

●シルセスキオキサン誘導体 「光硬化型SQシリーズHD(ハードコート)グレード」

新材料研究所 新材料グループ 古田 尚正、北村 昭憲

1 はじめに

私たちの身の回りには様々なプラスチック材料を用いた製品であふれている。ガラスからプラスチック材料への置き換えも進んでおり、1970年代に登場したPETボトル、眼鏡レンズ、自動車のヘッドライトカバーなどは大きな市場を形成している。

近年では、さらにガラス代替材料の用途が広がってきており、フラットパネルディスプレイはそのよい例である。全面及び背面ガラスをガラスから樹脂にすることにより、軽量化や機能性の向上などが期待できる。ガラス代替材料の進展は、樹脂の軽さ、加工性などの特長からなるものだが、その一方で硬度、耐候性の面においてはガラスに比べて劣っている。そのようなガラス代替材料のデメリットを、各種コーティングにより補い、実用化している例が多くみられる。

最近では、プラスチックのハードコート材料として、シルセスキオキサンが注目されている。シルセスキオキサンとは、主鎖骨格がSi-O結合からなるシロキサン系の化合物で、 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ の組成式で表される。単位組成式中に1.5個(1.5=sesqui)の酸素を有するシロキサンという意味で、「Sil-sesqui-oxane」と称される。シロキサン系の化合物としては、有機ケイ素ポリマーの代表格であるポリシロキサン、いわゆるシリコン(単位組成式： R_2SiO)が良く知られている。また、無機化合物であるシリカ(単位組成式： SiO_2)もシロキサン結合から成る代表的な化合物の一つである。これらの組成式を見比べて分かるように、シルセスキオキサンはシリコンとシリカの中間的な存在として位置づけられる。

シルセスキオキサンは、耐熱性や硬さなどの無機的な特長と、各種汎用樹脂との相溶性や添加剤としての分散性などの有機的な特長を併せ持つ。また、シルセスキオキサン骨格には様々な有機の機能性基を導入することができるので、その機能を反映させた材料設計も可能である。それらの特長を活かし、表面保護材のほかにも、絶縁膜材料や光学材料などへの適用検討が進んでいる¹⁾。

当社では、光重合性基を有機官能基としたシルセスキオキサン誘導体「光硬化型SQシリーズ」^{2~7)}の開発を手がけており、エレクトロニクスを始めとした様々な分野において、特殊コーティング材料としての用途展開などを図っている。従来の「SQシリーズ」においても、ハードコート材料としてご検討頂いているが、用途によってはさらに高硬度を求められる場合がある。本稿では、このようなニーズに応えるため

に新たに開発した、シルセスキオキサン誘導体「光硬化型SQシリーズHD(ハードコート)グレード」(以後、「HDグレード」と略記する)について紹介する。

2 開発コンセプト

図1に示すように、シルセスキオキサンは、有機のユニット(重合性基)と無機のユニット(シルセスキオキサン骨格)からなり、重合性基が反応して分子間架橋(硬化)が進むと、有機の領域と無機の領域とが分子レベルで複合化した有機-無機ナノハイブリッド構造を構築すると考えられる。

開発コンセプトとしては、「SQシリーズ」の核にあたる無機ユニットを拡大することで、架橋反応後の無機領域を増やして、無機の性質を強めることを考えた。無機ユニットの拡大を検討し、従来の「SQシリーズ」に対して、全体に対する無機領域の割合をおおよそ2倍に拡大した。それが、シルセスキオキサン誘導体「光硬化型SQシリーズHDグレード」である。この「HDグレード」は、従来の「SQシリーズ」と同様に各種溶剤への溶解性が良好であるため、透明で高硬度な塗膜が形成できる。

