

ディップコート用無機・有機複合体ハードコート組成物の作製

行木啓記^{*1}、吉元昭二^{*1}

Preparation of Inorganic-Organic Hybrid Hardcoating Composition for Dipping Method

Hirofumi NAMEKI^{*1} and Shoji YOSHIMOTO^{*1}

Industrial Technology Division, AITEC^{*1}

硬さ（耐擦傷性）と耐衝撃性を高レベルで両立したシリカ（チタニア）- ポリビニルブチラール（PVB）無機・有機複合材料を用い、プラスチック基板用ハードコートへの実用化を目的として、生産現場で行われている塗布法の一つであるディップコート法に適した溶液組成物の作製を検討した。一つの方法として、酸触媒として用いていた塩酸をリン酸に替えたところ、ディップコートでは最重要となる液ライフ（ゲル化せずコーティング可能な期間）が3日から7日程度まで改善された。さらに別の方法として、アルコキシドを安定化する目的で用いられるアセチルアセトン反応溶液へ添加したところ、液ライフは最低でも90日以上となり、大幅なロングライフ化を実現することができた。

1. はじめに

著者らは、無機物質であるシリカあるいはチタニアと、有機物質であるポリビニルブチラール（PVB）とをナノレベルで複合化させることにより、従来ではトレードオフの関係にある硬さ（耐擦傷性）と耐衝撃性を、高レベルで兼ね備える材料を開発した¹⁻⁵。この特異な性質を有する材料の応用先として、プラスチックの欠点である傷つきやすさ（擦傷性）を補うハードコートがある。プラスチック用ハードコートは、眼鏡レンズ、サングラス、携帯電話あるいはノートパソコンのディスプレイパネル等、様々な製品に使用されている。

これら製品への実用化に関し最も重要な課題は、実際の生産に向けたスケールアップ、製造ラインに合致した作製方法を確立させることである。実際の生産現場で多く用いられている塗布法としては、回転させた基板へコート液を垂らし、遠心力で液を表面に均一に広げさせ塗布するスピコート法と、液の中へ基板を沈め、それを引き上げるにより液を塗布するディップコート法の二つがある。今回は、中小企業のような少人数での現場で主に行われている、後者のディップコート法に適したコート液（ハードコート組成物）の作製方法について検討した。

2. 実験方法

コーティング液の調製、そしてレンズ基板へのコーティングは、以前の報告と同様な方法により行った²。

ディップコート法への適用に関しては、液の粘性でコート液が塗布可能かどうか判断し、実際の塗布はディップ法でなく刷毛塗りにより行った。

なお、本文および表中の割合%は、特に注記されていない場合、すべて重量%（wt%）を示すこととする。

3. 実験結果及び考察

3.1 酸触媒の種類と液ライフ

ディップコートで最も重要なのは、液のロングライフ化である。ここでは、触媒の塩酸の量を変えてコート液を作製し、ゲル化が起らずコーティング可能な期間、すなわち液ライフを調べた。

結果を表1に示す。通常用いられる塩酸量（PVB 1 g に対し 10 μ l）から、その 1/10 の量（PVB 1 g あたり 1 μ l）の範囲では、液ライフは3日程度で変化がなかった。塩酸量をPVB 1 g あたり 0.2 μ l まで減らすと、液ライフは14日以上となった。しかしこの液を基板へ塗布し乾燥処理しても、白濁しかつムラのある膜しか得られなかった。これは塩酸の量が少なすぎるため、PVBとアルコキシシランとの反応が起こっていないことが原因と考えられる。

触媒が硝酸の場合でもほぼ同様の結果を示し、液ライフは添加量にあまり依存せず3日程度と一定で、添加量を減らしていくとある量を境に反応が起らなくなった。このことは塩酸、硝酸を用いて反応時間をコントロールすることが困難であることを示している。

