

光学用機能性フィルム向け 水系ウレタン樹脂の技術開発

近年、液晶テレビ、パソコン、携帯電話、タッチパネルを搭載したスマートフォンやカーナビゲーションシステムなどフラットパネルディスプレイ（FPD）を用いた電子製品が広く普及している。たとえば、液晶テレビの世界出荷台数は、2014年で2億2千万台、2019年には2億5千万台と15%の伸長が、スマートフォンは2014年で13億台、2019年では18億台と40%の伸長が予測され、いずれも大きな市場である¹⁾。欧州、日本、中国などの先進国については、いずれも普及期を過ぎた感があるものの、買い替えサイクルが早いこと、新興国での普及を見込んだ需要が考えられる。本稿ではFPDやタッチパネルに組み込まれる技術および、それに用いられる光学用機能性フィルムに対して、当社水系ウレタン樹脂の担う役割と、さらなる技術向上への取り組みについて述べる。

1. FPDに必要な不可欠な光学用機能性フィルム

1.1 光学用機能性フィルムについて

FPD向けの基材フィルムの種類別では、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの規模が最も大きく、また、トリアセテートセルロース（TAC）フィルムやシクロオレフィンポリマー（COP）フィルムが、販売数量、金額ともに伸びている¹⁾。

FPDには、多くの光学用機能性フィルムが用いられており、一例として、偏光板用保護フィルム、反射防止フィルム、位相差フィルム、バックライト周辺フィルム、透明導電性フィルムなどが挙げられる。これらはPETなどの基材フィルムにさまざまな機能を有する上塗り塗料がコーティングされたり、フィルム同士が貼り合わされたりして、機能を発現させている。

一般的に光学用機能性フィルムに用いられる基材フィルムは、加熱延伸により成型される（図1）。これにより材料の表面が高結晶配向し、表面エネルギーが小さく不活性になるため、上塗り塗料の密着性が乏しくなる。またポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）などのポリオレフィン系の基材フィルムについては表面層に極性基を持たないため、より密着性が劣る。

密着性を改善する目的で、コロナ放電処理、プラズマ処理や易接着（プライマー）処理が施される。コロナ放電処理とは、高周波高電圧を印加することによってコロナ放電を発生させ、加速電子が基材フィルムの表面に衝突し、この表面に含酸素官能基付加が起こる。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が発生することで、濡れ性や密着性が向上する。

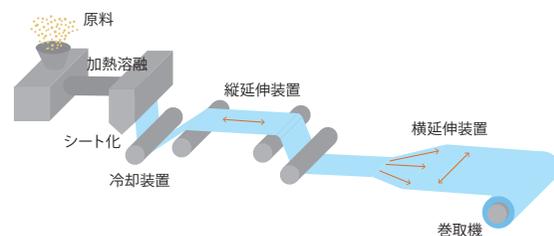


図1 加熱延伸による基材フィルムの製造方法

ただしコロナ放電処理では密着性が不十分である場合、光学用機能性フィルムの基材フィルム上に水系ウレタン樹脂をプライマー層として設けることが有効である。

1.2 プライマー層としての水系ウレタン樹脂の役割

光学用機能性フィルムのプライマー層に求められる性能としては、PETやTACなど基材フィルムとの密着性だけでなく、上塗りのコーティング剤との密着性についても必要である。また、インライン加工の場合、フィルムの加熱延伸加工前にプライマー層をコーティングするので、プライマー自体がその延伸工程に追従するような性質を兼ね備えなければならない。

1.2.1 水系ウレタン樹脂とは

水系ウレタン樹脂とは、ポリオールとポリイソシアネートの重付加反応によって得られたウレタン樹脂を水に乳化したものであり、その乳化手法によって2つに大別される。一方は、ウレタン樹脂中にアニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基などの親水性のセグメントを導入することで乳化させる自己乳化型、もう一方は界面活性剤によって強制的に乳化させる強制乳化型である。

さらに非反応型と反応型に分けられる。非反応型水系ウレタン樹脂は、高分子量化されたウレタン樹脂の乳化物であり、一方反応型水系ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートの反応によって生成した末端のイソシアネート基をブロック剤で保護し乳化したものである。このブロックイソシアネート基は、一定の熱エネルギーを与えることでブロック剤が解離し、イソシアネート基が再生する。それによって、水酸基やアミノ基などの活性水素化合物と反応、または自己架橋によって、三次元架橋構造を形成する（図2）²⁾。