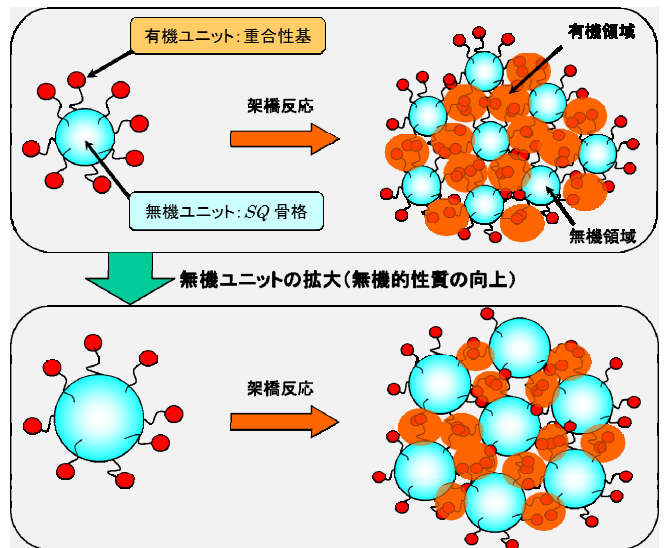


図1 HDグレードの開発コンセプト

3 基礎物性

「光硬化型SQシリーズHDグレード」は、従来の「SQシリーズ」に比べ無機ユニット割合を増加させたことで、無機の性質を高めており、硬化膜の耐擦傷性、耐摩耗性の向上を

実現している。導入した光重合性基は、ラジカル重合性のメタクリロイル基 (MAC) とカチオン重合性のオキシセタニル基 (OX) であり、紫外光だけでなく熱による硬化も可能である。「HDグレード」においても、ラジカル、カチオンの両重合方式に対応できるよう、「MAC-SQ HDM」、「OX-SQ HDX」の2種を「SQシリーズ」のラインアップに加えた。

「HDグレード」の基礎物性として、未硬化状態の溶液物性と光硬化物物性を表1に示した。

まず、溶液物性について紹介する。「MAC-SQ HDM」と「OX-SQ HDX」のいずれも、不揮発分(以後、NVと略記する)50%の1-ブトキシ-2-プロパノール(一般名:プロピレングリコールモノブチルエーテル、沸点:約170℃、以後PGBと略記する)溶液として提供して

いる。外観は、ほとんど無色の透明な液体である(写真1)。PGB溶液であることから、硬化性モノマーや開始剤との配合作業が容易である。

続いて、光硬化物物性について紹介する。ポリカーボネート(以後、PCと略記)基板上での屈折率と、硬化物そのものの熱分析による5%重量減少温度は、従来の「SQシリーズ」⁶⁾と同程度であった。「HDグレード」の硬化膜は、従来の「SQシリーズ」と同様に優れた耐熱性を示した。

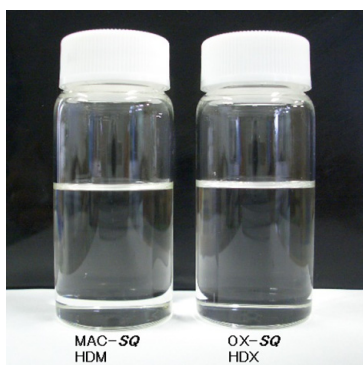


写真1 「HDグレード」の外観

4 ハードコート性能

「MAC-SQ HDM」と「OX-SQ HDX」は、種々の溶剤に可溶であり、また汎用の光硬化性モノマーとの相溶性にも優れているので、目的に応じた樹脂の配合・調製が容易である。以下に光硬化型コーティング材料への応用について述べる。

表1 「HDグレード」の基礎物性

	項目	単位	条件	MAC-SQ HDM	OX-SQ HDX
溶液物性	官能基	—	—	メタクリロイル基	オキシセタニル基
	溶剤(含有率)	%	—	PGB ^{※1} (50)	PGB ^{※1} (50)
	官能基当量 ^{※2}	g/eq	—	239	287
	比重	—	比重瓶法、20/20°C JIS K 0061:2001	1.08	1.07
	粘度	mPa·s	25°C JIS K 7117-2:1999	65~105	55~100
	ハゼン色数 (APHA)	—	— JIS K 6901:1999	≤100	≤100
光硬化物物性	屈折率 ^{※3}	—	プリズムカプラー 633 nm, 23°C	1.49	1.49
	5%重量減少温度 ^{※3,4}	°C	20°C/min (空気下/窒素下)	300/380	280/300

