

●無溶剤 UV ハードコート

Solvent-free UV-curable Resin for Hard-coating

築地 純一
Junichi Tsukiji

Key Word : UV-curing hard-coating, solvent-free, low viscosity

1 緒言

ハードコートはプラスチック製品の表面に耐擦傷性・耐薬品性・耐候性・意匠性などを付与する表面保護剤である¹⁻³⁾。中でも UV で硬化させる「UV ハードコート」は、室温・短時間での硬化が可能なため省エネルギーかつ生産性に優れ、自動車のヘッドライトや内装、電化製品やモバイル端末筐体、防眩フィルムなど幅広い用途で使用されている¹⁻³⁾。

しかしながら、UV ハードコートは基本的に有機溶剤で希釈して使用され^{1,3)}、硬化前に溶剤を乾燥させる必要がある。そのため乾燥工程に要する時間やエネルギーコスト、排出される CO₂ の量が問題になる。

そのような中で当社は長年にわたり、乾燥工程が不要で低環境負荷かつ生産性に優れる無溶剤 UV ハードコートを開発・販売している。近年 UV ハードコートを無溶剤化する要求が強まっており、需要は今後さらに高まると見込まれるが、無溶剤品の開発では性能と低粘度の両立が課題である。

2 低粘度化の鍵となる材料「アロニックス® M-930」

一般に UV ハードコートはアクリル系オリゴマーや多官能アクリレートが樹脂成分の大半を占め¹⁾、要求される性能を担う。これら成分は、分子量の大きさや副生成物の影響で粘度が高く、最低でも数百 mPa · s 程度の粘度を示す。このような高粘度の液では、塗工や膜厚制御が困難になる。

こうした UV ハードコートを無溶剤化するため、低粘度な単官能アクリレートを「反応性希釈剤」として配合し低粘度化する手法が用いられるが、硬度や耐薬品性などの性能が損なわれることが多い。そのため、現状の UV ハードコートは非反応性の有機溶剤で希釈する製品が主流である。

このような背景のなか、当社は無溶剤ハードコートに最適な低粘度の 3 官能アクリレートモノマー「アロニックス M-930 (グリセリントリアクリレート、図 1)」を開発した。本製品は従来製造が困難であったが、当社独自製法により世界で初めて工業化に成功した。粘度は約 30 mPa · s と、3 官能モノマーとしては極めて低く、ハンドリング性に優れる⁴⁾。

3 官能以上の多官能アクリレートは通常、多価アルコール

とアクリル酸の脱水エステル化反応によって製造されるが、マイケル付加による高分子量の副生成物の影響で粘度が高くなりやすい問題があった。当社は独自技術によりエステル交換反応を 3 官能以上のアクリレートへ適用することに成功し、マイケル付加を抑制して純度の高い低粘度品の製造が可能となった⁴⁾。

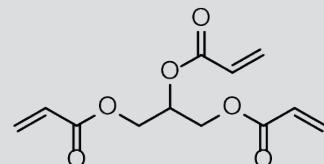


図 1 アロニックス M-930 (代表構造)

表 1 のようにアロニックス M-930 は他の汎用的な多官能アクリレートと比較しても低粘度であり、有機溶剤による希釈をせずに塗工や膜厚制御をすることが容易である。

表 1 多官能アクリレートの粘度

多官能アクリレート	粘度(mPa · s)
グリセリン トリアクリレート (アロニックス M-930)	30
トリメチロールプロパン トリアクリレート (TMPTA)	100
ペタエリスリトール テトラアクリレート (PETA)	500
ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート (DPHA)	3000～7000

当社ではアロニックス M-930 を使用し、様々な市場ニーズに応じて高い UV 硬化性、低着色性、低粘度などの特徴を持たせた無溶剤 UV ハードコートの新製品を数多く開発してきた。本稿ではその代表例 3 種を紹介する。

3 高反応性グレード 「アロニックス® UVX-6524」

「アロニックス UVX-6524」は、高い反応性を有する無溶剤 UV ハードコートの開発品である。主な物性を表 2 に示す。

東亞合成株式会社 名古屋クリエイシオ R & D センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, Toagosei Co., Ltd.

