

2010年6月14日

.....

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)
技術グループ 主任
朝田 泰広

1. 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た。

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も、ハードコート材料として様々な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問題がある。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。

今回新しく開発した「8KX シリーズ」は、ポリマータイプの紫外線硬化型のアクリル樹脂で光学分野ではもちろんのこと、このポリマーの特徴を生かした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)の用途展開を想定した樹脂である。その特徴や物性値に関して紹介する。

2. UV 硬化樹脂について

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。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。

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	

3. IMD、IML 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1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。(表2)⁽²⁾

表 2. 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

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1)⁽²⁾

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。

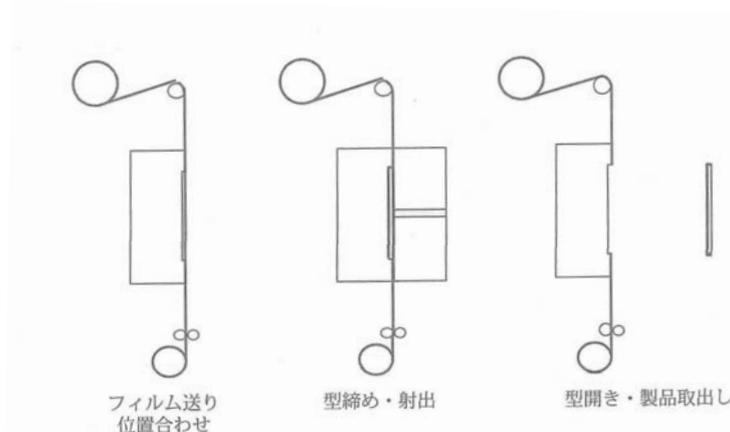


図 1. インモールド工程

また、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2)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。(2)

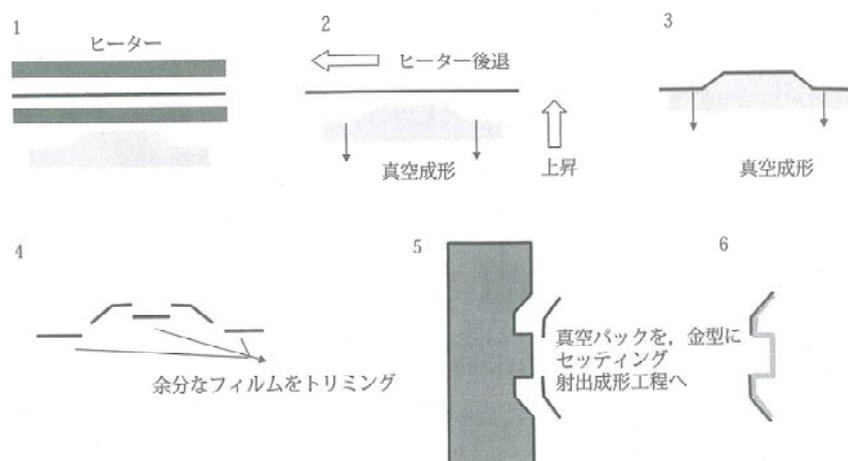


図 2. インサート成型工程

4. 紫外線(UV)硬化型アクリルポリマー8KX シリーズについて

8KX シリーズは、ポリマー型のメタ(ア)クリレート系 UV 硬化型樹脂である。アクリル樹脂の主鎖は図 3 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)クロイル基を側鎖に導入したポリマーであり、側鎖には分子量が 6000 程度のアクリル系マクロモノマーが共重合されている。

これらのUV硬化型ポリマーは、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。

アクリル主鎖は数多くのメタ(ア)クリル酸エステル系のモノマーから選択し自由に設計でき、用途や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。

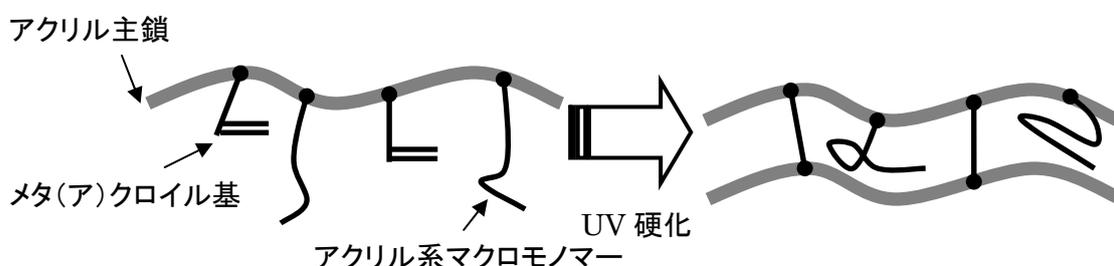


図 3. 8KX シリーズの構造

8KX のラインナップを表に示す。反応性基がメタクリレートタイプ及びアクリレートタイプの 2 系統ラインナップされている。(表 3)

表 3. 8KX シリーズ性状値

*メタクリレートタイプ

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	
						BAC	NPA
8KX-012C	40±1.0	90±50	7.5~12.5	25000	473	50	50
8KX-014C	40±1.0	100±50	7.5~12.5	30000	946	50	50
8KX-018C	40±1.0	200±50	7.5~12.5	50000	946	50	50
8KX-052C	54.0±1.0	1800±500	3~10	47000	946	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 計算値 C=C1molに対して

*アクリレートタイプ

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		
						BAC	NPAc	MEK
8KX-077	40±1.0	120±70	5~10	23000	480	10	60	30
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

* (保証値であって規格値ではない。)

5. 塗膜物性について

表に 8KX シリーズの塗膜物性値を示す。(表 4)

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する。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。これらの性能は、熱成型が必要なプラスチック等の加飾フィルムの表面保護層として展開が期待される。

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。ただし、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をハイブリッド化することによって改善が期待される。

表 4. 8KX-シリーズの塗膜物性

	測定条件	評価項目	8KX-012C	8KX-014C	8KX-018C	8KX-052C	8KX-077	8KX-078
No1	JIS K 5600-5-4準拠(荷重750g)	鉛筆硬度	2H	H	H	H	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	傷多数	傷数本	傷数本	傷数本
No3	ヘイズメーター日本電色工業株製NDH5000	全光線透過率/%	91	91	91	91	91	91
		HAZE/%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
No4	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	>150	>150
	クラックが発生するまでの伸度	照射後伸度/%	20	40	40	40	15	20
No5	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

*(保証値であって規格値ではない。)

6. おわりに

弊社では、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 硬化樹脂のみならず、電子材料分野、塗料・プラスチック表面コーティング剤等の幅広い分野に対応することで、UV硬化型アクリルポリマーとして用途展開を目指している。

参考文献

- (1)田畑米穂監修, 新 UV・EB 硬化技術と応用展開, シーエムシー, p.25(1997)
- (2)プラスチックへの加飾技術全集, 技術情報協会, (2008)