

ハードコートスクリーンの開発

Development of Hard Coated Windshield for Cabin Scooter

高堀 恭雄* 藤 高 信 男*
Yasuo Takabori Nobuo Fujitaka

要 旨

ワイパ付きで大型の三輪キャビンスクータ用樹脂製ウインドスクリーンでは、透明性、耐衝撃性および耐候性を確保しつつ、ワイパによるスクリーン表面への傷付き対応が必要であり、樹脂表面のハードコート技術ならびに歪みの少ない樹脂成形技術の確立が重要である。耐擦傷性については、耐摩耗性に優れたハードコート材料の開発ならびに耐衝撃性を損なわないコーティング膜厚の選定、適切なワイパブレードの押し圧の設定により、十分な性能を達成した。また、ベース樹脂材に用いたポリカーボネート樹脂は、平均分子量が高い押し出しグレードが適しており、ハードコート処理においては、安定した性能と品質を確保するため、コーティング時の温度・湿度の条件設定が重要であった。

ABSTRACT

A large plastic windshield has been developed for the three-wheeled cabin scooter. It was required to prevent scratch by wiper blade while achieving specified levels of transparency, impact resistance and weatherability. These requirements involve techniques for hard coating the plastic surface and forming plastics with minimized distortion.

In order to achieve scratch resistance accordingly, a new coating material with a superior abrasion resistance has been developed, and coating film thickness selected to keep impact resistance, combined with optimized wiper blade load.

The base plastics material selected was polycarbonate of extrusion grade with high average molecular weight. In the process of hard coating, temperature and humidity are the most important conditions to achieve a stabilized physical performance and excellent quality of coating.

1. まえがき

二輪の機動性と乗りやすさを兼ね備え、雨天時の使い勝手向上のためにワイパ付きウインドスクリーンとルーフを装備した三輪のキャビンスクータ“CANOPY”をFig. 1に示す。ここに使われているウインドスクリーンの開発においては、透明性、耐衝撃性、耐候性に加え、ワイパブレード等に対する耐傷付き性が要求されることから、従来より二輪車用スクリーン材料として実績のある軽量で耐衝撃性に優れているポリカーボネート樹脂にハードコート処理する方針をとった。また、このような大型部品の表面にハードコート処理を均一に施した実績は過去になく、新たなハードコート処理技術も必要となった。

本稿では、初めて量産化に成功した大型ハードコートスクリーン(880×600mm)の開発における以下の項目を

主体に述べる。

- (1) ベース樹脂の選定と成形方法
- (2) 耐摩耗性、耐衝撃性、耐候性に優れたハードコート材料
- (3) 大型部品へのハードコート処理技術



Fig. 1 Three-Wheeled Cabin Scooter “CANOPY”

* 朝霞研究所

2. 開発のねらい

ポリカーボネート樹脂の表面にコーティング等をした場合、溶剤の攻撃により本来持っている耐衝撃性が低下する場合があります、樹脂グレードの選定が重要である。また、今回開発するウインドスクリーンは大型で透明性を必要とする部品であるため、歪みの少ない成形技術の確立が必要である。

ハードコート材料は、ワイパブレードや洗車ブラシによる擦傷や走行中の砂塵等の衝突による傷で前方視認性が低下することがないよう、十分な耐摩耗性があるものを選定し、さらにハードコートの膜厚を耐衝撃性、耐候性などの物性とのバランスから決定する必要がある。また、ハードコート処理技術として、スプレ法、ディップ法、フローコート法等が考えられるが、ウインドスクリーンは3次曲面を有し、両面にハードコートを必要とするので、ディップ法を採用した。この処理技術のポイントは、量産時にいかに均一なコーティング膜厚を確保するか、視界面に有害なゴミ等の外観不良を発生させないか、処理時間をいかに短縮できるか等である。

我々は、ANSI Z26.1 自動車用グレージング材料の安全規格 Item6 モータサイクルのウインドスクリーンの材料規格に準じ、以下の項目をハードコートスクリーンの基本要件とした。