表2 UVX-6524 の物性

評価項目	物性値
光学特性	粘度(mPa・s/25°C) 40
	全光線透過率(%) 90.6
	HAZE(%) 0.68
b*	0.54
鉛筆硬度	3H
耐擦傷性	傷なし

塗工条件：バーコーター塗工 (Dry 膜厚 10 μm)

硬化条件：ラミネートしてメタルハライドランプ照射

積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²

基材：東洋紡製「コスモシャイン A-4360」

(膜厚 100 μm)

鉛筆硬度：JIS K5600 (荷重 750 gf)

耐擦傷性：スチールワール#0000 で擦傷 (荷重 500 gf × 100 往復)

UVX-6524 は非常に高い UV 硬化性を有する点を特徴とする。UV 硬化用の光源は近年、省エネルギー等の観点から LED へと移行しつつあるが、従来の水銀灯と比べると出力が低く、照射波長が単波長であるため硬化しにくいという難点がある。特に空气中で硬化する場合、ラジカル重合を阻害する酸素の影響で表面のべたつきや硬度の低下といった硬化不良に陥りやすい。

本グレードが受ける酸素の影響を評価するため、Photo-DSC 測定を窒素中と空气中の二条件で行った。一般的な硬化性の UV ハードコートは、空气中では窒素中での UV 照射と比べて、重合に伴う発熱が抑えられ、窒素中の発熱量の 60% にまで低下した (図2 (a))。一方 UVX-6524 は、空气中で UV 照射してもその挙動は窒素中のものと大きく変わらず、発熱量も窒素中の 90% 以上と高い水準であり (図2 (b))、酸素の影響は極めて小さかった。

実際に空气中で硬化した塗膜の表面物性を評価した結果を表3 に示す。他の一般的な硬化性のグレード (比較サンプル①、②) では、空气中で硬化させると、窒素中と比較して硬化性や鉛筆硬度が低下した。これは空气中での硬化において、空気と接触する表面が重合阻害の影響を受けたためである。一方、空气中で硬化した UVX-6524 は、窒素中で硬化したものと比較しても遜色なく、高い性能を示した (表3)。

このように、UVX-6524 は高い空気硬化性を有していた。空气中で UV 硬化しても性能を大きく損なわないと、導入に際して UV 照射ブースに窒素シール用の設備等を整える必要もなく、導入のハードルが低いグレードといえる。

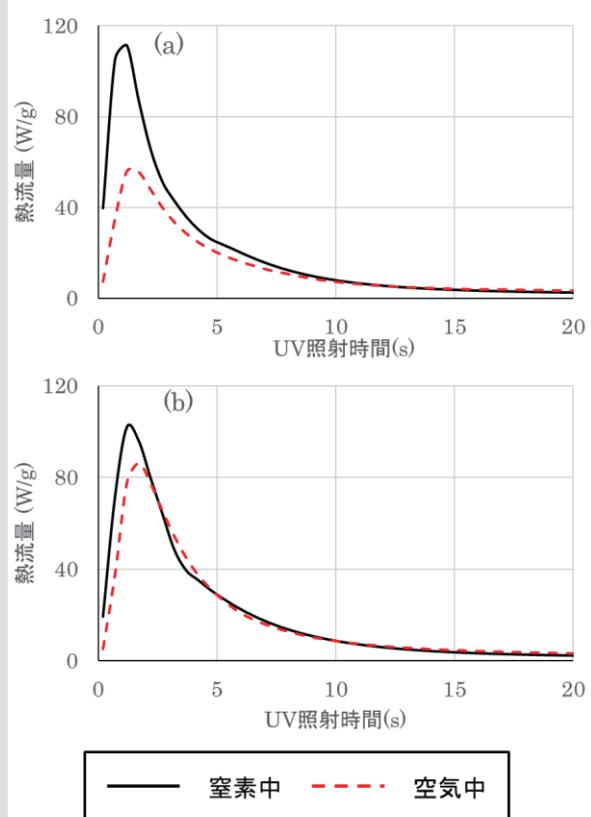


図2 一般的な硬化性の UV ハードコート (a) および UVX-6524 (b) の Photo-DSC 結果

表3 各雰囲気 (窒素中・空气中) における UVX-6524 の硬化性と硬化物の鉛筆硬度

サンプル名	硬化に必要な 積算光量(mJ/cm ²)		鉛筆硬度	
	窒素中	空气中	窒素中	空气中
UVX-6524	<1000	<1000	3H	3H
比較サンプル①	<1000	2000	3H	2H
比較サンプル②	<1000	>5000	3H	2H

