

●新規光硬化型材料

Novel Photo-Curable Resins

谷内 健太郎

Kentaro Yachi

Key Word : Optical Films, UV Curable Adhesives, Glycerin Triacrylate, Scratch Resistance, Bending Resistance

1 緒言

液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ及びこれらを搭載したタッチパネルには、様々な光学フィルムが用いられており、光学フィルムとしては、高分子フィルム自体が機能発現しているものや高分子フィルム又はシートの支持体に機能膜を積層コーティングした機能フィルムがある¹⁾。近年、これら光学フィルムを積層した部材が増えてきており、この積層に用いられる接着剤や粘着剤への要求が高度化している²⁾、³⁾。

またディスプレイ用光学フィルムは、傷付き防止のためにハードコート処理される事が多い。近年フレキシブル用途の増加に伴い、相反する物性（例えば、傷付き防止性（以下、耐擦傷性）と高屈曲性）を両立する事がハードコート材料に要求されている。

当社では、前述の高度化したニーズに応えるべく、既存品にはない機能を有した新規光硬化型材料の開発を行っている。

今回、光学材料用の新規光硬化型接着剤として、種々の被着体に適用可能なラジカル系及びラジカル・カチオンハイブリッド系接着剤を紹介する。

更に、光硬化型コーティング剤用の新規モノマーとして、低粘度・高硬度アクリレート（グリセリントリアクリレート）、耐擦傷性・高屈曲性アクリレート及び高水酸基価多官能アクリレート（ウレタンアクリレート原料用）を紹介する。

2 新規光硬化型接着剤

ディスプレイ用光学フィルムの基材としては、PET（ポリエチレンテレフタレート）、TAC（トリアセチルセルロース）、PMMA（ポリメチルメタクリレート）、PC（ポリカーボネート）、COP（シクロオレフィンポリマー）等が用いられているが、これらの接着を1種類の接着剤で賄うのは難しい。

今回、独自の手法により、種々の被着体に適用可能なラジ

カル系（アロニックス[®] UVX-6282、UVX-6298）及びラジカル・カチオンハイブリッド系（アロニックス[®] UCX-1000、UCX-1001）の光硬化型接着剤を開発した。

2. 1 評価条件

<剥離強度測定>

（サンプル作製条件）

◆ 構成：易接着PET/UV接着剤/各種基材

各種基材にUV接着剤を塗布し、易接着PETをラミネート。

- ・易接着PET：コスモシャイン[®] A4300（東洋紡製，50 μ m）
- ・各種基材

PET：ルミラー[®] T-60（東レ製，50 μ m）

TAC：フジタック[®] TD 80UL（富士フィルム製，80 μ m）

PMMA①：アクリライト[®] #001（三菱レイヨン製，1mm）

PMMA②：クラリティ[®] HI50-75KT（クラレ製，75 μ m）

PC：ユーピロン[®] NF-2000

（三菱エンジニアリングプラスチックス製，1mm）

COP：ゼオノア[®] ZF14（日本ゼオン製，100 μ m）

ポリイミド：カプトン[®] 100EN

（東レ・デュポン製，25 μ m）

ガラス：フロートガラス（日本板硝子製，3mm）

◆ UV硬化条件

以下の条件で、易接着PET側からUV照射。

光源：メタルハライド灯

照度：500mW/cm²（UV-A）

光量：1,000mJ/cm²（UV-A）

（剥離強度測定条件）

測定方法：易接着PETを180°又は90°剥離。

但し、基材がフィルムの場合は、基材側をガラス板に両面テープで貼合。

測定温度：23℃

剥離速度：200mm/min

サンプル幅：1 inch

東亜合成株式会社 R&D総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

<Tg測定>

硬化物単体の動的粘弾性測定による $\tan\delta_{\max}$ の温度をTgとした。

測定モード：引張

温度範囲：-40~120℃

昇温速度：2℃/min

周波数：1 Hz

<吸水率測定>

硬化物単体を23℃の水に24時間浸漬した後の重量変化率より算出。なお、初期重量は、50℃×24時間乾燥後の重量とした。

2. 2 ラジカル系

アロニックス® UVX-6282、UVX-6298は、アクリレートからなる無溶剤かつ低粘度のラジカル系光硬化型接着剤であり、無処理のPET、TAC、PMMA、PC、ポリイミド及びガラスに対する剥離強度が高い(表1)。表1に、動的粘弾性測定によるTg(図1)及び吸水率も示す。

