

自己修復コーティングの特徴と光硬化型開発品の紹介

電子材料事業部 研究開発第一部 佐藤 仁宣



1 はじめに

近年、自己修復性を有する材料の研究開発が活発化している。塗料分野においては、一度ついた擦り傷が時間経過とともに消えていくコーティング剤の開発が行われており、自動車、パソコン、携帯端末などの分野で採用が広がっている。当社では光硬化技術を利用したハード

コーティング剤を販売しており、各種プラスチック基材の傷つき防止に関する研究開発を行っている。その一貫として光硬化型自己修復コーティング剤の開発も行っている。まだ開発途上ではあるが、本稿では自己修復性のメカニズムと当社開発品について紹介する。

2 自己修復性の定義

角川国語辞典によれば、修復とは『破損の箇所を元のように直すこと』であり、自己修復性とは破損を元のように直す機能をコーティング剤自身が有することを意味する。生じた破損を修復する方法として新たに化学結合を形成させる方法が

構造材料分野等で検討されているが、コーティング分野においては擦り傷をコーティング層の変形により修復する方法が一般的である。図-1に自己修復コーティングの傷回復の模式図を従来のハードコーティングとの比較で示す。

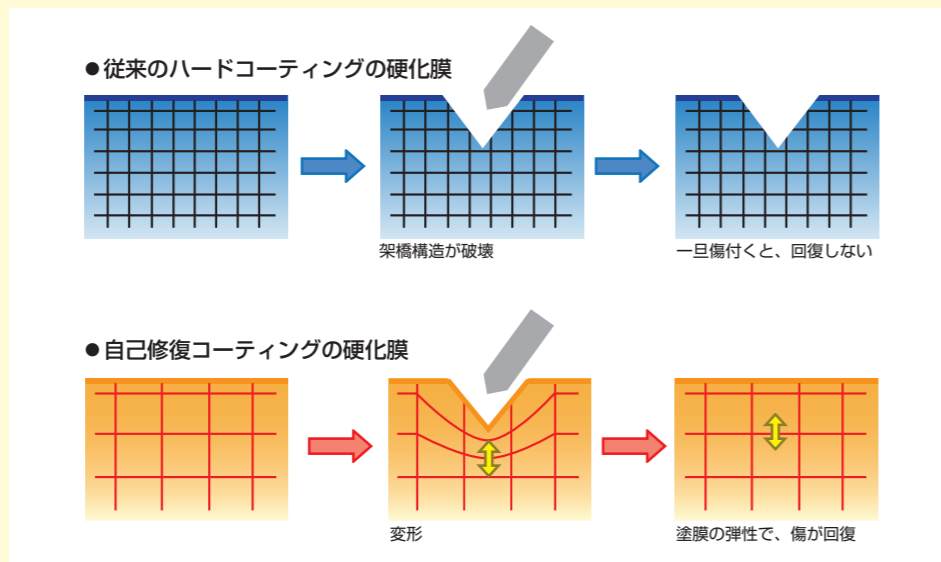


図-1 自己修復コーティングの模式図

3 目標性能とターゲット市場

図-1に示したように、一般的なハードコートは市場の求めるハードコート性(耐傷つき性)を実現するため、架橋密度を高めた塗膜構造となっており、一般的には加工性が乏しい。当社では加工性を有するハードコーティング剤としてビームセット1200シリーズを上市しているが、加工性を高めるとともに傷つき性が低下する傾向にある。そこで、加工性とハードコート性を高い次元で両立させることを目標に自

己修復コーティングの開発に着手した。具体的には図-2に示す領域の性能の実現を目標としている。販売市場の一つとして加飾フィルム市場を想定している。三次元被覆加工工法の広がりにもない、従来よりも高延伸に耐えることができるトップコートが求められている。当該分野は柔軟かつ、傷つきやすい自己修復コーティングの特長が活用できる分野であると考えている。

