



機能性フィルムを表面改質する 水系ウレタン樹脂

高橋 克夫 たかはし かつお
樹脂材料研究所 水系ウレタン研究グループ

機能性フィルムとは、プラスチックフィルムにコーティングや機械的な加工を施したもので、単に包装用の材料としてだけではなく、ガラスに代わる透明材料として、私たちは日常生活の中で多様な製品を利用している。2010年の機能性フィルム製品の販売実績は約1兆7000億円となり、特にフラットパネルディスプレイ（FPD）用途の売り上げは1兆3000億円弱の規模に達し、フィルム市場全体の76%を占めている（図1）。

FPD用途におけるフィルム製品の利用としては、液晶テレビや携帯電話で使用される表示パネル向けの偏光板や位相差フィルム、バックライトユニット構成部材としてのほか、製造プロセス時にもフィルムが使用される。FPD用途における2015年の売り上げは、スマートフォンやタブレットPC製品の伸長に伴い、2010年対比で120%程度の成長が予測されている¹⁾。

本稿では、機能性フィルムにおいて水系ウレタン樹脂が担う役割や技術的な課題と、高機能化に向けた取り組みを説明する。

1. FPDに欠かせない機能性フィルム

FPD用途におけるフィルム種別の販売実績を見ると、PETフィルム、TACフィルム、COPフィルム、PCフィルムなどの基材が使用されていることがわかる（図2）。特にPETフィルムは透明性や寸法安定性、コストパフォーマンスに優れた基材として、液晶パネルに使われるハードコートフィ

ルムやバックライトユニット、プリズムシート、拡散シート、反射防止フィルム、透明導電性フィルムなどの広範な用途に用いられている。一方でTACフィルム、COPフィルム、PCフィルムは優れた全光線透過率や複屈折率が小さいなどの光学特性から偏光板周辺の基材として使用されている。

2. 機能性フィルムの表面改質による易接着性の付与

一般に、プラスチックフィルムは難接着性を示す被着体である場合が多い。二軸延伸ポリエステルフィルムに代表される二軸配向熱可塑性フィルムは、表面が高度に結晶配向しているため、上塗り塗料との密着性が乏しいという欠点がある。また、ポリプロピレン・ポリエチレンなどのポリオレフィン系のフィルムは、表面層に極性基を持たないため、上塗り塗料との密着性が乏しいという欠点がある。これらを理由として、フィルム表面に易接着性を付与するための種々の方法が提案されてきた。

フィルム表面を改質する方法としては、コロナ放電処理、ブラスト処理、プライマー処理、プラズマ処理などの処理方法があり、その中で最も多く利用されているのがコロナ放電処理法である。

コロナ放電処理は、専用の加工装置を用いてフィルムに高周波高電圧を印加し、コロナ放電を発生させる

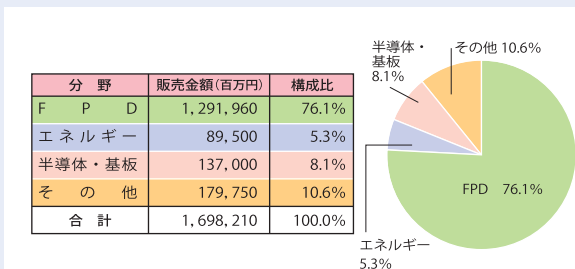


図1 フィルム製品の分野別販売実績(2010年)

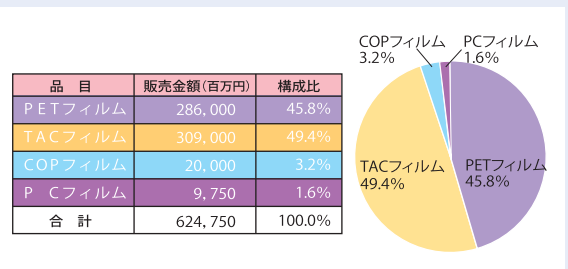


図2 FPDに使用されるフィルムの市場(2010年)