なお、後述のラジカル・カチオンハイブリッド系とは異なり、接着剤膜厚が薄くなると剥離強度が低くなる事に注意が必要である(図2)。

開発品各々の特徴は以下の通りである。

- UVX-6282：親水性、吸湿後の無色透明性に優れる。
- UCX-6298：疎水性、低吸水率。

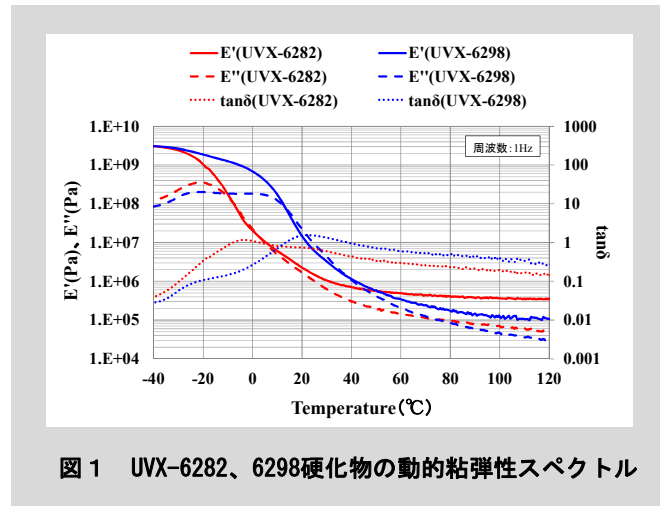


図1 UVX-6282、6298硬化物の動的粘弾性スペクトル

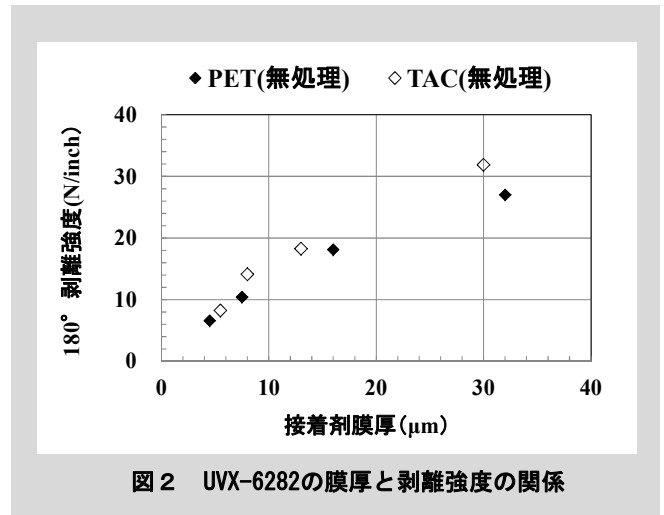


図2 UVX-6282の膜厚と剥離強度の関係

表1 UVX-6282、6298の剥離強度、Tg及び吸水率

代表特性		UVX-6282	UVX-6298	
液性	主成分	アクリレート		
	固形分(wt%)	99以上		
	粘度(mPa·s, 25℃)	200-400	150-250	
	外観	淡黄色透明	淡黄色透明	
硬化物特性	180° ^{a)} 剥離強度 (N/inch)	PET	14	16
		TAC	18	25
		PMMA①	24	32
		PC	20	36
		ポリイミド	19	17
		ガラス	18	25
	Tg (°C)	$\tan\delta_{\max}$ 温度	-4	22
吸水率(%)		7	1	

a) 基材表面はいずれも無処理、接着剤膜厚10~15μm
いずれも表中基材の界面で剥離。

2. 3 ラジカル・カチオンハイブリッド系

アロニックス® UCX-1000、UCX-1001は、エポキシ及びアクリレートからなる、無溶剤かつ低粘度のラジカル・カチオン系ハイブリッド接着剤であり、コロナ処理を施したCOP、TAC及びPMMAに対する剥離強度が高い(表2)。

