

高付加価値アクリルフィルム テクノロイ®の開発

住友化学(株) 基礎化学品研究所
落合伸介
佃陽介
小山浩士

Development of Value Added Acrylic Film ‘TECHNOLLOY®’

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Basic Chemicals Research Laboratory
Shinsuke OCHIAI
Yousuke TSUKUDA
Koji KOYAMA

Technolloy® is an acrylic resin (PMMA) film with extremely smooth, hard, and highly glossy surfaces. Because of these characteristics, Technolloy® film is widely used for automobile interior and household electrical appliance parts, often as an alternative to organic solvent paints. In addition, this film is suitable for use as a substrate film for coating; its potential for use in optical film applications is extremely promising.

In this paper, we review some basic performance characteristics of our Technolloy® film, and provide some examples of its application.

はじめに

1. 背景

テクノロイ®は、当社が研究開発し、クリーンルーム内での製造から販売までを一貫して行なっているアクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート樹脂：PMMA）フィルムの商標名である。

PMMAは、その光学的性質（高透明性など）や優れた耐久（耐候）性、高い表面硬度などの特徴を有する樹脂であり、古くは航空機の風防、近年では自動車のリアランプカバー・照明用カバー・各種の看板用材料・表示材の部材・大型水槽などに用いられている。

アクリルフィルムは、アクリル系ゴムを主成分とする材料をフィルム化した、表面鉛筆硬度としては4B程度の軟質アクリルフィルムが市場に多く流通しており、ポリカーボネート（PC）板・塩ビ製壁紙・鋼板の表面への主にラミネート素材として用いられてきている。これらのラミネーションシステムについては、目的に応じた各種の工法が提案されている¹⁾。

アクリルフィルムの供給メーカーとしては、三菱レイヨン(株)・(株)カネカ・住友化学(株)があり、2004年

度の総販売量は、約2300トンの見込みである²⁾。

当社のテクノロイ®は、硬質なPMMA樹脂を用いたアクリルフィルムであり、従来の軟質アクリルフィルムと比べると、表面鉛筆硬度がHクラスと非常に高いことが特徴である。

また、テクノロイ®は、高い両面平滑性を有し、高光沢で厚み精度の良いアクリルフィルムであり、この特徴を生かし、有機溶剤系塗装代替・メッキ工法代替を目的とした表面加飾への応用として、自動車部品・家電製品・サニタリー製品などで用いられている³⁾。更に、耐擦傷性（ハードコート性）・低反射性能を有するフィルムのコーティング基材フィルムとしても採用が始まっており、今後、光学分野への利用も期待されるアクリルフィルムである。

本稿では、テクノロイ®の各種グレードの基本的な特徴とその応用事例について紹介する。

2. フィルム加工法

熱可塑性樹脂のフィルム成形方法としては、一般に、溶剤キャスト法と、押出成形法があるが、生産性とコストの観点から、多くの場合押出成形法が用いられている。

Fig. 1に、一般的なフィルム成形方法で得られるフィルムの特性をまとめた。

押出成形法は、Tダイ法とインフレーション法に大別されるが、冷却ロールによりフィルム表面を溶融状態から固化させる工程を経るTダイ法が、その表面状態の平滑性、厚み分布の制御の観点から有利に用いられている。

最近の新しい加工法としては、例えば、2005年9月に幕張メッセで開催された“国際プラスチックフェア2005”において、三菱重工業(株)・日立造船(株)・東芝機械(株)など各社から、それぞれ特徴のある冷却方式を用いた成形方法による光学用フィルムラインの開発発表が行なわれている。

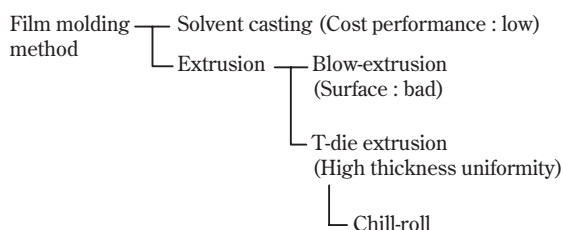


Fig. 1 Film molding method

テクノロイ®各種グレードの特徴と応用

1. テクノロイ®S001の基本物性と特徴

テクノロイ®の持つ下記の特性を生かして、表面加飾用の化粧基材として使用が増加している。

- ① 耐候性に優れる (PMMAは自動車リアランプ、屋外看板等屋外用途で長い実績がある)。
- ② 光学歪が出にくい (PMMAはその分子構造から分極率の異方性が小さく、複屈折率が生じにくい)。
- ③ 透明性に優れる (全光線透過率92%以上は、全樹脂中で最高の性能)。
- ④ 表面硬度に優れる (鉛筆硬度 : H ~ HB)。
- ⑤ 表面平滑性に優れる (グラビア印刷時の印刷トビ発生率を低減できる)。