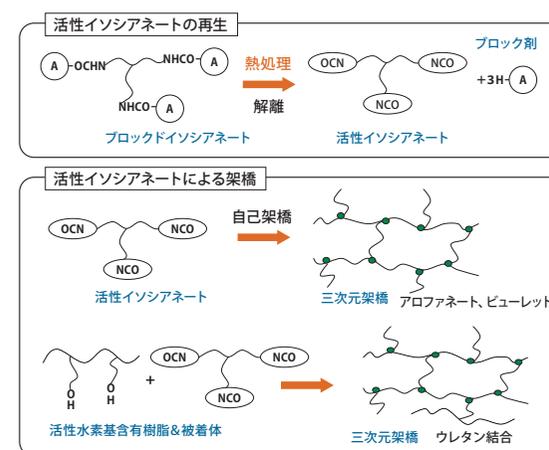


図2 反応型水系ウレタン樹脂の架橋剤としての利用

水系ウレタン樹脂の基本構造は、図3に示すようにソフトセグメントとハードセグメントから構成されている。ソフトセグメントは主にポリオール由来の非結晶性部分であり、樹脂に柔軟性・屈曲性・耐寒性を与える。一方、ハードセグメントは主にウレタン結合やウレア結合からなる結晶性部分であり、樹脂に強靭性・耐溶剤性・耐熱性・耐摩耗性を与える。これら相反する性質を樹脂にバランスよく配合することによって、柔軟性と強靭性を兼ね備えた素材を作製することが可能である。

1.2.2 水系ウレタン樹脂の基材フィルムへの密着性

水系ウレタン樹脂が各種基材フィルムとの密着性に優れる理由として、まず骨格中にウレタン結合やウレア結合、ポリオール中に含まれるエステル結合やカーボネート結合などの凝集エネルギーの高いセグメントが存在することである。加えて、自己乳化型の水系ウレタン樹脂においては、導入された親水性のセグメントであるアニオン性基やカチオン性基などの極性基が

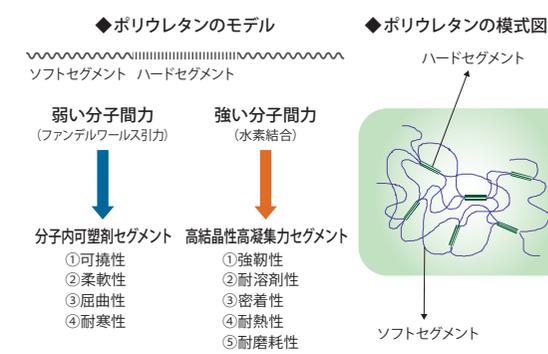


図3 ウレタン樹脂の擬凝集結晶構造モデル

基材フィルムへ配向していることも寄与していると考えられる³⁾。

さらに、物理的な性質として、水系ウレタン樹脂の弾性率、ガラス転移温度、融点などを制御することによって、光学用機能性フィルムのプライマーとしての密着性および加熱延伸に追従するような加工性を付与することが可能である。

1.2.3 光学用機能性フィルムのプライマー

水系ウレタン樹脂の組成面、物性面からの分子設計により、光学用機能性フィルムのプライマーとして開発した当社製品のスーパーフレックス[®]は高分子量の非反応型の水系ウレタン樹脂である。

その一例としてスーパーフレックス210は、自己乳化型のポリエステル系の水系ウレタン樹脂であり、コロナ放電処理が施されたPETフィルム、OPPフィルムやCPPフィルムなどさまざまな基材フィルムへの密着性に優れる特長を有する（表1）。

表1 スーパーフレックス210の各種基材フィルムへの密着性評価

製品名	スーパーフレックス210						
	OPP	CPP	PET	PE	OPS	PC	ABS
基材フィルム	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、乾燥条件：80℃×5分
評価方法 2mmマス基礎目セロハンテープ剥離試験の残存率%
対象フィルム 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