処理方法である。このコロナ放電によって酸素などの気体成分が、活発なプラズマ状態となり、さらに放電によって生じた加速電子がフィルム表面に衝突することで、フィルム表面の分子鎖の切断と含酸素官能基の付加が起こる。その結果、フィルム表面に水酸基やカルボニル基などの極性基を発生させ、易接着性が付与できる。しかしながら、ハードコート層に使用される紫外線・電子線硬化型樹脂、または熱硬化型の樹脂を上塗り塗料とする場合には、コロナ放電処理フィルムであっても十分な密着性が得られず、より高度な表面改質が必要とされる。そこで、基材フィルム上に樹脂によるコーティング層を設けるプライマー処理法が有効となる。

プライマー処理の例としては、延伸フィルムの場合、結晶配向が完了する前のフィルムに樹脂溶液を塗布し、乾燥後に延伸工程、熱処理工程を経ることでフィルムの結晶配向を完成させるインラインコーティングや、延伸フィルムを作成後に樹脂溶液を塗布して乾燥するオフラインコーティングが、現在では工業的に利用されている。

3. コーティング剤に求められる樹脂性能

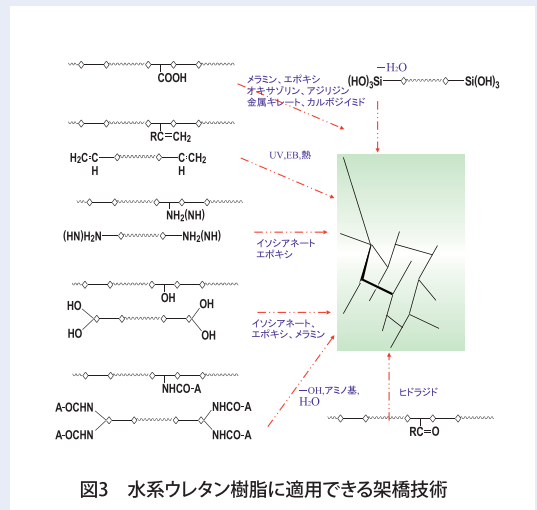
基材フィルム上に塗布されたコーティング剤の基本性能としては、基材および上塗り塗料との優れた密着性、樹脂の透明性が必要とされる。さらにはコーティング層の特性として、塗布後のフィルムの滑り性、巻き取り性、耐ブロッキング性などの加工時のハンドリング性や、耐摩耗性、耐スクラッチ性などの摩耗特性が要求される。また、機能性フィルムが使用される最終製品の長寿命化のため、コーティング剤自体にも長期間の耐久性が必要となる。

4. フィルムコーティングに好適な水系ウレタン樹脂

ウレタン樹脂は、ウレタン結合を有する高分子化合物の

総称であり、工業的にはポリオールとポリイソシアネートとの重付加反応によって得られる。ウレタン樹脂の大きな特長の一つに、各種基材に対する優れた密着性がある。被着体に適した組成や構造を選択できることや、ウレタン結合やウレア結合による高い凝集力がその大きな理由であるが、水系ウレタン樹脂ではその構造内に導入した極性基(親水基)が配向することで、さらに密着性が向上することが報告されている²⁾。

コーティング剤としての要求性能を満たすためには、多種多様な原料の組合せの中から、要求される性能や特性などを考慮してウレタン樹脂の構成成分を選定する必要がある。また、コーティング剤中に架橋剤を使用して樹脂の強度、密着性、耐水性、耐湿熱性などを向上させることも可能となる。その手段として、ウレタン樹脂の骨格中に官能基を導入することにより各種架橋機構を利用して性能の向上が図られる。カルボキシル基と各種架橋剤との架橋機構が一般的であるが、それ以外にも多くの架橋技術を適用できる⁶⁾ (図3)。



1) 熱反応型水系ウレタン樹脂: エラストロン

エラストロンは当社が独自の技術によって開発したウレタン骨格にブロックイソシアネート基を有する熱反応型水系ウレタン樹脂である。ブロックイソシアネート基は活性イソシアネート基をブロック剤で保護し、通常の状態では安定性を保ち、熱処理することでブロック剤が解離し、活性イソシアネート基が再生され、硬化・架橋反応を起こしてウレタン樹脂皮膜を形成する³⁾

(図4)。

フィルム用コーティング剤として使用されるエラストロンは、ポリエステルフィルムをはじめとする各種プラスチックフィルムに対して非常に優れた密着性を有するウレタン樹脂である(表1)。