上述の特徴から、表面加飾用フィルムとして用いた場合、耐久性に優れ、目視での「深み感」を有した製品ができる。また光学歪が小さいことから、表示材料用の部材としても適した材料である。

テクノロイ®の標準グレードであるS001の代表的な物性をTable 1にまとめた。

Fig. 2、3に加速耐久試験 (SWOM、63) 結果を示す。この結果から、フィルムそのものの光学的性質に変化がなく、フィルムの長期耐久性 (耐候性) に優れていることがわかる。

自動車内装用途の代表グレードであるテクノロ

Table 1 Properties of S001 (125μm thickness)

		Method	Unit	S001
Optical	Total transmission	JIS K7105	%	> 92
	Haze	JIS K7105	%	< 1.0
	Yellowness index	-	-	< 0.5
Thermal	Tg	JIS K7121	°C	103
	Shrinkage	*	%	1.5 ± 1
Mechanical	Tensile strength	JIS K7113	MPa	> 60
	Tensile expansion	JIS K7113	%	> 25
Others	Pencil hardness	JIS K5400	-	H
	Density	JIS K7112	g/cm ³	1.17

* Measured by our original method. Condition : 100°C × 10min.
Direction : machine direction

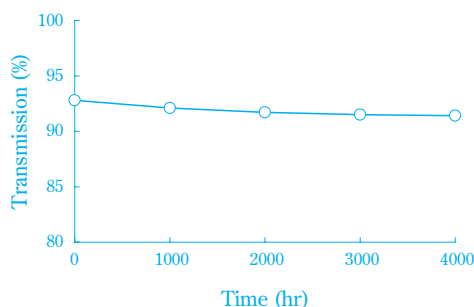


Fig. 2 Deterioration of Tt by SWOM

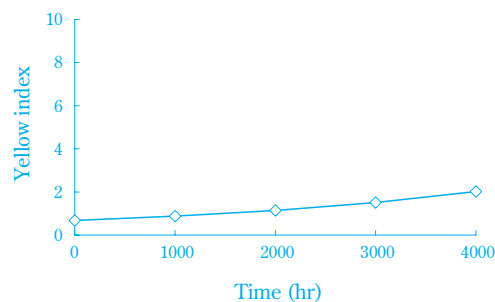


Fig. 3 Deterioration of Yellow Index (YI) by SWOM

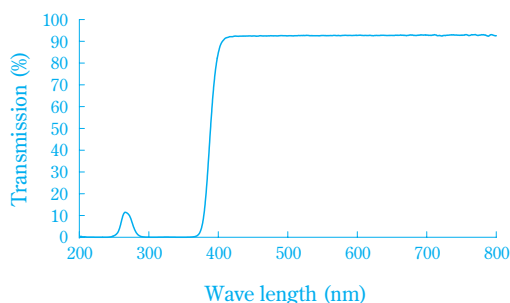


Fig. 4 Spectral transmittance

イ®S001 (125μm) の紫外線 - 可視光線領域の分光スペクトルをFig. 4に示す。この図から、フィルム裏面に施される印刷塗料などの意匠層に対して、悪影響の

ある太陽光に含まれる紫外線をカットしながら、可視光線領域は高い透過率を有していることがわかる。

Fig. 5にテクノロイ®S001の高温引張り試験結果を示す。このように、適切な温度で加工すれば、降伏点を示さずに延伸することが可能であり、熱成形などの加工性に優れていることがわかる。

