



技術解説

プラスチックシートの表面機能付与技術

中内 純*

Surface Modification Technology of Plastic Sheets

Key Words : UV hard coating, antistatic coating, antifog coating

1. はじめに

メタクリル樹脂やポリカーボネート樹脂からなる透明シートは、無機ガラスシートに比べ軽量で耐衝撃性に優れることから、看板や照明カバー、最近では、カーポート、高速道路の遮音壁等、幅広い分野で使用されるようになってきている。我が国における1995年度の生産量は、両者あわせると9万t程度になった模様である。輸入材の流入が年々増加してきており、比較的堅調だった価格もボウダレス化の波をうけ、低下してきている。シートメーカー各社は、収益力確保のため、汎用材のさらなる製造コスト削減と種々の機能付与による高付加価値の差別化グレードの開発を進めている。本稿では、筆者の関係する三菱レイヨン社で開発されたプラスチックシートの表面機能付与技術と、他社で行われてるこの分野の最近の技術開発動向についての概要を紹介したい。

2. プラスチックシートの表面機能付与技術

2.1 メタクリル樹脂連続製板方式を利用した表面機能付与

二組の鏡面研磨した金属ベルトを用い、ベル

トの両端に塩化ビニル製のチューブを挟み込み、空隙を形成したベルト間にメチルメタクリレートの部分重合物(シロップ)を流し込み、加熱、重合を完結させて、メタクリル樹脂板とする連続キャスト製板プロセス技術をいち早く確立したが、近年このプロセスに、表面機能付与の為に付属装置を組み込み、耐擦傷性や耐薬品性を付与した表面硬化板(アクリライトーMR)、帯電防止能を付与した帯電防止板(アクリライトーTB)やステンレスベルトの表面にあらかじめ表面加飾したアクリルフィルム(三菱レイヨン製:アクリプレン)を貼り付けた後、シロップを流し込んで製板した、二層板を製造する技術を確認した。

以下、これらの技術の概要について説明する。

1) 表面硬化板¹⁾

製造プロセスの概要は、以下の通りである。表面硬化膜をあらかじめ金属ベルト表面に形成させた後、シロップを流し込んで重合を完結させ、ベルトから樹脂板が剥離する際、ベルト表面に形成させた硬化膜が樹脂板表面に転写される仕組みとなっている。表面硬化膜の形成は、ベルト表面に定量的に供給される硬化液(多官能アクリレート、光開始剤、離型剤等からなる紫外線硬化性組成物)をポリエステル(PET)フィルムでプレスロールを介して挟み込み、紫外線をPETフィルム上から照射し、ベルト表面で硬化させた後、PETフィルムを剥離することにより行われる。その後は通常の連続製板と同様のプロセスで表面硬化板が製造される。このプロセスでは、金属ベルトと硬化膜との間の密

* Jun NAKAUCHI

1948年4月29日生

昭和48年大阪大学工学部・応用化学科修士卒業

現在、三菱レイヨン(株)、樹脂開発センター、センター長、工学博士(1989)、材料化学
TEL (08275) 2-4159
FAX (08275) 3-7779



着性が重要で、製板終了後には硬化膜が容易にベルト表面から剝離できるような、適度な密着性を付与する離型剤の選定が重要なポイントとなっている。このシートは、電気製品の銘板等に使用されている。

2) 帯電防止板²⁾

帯電防止板は、側鎖に4級アンモニウム塩基を有するメタクリレート、側鎖にポリエチレンオキシド鎖を有するメタクリレート及びメチルメタクリレートの共重合体からなる帯電防止剤の溶液を、ベルト表面にコーティングした後、シロップを流し込んで製板される。重合中、帯電防止剤の塗膜中にメチルメタクリレートモノマーが浸透し、製板終了後、樹脂板表層は数ミクロンの深さまで帯電防止ポリマーとメタクリル樹脂とのブレンド層となる。この為、比較的高い表面硬度を保持しつつ帯電防止能が発現する仕組みとなっている。