2) 非反応型水系ウレタン樹脂: スーパーフレックス

スーパーフレックスは非反応型的水系ウレタン樹脂であり、ウレタン樹脂に親水基を付与した自己乳化型、あるいは活性剤を使用した強制乳化型がある。3官能

ポリオールを使用して分岐型プレポリマーを乳化させた後、多価アミン化合物で鎖伸長することで内部架橋構造体の形成が比較的容易にでき、皮膜物性の発現に優れる特長を持つ。また組成物となるウレタン樹脂を高分子量化(Mw=10⁵以上)することで耐溶性や耐薬品性が飛躍的に向上した皮膜を得ることができる。逆に、線状高分子化、分子量の制御により熱融着性を有するウレタン樹脂を得ることも可能である。

スーパーフレックス210は、オレフィンフィルム用コーティング剤として開発した自己乳化型のポリエステル系水系ウレタン樹脂であり、従来と比較して、ポリプロピレンフィルムをはじめとする各種プラスチックフィルムに対して非常に優れた密着性を有する環境に配慮した製品である(表2)。スーパーフレックス210と従来品の水系ウレタン樹脂を延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム基材に10μmの乾燥膜厚になるよう塗布し、80℃で5分間乾燥した試験片の基盤目剥離試験(JIS K5400)による密着性評価の結果を写真1に示す。

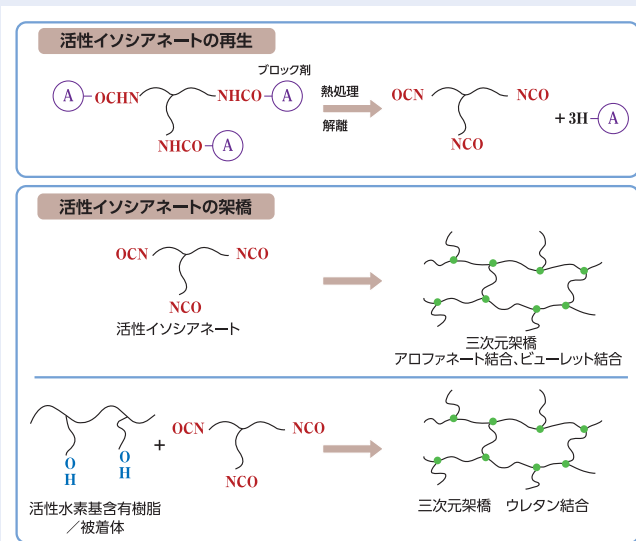


図4 熱反応型水系ウレタン樹脂の反応機構

製品名	PET		PE	OPP	表面タック
	未処理	コロナ放電	コロナ放電	コロナ放電	
エラストロン E-37	100	100	100	0	○
エラストロン H-38	100	100	100	0	◎
エラストロン F-29	100	100	100	100	△

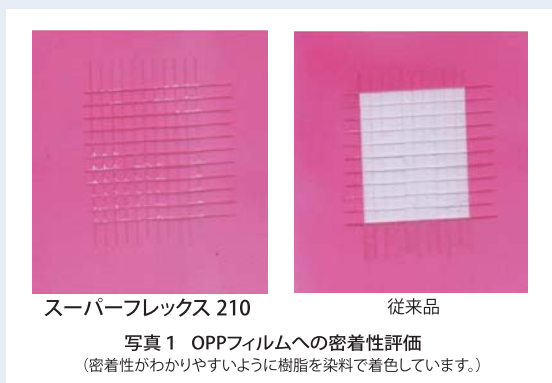
対象フィルム: PET(未処理、コロナ放電処理)、PE(コロナ放電処理)、OPP(コロナ放電処理)
加工条件: PET 120~180℃×1~3分
PE, OPP 80~100℃×1~5分(但し、液pH=7~8のアルカリ域に調整要)
加工浴のpH調整: 炭酸水素ナトリウムで0.2~0.3%対エラストロン(有姿)添加して調整
コーティング膜厚: dry 10μm
評価方法: 密着性: 基盤目ゼロハンテーパー剥離試験(残存率%)
表面タック: 指触判定 ◎ タックなし、○ ほとんどなし、△ タックあり