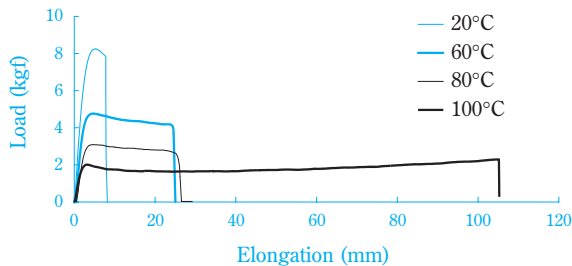


Fig. 5 Tensile characteristics of S001

Table 2にテクノロイ®S001の耐溶剤性を示す。テクノロイ®は、一般的なPMMAと同様に、低濃度のアルコール、酸・アルカリに対しては耐性を有しているが、芳香族炭化水素・ケトン類・エーテル類などの有機溶剤には可溶性を示すため、例えばコーティング基材として用いる場合には、塗料中の有機溶剤の選択に工夫を必要とする。

Table 2 Chemical resistance of S001

Chemical	Condition	Resistance
10% ethanol	20°C, 24H	...
Petroleum benzine	20°C, 24H	...
Diocetyl phthalate	60°C, 168H	...
0.1N H ₂ SO ₄	20°C, 24H	...
0.1N NaOH	20°C, 24H	...
Hair dye	60°C, 24H	...

... no change, ... slight change

Fig. 6にテクノロイ®S001の押出成形時の幅方向の厚み分布を示す。このように、1000mm以上の製品幅に対して、厚みの振り巾は4%以内に抑えられている。

アクリルフィルムにおいては、特に「フィッシュアイ」と呼ばれるフィルム表面に発生する数十ミクロンサイズの粒状物が、表面凹凸欠陥となり印刷やコーティング時の外観不良の原因となることが多い。この欠陥は、主にゴム粒子の凝集体、樹脂の劣化成分に加え環境異物が原因である。当社テクノロイ®は、原料製造時からフィルム成形に至るまで、異物混入に対する厳しい品質管理を行なうことでフィッシュアイの原因となる上述の問題を解決した。

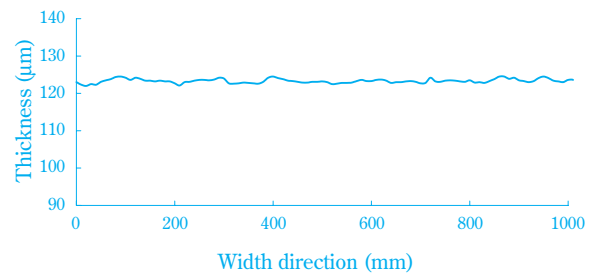
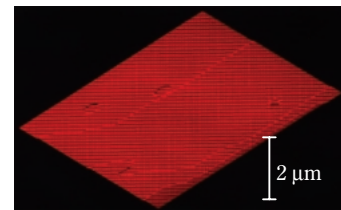


Fig. 6 Thickness fluctuation of S001

Fig. 7にフィルム表面の凹凸発生状態を示すが、平滑性が優れていることがわかる。この表面平滑性は、フィルムの両面で同等の精度を有している。

この表面平滑性は、テクノロイ®に印刷加工を行なった際に最も顕著に効果が確認され、従来の軟質アクリルフィルムに比較すると、「印刷トビ」と称される欠陥の発生が著しく少なく、顧客で好評を博している。

なお、テクノロイ®は、現在、75μm厚みまでの供給が可能になっている。表面平滑な125μm厚以下の硬質アクリルフィルムが供給可能なのは、現在、世界で当社だけであると自負している。



Device : Contact type 3-D surface roughness measuring device
Results :
Ra : 0.022
Rz : 0.120
Rmax : 0.156 (μm)

Fig. 7 Surface roughness of S001

2. テクノロイ®の用途例

(1) 表面加飾用途における使用構成

自動車内装用表面加飾用途（擬似木目調、メタリック調などを印刷したアクリルフィルムを表層に使用）に用いる場合、その成形方法により2つのタイプに分類される。これらの加飾層の断面模式図をTable 3に示した。

① タイプ1

単層透明アクリルフィルムに、擬似木目、メタリック調などを直接印刷したものであり、一般に同一金型内で真空・射出成形を行なう特別な装置（金型、フィルム供給装置など）が必要となる。

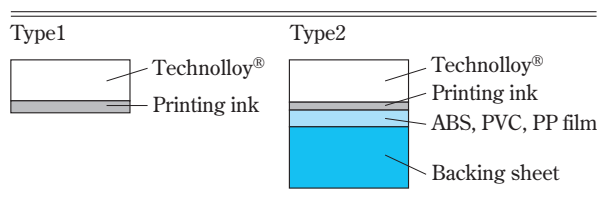
一般に使用されるアクリルフィルムの厚みは、印刷柄の深み感を得る目的から125μmが採用されている。