3) 二層板³⁾

表面加飾したアクリルフィルムをステンレスベルト表面に貼り付けた後、フィルム上にシロップを流し込んで重合さすことにより製板される。着色あるいは印刷したアクリルフィルムを用いることにより、表裏の色が異なる積層板や表面に絵柄をもつ化粧樹脂板を作成することができる。

以上が、メタクリル樹脂の連続重合装置を利用した表面機能付与技術の概要である。次に押出板製造装置を利用した表面機能付与技術について紹介する。

2.2 押出板製造プロセスを利用した表面機能付与技術

三菱レイヨンでは、押出板製造プロセスにインラインで表面機能を付与するため、以下に示すようなプロセスを開発した。連続製板プロセスの場合と異なる点は、定量的に注がれる機能付与のための硬化液がPETフィルム表面にまず塗布され、その後、プレスロールを介して樹脂板表面に圧着される点である。PETフィルム上から紫外線を照射して硬化液を光硬化させた後、PETフィルムを剝離して硬化膜を押出板表面に形成さすという方式である。光硬化液に種々の機能をもたすことにより、耐擦傷性、耐薬品性、耐候性、帯電防止性、防曇性等を付

与することができる。押出板の中でもポリカーボネート樹脂板は透明性と優れた耐衝撃性を合わせ持つ為、今後の成長が期待されているが、耐候性や耐擦傷性に劣るため表面機能の改質が最も必要とされる樹脂板である。以下、開発したポリカーボネート(PC)樹脂板への表面機能付与例について紹介する。

1) 表面硬化板⁴⁾

硬化膜の形成には、多官能アクリレート、光開始剤、紫外線吸収剤等からなるアクリル系の紫外線硬化液を用いている。技術のポイントは、PC樹脂と密着性、耐候性が良く、かつ表面硬度の高い多官能アクリレートの配合と紫外線硬化剤の存在下でも硬化可能な開始剤の選定、及び十分な密着性を付与するための基板温度及び圧着時間等の製造条件の設定である。このようにして製造されたPC表面硬化板は、ダイヤライトーSHの商標で上市されており、アーケードの屋根、高速道路の透光性遮音壁等に使用されている。

2) 防曇板⁵⁾

最近、片面に防曇性を有する硬化膜、もう一方の面に曲げ成形可能な耐擦傷性を有する表面硬化膜を形成させたPC樹脂板をヘルメットシールド用に開発した。防曇膜は、多官能アクリレートに吸水性ポリマー及びノニオン系とアニオン系の界面活性剤を混合したものを、又、成形加工可能な硬化膜は、架橋密度を下げかつ、弾性を発現する特殊なアクリレートを添加したものが用いられている。このシートは、ヘルメットシールドのみならず他の顔面シールドや曇り防止を必要とする各種グレイジング用途への応用が期待されている。

2.3 ディッピング方式による表面機能付与技術

三菱レイヨンで最初に開発された方式で、切断された一定サイズの樹脂板を調整した光硬化液浴槽に浸漬した後、引き上げ、紫外線を周囲から照射して硬化さすパッチ方式の表面処理技術である。シート状のものに限らず、自動車のヘッドライトカバーのような成形品にも適用できるのが特徴であるが、硬化液が多量に必要でかつインラインのプロセスに比較すると、どう

しても生産性に劣るのが欠点である。本技術は、メタクリル樹脂及びPC樹脂シート双方の小ロットの表面処理に使用されている。

2.4 ガラス性の型を用いたバッチ式の表面機能付与技術

小ロットの差別化品に対する市場の要求に応えるため、表面に防眩加工したガラス板を用い、メタクリル樹脂板とこのガラス板の間に光硬化性液を充填し、紫外線で硬化させた後、ガラス板を取り除いて防眩加工したガラス面を樹脂表面に転写することにより、防眩性表面硬化膜を有するメタクリル樹脂板を製造している⁶⁾。この樹脂板は、アクリライトーNGの商標で、各種ディスプレイのフィルターとして使用されている。