表2に、動的粘弾性測定によるTg(図3)も示す。

また、接着剤膜厚が2μmと薄くても接着性が良好なため、積層体の厚みを低減することが可能である。

開発品各々の特徴は以下の通りである。

- UCX-1000：COP、TAC、PMMAの接着性良好、高Tg。
- UCX-1001：COP、TAC、PMMA、PC板の接着性良好。

表2 UCX-1000、1001の剥離強度及びTg

代表特性		UCX-1000	UCX-1001	
液性	主成分	エポキシ/アクリレート		
	固形分(wt%)	99以上		
	粘度(mPa・s, 25°C)	75-95	45-65	
	外観	黄色透明	黄色透明	
硬化物特性	90° a) 剥離強度 (N/inch)	COP	M.F.	M.F.
		TAC	M.F.	M.F.
		PMMA②	M.F.	M.F.
		PC	1.0	M.F.
	Tg (°C)	tan δ _{max} 温度	92	31

a) 基材表面はいずれもコロナ処理、接着剤膜厚2μm
M.F.: Material failure(基材破壊)

基材：易接着PETコスモシャイン® A4300
(東洋紡製、100μm)

光源：高圧水銀灯又はメタルハライド灯
照度：1パス500mW/cm² (UV-A)
光量：1パス100mJ/cm² (UV-A)
UV照射雰囲気：空気下

<ハードコート評価>

(硬化物作製条件)

膜厚：5μm

基材：易接着PETコスモシャイン® A4300
(東洋紡製、100μm)

光源：高圧水銀灯
照度：500mW/cm² (UV-A)
光量：200又は800mJ/cm² (UV-A)
UV照射雰囲気：空気下

(評価項目及び条件)

耐擦傷性：スチールウール#0000、500gf×100往復
鉛筆硬度：750gf
屈曲性：マンドレル試験
カール性：10cm×10cmサイズでの四隅の浮きの高さの
平均値
ユニバーサル硬さ：微小硬度計(※ 基材：ガラス、
膜厚20μm)

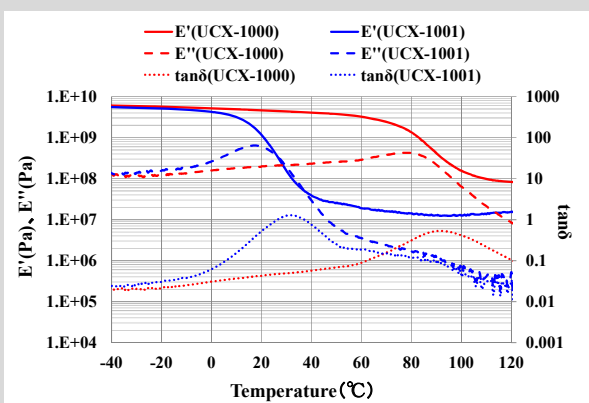


図3 UCX-1000、1001硬化物の動的粘弾性スペクトル

3 新規光硬化型モノマー

当社は光硬化型樹脂「アロニックス®」として単官能アクリレートから多官能アクリレート、ポリエステルアクリレートを幅広くラインナップしており、とりわけ多官能アクリレートの製造に関して独自技術を有する。本技術を応用し、光硬化型コーティング剤用の新規モノマーとして、低粘度・高硬度アクリレート(グリセリントリアクリレート)、耐擦傷性・高屈曲性アクリレート及び高水酸基価多官能アクリレート(ウレタンアクリレート原料用)を開発した。

3.1 評価条件

<硬化性評価>

以下の条件におけるタックフリーパス回数を測定。

膜厚：5μm

3.2 低粘度・高硬度アクリレート(グリセリントリアクリレート)

