

親水型機能性コート剤

Functional Hydrophilic Coating

中井亮一 / 樹脂・化成品事業部 技術開発部 第一グループ
Ryouichi Nakai Research & Development Department, Resin & Tall Oil Products Division

木口雅雄 / 樹脂・化成品事業部 技術開発部 第一グループ
Masao Kiguchi Research & Development Department, Resin & Tall Oil Products Division



中井亮一



木口雅雄

1 はじめに

近年、塗料やフィルム分野を中心にあらゆる産業において、基材表面を親水化する技術が求められている。基材表面を親水化することで発現する特徴ある機能として、防曇性、帯電防止性、防汚性等が挙げられ、基材表面を親水化するための技術としてすでに実用化されている代表例を下記に示す¹⁻²⁾。

- ① 基材エッチング処理、プラズマ処理
- ② 基材表面への界面活性剤の塗布もしくは基材へ直接混練
- ③ 親水性樹脂を塗布
- ④ 光触媒作用を利用した表面処理
- ⑤ アルカリケイ酸塩等の無機系コート処理

しかし、これらの方法には簡易な塗装工程の確立、基材選択性、硬化方法、コストといったコーティングの課題や使用する環境で性能が左右されるというように、ある特定の条件下でしか機能を発揮できないのが現状である。

代表的な例として、光触媒（酸化チタン）を用いたコート剤は光触媒の光励起に応じて表面を親水化する技術である。この技術により、防曇機能、防汚機能等の特殊な機能を付与してガラス、フィルム、外装材等様々な材料に展開されている。現在、様々なアプローチで改善検討が進められているが、光触媒を用いたコート剤は外部の光が当たりにくい場所、すなわち光励起されない条件下では十分な機能を発揮できないという課題がある。また、プラスチック等の有機系基材に塗布した場合は光触媒作用で基材ごと分解されるため、適用される使用部位が制限されるという課題もある³⁾。

そこで、当社が培ってきた樹脂合成技術・無機粒子分散技術・架橋技術のコア技術を融合して、基材表面を親水化するコート剤を開発した。防曇性、帯電防止性、防汚性の機能に加え、耐指紋付着性および拭き取り性、キズ復元機能を複合化した親水型機能性コート剤「HFC-P01/H-240M」について紹介する。

2 親水型機能性コート剤開発について

親水型機能性コート剤は①親水型機能性ポリマー、②無機粒子、③架橋剤から構成される二液型の熱硬化性樹脂であり、以下に各成分の設計について述べる（図1）。

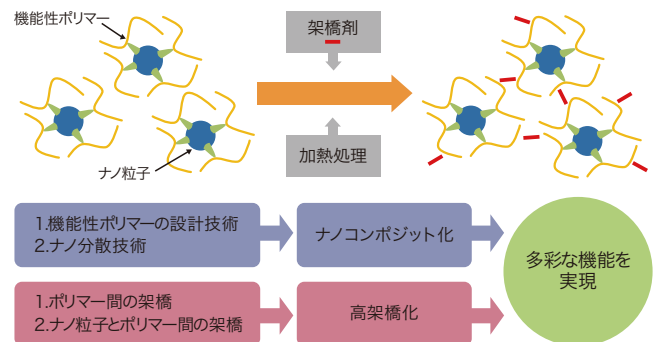


図1：親水型機能性コート剤開発コンセプト

2.1 親水型機能性ポリマー

親水型機能性ポリマー設計において、親水基の種類および最適量、架橋あるいは変性部位となる官能基導入、または無機粒子との分散性確保のため、親和部位を導入した親水型機能性ポリマーを開発した。

2.2 無機粒子分散

ナノサイズの無機粒子に局在する官能基を利用して、親水型機能性ポリマーで修飾あるいは水素結合等で最適な分散状態を維持する設計を試みた。また、硬化過程に無機粒子間で再凝集を起こさず、透明性の高い塗膜を得られるように、親水型機能性ポリマーと無機粒子間に親和部位を導入してナノコンポジット化した「HFC-P01」を開発した。