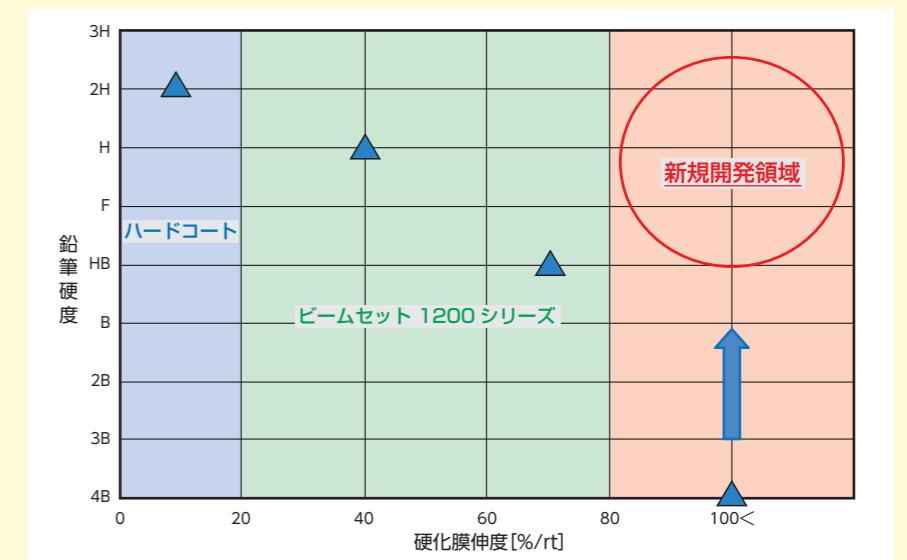


図-2 硬化膜伸度と鉛筆硬度との関係

自己修復コーティングの特徴と光硬化型開発品の紹介

電子材料事業部 研究開発第一部
佐藤 仁宣

4 動的粘弾性測定

自己修復性を示すもの示さないものを含めて各種ウレタンアクリレート組成物の硬化膜の動的粘弾性測定を行った。

動的粘弾性測定は、測定器に試料を挟み込み、加振機を駆動させることによ

て試料に動的外力を与え、それに応じた動的ひずみを検出し、力学的な性質を算出する手法である。当社では、以下3種類のパラメータに注目した。

貯蔵弾性率E'：物体が外力を受けることにより生じたエネルギーのうち物質内に入る成分であり、大きいほど物質の状態は固体(弾性体)

損失弾性率E''：物質外に出る成分。大きいほど液体(粘性体)

損失正接tanδ： $\tan\delta = E''/E'$ で表される。1に近いほど粘弾性体

測定で得られる結果の一例を図-3に示す。貯蔵弾性率が大幅に変化しているところがガラス領域からゴム領域への転移を表している。当社では、ガラス領域及びゴム領域でのグラフの接線と変曲点で