②タイプ2

透明アクリルフィルムを、印刷した他樹脂フィルム（ABS、PP、PVCなど）にラミネートしたものであり、あらかじめ熱成形することにより、既設の射出成形機が使用可能である。

表層フィルムの厚みは、タイプ1と同様に125μmが主流であるが、バックシートをラミネートした後のシート厚みは、熱成形物の形状保持の観点から500μm程度となっている。

Table 3 Laminated structure with use application



(2) 表面加飾工法の比較

木目調自動車内装部品の製造方法としては、次のような工法がある。

- ・水圧転写法：水溶性の絵柄付き転写紙を水圧によって基材に転写する方法で、形状の自由度が高い特徴があるが、表面の仕上げ塗装が必要である。
- ・インサート法：予め予備熱成形した表皮を射出成形金型内に挿入し基材を射出する方法で、汎用装置が流用できる長所があるが、二つの工程を経る必要がある。
- ・インモールド法：射出成形金型内で同時に真空成形と射出を行なう方法で、一工程で製品が得られる長所があり、工程の短縮・塗装の省略が可能となる¹⁾。

Fig. 8に、このインモールド法（金型内同時成形法）の工程概略を示した。

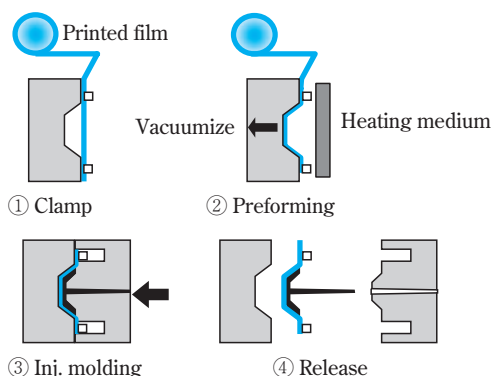


Fig. 8 Flow sheet of in-molding process

3. 耐加熱白化性フィルムの開発

(1) 加熱白化不良

テクノロイ®は、優れたアクリル樹脂の表面硬度を維持したままで、割れやすさ（脆さ）を改良するための樹脂改質を行なっている。具体的には、ゴム弾性を有する粒子をアクリル樹脂の海成分に対して島成分となるように分散させた構造を有している。

ただ、前述の表面加飾用途に用いられる際などに行なわれる、熱成形加工工程において、フィルムが軟化するガラス転移点以上に加熱された際、フィルム表面近傍のゴム粒子がフィルム成形時に受けた形状固化状態から応力緩和され、表面に凹凸が発生し外光を乱反射するために、わずかに白っぽく見える場合がある。Fig. 9にこの現象の模式図を示した。