2.3 架橋

硬化塗膜の諸性能向上のために、架橋剤を使用する二液型熱硬化システムを選択した。「HFC-P01」の持つ官能基と反応性を有し、なおかつ種々の機能が発揮できるように最適な配合とした架橋剤「H-240M」を開発した。

親水型機能性コート剤 「HFC-P01/H-240M」の紹介

3.1 特徴

当社の開発した親水型機能性コート剤は下記の6つの特徴を有する。

- ① 基材表面を親水化
- ② 透明性に優れる
- ③ 幅広い基材への付着性
- ④ 特殊機能発現 (防曇性・帯電防止性・防汚性)
- ⑤ 指紋 (皮脂) 拭き取り性に優れる
- ⑥ キズ復元機能 (細かなキズは復元)

3.2 性状 (スペック)

本コート剤の性状を表1に示す。

表1：親水型機能性コート剤の性状

製品名	HFC-P01	H-240M
樹脂内容	親水型機能性ポリマー	架橋剤
溶剤	MEK ^{※1}	MEK ^{※1}
外観	無色透明	無色透明
粘度 [mPa・s/25°C]	10	10
不揮発分 [%]	30	60

※1 MEK：メチルエチルケトン

3.3 仕様

3.3-1 適用基材

適用できる基材は幅広く、例として金属 (ステンレス・アルミ等) やガラス等の無機系基材からプラスチック類 (ポリカーボネート、ABS、アクリル、PET等) の成形品およびフィルム等が挙げられ、それぞれに対し良好な付着性を示す。

3.3-2 コート剤の割合

使用の際に重量比でHFC-P01とH-240Mを2対1の割合で配合し、十分に混合して使用する。

3.3-3 ポットライフ (可使時間)

本コート剤は二液型の熱硬化性樹脂であるため、HFC-P01とH-240Mを混合することで反応が開始し、塗液粘度は徐々に上昇して最終的に固化する。表2に固化するまでの時間の目安を示す。(ただし、可使時間は溶剤での希釈割合、温度の影響により変動する。)

表2：ポットライフ

温度	15°C	25°C	40°C
ポットライフ	7時間	6時間	4時間

3.3-4 塗布条件

① 硬化温度：(推奨) 70~150°C

また、常温でも反応は進行するが、7日程度の十分な熟成時間が必要。

② 硬化時間：硬化温度と膜厚に依存するが、2~30分程

度で硬化する。

③ 最適膜厚：5~30μm

④ 塗布方法：スピナー、スプレー、ディッピング等

塗膜性能評価結果

表3に本コート剤の塗膜性能評価結果を示す。

表3：親水型機能性コート剤の塗膜性能評価結果

項目	基材	ポリカーボネート	ステンレス SUS304	ガラス	試験条件
Haze 値		0.2	—	0.2	ヘーズメーターにて測定
全光線透過率		92%	—	93%	
接触角	水	32°	34°	33°	接触角計により測定
	n-ドデカン	15°	18°	17°	
破壊硬度		H	2H	2H	三菱鉛筆ユニ
碁盤目試験		100 / 100	100 / 100	100 / 100	1mm間隔カット テープ剥離
衝撃試験		—	○	—	デュボン式 1/2 インチ 500 g -50cm
柔軟性		—	○	—	エリクセン 7mm 以上
耐水性		○	○	○	23°C* 7日 水道水浸漬
耐温水性		○	○	○	90°C* 1時間 温水浸漬
耐酸性		△	△	△	5% 硫酸水溶液 24時間スポット試験
		○	○	○	5% 塩酸水溶液 24時間スポット試験
耐アルカリ性		○	○	○	5% 苛性ソーダ水溶液 24時間スポット試験
耐溶剤性		○	○	○	エタノールラビング 100回
促進耐候性		—	—	○	試験時間 160時間

硬化：120°C×30分、乾燥膜厚：15μm

4.1 塗膜の透明性

塗膜の透明性はヘーズメーターNDH5000 (日本電色工業社製) を用いてHaze値および全光透過率 (%) より評価した。Haze値は0.2以下で塗膜に濁度はなく、全光透過率も92%と塗膜の透明性は高い。