※1 PGB(: Propylene glycol monobutyl ether, 1-Butoxy-2-propanol)

※2 官能基1当量あたりの固形分重量

※3 硬化物組成

MAC-SQ HDM: 光ラジカル開始剤 (DAROCUR® 1173)=100:3

OX-SQ HDX: セロキサイド2021P: 光カチオン開始剤 (RHODORSIL® PHOTOINITIATOR 2074)=90:10:2

硬化条件 表2参照

※4 ガラス基板上で硬化させ、基材から剥がした硬化物を分析に用いた。

「MAC-SQ HDM」単独での評価に加え、汎用の光硬化性モノマーとの配合物としての評価も行った。アクリル系のモノマーとして、アロニックスM-215(東亜合成(株)製、一般名: トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のアクリル酸エステル、以後M-215と略記する)を用いた。また、従来製品である「MAC-SQ TM-100」との比較も行った。

一方「OX-SQ HDX」においては、硬化促進剤として用いたエポキシモノマーとの配合物として評価した。エポキシモノマーには、セロキサイド2021P(ダイセル化学工業(株)製)を用いた。同様にして、従来製品である「OX-SQ TX-100」と比較した。

ハードコート性能の評価には、PC基板上で、UV照射して得られた硬化膜を用いた。塗工条件を表2に、評価条件を表3に示す。評価項目のテーバー摩耗試験とは、耐摩耗性を評価する試験であり、スチールウール試験と同様に試験前後のへず差(ΔH)が小さいほど性能が高いことを示す。

ハードコート性能の評価結果を表4に示す。

PC板の耐擦傷性、耐摩耗性は乏しいことが知られている。実際のスチールウール試験、テーバー摩耗試験におけるΔHはそれぞれ23%、40%と大きな値を示した。

「MAC-SQ HDM」では、スチールウール試験、テーバー摩耗試験、それぞれのΔHが1%未満、5%と非常に小さい値を示した。スチールウール試験による擦傷痕は肉眼で確認できないほどわずかであった。また、従来製品である「MAC-SQ TM-100」との比較では、耐擦傷性、耐摩耗性において、「MAC-SQ HDM」が従来製品を上回っただけで

表2 塗工条件

塗布(バーコーター)	
膜厚	10 μm (硬化後)
基板	Polycarbonate
※ 塗布後、加熱することによりPGBを蒸散	
光硬化条件	
光源	高圧水銀灯(80 W/cm)
ランプ高さ	10 cm
コンベアスピード	10 m/min
積算光量/1パス	210 mJ/cm ² (EIT社照度計 UV-A領域)
パス回数	15回 (表4中のMAC-SQ TM-100単独品のみ45回)
雰囲気	空気中
養生	
温度, 湿度, 時間	23±2°C, 50±5%RH, 24時間

表3 評価条件

擦傷(スチールウール)試験
スチールウール(#0000), 1 kg/4 cm ² 荷重, 100往復, ヘーズ値の変化(ΔH)
テーパー摩耗試験
JIS K 6735:2006参照
基盤目剥離試験
JIS K 5600-5-6:1999参照

なく、従来製品ではタックフリーとなるまでのUV照射パス回数が40回であったのに対し、「MAC-SQ HDM」では1パスでタックフリーとなった。つまり、硬化性も格段に向上していた。

同様に「OX-SQ HDX」においても、スチールウール試験、テーパー摩耗試験それぞれのΔHが1%未満、7%と非常に小さい値を示した。テーパー摩耗試験においては、従来製品の「OX-SQ TX-100」の性能を上回った。

これらのことから、「MAC-SQ HDM」と「OX-SQ HDX」のハードコート性能が従来製品を上回り、非常に良好であることが確認された。これは、開発コンセプトで述べたとおり、無機ユニットの拡大によって、無機的性質が向上したためと考えられる。