の接線が交わる二交点をそれぞれ転移開始点、転移終点、さらに転移開始点と転移終点の中点をガラス転移点(Tg)点と定義している。

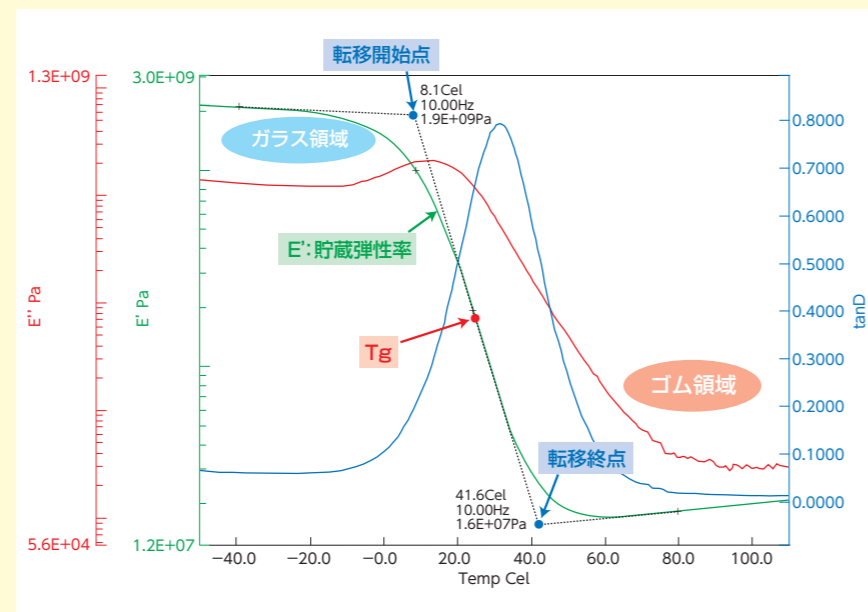


図-3 動的粘弾性測定で得られるパラメータ

実際の測定で得られた結果からは、Tgと損失正接(tanδ)に図-4のような相関性が見出された。横軸はTg、縦軸は25℃でのtanδを示す。

自己修復性を示す組成物はTgが0℃から30℃の範囲にあり、室温でのtanδは1付近となっていた。自己修復性を示すには硬化膜が室温でガラス状態とゴム状態の中間の状態にある粘弾性状態であることが必要である。また、自己修復速度はtanδが相対的に高いほうが速い傾向

にあった。

上記の粘弾性挙動を示すウレタンアクリレートの設計にあたっては樹脂構造中のウレタン結合の含有量およびアクリル結合の含有量の設定がポイントとなる。その他の特性(硬化性、表面タック性、耐薬品性等)の観点からポリイソシアネート種、ポリオール種についても検討を行っており、最適なモノマーを選定することが重要である。

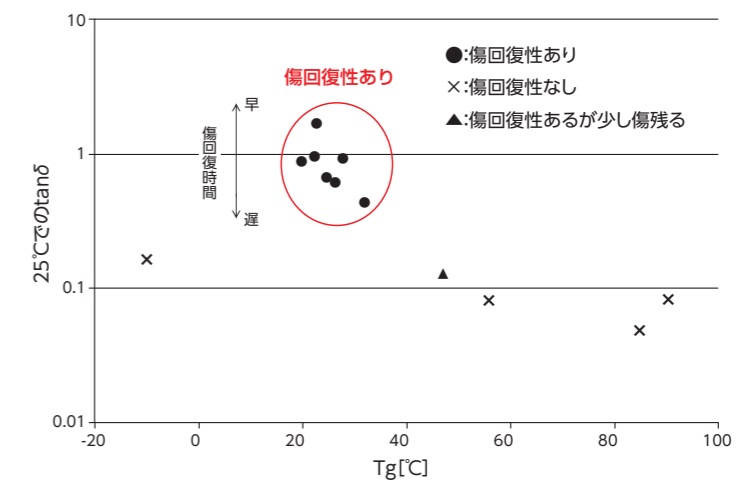


図-4 各種ウレタンアクリレート組成物の動的粘弾性測定結果

自己修復コーティングの特徴と光硬化型開発品の紹介

電子材料事業部 研究開発第一部
佐藤 仁宣

5 開発品について

表-1に開発品の諸物性を示す。溶剤含有品と無溶剤品があるが、いずれも主成分はウレタンアクリレートであり、無溶剤品は希釈モノマーで希釈している。

真鍮ブラシによる傷の回復は、XSR-5N、XSR-8では5秒以内と、良好な自己修復性を示した。XSR-9は1分以内と回復速度は遅いものの、スチールウールによる傷も回復することが確認されて

いる。鉛筆硬度はハードコートとは程遠い領域にあるが、伸度はいずれも高く、加工性に優れた硬化膜を得ることが出来る。また、簡易的ではあるが図-5に示すメディアを使用してチップング性の評価も実施した。汎用ハードコートと比較してクラックの発生を低減することが可能となっている。