4.2 塗膜の表面特性

塗膜の親水性を協和界面科学社製接触角計Drop Master500にて水接触角を測定した。未塗布のポリカーボネートの水接触角は約90°であるが、本コート剤を塗布することで、水接触角は約30°と良好な親水性を示した (図2)。同様にn-ドデカンの接触角を測定すると20°以下であった。これらの結果が示すように本コート剤は、親水-親油の表面特性を併せ持つ。

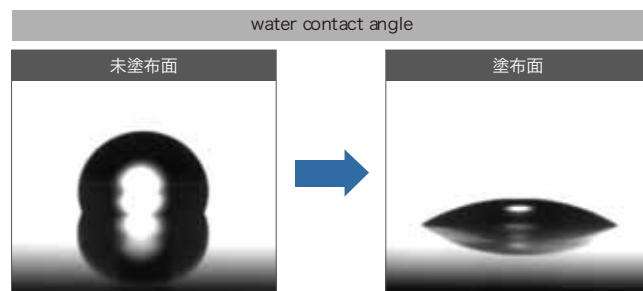


図2：基材表面の親水化

4.3 塗膜硬度

塗膜硬度は鉛筆硬度試験にて評価した。塗膜硬度は基材の硬さにも影響されるが、破壊硬度でH~2Hである。また、塗膜は微弾性を持つ設計であるため、塗膜が破壊されない限り細かなキズは復元する。そのため、キズ硬度も破壊硬度と同じH~2Hといった特徴がある。

4.4 基材への付着性

基盤目密着試験にて付着性を確認した。3種類の基材全てに良好な付着性を示した。その他にアルミ板、アクリル板、PETフィルム等へも付着し、幅広い基材への適用が確認された。

4.5 力学的性能

衝撃試験及び柔軟性試験の結果より塗膜は割れにくく、柔軟性が優れていることを示す。また、引張り試験にて応力-歪み曲線 (stress-strain curve) を測定した結果、塗膜の破断伸び率50~70%、破断強度22~28MPaであった。

4.6 耐水性

塗膜を23°C*7日間水道水に浸漬した。塗膜外観は剥離や白化もなく、良好であった。また、90°C*1時間の条件で温水浸漬試験も実施したが、同様に剥離や白化は認められなかった。

塗膜の表面は親水化しているが、水に対する耐久性が確保されていることが確認できた。

4.7 耐薬品性・耐溶剤性

5%硫酸、5%塩酸、5%苛性ソーダの各水溶液によるスポット試験(24時間)を行った。5%硫酸については若干の白化を起こしたが、5%塩酸、5%苛性ソーダについては塗膜表面に剥離や白化はなかった。また、耐溶剤性をエタノールラビングにて行った。その結果100回以上ラビングしても変化は見られず良好な結果を示した。

4.8 促進耐候性試験

岩崎電気製メタルハイドランプ式超促進耐候性試験機アイスーパーUVテスターSUV-W151にて促進耐候性試験を行った。条件はUV照射(温度63°C、湿度50%)6時間+結露(湿度95%以上)2時間を1サイクルとして計20サイクル160時間行った。塗膜表面の割れ、剥離、変色もなく良好な結果を示した。

5

親水型機能性コート剤の特殊機能

5.1 防曇性

防曇性の試験はガラス板の半面に本コート剤を塗布して、

加湿器を用いて温度28°C、湿度95%の条件下で水蒸気を当てて曇り具合を目視で確認した。

未塗布面は試験直後から曇りはじめるが、本コート剤塗布面は曇りを発生しない(図3)。これは塗布した表面は親水化されているため、水蒸気により塗膜表面に付着した水滴は濡れ広がり、塗布面側は曇りを発生しないという親水化塗膜の機能である²⁾。