次に、配合物としての評価を行った。ラジカル硬化系を例に挙げる。アクリルモノマーとしては、耐熱性と耐候性が良好とされているアロニックスM-215を用いた。アクリルモノマーのM-215単独膜では、スチールウール試験とテーパー摩耗試験のΔHがそれぞれ11%と25%であった。一方、「MAC-SQ HDM」とM-215を50:50で配合した硬化膜においては、スチールウール試験ではほとんど傷が見られずΔHが1%未満となり(写真2)、テーパー摩耗試験のΔHが8%と一桁に

表4 「HDグレード」の塗膜物性(PC基板上)

		ラジカル硬化					カチオン硬化		PC板単独	
		HDM /M-215			TM-100 /M-215		HDX /2021P	TX-100 /2021P		
固形分組成比 SQシリーズ:光硬化性モノマー		100:0	50:50	0:100	100:0	50:50	90:10	90:10	—	
配合/重量部	ラジカル硬化	MAC-SQ HDM(固形分)	100	50	—	—	—	—	—	
		MAC-SQ TM-100(従来品)	—	—	—	100	50	—		
		アクリルモノマー※1	—	50	100	—	50	—		
		光重合開始剤※2	3	3	3	3	3	—		
	カチオン硬化	OX-SQ HDX(固形分)	—	—	—	—	—	90		—
		OX-SQ TX-100(従来品)	—	—	—	—	—	—		90
		エポキシモノマー※3	—	—	—	—	—	10		10
		光重合開始剤※4	—	—	—	—	—	2		2
溶剤※5		100	100	100	100	100	100	100		
評価	タックフリーパス回数	1回	1回	1回	40回	12回	1回	1回	—	
	擦傷(スチールウール)ΔH(%)	<1	<1	11	4	2	<1	<1	23	
	テーパー摩耗 ΔH(%)	5	8	25	11	11	7	16	40	
	基盤目剥離	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	0/25	—	

- ※1 商品名: アロニックス M-215(東亜合成株式会社)
一般名: トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のアクリル酸エステル
- ※2 商品名: DAROCUR® 1173(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)
- ※3 商品名: セロキサイド2021P(ダイセル化学工業株式会社)
- ※4 商品名: RHODORSIL® PHOTOINITIATOR 2074(ローディアジャパン株式会社)
- ※5 PGB(Propylene glycol monobutyl ether, 1-Butoxy-2-propanol)

なった。よって、「MAC-SQ HDM」は単独膜としてだけでなく、アクリルモノマーM-215への配合物としても、耐擦傷性、耐摩耗性の向上に寄与することが明らかになった。



	HDM:M-215	
	50:50	0:100
スチールウール試験後		
ΔH	<1	11

写真2 耐擦傷性試験後の被検試料写真

5 おわりに

光硬化型「SQシリーズ」ハードコートグレードとして「MAC-SQ HDM」、「OX-SQ HDX」のハードコート性能を紹介した。耐擦傷性、耐摩耗性に優れた「HDグレード」2種を新たに開発したことで、「光硬化型SQシリーズ」のラインアップが全9種類となった⁸⁾。無溶剤という特長を持つ従来製品に、ハードコート材料として性能を強化した「HDグレード」が加わったことで、より特徴的な製品群にすることができた。今後も、さらに特徴的な新製品を世に送り出すため、開発検討に努めていく。

引用文献

- 1) 伊藤 真樹 編, 保田 直紀, “シルセスキオキサン材料の化学と応用”, シーエムシー出版 (2007) p.203.
- 2) 伊藤 真樹 編, 鈴木 浩, “シルセスキオキサン材料の化学と応用”, シーエムシー出版 (2007) p.150.
- 3) 鈴木 浩, コンバーテック 加工技術研究会, **6**, 97 (2008).
- 4) 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, **3**, 27 (2000).
- 5) H. Suzuki, S. Tajima, and H. Sasaki, *Photoinitiated Polymerization, ACS SYMPOSIUM SERIES*, **847**, 306 (2003).
- 6) 田島 誠太郎, 東亜合成研究年報, **7**, 37 (2004).
- 7) 古田 尚正, 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, **12**, 27 (2009).
- 8) 光硬化型SQシリーズ, 東亜合成ホームページ, <http://www.toagosei.co.jp/business/advanced/index.html?main/business/advanced/products/sqseries/index.html> (参照 2010-10-5).