塗工条件：バーコーター塗工 (Dry 膜厚 10μm)

硬化条件：LED (365nm) 照射

積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²

基材：東洋紡製「コスモシャイン A-4360」

(膜厚 100 μm)

鉛筆硬度：JIS K5600 (荷重 750 gf)

(比較サンプルは、一般的な硬化性の UV ハードコート)

4 低着色性グレード「アロニックス® UVX-6664、8126」

UVX-6524 は極めて高い空気硬化性を有するが、硬化物が黄変しやすい問題があった。そのため外観を重視する光学フィルム用途に適用するには改善が必要である。

検討の結果、UVX-6524 に添加している光開始剤が黄変の原因と判明した。そこで使用する開始剤の変更や量の調整による改良を行い、低着色性グレード「アロニックス UVX-6664」「アロニックス UVX-8126」を開発した。その物性を表4に示す。

表4 UVX-6664、8126 の物性

サンプル	b*		硬化に必要な積算光量(mJ/cm ²)		鉛筆硬度	
	初期	100°C ×48 h	窒素中	空気中	窒素中	空気中
UVX-6524	0.99	1.19	<1000	<1000	3H	3H
UVX-6664	0.39	0.39	<1000	>5000	3H	<6B
UVX-8126	0.52	0.60	<1000	2000	3H	3H

塗工条件：バーコーター塗工 (Dry 膜厚 20 μm)

硬化条件：ラミネートして LED (365 μm) 照射

積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²

基材：東洋紡製「コスモシャイン A-4360」

(膜厚 100 μm)

鉛筆硬度：JIS K5600 (荷重 750 gf)

黄変の指標として Lab 色空間の b*値を用いた評価を行うと、UVX-6524 の b*は初期から高い上に加熱試験による上昇も大きいため、硬化直後から着色があり黄変性も高かった。一方で、UVX-6664、8126 は初期および加熱後の b*が小さく、着色性・黄変性が低いといえる。

UVX-6664 は試験全体を通して b*が最も低く、低着色性の観点では優れているが、反応性は UVX-6524 と比較して大きく劣る。空気中の硬化では鉛筆硬度が 10 段階以上下がるため、硬度を重要視する用途ではラミネートや窒素中での硬化が望ましい。

UVX-8126 は UVX-6664 と比較すると多少着色は大きいものの、反応性は十分に高く、前項の通り空気中で十分に硬化することが可能である。このように各グレードの特長が異なるため、必要な性能に応じた使い分けを推奨している。

5 極低粘度グレード「アロニックス® UVX-8144、8145」

用途や塗工方法によっては、UVX-6524 よりさらに低粘度な製品が求められるケースもある。こうした要求に対応する

ため、さらに低粘度なグレード「アロニックス UVX-8144」「アロニックス UVX-8145」を開発した。その物性を表5に示す。UVX-8144 は、ハードコート性能を損なうことなく、26 mPa·s まで粘度を下げたグレードである。また、UVX-8145 は鉛筆硬度や耐擦傷性はやや落ちるが、20 mPa·s まで低粘度化したグレードである。

表5 UVX-8144,8145 の物性

サンプル名	粘度(mPa·s/25°C)	鉛筆硬度		耐擦傷性	
		窒素中	空気中	窒素中	空気中
UVX-6524	40	3H	3H	傷なし	傷なし
UVX-8144	26	3H	3H	傷なし	傷なし
UVX-8145	19	2H	2H	傷あり	傷あり

塗工条件：バーコーター塗工 (Dry 膜厚 20 μm)

硬化条件：ラミネートして LED (365 μm) 照射

積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²

基材：東洋紡製「コスモシャイン A-4360」

(膜厚 100 μm)

鉛筆硬度：JIS K5600 (荷重 750 gf)

耐擦傷性：スチールワール#0000 で擦傷 (荷重 500 gf×10 往復)

6 低粘度化による密着性向上効果

UV ハードコートは、主な構成成分である多官能モノマーの官能基当量が小さいため硬化収縮が大きい。そのため硬化時に基材から塗膜が浮いてしまう現象や、密着性が乏しいことが多い。

そのような中、当社の無溶剤 UV ハードコートは、顧客が使用する各種基材への密着性において高い評価を得られている。このように密着性が高い要因を、アンカー効果に着目して調査した。