(1) 透明性

スクリーン全面にわたって、前方の像に歪みがなく、かつ平行光線透過率が70%以上のこと。

(2) 耐衝撃性

スクリーンと同じ材料、同じ板厚の樹脂板上に、2.3kgの鋼球を1.83mの高さから自然落下した時に割れないこと。

(3) 耐候性

サンシャインウェザーメータ 1000 時間にて、平行光線透過率の減少が5%以内であり、著しい変色や剥離がないこと。

(4) 耐擦傷性

テーパ摩耗試験 500 サイクル後の曇価が8%以内のこと。

(5) 生産性

不良品の発生が少なく、生産性に優れること。

3. 試験方法

ハードコートスクリーンの基本要件は、以下に示す方法で評価した。試験に用いたポリカーボネート樹脂材料の板厚は実際のスクリーンの素材厚さに合わせ、3mmとした。

(1) 平行光線透過率と曇価の測定

透明性は、ASTM D1003 に準じ、積分球式光線透過率測定装置を用い、平行光線透過率と曇価を測定し評価する (Fig. 2)。

(2) 落球衝撃試験

耐衝撃性は、ANSI Z26.1 に規定される落球衝撃試験装置を用い試験する (Fig. 3)。落下高さを次第に上げ、試験片が割れた時、あるいはハードコート層にクラックが発生した時の高さを求める。

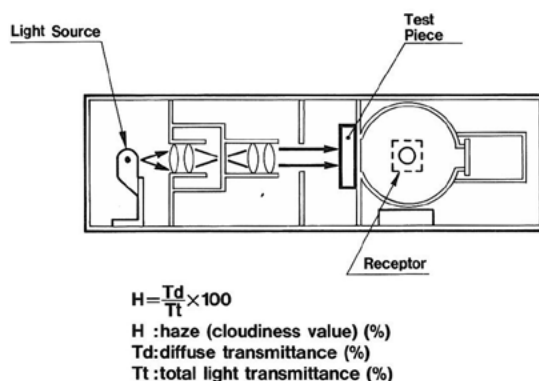


Fig. 2 Measurement of Haze

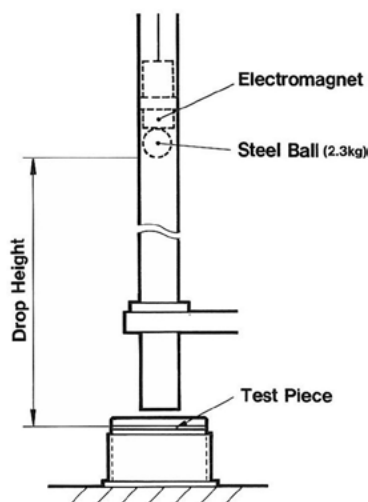


Fig. 3 Ball Drop Impact Test

(3) 耐候性試験

ISO 4892 に準じ、ブラックパネル温度を $63 \pm 3^\circ\text{C}$ に設定したサンシャインウェザーメータを用いて試験を行い、所定時間後に平行光線透過率の測定と外観の変化を調べる。

(4) 耐擦傷性試験

耐擦傷性は、次の 3 種類の試験により評価する。

① テーバ摩耗試験

ASTM D1044 に準じ、摩耗輪 CS-10F、負荷 4.9N でテーバ摩耗試験を行う (Fig. 4)。試験後、ASTM D1003 に準じ、摩耗箇所の曇価を測定する。

② 落砂摩耗試験

ASTM D678 に準じ、1600g のシリコンカーバイド (No.80) を、635mm の高さから $200 \sim 250\text{g}/\text{min}$ で落下させる。落砂により傷ついた部分の平行光線透過率と曇価を測定する。

③ ワイパブレードによる耐擦傷性試験

Fig. 5 に示すように、スクリーンを実車の取り付け角度に合わせて固定し、スクリーンの中央上端より水を滴下させながら、ワイパを 55 サイクル/min で作動させる。滴下する水は、一般の水道水、5wt% の黒土 (150 メッシュ) を含む水道水、7wt% のシリコンカーバイド ($28 \sim 30\ \mu\text{m}$) を含む水道水の 3 種類とし、滴下量は $2\text{ml}/\text{s}$ とした。一定時間毎に、ワイパによる傷が発生した部分の平行光線透過率を測定する。