* 1 工業技術部 材料技術室

表1 各種酸触媒と液ライフ、膜状態

触媒	添加量/ μ l (PVB 1g 当たり)	液ライフ/日	膜状態 (乾燥時)
HCl	10	3	正常
	2	3	正常
	1	3	正常
	0.2	>14	白濁、むら
HNO ₃	10	2	正常
	2	3	正常
	1	3	正常
	0.2	>14	白濁、むら
CH ₃ COOH	10	>14	白濁
H ₃ PO ₄	10	5	正常
	2	7	正常

(複合体試料組成：無機 80%、有機 20%)

[無機：TEOS 40%、A-187 10%、コロイド 30%]

一方、弱酸である酢酸を触媒とした時は、通常用いられる PVB 1g に対し 10 μ l の量の場合も、白濁しかつムラのあるコーティング膜となった。これは、酢酸が反応を起こすために十分な酸としての強さを持っておらず、そのため塩酸添加量が少なすぎる場合と同様、PVB とアルコキシシランとが未反応であるためと考えられる。

酢酸と同じ弱酸であるリン酸を用いた場合、液ライフは 5 - 7 日程度となった。さらにこの液からコーティング膜を作製したところ、外観上均一かつ透明であった。すなわちリン酸を用いることで、これまでよりは保存性の良好なコーティング液の作製が可能となった。

3.2 キレート剤添加

金属アルコキシドのうち、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシドの類は、反応性に富んでおり、触媒なしで加水分解・縮合反応が起こりやすい。この性質は液の取り扱いを困難にしている、そのためにコーティング等で使用する場合には、安定化合物が添加されることが多い。

この化合物としては、中心金属に容易に配位できるような構造を有する - ジカルボニル化合物が使用される。本研究では、そのような化合物の中でアセチルアセトン (b.p.140.5) を用い液ライフの向上を試みた。

その結果を表2に示す。アセチルアセトンをアルコキシド 1 mol に対し 3 mol 添加することにより、90 日以上の液ライフが実現できた。90 日経過後の液から得たコーティング膜は、外観上均一かつ透明であった。

実際の生産現場において、例えばプラスチック眼鏡レンズのハードコート液は、最低 30 日以上ライフを要求されている。酸触媒の量の調整のみではこれをクリアすることはできなかったが、アセチルアセトン添加により、これをはるかに上回るライフを実現することが可

表2 各組成、アセチルアセトン添加量と液ライフ

組成 (%)				アセチルアセトン ()	液ライフ
無機		有機			
TEOS	A-187	コロイド	PVB		
45	5	30	20	0	2日
40	10	30	20	0	3日
20	10	50	20	0	3日
45	5	30	20	3	> 90日
40	10	30	20	3	> 90日
20	10	50	20	3	> 90日

合計アルコキシド mol 数に対する、アセチルアセトン mol 量

能となった。これら試料の密着性、耐擦傷性および耐衝撃性の各性能については、今後評価していく予定である。

4. 結び

シリカ (チタニア) - PVB 無機・有機複合体ハードコートについて、生産現場で用いられる塗布法であるディップコート法に適合できる液の調整を試みた。

まず一つの方法として、酸触媒の種類および量を変えて検討した。これに関しては、従来使用していた塩酸に替えてリン酸を使用することにより、液ライフが 3 日から 7 日程度へと改善された。

もう一つの方法として、アルコキシドを安定化する目的で用いられるアセチルアセトンを反応溶液へ添加した。その結果、液ライフは最低でも 90 日以上となり、大幅な改善が実現された。例えばプラスチックレンズ用ハードコートの生産現場では、30 日が液ライフの要求性能であり、本研究でのハードコート組成物はこれを遙かに上回るライフを実現している。

文献

- 1) 行木啓記：プラスチック基材を中心としたハードコート膜における材料設計・塗工技術と硬度の向上，P186(2005)，技術情報協会
- 2) 行木啓記：プラスチック基材を中心としたハードコート膜における材料設計・塗工技術と硬度の向上，P243(2005)，技術情報協会
- 3) 行木啓記：プラスチック基材を中心としたハードコート膜における材料設計・塗工技術と硬度の向上，P300(2005)，技術情報協会
- 4) 特願 2005-314639
- 5) 行木啓記：愛知県産業技術研究所研究報告，2，10(2003)