UVX-6524 の増粘品を作成し、粘度が密着性へ与える影響を調べたところ、実際に粘度の上昇に伴って密着性は大きく低下していった（表6）。

またポリカーボネート (PC) 板にやすり掛けをして、液が入り込む大きな凹凸を表面に作ったところ、高粘度サンプルの密着性も高くなった。一連の試験結果より、当社の無溶剤 UV ハードコートは、基材表面の微細な凹凸に入り込んでアンカー効果を発揮することで、各種基材への密着性が向上したものと推定する。

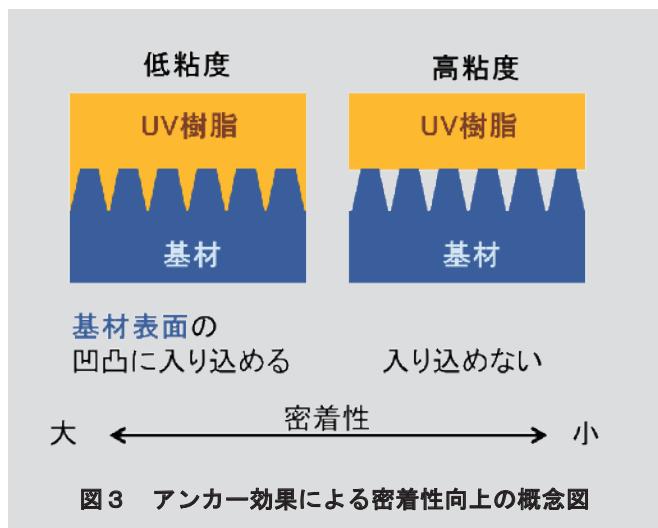


表6 UVX-6524 およびその増粘サンプルの各基材への密着性

実験番号	粘度 (mPa・s)	基盤目試験(X/100)			
		PC板 (やすり掛け)	アルミ板	PET フィルム	
UVX-6524	40	100	100	64	100
増粘サンプル①	103	0	100	16	0
増粘サンプル②	718	0	100	0	0

塗工条件：バーコーター塗工 (Dry 膜厚 10 µm)

硬化条件：ラミネートして LED (365 µm) 照射

積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²

PC板：三菱ガス化学製「ユーピロン NF 2000」(2 mm 厚)

アルミ板：0.1 mm 厚

PET フィルム：東レ製「ルミラー50T60」(50 µm 厚)

基盤目試験：カッターナイフで 1 mm 幅の正方形のマスが縦横に 10×10 マス出来るよう塗膜に傷を付け、傷の上からテープを貼り剥離させた後、基材から剥離せずに残った塗膜のマス数を記録

る「アロニックス UVX-6524」をはじめ、市場や用途に応じた改良品を多数保有しており、顧客からは密着性や鉛筆硬度、耐擦傷性で高い評価を得ている。今後も従来の溶剤型製品の代替だけに留まらず、新たな市場の開拓を目指し、より高性能な無溶剤 UV ハードコートの開発を進める。

表7 無溶剤ハードコート 製品一覧

グレード名	低粘度	低着色	硬化性	鉛筆硬度	推奨用途例
UVX-6524	○	△	◎	○	硬化しにくい環境での使用 (LED光源や空気中の硬化)
UVX-6664	○	◎	△	○	着色抑制 (光学フィルム等)
UVX-8126	○	○	○	○	着色・硬化性のいずれも重要視
UVX-8144	◎	△	○	○	膜厚の均一性を重要視 エアスプレー塗装
UVX-8145	◎	△	○	△	

引用文献

- 富士経済『2023年 光機能材料・製品市場の全貌』pp.1～170 (2023)
- 大津理人, 工藤伸一, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 86[9], 340-344 (2013)
- 舞幹子, 緑川俊文, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 85[11], 453-458 (2012)
- 橋本直樹, 大塚素生, 東亞合成グループ研究年報, 22, 8 (2019)

7 結言

今後の UV ハードコートの市場の年成長率は数%と、緩やかに推移すると見込まれている¹⁾。しかしながら現在上市されている製品のほとんどは有機溶剤で希釈されているため、無溶剤 UV ハードコートへの潜在的なニーズは非常に大きいと考えられる。

本稿記載の通り、当社は独自のモノマーを使用することで、高い密着性を始めとした高付加価値を持つ無溶剤 UV ハードコートの開発に成功した(表7)。高い硬化性を有す