図3：親水型機能性コート剤の防曇性

5.2 帯電防止性

帯電防止性の試験はポリプロピレン板を帯電させた後、発泡スチロールの付着具合を目視にて確認した。未塗布面は全面に発泡スチロールが付着するのに対し、本コート剤塗布面は付着していない(図4)。表面抵抗値計で測定を行ったところ、塗布面の表面抵抗値は $1 \times 10^2 [\Omega]$ であった。塗膜表面は親水化のため極性基が存在している。その極性基の影響で空気中へ電荷を離す性質があるため、帯電防止性を発現する³⁾。表面抵抗の値は低くはないが、発泡スチロールを寄せ付けない程度の帯電防止性は発揮する。

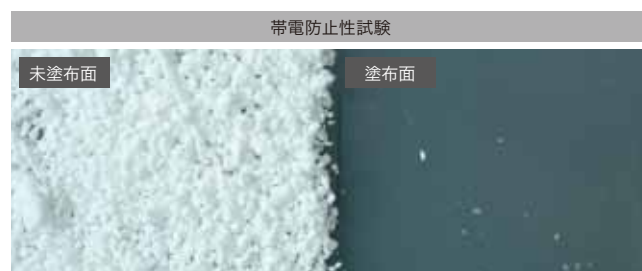


図4：親水型機能性コート剤の帯電防止性

5.3 防汚性

5.3-1 セルフクリーニング機能

セルフクリーニング性は市販のアクリル樹脂(図5左)と本コート剤(図5右)をガラス板に塗布し、油/カーボン顔料=1/1の混合液を汚染物質として塗膜上にスジ状の汚れを付着させた。そして3時間後に1分間流水して、混合液のクリーニング性能を目視にて行った。市販アクリル樹脂を塗布したガラス板は流水後もスジ状の汚れが付着しているのに対し、本コート剤を塗布したガラス板は流水によりほぼ汚れが洗い流されていることが確認された。これは市販アクリル樹脂の水接触角は85°に対し、本コート剤の水接触角は約30°であり塗膜表面の親水性が高く、そ

のため本コート剤の塗布面は油／カーボンの混合液による汚れの隙間に水が入り込み、汚れを洗い流すセルフクリーニング機能を発揮したと考える²⁻³⁾。

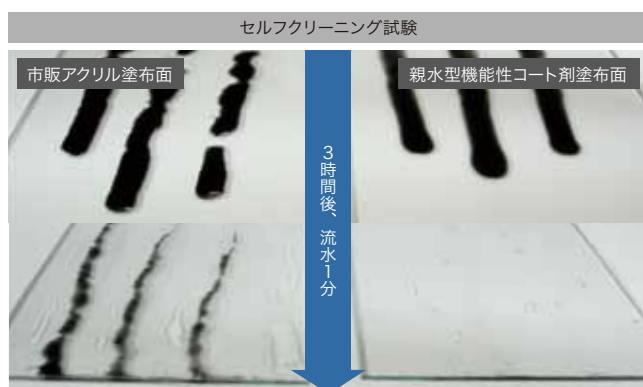


図5：親水型機能性コート剤のセルフクリーニング機能

5.3-2 耐指紋性

耐指紋性の試験はポリカーボネート板（黒）上に本コート剤を塗布して行った。その後、指紋を付着させた直後の状態（図6上）と指紋をベンコットワイパーにて3回拭き取った時（図6下）の塗膜状態を光学顕微鏡で観察した。塗布面に指紋を付着させると未塗布面よりも目立ちにくいことがわかる。また拭き取り後の塗布面にはほとんど指紋跡がついていない。さらに、付着した指紋を指で拭き取ると指紋跡が伸びて目立ちにくい傾向も確認できた。これは塗膜表面が親水・親油の特性を示すために耐指紋性及び指紋拭き取り性が向上したと考える⁴⁾。