光硬化型コーティング剤の主剤としてアクリル系オリゴマー(ウレタンアクリレートやエポキシアクリレート等)がよく用いられるが、高粘度であることから、ハンドリング性及びレベリング性向上のために、反応性希釈剤を用いて低粘度化するのが一般的である。

従来、反応性希釈剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)やエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(EO-TMPTA)等が用いられているものの、オリゴマー本来の力学物性(例えば、硬度)が低下する事が問題となっていた。

今回、独自の手法により、低粘度(20-40mPa・s(25°C))と高硬度の両立という点で既存希釈剤にはない高いレベルを有する、グリセリントリアクリレート(アロニックス® MT-3547)を開発した(図4、表3)。各種基材への密着性に優れる事もMT-3547の特長の一つである(表3)。

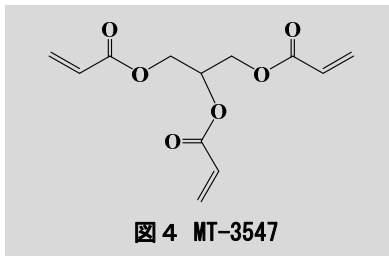


表3 単独物性の比較 (MT-3547と既存モノマー)

	MT-3547	M-309	M-350
構造	グリセリントリアクリレート	TMPTA	3EO-TMPTA
粘度 (mPa·s, 25°C)	20-40	60-110	45-65
硬化性 ^{a)}	高圧水銀灯	2パス	2パス
	メタルハライド灯	7パス	7パス
鉛筆硬度 ^{b)}	3H	2H	H
耐擦傷性 ^{b)}	傷なし	傷なし	傷20本
密着性 ^{b,c)}	PC	100/100	100/100
	PMMA	100/100	90/100
	TAC	100/100	0/100
硬化収縮率 ^{d)} (%)	14.8	12.5	11.0

a)Irgacure[®] 907(BASF社製)を5部、1パス100mJ/cm²(500mW/cm²)(UV-A)、空気雰囲気下。
b)Irgacure[®] 907を5部、高圧水銀灯800mJ/cm²(500mW/cm²)(UV-A)、空気雰囲気下。
c)JIS K5400(基準目残マス数)
PC: パンライト[®] PC-2151(帝人製)
PMMA: クラリテ[®] HI50-75(クラレ製)
TAC: フジタック[®] TD80UL(富士フィルム製)
d)液比重と硬化物比重から算出。硬化物作製条件は、Irgacure[®] 184(BASF社製)を1部、厚さ1mm、高圧水銀灯20,000mJ/cm²(80mW/cm²)(UV-A)。

また、**MT-3547**をウレタンアクリレートの反応性希釈剤として使用した場合、硬度、屈曲性及び耐擦傷性の低下がなく(図5)、オリゴマー希釈剤として非常に有用である。

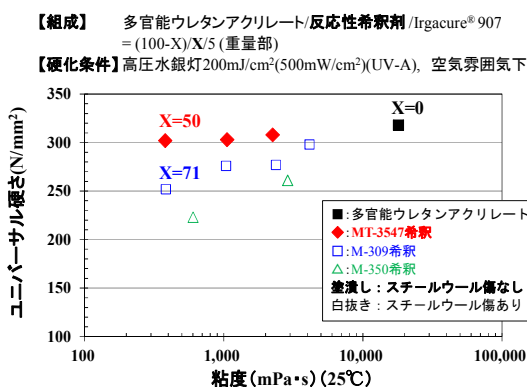


図5 反応性希釈剤としての比較 (MT-3547と既存モノマー)

3. 3 耐擦傷性・高屈曲性アクリレート

ディスプレイ用光学フィルムは傷付き防止のためにハードコート処理される事が多い。硬化塗膜の耐擦傷性に優れるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) 等の多

