

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式会社
技術グループ 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と、基材への密着不良およ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形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

表1に一般的に使用されているUV樹脂

を示す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。特に耐摩耗性、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。

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、耐擦傷性の

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 | |
|--------|---------|-----------------|---------------|-----------------|
| | | カチオン重合系 | 2官能アクリレート | |
| 光硬化型樹脂 | モノマー | ラジカル重合系 | 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 |
| | | オリゴマー | ラジカル重合 | ウレタンビニルエーテル |
| | | | | ポリエステルビニルエーテル |
| | カチオン重合系 | | | 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 | | |
| オリゴマー | カチオン重合系 | アミノ樹脂アクリレート | | |
| | | 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 | |

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、印刷フィルムとの貼合または転写 |
| 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傷性向上 |

向上など「機能性付与」の3つに分類される²⁾(表2)。

IMDとは、射出成形の金型内で転写箔による同時加飾を行う技術で、In-mold Decorationの略である²⁾(図1)。

PETフィルム(25~50 μ m)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擦傷性を高めることができる。

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⁾。

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6,000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(酸およびエポキシ)を含むメタ(ア)クリル酸エステル系のモノ

マーおよ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および二重結合当量等を考慮して設計される。

8KXのラインナップを表3に示す。反応性基がメタクリレートタイプおよ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。

5. 塗膜物性について

表4に8KXシリーズの塗膜物性値を示す。

塗膜硬度(鉛筆硬度:H~2H)および乾燥塗膜の伸度(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

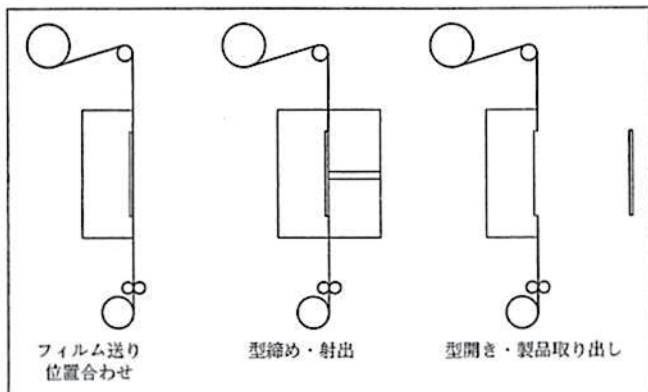


図1 インモールド工程

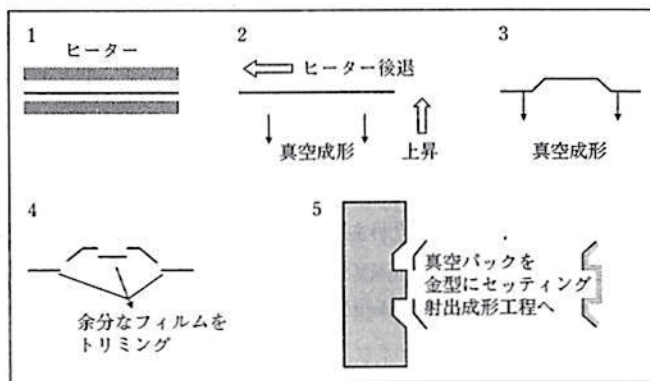


図2 インサート成形工程

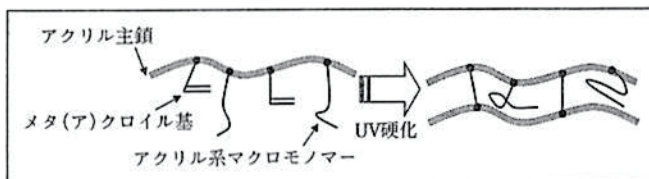


図3 8KXシリーズの構造

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 | 25,000 | 473 | 50 | 50 |
| 8KX-014C | 40±1.0 | 100±50 | 7.5~12.5 | 30,000 | 946 | 50 | 50 |
| 8KX-018C | 40±1.0 | 200±50 | 7.5~12.5 | 50,000 | 946 | 50 | 50 |
| 8KX-052C | 54.0±1.0 | 1,800±500 | 3~10 | 47,000 | 946 | 50 | 50 |

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

【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 | 23,000 | 480 | 10 | 60 | 30 |
| 8KX-078 | 40±1.0 | 140±70 | 6~10 | 42,000 | 240 | 10 | 60 | 30 |

測定条件 105℃, 2時間 熱風乾燥機 BM型粘度計 25℃ 0.1NKOH滴定 GPC 計算値 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

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750gf) | 鉛筆硬度 | 2H | H | H | H | H | 2H |
| No2 | スチールウール#0000 荷重500gf×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 |
| | | ヘイズ/% | 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クラックが発生するまでの伸度 | 照射前伸度/% | >150 | >200 | >200 | >200 | >150 | >150 |
| | | 照射後伸度/% | 20 | 40 | 40 | 40 | 15 | 20 |
| No5 | ブロッキングテスト (荷重500gf, 40℃, 50%RH) | タックフリー性 | △ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |

* 塗膜作成条件: 100 μmPET (膜厚5 μm)、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℃、1分)

* 保証値であって規格値ではない

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およ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和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、一時的に巻取、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、多官能モノマーおよ

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。

6. おわりに

当社では、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および分子量、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, シーエムシー出版, 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)