反応型水系ウレタン樹脂である当社製品のエラストロン[®]は、各種基材フィルムへの密着性に優れ、プライマーとして適している。その製品例を表2に示す。

エラストロンE-37およびF-29はコロナ放電処理

表2 エラストロンシリーズの各種基材フィルムへの密着性評価

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	△

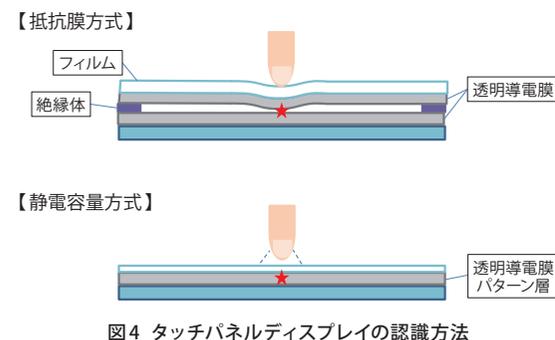
対象フィルム PET(未処理、コロナ放電処理)、PE(コロナ放電処理)、OPP(コロナ放電処理)
 塗工条件 乾燥膜厚:10μm
 乾燥条件:PET 120~180°C×1~3分
 PE,OPP 80~100°C×1~5分(但し、液pH=7~8のアルカリ域に調整要)
 pH調整:炭酸水素ナトリウムで0.2~0.3%対エラストロン(有姿)添加して調整
 評価方法 密着性:2mmマス基盤目ゼロハンテーパー剥離試験の残存率%
 表面タック:指触判定 ○ほとんどなし、△タックあり

PETだけでなく、未処理のPETフィルムへの密着性に優れる特長を有する。

2. タッチパネルディスプレイに求められる機能性付与層

2.1 タッチパネルディスプレイについて

タッチパネルの基本的な原理については、タッチ箇所の認識方式によりいくつかの種類に分けられるが代表的な方法として2種類挙げられる。一つは抵抗膜方式、もう一つは静電容量方式である(図4)。



抵抗膜方式は、2枚の電気抵抗のある膜が触れたことで発生する電気の電圧を計測することによって位置を検出する。その仕組みから、「感圧式」とも呼ばれる。原理は、透明導電膜として錫ドープ酸化インジウム(ITO)が設けられた素材を透明導電膜間が向い合う方向に貼り合わせ、指などで押した時にITO膜同士が接触することによって認識される。

一方、静電容量方式については、さらにいくつかの方式に細分化されているが、代表例として投影型静電容量方式について説明する。この方式のパネルはマトリックス状にITO膜がパターン形成されており、指が近づくと体内の微量な電流を感知して、電極の容量変

化が生じることによって認識される。指先を軽くタッチするだけで認識され、高い精度での位置認識、マルチタップやフリックなどにも対応することから、スマートフォンやタブレット端末にはこの方式が多く採用されている。

特に静電容量方式タッチパネル用途に構成される光学用機能性フィルムとして屈折率調整層があり、高屈折率層、低屈折率層のコーティングが必要となる。屈折率の高いITO膜をパターン配置しており、ITOの有るところと無いところの反射率が異なるため、ITOパターンの可視(骨見え)が問題となる。そのため、屈折率調整層を挿入することで透過率の向上および光の干渉や反射率を調整し、電極パターンを不可視化するというものである(図5)。

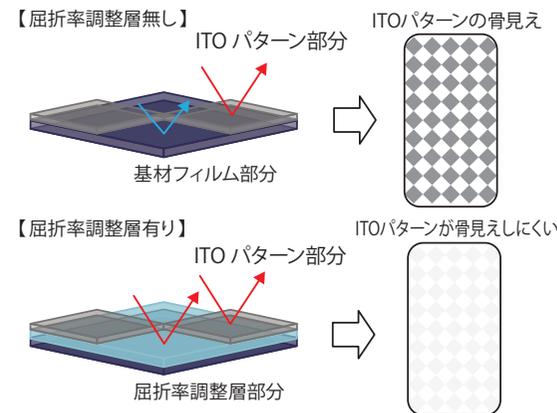


図5 屈折率調整層の役割

2.2 屈折率調整層の高屈折率化

屈折率調整層は、高屈折率層と低屈折率層が組み合わされている。

物質の屈折率nは体積と電子密度に関係した値であり、Lorentz-Lorenzの式で表される(図6)。この式が示すように、材料を高屈折率化するためには、材料の設計面において、分子屈折を上げることと分子体積を下げる必要がある。分子屈折を上げるためには分子の分極率を上げることが必要であり、それにはフッ素以外のハロゲンや硫黄原子の導入や、芳香族導入を増やすことによって分極率を増大できる。高屈折率層は基材フィルムとの密着性や加工性、透明性などの特性と合わせて考慮する必要がある。