官能アクリレートは、硬化時にフィルムがカールしたり、塗膜を曲げると割れる (屈曲性が低くなる) という問題がある。このため、硬度と靱性のバランスに優れたウレタンアクリレートが用いられる事が多い。

近年、フレキシブル用途の増加に伴い、相反する物性である耐擦傷性と高屈曲性の両立がより一層求められている。

今回、独自の手法により、無溶剤かつ低粘度でありながら、耐擦傷性と高屈曲性を両立させ、硬化時のカールも抑制した多官能アクリレート (アロニックス[®] **MT-3010**、**3030**)を開発した(表4)。

表4 MT-3010、3030の物性表 (DPHAとの比較)

	MT-3010	MT-3030	M-402(DPHA)
粘度 (mPa·s, 25°C)	500-1,200	300-800	5,000-7,400
硬化性 ^{a)}	高圧水銀灯	1パス	2パス
鉛筆硬度 ^{b)}	2H	H	3H
耐擦傷性 ^{b)}	傷なし	傷なし	傷なし
屈曲性 ^{b)} (mmφ)	3	<2	>10
カール性 ^{b)} (mm)	3	2.5	10

a)Irgacure[®] 184(BASF社製)を3部、1パス100mJ/cm²(500mW/cm²)(UV-A)、空気雰囲気下。
b)Irgacure[®] 184を3部、高圧水銀灯800mJ/cm²(500mW/cm²)(UV-A)、空気雰囲気下。

図6は、光硬化型モノマー・オリゴマーの硬さと屈曲性の関係を示しているが、塗膜の硬さが低下するほど、割れにくくなる (屈曲性が高くなる) 傾向がある。また、空気雰囲気下のUV硬化では、従来の材料は、硬さが低下すると耐擦傷性が低下するものであった。

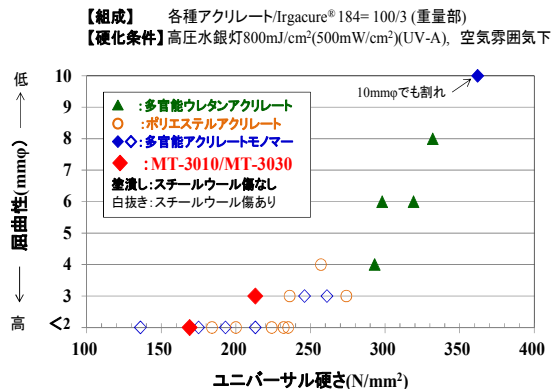


図6 光硬化型モノマー・オリゴマーの硬さと屈曲性/耐擦傷性の関係

これに対して、**MT-3010**及び**MT-3030**の場合、硬さがさほど高くないにも関わらず、スチールウール試験にて「傷なし」の耐擦傷性を有する。これは、ナノインデントによる表面硬度解析によれば、塗膜の空気界面近傍における酸素重合阻害低減により、反応率が向上した結果である事が分かっ

4 まとめ

本稿では、高度化している多様なニーズに応えるべく、既存品にはない機能を有した新規光硬化型接着剤及び新規光硬化型モノマーを紹介した。

近年のニーズは、相反する物性の両立である事が多く、既存品のみでは材料設計に限界があるため、今後も、当社独自技術を活かした新規光硬化型材料の開発を行っていく。

引用文献

- 1) ㈱テクノタイムズ社編, “FPD の光学材料”, ㈱テクノタイムズ社 (2007) pp. 4~24.
- 2) 谷内健太郎, “シート状光硬化型粘接着剤の開発 UVP シリーズ”, 東亜合成グループ研究年報TREND, **14**, 11 (2011).
- 3) 大房一樹, “光硬化型粘接着フィルムのタッチパネルへの応用”, 東亜合成グループ研究年報TREND, **19**, 4 (2016).
- 4) 加藤久雄, “耐擦傷性と高屈曲性を両立するUV硬化性材料の開発”, 第25回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, (2016).
- 5) 山口修平, “ウレタンアクリレート用多官能アクリレート”, 月刊MATERIAL STAGE **16**, 2, 56 (2016).