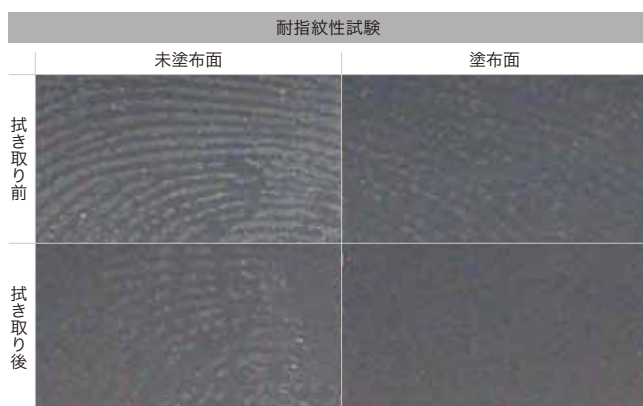


図6：親水型機能性コート剤の耐指紋性

5.4 キズ復元機能（図7）

キズ復元機能は塗膜を真鍮ワイヤーブラシで擦りキズを付けて復元度合いを光学顕微鏡で観察した。比較として市販のハードコート（熱硬化性樹脂）を用いた。市販ハードコート剤のキズ硬度は2Hに対し、本コート剤はHと低い。しかし、真鍮ワイヤーブラシで擦りキズを付けると市販のハードコート剤は復元しないのに対し、本コート剤は5～10分後には擦りキズは全て元の状態に復元した。本コート剤の塗膜は破壊硬度以上で塗膜を破られない限り、細か

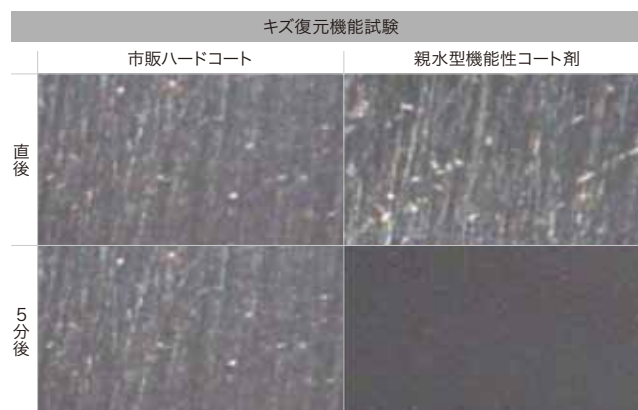


図7：親水型機能性コート剤のキズ復元機能

な擦りキズは復元する特徴が確認された。さらに同様の試験をABS、ポリカーボネート、PET等のプラスチック基材およびガラスでも確認したがその結果、基材本来の硬さに依存してキズの復元速度は異なるが、全ての基材でキズ復元機能を発現した。市販のハードコート剤のように非常に高硬度ではないが、本コート剤の塗膜はゴムのように柔らかすぎず、適度な表面硬度を持ちながら、弾性力を発現する設計としている⁵⁾。

6

まとめ

親水型機能性コート剤「HFC-P01/H-240M」は機能性ポリマーの合成技術と無機分散技術を応用して様々な特徴のある性能を発現する高機能性コート剤である。透明性に優れ、幅広い基材への付着性能といったコート剤の基本性能を持ちながら、親水性を付与することで防曇性、帯電防止性、セルフクリーニング性を発現する。またさらに指紋拭き取り性にも優れ、細かいキズは復元する機能を複合化した高機能複合型コート剤である。

7

おわりに

今回紹介した親水型機能性コート剤「HFC-P01/H-240M」に加え、顧客ニーズに合わせ機能を特化した製品の開発も進めている。今後更に性能を向上させ、用途探索を継続して潜在的ニーズを掴んでいきたい。また、新たな市場ニーズやトレンドに応えられるように更なる機能付加にチャレンジして価値ある製品をご提案していきたいと考えている。

<参考文献>

- 1) プラスチックハードコート剤 (株)シーエムシー(2000)
- 2) めれと(超)撥水、(超)親水技術、そのコントロール (株)技術情報協会(2007)
- 3) プラスチック材料活用辞典 産業調査会 (2001)
- 4) ディスプレー・光学機器の「指紋汚れ」を防ぐ耐指紋性コーティング・フィルム MATERIALSTAGE Vol.7, No.5 2007 P34～60
- 5) 「自己修復材料・自己治癒コーティング」の探索および商品展開 MATERIALSTAGE Vol.8, No.10 2009 P92～109