表1 フィルムコーティング用エラストロンの密着性評価

製品名	スーパーフレックス210						
	OPP	CPP	PET	PE	OPS	PC	ABS
基材	コロナ放電処理	コロナ放電処理	コロナ放電処理	コロナ放電処理	コロナ放電処理	未処理	未処理
密着性	100	100	100	100	100	100	100

*塗工条件 乾燥膜厚:10μm、80℃×5分乾燥
評価方法:2mmマス 基盤目ゼロハンテーパー剥離試験の残存率%
OPP:延伸ポリプロピレン、CPP:未延伸ポリプロピレン、PET:ポリエチレンテレフタレート、PE:ポリエチレン、OPS:延伸ポリスチレン、PC:ポリカーボネート、ABS:アクリロニトリルブタジエンスチレン

表2 スーパーフレックス210の各種基材への密着性



5. コーティング剤の高機能化に向けての取り組み

液晶表示パネルの研究開発は、さらなる高機能化への挑戦が続いている。画質の高コントラスト化や視野角の向上を達成するためには、位相差フィルムによって複屈折率を制御し、光の位相差を無くすことが必要となる。携帯電話やスマートフォンなどのモバイル端末用の液晶では、屋外でも画面を見やすくするために、画面から透過する光や画面に反射する外光を調節するための反射防止フィルムが必要となる。また、光学フィルムの光透過率の向上や集光効率の改善、フィルム自体の薄膜化はバックライトの高輝度化につながり、最終製品の省電力化へと結びつく。

フィルムコーティング用水系ウレタン樹脂の高機能化の一例として、樹脂コーティング層の高屈折率化の要求がある。例えば、ポリエステルフィルム、樹脂コーティング層、ハードコート層の3層積層体の構成において、3層の屈折率の考慮なしでは干渉ムラが発生する。タッチパネルなどのディスプレイに使用すると、視認性が悪化する問題が発生し、このため3層積層体の干渉ムラ対策が不可欠となる。一般的には、干渉ムラを軽減させるためのコーティング層の屈折率は、ポリエステルフィルムの屈折率とハードコート層の屈折率との相乗平均付近と

考えられ、この辺りの屈折率に調整することが理想的である。ポリエステルフィルムの屈折率は1.60程度と高く、一般的にはコーティング層の屈折率を高くする必要がある。

水系ウレタン樹脂の高屈折率化は樹脂組成面からの設計検討と、屈折率の高い無機酸化物の複合化による設計検討が考えられる。前者の場合、硫黄などの屈折率の高い原子を骨格中に導入するか、芳香族化合物の構成比率を上げることで高屈折率化を達成できるが、塗工後のコーティング層の加工特性を合わせることが課題となる。一方で後者の場合、水系ウレタン樹脂と無機物との相溶性が悪い場合には、塗料安定性の悪化による塗工適性の低下やフィルムの透明性の尺度である濁度(ヘイズ値)が悪化する傾向にあるため、無機材料のナノレベルでの均一な複合化が課題となる。

6. おわりに

機能性フィルムの市場は、液晶パネル市場の拡大に伴い飛躍的な伸長を遂げてきた。今後も、FPD分野ではスマートフォンやタブレットPC向けの需要拡大が見込まれており、さらにエネルギー分野でも太陽電池やLED、電気自動車の普及によるリチウムイオン二次電池用の需要拡大が見込まれる。

本稿では、機能性フィルムの表面改質に利用される水系ウレタン樹脂について紹介した。当社が長年培ってきた水系ウレタン樹脂の技術をベースに、新たな機能を付与することで市場のニーズにおこたえする高機能製品を生み出していきたいと考える。

参考文献

- 1) 2011 フィルム用高機能材料の市場展望とフィルムメーカー戦略
- 2) 中前勝彦 他: 日本接着学会誌, 31 (3), 70 (1995)
- 3) 第一工業製薬(株): エラストロン技術資料
- 4) D.Dieterich: Progress in Organic Coatings, 9, 281 (1981)
- 5) J.W.D.Rosthauser et al: Adv.Urethan Sci Technol. (USA) 10, 121-162 (1987)
- 6) 中山雅晴: 色材協会紙, 63(2), 82 (1990)