以上が、三菱レイヨンで開発された表面機能付与技術である。写真1～3に実際の用いられている用途の一例を示しておく。

以下、その他の他社で開発された樹脂板の表面機能付与技術を紹介する。

2.5 共押出法による樹脂板の表面機能付与技術

複数の押出機を特殊な構造を有するダイスに連結して、ワンステップで複層構造を持つシートが製造されている。数十ミクロンから数百ミクロンの厚さの表皮層を有するいわゆるサンドウィッチ構造のシートで、メタクリル樹脂板の場合は、表皮層にポリエーテルエステルアミドのような練り混み式の永久帯電防止剤をブレンドして、帯電防止性を付与した照明用の乳白色板が製造されている⁷⁾。PC樹脂の場合は、表皮層に多量の紫外線吸収剤を添加し、耐候性を向上させたシートや⁸⁾、表皮層をポリメチルメタクリレート樹脂とすることで、耐候性を付与する試みもなされている⁹⁾。この方式の特徴は、高い生産性を有すること、機能付与した表皮層が成形加工性を有するため、通常のシートの加工プロセスに適用可能な点である。

2.6 熱硬化性の塗膜をディッピング方式により形成させることによる表面機能付与

代表的な例は、ゼネラルエレクトリック社が開発した、PC樹脂の耐候性及び耐擦傷性を改良した表面硬化シートである¹⁰⁾。このシートは、ポリカーボネート樹脂板の表面にまずプライマー

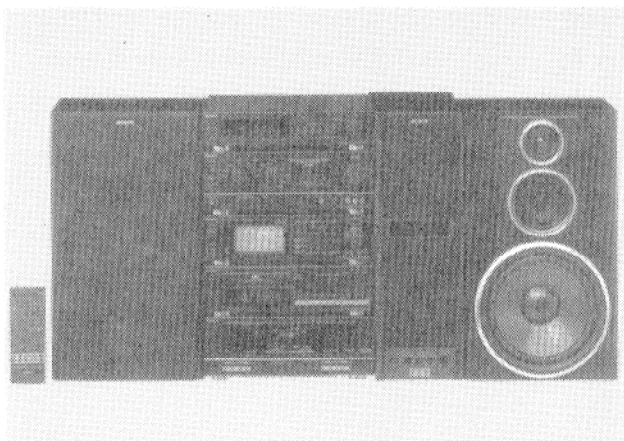


写真1 オーディオ用銘板 (アクリライトーMR)

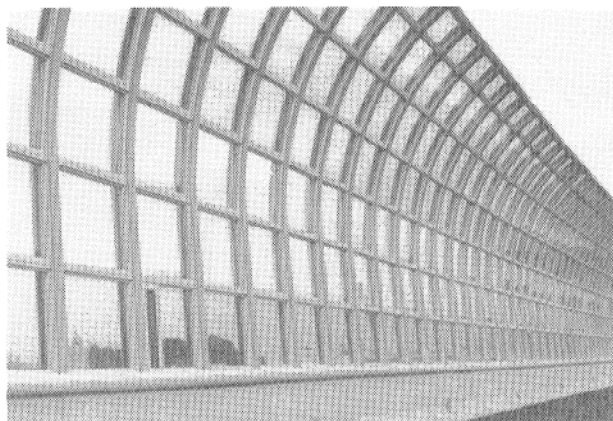


写真2 高速道路用透光性遮音板 (ダイヤライトSH)

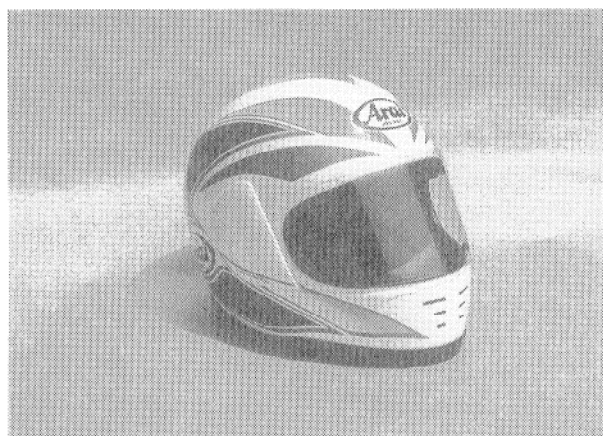


写真3 ヘルメットシールド用防曇板 (ダイヤライトSH)