項目	XSR-5N	XSR-8*	XSR-9		
特徴	無溶剤タイプ	溶剤系 高硬度タイプ	溶剤系 耐摩耗タイプ		
塗液特性	外観	淡黄色透明液状	淡黄色透明液状	淡黄色透明液状	
	粘度	2,000mPa-s	10,000mPa-s	2,1000mPa-s	
	光重合開始剤	含有	含有	含有	
	有効成分	100%	70%	70%	
	含有溶剤	非含有	PMA**	PMA	
硬化膜特性	ヘイズ	0.4%	0.3%	0.4%	
	傷回復性(真鍮ブラシ)	5秒で傷回復	5秒で傷回復	1分で傷回復	
	傷回復性(100g/cm ² スチールウール)	回復しない	回復しない	5分で傷回復	
	鉛筆硬度	PET	2B	B	2B
		アクリル板	2B	2H	H
硬化膜伸度	80%	>100%	>100%		

表-1 開発品諸物性

* 少量新規化学物質を含む
**プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

- 【ヘイズ】 JIS-K-7361 易接着処理PETフィルム(全光線透過率 89.5% ヘイズ 0.7%)塗工品を測定
- 【傷回復性】 真鍮ブラシで塗膜表面をブラッシングで付いた傷が、見えなくなるのに要する時間
- 【鉛筆硬度】 500g荷重 JIS-K-5600 膜厚10μm 易接着PETフィルム上
- 【硬化膜伸度】 室温にて、易接着PETフィルム塗工品を塗膜にクラックが生じるまで延伸
PETフィルムが伸度100%で破断、その時点でクラックが生じなかったものを>100%と記載



サンプル作製：ポリカーボネート板 膜厚10μm塗工品
チップング試験条件：(株)チップトン製ZC10(プラスチックメディア 10mm)

図-5 簡易的なチップング性評価結果

表-2に硬化膜の膜厚と自己修復性と鉛筆硬度については膜厚が厚くなるほど硬さが高くなり、伸度は低下するため、用途に応じた膜厚の最適化が必要となる。膜厚5μmでは傷が一部回復しない。鉛

XSR-5N	膜厚			
	5μm	10μm	20μm	30μm
鉛筆硬度	2B	2B	2B	2B
傷回復性	一部回復せず	5秒	5秒	3秒
硬化膜伸度	85%	80%	75%	70%
XSR-8	膜厚			
	5μm	10μm	20μm	30μm
鉛筆硬度	B	B	B	B
傷回復性	一部回復せず	5秒	5秒	1秒
硬化膜伸度	>100%	>100%	>100%	>100%
XSR-9	膜厚			
	5μm	10μm	20μm	30μm
鉛筆硬度	2B	2B	B	B
傷回復性	一部回復せず	60秒	60秒	5秒
硬化膜伸度	>100%	>100%	>100%	>100%

表-2 膜厚と自己修復性の関係

- 【鉛筆硬度】 500g荷重 JIS-K-5600
- 【傷回復性】 真鍮ブラシで塗膜表面をブラッシングで付いた傷が、見えなくなるのに要する時間
- 【硬化膜伸度】 易接着PETフィルム塗工品を、塗膜にクラックが生じるまで延伸 室温
*PETフィルムが伸度100%で破断、その時点でクラックが生じなかったものを>100%と記載

自己修復コーティングの特徴と 光硬化型開発品の紹介

電子材料事業部 研究開発第一部
佐藤 仁宣

6 最後に

本稿では自己修復コーティング剤の現状について述べたが、一般的なハードコートを代替するには十分といえる状態ではない。特に鉛筆硬度と耐スチールウール性の向上が不可欠であり、この点の改良を現在進めている。

一方で、自己修復コーティングの特長

を活用した用途開発も行っていく必要がある。当社は加工性に注目し加工性と耐傷つき性を両立するコーティング剤として開発を進めているが、その他の活用方法を見出して所謂ハードコートの代替を超えた市場開拓を行う必要性を感じている。