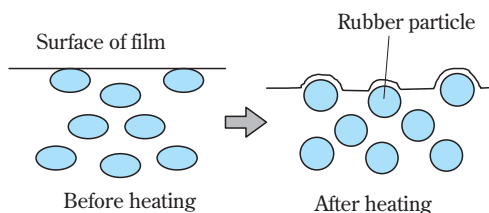


Fig. 9 Mechanism of surface irregularities under heating

(2) 樹脂材料の最適化

Fig. 10、11に、アクリル系樹脂へ添加された一般的なゴム粒子の粒子径と、加熱による白化度と材料

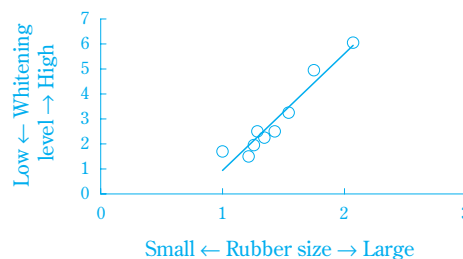


Fig. 10 Whitening level after heating vs. rubber size

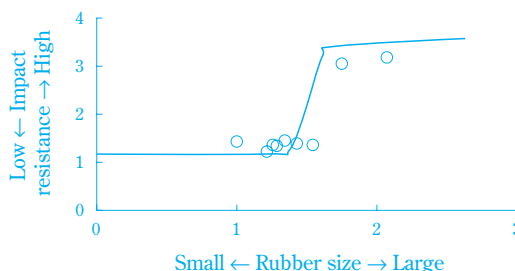


Fig. 11 Impact resistance vs. rubber size

の耐衝撃性の関係を示した。加熱による白化を抑えるためには、粒子径を小さくする必要があるが、フィルム材料として必要な、一定の耐衝撃性を発現するためには、ある粒子径以上の大きさが必要であることがわかる。また、ゴム粒子の添加量を高めれば、耐衝撃性は向上する傾向にあるが、同時に加熱時の白化度も上昇する。このように、従来用いてきたゴム粒子では、耐加熱白化性能と耐衝撃性を両立させることは難しかった。

この相反する物性に対し、ある特定の構造を有するゴム粒子を適量添加することで、必要な耐衝撃性を確保しながらも加熱白化性を抑えた、テクノロイ®S013グレードとして最近上市した。

4. 耐応力白化性フィルムの開発

アクリルフィルムの様々な用途において、例えば、折り曲げや引張りなどが行なわれると、フィルムが白濁不良を起こす場合がある。これは、一般的に応力白化と呼ばれる現象であり、テクノロイ®が耐衝撃性の向上の為に、ゴム粒子をアクリル樹脂の海成分に対して島成分となるように分散させた構造を有していることに起因する。

このような材料における、耐衝撃性の発現機構についてはすでにいくつかの成書で解説されている^{4), 5)}。すなわち、材料に曲げや引っ張りの外力を受けた場合に、充填されている弾性率の低いゴム粒子の赤道方向に応力集中が起こり、この部分にクレーズと呼ばれる配向したポリマー分子束が形成されて耐衝撃化を担うのだが、このクレーズ中のマイクロなポイド(空隙)が原因となって白化現象となるものである。

Fig. 12に、テクノロイ®S001フィルムの90°折り曲げ時の白化部分断面の、走査型電子顕微鏡写真を示す。充填されているゴム粒子の間に、多数の微小なクラックが発生している状態が観察される。これらは、クレーズが成長したクラックと考えられる。

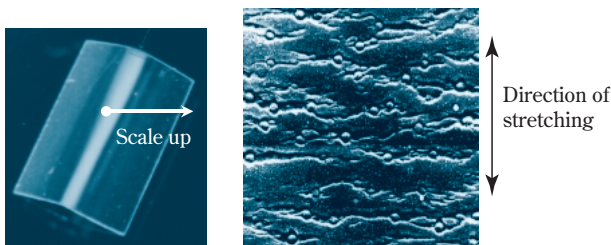


Fig. 12 Observation of whitening part by SEM

この現象を防ぐための改良方法としては、①応力集中点の応力レベルを低減しクレーズサイズを小さくする。②応力集中点のクレーズ発生耐性を高める。

の方向が考えられる。①については、ゴム粒子の添加量の増加、ゴム粒子径を小さくすることが効果的であり、②については、ゴム粒子界面の材料設計が重要である。

このような観点のもと、フィルムの表面硬度や強度とのバランスを取りながら、最適な材料設計を行ない、耐応力白化性能を有する新しいグレードとしてテクノロイ®S014を開発した。

このフィルムは、室温雰囲気、90°の折り曲げを行なっても全く応力白化は観察されない。

Table 4に、耐加熱白化グレードS013と、耐応力白化グレードS014の一般物性表を示す。

Table 4 Properties of S013, S014 (125μm thickness)

		Method	Unit	S013	S014
Optical	Total transmission	JIS K7105	%	> 92	> 92
	Haze	JIS K7105	%	< 1.0	< 1.0
	Yellowness index	-	-	< 0.5	< 0.5
Thermal	Tg	JIS K7121	°C	100	96
	Shrinkage	*	%	1.5 ± 1	2.5 ± 1
Mechanical	Tensile strength	JIS K7113	MPa	> 55	> 40
	Tensile expansion	JIS K7113	%	> 40	> 30
Others	Pencil hardness	JIS K5400	-	F	HB
	Density	JIS K7112	g/cm ³	1.17	1.17

* Measured by our original method. Condition : 100°C × 10min.
Direction : machine direction

5. 艶消しマットグレードの開発

表面加飾用の意匠の種類として、表面光沢度の高い艶のある意匠の他に、主にメタリック調の意匠部材で好まれる艶消しがある。このような市場の要望に応えるための、艶消しフィルムの製造方法としては、主に次の手法が挙げられる。

