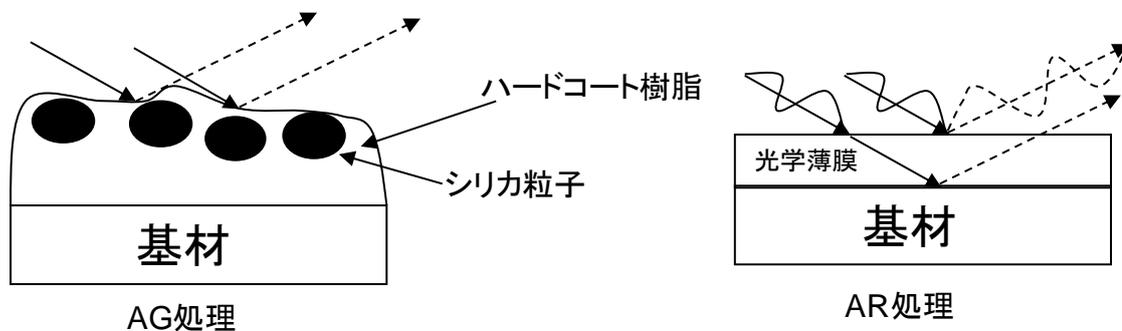


図13, 光学フィルム表面処理による外光反射の制御

4.2 塗膜物性について

光学フィルムに要求される物性として高度、光学特性の他にフィルムのそり低減等が求められている。フィルムのそりの低減は、原反フィルムのコストダウンが進むにつれてフィルムの厚みが薄くなりハードコートのをせたときに硬化収縮が大きいとそりが発生する問題が生じる。こういった現象は、生産工程上、他の部材との貼り合せをする際問題となる。硬度を発現させるためには、多官能性のアクリルモノマーで6官能性のジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを主体として設計される。しかしながら、このモノマーのみでは硬化収縮が大きくフィルムのそりがでてしまい製品としてさまざまな課題を抱えることになる。そこでUV硬化アクリルポリマーを配合しフィルムのそりの低減を解決した例を表9に示す。

表9, オリゴマー添加による物性データ

	そり	鉛筆硬度	へーズ/%	透過率/%	乾燥性
8KX-012C	○	2H	1.55	91.17	タックなし
PETフィルム			1.24	91.36	

配合例	①	②	③	④	⑤
8KX-012C	100	60	40	20	0
DPHA		40	60	80	100
密着	○	○	○	○	○
乾燥性	タックなし	タックなし	タックわずか	タック大	タック大
鉛筆硬度	2H	3H	3H	3H~4H	3H~4H
そり	なし	2mm	9mm	18mm	27mm

注) 比率はNV比

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

*塗工条件

NV:20%に調整(BAcで希釈)、I-184(NV比3%添加)パーコーターNo16、約5 μ 、照射量:280mj
100 μ PETフィルム(東洋紡製ポリエステルフィルムA4300)

*評価方法

そり : 塗膜を6cm四方に切り取り浮き上がった個所の合計を数値化

鉛筆硬度: JIS K5600-5-4

へーズ : 日本電色工業(株)NDH5000

乾燥性 : 温風乾燥機、105 $^{\circ}$ C、30秒後 指触で判定

DPHA単独だと3Hの鉛筆硬度を発現させることが可能であるが、フィルムのそりが大きい結果となっている。UV硬化アクリルポリマーを適当な割合でブレンドしフィルムのそりを観察すると、高度は2Hと若干の低下は認められるが、そりがでないフィルムの作成を実現することができる。UV硬化アクリルポリマーをブレンドすることによって硬化収縮の低減が可能となったためと思われる。ポリマー1分子中にはおよそ50個のC=Cが導入されている(アクリル当量=473)が、硬化収縮に寄与しているのはポリマーの分子量及び主鎖から離れたC=Cの影響(UV架橋点の長さ)等が硬化収縮に関係していると思

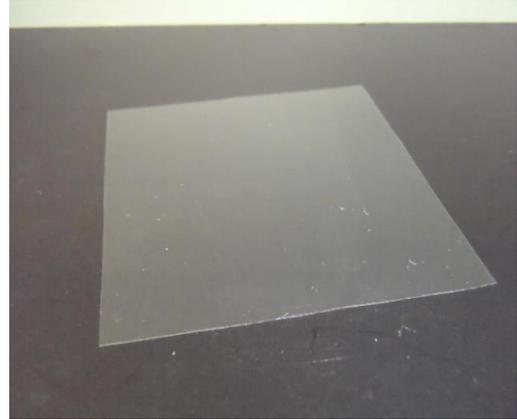
われる

図14にTAcフィルム(40 μ)をベースとしてフィルムのそりと高度のバランスをとった写真を示す。高硬度の多官能性モノマー(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)にUV硬化アクリルポリマーを4割配合することによって硬度を2Hに維持しそりの低減をすることが可能となる。

膜厚5 μ

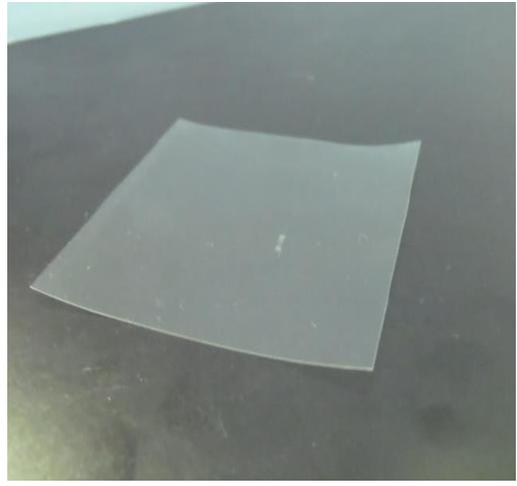


DPHA (8mm)



8KX-012C/DPHA = 4/6 (3mm)

膜厚10 μ



8KX-012C/DPHA = 4/6 (6mm)

図14, カール性評価 (40 μ TAc フィルム)

おわりに

我々は、ユーザーの用途や要望に合わせた幅広い材料設計に対応できるよう、ポリマーの二重結合当量を調整した製品及び分子量、溶剤を変えたラインナップを取り揃えており、さらなる材料カスタマイズを請け負う研究体制も整っている。本製品シリーズと独自の樹脂設計技術により、市場拡大を続ける加飾フィルム保護層用 UV 硬化樹脂及び光学フィルム用の用途展開を目指している。

参考文献

- 1)磯部孝治,「材料各論」, 田畑米穂監修,「新 UV・EB 硬化技術と応用展開」, シーエムシー, 1997, p. 25
- 2)高柳弘,「イソシアネート概要・市場」, 藤本登編,「イソシアネート化合物の反応メカニズムと応用・安全性・特許動向」, 技術情報協会, 2008, p. 7.
- 3)根本紀夫, 高原純一,「ゴム弾性」, 高分子学会編,「高分子の力学物性」, 共立出版, 1996, p. 6.
- 4)蒲池幹治, 遠藤剛, 岡本佳男, 福田猛, 監修「ラジカル重合ハンドブック」, エヌ・ティー・エス, 2010
- 5)榊井捷平,「プラスチック加飾技術の概要」, 永井規之編集,「プラスチックへの加飾技術全集」, 技術情報協会, 2008, p. 3.
- 6)阿竹浩之,「印刷・転写・インサート等による加飾技術」, 永井規之編集,「プラスチックへの加飾技術全集」, 技術情報協会, 2008, pp. 117-119.
- 7)宮武稔,「大型液晶ディスプレイ用光学フィルムの課題と改善状況」, 月間ディスプレイ, vol11, No4, 2005, p. 47.