また原子屈折率の高い無機化合物との複合化によっても高屈折率化することができる。その無機化合物としては酸化ジルコニウム、チタン化合物などが挙

げられる。有機化合物であるウレタン樹脂と、無機化合物の相溶性を向上させ、塗膜の透明性を低下させないことが必要不可欠である。

$$n = \sqrt{\frac{2 \left[\frac{R}{V} + 1 \right]}{1 - \left[\frac{R}{V} \right]}}$$

n = 屈折率
[R] = 分子屈折
V = 分子体積

図6 Lorentz-Lorenzの式

2.3 水系ウレタン樹脂による高屈折率層付与

上述の材料設計の基礎をもとに、高屈折率層へ適した水系ウレタン樹脂を開発した(表3)。

表3 当社水系ウレタン樹脂の基材フィルムへの密着性と光学特性

製品名	スーパーフレックス210	開発品A	開発品B
イオン性	アニオン	アニオン	アニオン
基材密着性*1			
コロナ処理PET	100	100	100
未処理PET	0	100	100
カーボネート板	100	100	100
コロナ処理PP	100	0	0
光学特性(基材フィルム:PET, 膜厚:乾燥1μm)*2			
屈折率(λ=589nm)	1.52	1.57	1.70
全光透過率(%)	89	89	89
Haze(%)	1.8	1.8	1.8

*1 塗工条件 乾燥膜厚:1μm、乾燥条件:120°C×1分
 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%
 *2 屈折率測定 プリズムカプラー、589nmに対する屈折率
 全光透過率、Haze測定 Haze meter Suga HGM-2DP
 (基材フィルム:PET、膜厚:100μm、片面コロナ処理:1.8%Haze)

開発品Aはアニオン性の水系ウレタン樹脂であり、屈折率(λ=589nm)1.57を有する。特長として、透明性に優れ、未処理PETやポリカーボネート(PC)への密着性にも優れる。

また開発品Bは水系ウレタン樹脂と無機化合物である酸化ジルコニウムとを複合化させたものであり、屈折率1.70を示す。この通り、水系ウレタン樹脂と酸化ジルコニウムの相溶性を向上させる界面制御技術を導入することで2つの成分が分離せず、塗膜にした際の透明性に優れたフィルムを形成することができる(図7)。なお、無機化合物である酸化ジルコニウムの量を変化させることで、任意の屈折率に調整することが可能であり、さまざまな光学用機能性フィルムへ使用することが可能である。

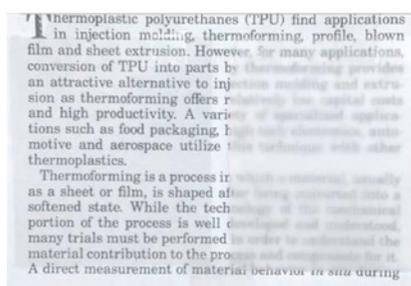


図7 酸化ジルコニウム複合化ウレタンの透明性
 (左:開発品B、右:相溶不良品、乾燥膜厚:4μm)

3. おわりに

今後、モノがインターネットにつながる「IoT」がさらに進み、FPDが活躍する用途が増える。大型化、薄型化、軽量化、視認性の性能向上、およびフレキシブル化が求められると同時に品質に対する要求が高度になってきている。また、車載される静電容量方式のタッチパネルディスプレイやウェアラブルディスプレイ、産業用ディスプレイなど、ますます新しい市場展開が期待される。

当社は、さらに密着性に優れたプライマーの開発、屈折率制御技術と、加工性、透明性などの技術を組み合わせ、薄くて軽く、丸めることもできるフレキシブルディスプレイなど、FPDの進化に必要な機能性を付与できるユニークな材料開発を、引き続き行っていく。

《参考文献》

- 2016 高機能フィルム&コーティング材の市場展望とメーカー戦略(株式会社 富士経済)
- 第一工業製薬(株):エラストロン技術資料
- 中前勝彦 他:日本接着学会誌,31(3),70(1995)
- 2014 タッチパネルと構成部材市場の将来展望(株式会社 富士経済)
- 光学用透明樹脂の高屈折率化、低屈折率化技術(株式会社 技術情報協会)



水上新也 みずかみ しんや
 樹脂材料開発研究部
 水系ウレタングループ
 主任研究員