- ① 拡散剤が練り込まれた樹脂の使用
- ② 凹凸性を有する加工ロールによる、フィルム表面への凹凸転写
- ③ フィルム表面への艶消し剤のコーティング

艶消し意匠を表面加飾用途に用いる場合には、ユーザーから要求される多彩な艶消し度合いへの対応の容易性や、様々な熱履歴を受けた際にも艶戻り(艶消し度合いの変化)が起きないことが要求される。そこで当社では、これらの点から優位である、コーティングによる艶消し加工法を選択し検討を進めた。

ただし、テクノロイ®は、前述の自動車内装用などの成形加工を必要とする分野へ適用されることが多く、熱成形やインサート成形などでの熱成形性が必要である。一般に、コーティング皮膜は、熱成形を可能にするためには柔軟性が必要となるが、これで

は耐傷付き性が劣り、また耐薬品性も低い傾向があった。一方、皮膜を固くすれば、熱成形時に表面が割れる問題が発生する懸念があった。

これに対し、テクノロイ®マットグレードの開発においては、皮膜硬度と成形柔軟性を両立したコーティング材料を選択し、適切な艶消し成分を配合することで、テクノロイ®基材フィルムの表面平滑性を最大限に生かして、コーティング後のマット抜けなどの表面不良のない精密なコーティング加工を行なうことで、優れた意匠性と成形性を有する、艶消しグレードを完成させた。

テクノロイ®マットには、現在、S001をベースとしたS001 M20、S001 M30、S014をベースとした、S014 M20の三種類のグレードを標準としているが、要望によっては、60°グロスが10～50程度までの対応が可能である。

Table 5に、テクノロイ®マットグレードの一般物性を示した。

各種の加飾用フィルムとして、艶消し面とは反対面への印刷加工を行なうことなどにより、光沢フィルムでは得られない特徴のある意匠性を有する加飾フィルムとして有用である。

Table 5 Properties of Matt grades (125 μ m thickness)

		Method	Unit	S001M20	S001M30	S014M20
Optical	Total transmission	JIS K7105	%	> 85	> 85	> 85
	Haze	JIS K7105	%	68 \pm 5	55 \pm 5	68 \pm 5
	gloss (60°C)	JIS K7105	-	20 \pm 4	30 \pm 5	20 \pm 4
Thermal	Tg	JIS K7121	°C	103	100	96
	Shrinkage	*	%	1.5 \pm 1	1.5 \pm 1	2.5 \pm 1
Mechanical	Tensile strength	JIS K7113	MPa	> 60	> 60	> 60
	Tensile expansion	JIS K7113	%	> 25	> 25	> 30
Others	Pencil hardness	JIS K5400	-	2H	2H	2H
	Density	JIS K7112	g/cm ³	1.17	1.17	1.17

* Measured by our original method. Condition : 100°C \times 10min.
Direction : machine direction

6. 携帯電話窓材用コーティング基材の展開

テクノロイ®は、その優れた表面平滑性から、一般コーティング用基材としても最適である。

アクリル樹脂板は、携帯電話の窓材として、従来から1～2mm厚みの基材として、表面にハードコート膜をコーティングして用いられてきた。この用途に対し、最近の携帯電話窓材は、デザイン性や携帯性の向上の観点から、薄肉化が要望されているが、従来のアクリル板では、薄肉化による耐衝撃性能の低下が問題であった。これは、ハードコート膜を表面に加工したアクリル板は、未塗工状態の原板に比

較して落球衝撃に著しく弱い特性を有することによるものである。

これに対し、テクノロイ®S001 (0.65mm厚)を基材に用いれば、表面にハードコートコーティングが施された耐擦傷性板としての落球衝撃強度も、高いレベルで保持することができる。

Fig. 13に、基材として、0.8mm～1.5mm厚みの汎用アクリル板を用いた場合と、0.65mm厚みのテクノロイ®S001を用いた場合で、それぞれ同様に基材両面に紫外線硬化型の多官能性アクリレート系硬化膜を約5 μ m厚みで形成させた耐擦傷性板を、携帯電話窓を模した開口部42 \times 32mmの受け台にセットして、重さ5.46gの鉄球を落下させた際の50%破壊高さを示した。