層を塗布乾燥させた後、ゾルーゲル方式でシリカガラスをその上に塗布乾燥させて形成させることにより製造される。無機ガラス薄膜を表面に有するため、耐候性や耐擦傷性に極めてすぐれており、「マーガード」の商標で市販されている。このシートは、米国では車両用のグレイ

ジングに使用されている。品質的には優れているが、パッチ処理で硬化膜形成に長時間を要するため、生産性が悪く高価であるのが欠点である。

アンチモンをドーブした酸化スズや酸化インジウムのような無機の透明導電性微粒子を光硬化性の塗料中に分散させた硬化液を樹脂板表面に塗布、硬化させることにより、帯電防止能と耐擦傷性を有するシートも開発されており、クリーンルームの窓などに用いられている¹¹⁾。マイクロビーズ等を硬化液に分散させ、塗布硬化させ、光拡散性や防眩性等の光学的な機能を付与する試みも多々行われているが、まだ開発のステージのものが多¹²⁾。

2.7 押出板へのフィルムのラミネーションによる表面機能付与技術

押出板製造プロセス中に表面硬化あるいは加飾したフィルムをプレスロールを介してラミネーションすることにより、機能付与する試みがなされている¹³⁾。二層板の製法でつくられる化粧樹脂板と同様のものが押出板でも製造可能である。塩化ビニルシートの世界では、このような化粧板はポピュラーだが、メタクリル樹脂やPC樹脂板ではこれからの技術である。

3. お わ り に

メタクリル樹脂板やPC樹脂板に代表されるプラスチックシートの市場は、今後は国内から中国をはじめとしたアジアのマーケットへと展開されていくことになろう。これにともない汎用材の生産基地も海外移転が進むことになると思われるが、日本のメーカーが世界のマーケットの中で、指導的役割を果たしていくには、汎用材の生産技術の向上もさることながら、表面機能付与技術のような高度な付加価値技術の開発によって、世界のシート技術をリードしてゆ

くことが必要と思われる。なぜなら、今後、マーケットの牽引者となるであろう開発途上国の期待するのは、自国ではできない高度な技術であり、そのような技術開発力を有するものとの連携だから。ボーダレスのマーケットの中では、世界中のシートメーカーから欲しがられる技術を有するもののみが、生き残ってゆくことになるだろう。そういった意味で我々技術者にかかる期待は、今後、益々大きくなってくると言えよう。

参 考 文 献

- 1) 特公昭56-53488, 特開昭60-258213.
- 2) 特許1985268号, 特開平4-272638, 特開平4-278348, 特開平4-296334.
- 3) 特許1340155号, 特許1384570号, 特開昭54-157166.
- 4) 特開平1-308416.
- 5) 特開平7-330933.
- 6) 実開昭52-1896, 特公平2-25668.
- 7) 特開平7-1682, 特開平7-9633.
- 8) 特開平6-312493.
- 9) 特開平7-223298.
- 10) Michael R. Lapinski and Jeffrey Hutchinson, Preprints of SAE International Congress and Exposition, Paper Series 950804, Detroit, Michigan, Feb.27-Mar.2 (1995)
- 11) 特開平6-240028, 特開平6-240032, 特開平6-248099, 特開平7-33893, 特開平7-41705, 特開平7-150078, 特開平7-178880, 特開平7-48462, 特開平7-48463.
- 12) 特開平7-198912, 特開平7-218705, 特開平7-225302.
- 13) 特開平6-270350, 特開平7-9560, 特開平7-195631.