結果から明らかとなり、テクノロイ®S001の0.65mm厚みを基材に用いた耐擦傷性板は、汎用アクリル板の1.5mm厚みを用了場合と同程度の耐衝撃性を有することがわかる。このことは、携帯電話窓材としての実用強度を確保しながら薄肉化が達成できる基材であることを示している。

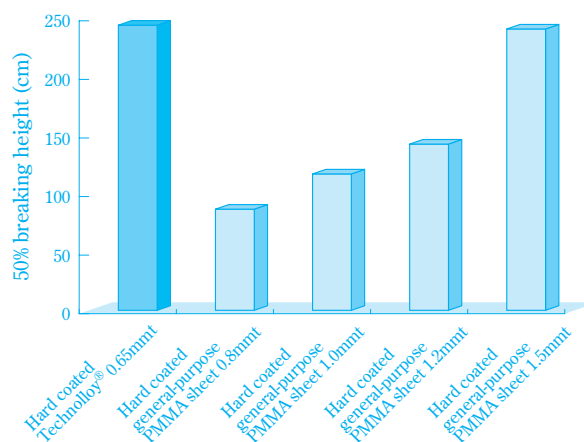


Fig. 13 Falling ball impact test

7. テクノロイ®の仕様

テクノロイ®はクリーンルーム内で生産しており、フィッシュアイを含めた異物などが少なく、光学歪も少ないフィルムである。

生産直後のテクノロイ®の状態をFig. 14に示し、テクノロイ®の標準仕様をTable 6にまとめる。

テクノロイ®の厚みのバリエーションは、75 μ mから800 μ mと広い。これらのすべての厚みのフィルムがロール巻き状態で供給可能である。また、500 μ m厚み以上の製品では、枚葉カットシートでの供給も可能であり、幅広い市場ニーズに対応できる体制を整えている。

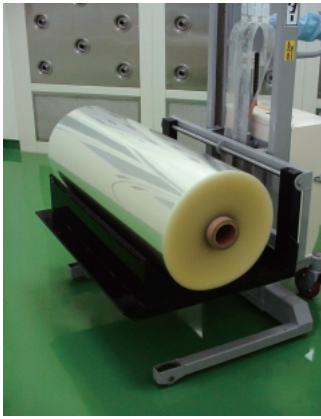


Fig. 14 Technolloy® film roll

Table 6 Thickness, width and length of Technolloy® products

Grade	Thickness (μm)	Width and length (mm)
S001	75, 125	1050 × 1000
		1115 × 1000
	250	1115 × 500
		1200 × 250
(Possible in sheet form)		
S013, S014	125	1050 × 1000
		1115 × 1000
S001M	75,125	1115 × 1000

8. テクノロイ®を使用した加飾技術の利点

PMMAは環境に優しい樹脂（炭素、酸素、水素のみで構成）である。

公害防止（有機溶剤飛散防止、メッキ代替）効果

があることは前述したが、それ以外に射出成形する樹脂にリサイクル（廃棄）材を使用できる点がある。この分野では、家電、自動車などのリサイクル法に寄与できると考えている。

おわりに

開発を進めてきたテクノロイ®フィルムは、これまで塗装代替の表層加飾用フィルムとして、自動車内装用の木目調部品、家電製品表層部品などを中心としてその適用範囲が拡大してきた。また最近では、高機能なコーティング用基材としても、その利用が期待できる。

今後も、より多様化・高度化したニーズに対応できる、高付加価値材料として展開を進めるために、更に魅力的な性能を有する製品開発を行なっていきたい。

引用文献

- 1) “最新ラミネート加工便覧”，加工技術研究会(1989) p. 546.
- 2) “2004年プラスチックフィルム・シートの現状と将来展望”，(株)富士キメラ総研(2004) p. 165.
- 3) 田所 義雄，コンバーテック，30(5) 72(2002)
- 4) 成沢 郁夫，“プラスチックの強度設計と選び方”，(株)工業調査会(1986) p. 61.
- 5) 井出 文雄，“耐衝撃性高分子材料(上)”，新高分子文庫33，(株)高分子刊行会(1996) p. 67.

PROFILE



落合 伸介
Shinsuke OCHIAI

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員



小山 浩士
Koji KOYAMA

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員



佃 陽介
Yousuke TSUKUDA

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主任研究員