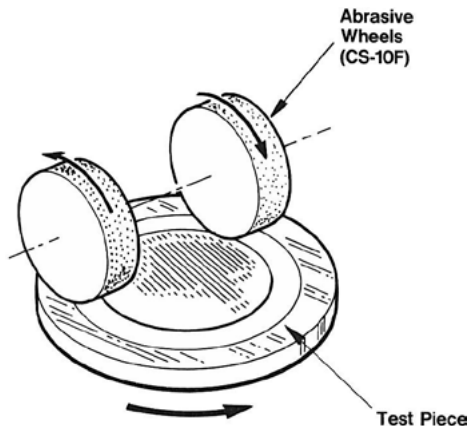


Fig. 4 Taber Abrasion Test

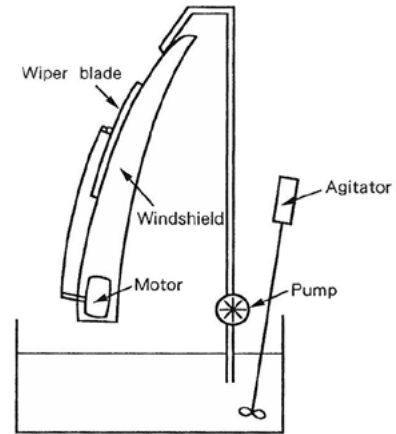


Fig. 5 Abrasion Resistance Test by Wiper Blade

4. ベース樹脂の選定と成形方法

4.1 ポリカーボネート樹脂のグレード選定

ハードコート処理は一種の塗装であり、十分な密着性を確保するためには、樹脂と塗膜間で相互溶解が必要である。しかし、ポリカーボネート樹脂は耐溶剤性が低いため、ミクロクレージングが発生し、衝撃強度が低下する場合がある。そこで、樹脂グレードの選定にあたっては、ウインドスクリーンとしての耐衝撃性の確保を前提にした。

Fig. 6 は、 2.2×10^4 の低分子量材料の射出成形板と 2.8×10^4 の高分子量材料の押し出し成形板について落球衝撃試験を行い、ハードコートの影響を調べた結果である。低分子量の射出成形板の場合、ハードコートによる衝撃強度の低下が大きいが、高分子量の押し出し成形板では実用上問題ない強度があることが確認できた。

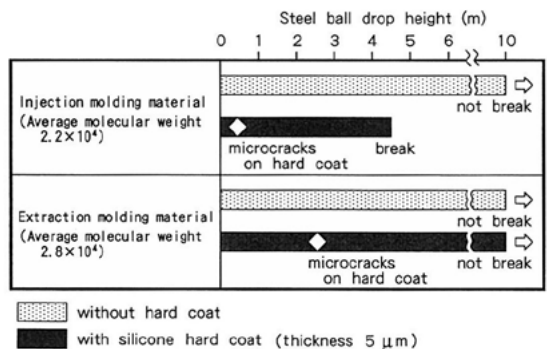


Fig. 6 Deterioration of Impact Strength by Hard Coat

4.2 成形方法

成形上の最も重要なポイントは、透視歪みをできるだけ少なくすることである。成形方法としては、熱プレス成形法と真空成形法があるが、透視歪みの主要原因である局部的な板厚変化を比較的少なくできることから、熱プレス成形法を採用した。

熱プレス成形法において歪みの少ないウインドスクリーンを安定的に得るためには、

- ・ 炉で加熱した素材をできるだけ冷えないうちに成形すること
- ・ 板厚変化が生じないように上下型の精度を高くし、素材と型の当たりを全面に渡って均一にすること
- ・ 素材にしわがよらないように型締め時に素材を押さえること

が必要である。

5. ハードコート材料と膜厚の検討

5.1 ハードコート材料

代表的なハードコート材料として、アクリル系、メラミン系、シリコン系の3種がある。Fig. 7に耐摩耗性の比較を示す。アクリル系ハードコートは材料費が安く、紫外線ランプを使って短時間で硬化可能なため、生産性、経済性では非常に優れているが、耐摩耗性が劣る。メラミン系ハードコートは、コーティング処理した板が市販されており、それを使って熱プレス成形できることから生産性は高いが、耐摩耗性が劣る。これらに対し、シリコン系ハードコートは、ガラスと類似した緻密な分子構造をとるため硬い皮膜が得られ、無機ガラスに近い耐摩耗性がある¹⁾。

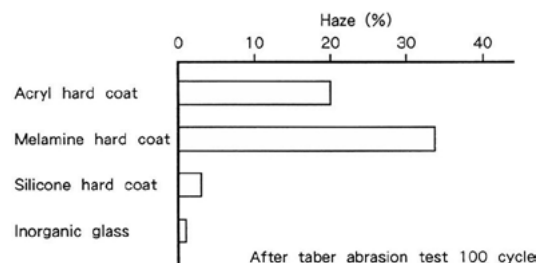


Fig. 7 Abrasion Resistance of Hard Coat Materials

5.2 シリコン系ハードコートの特性

シリコン系のハードコートは、シロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) を基本骨格とし、置換基としてメチル基、エチル基、フェニル基等を持つオルガノポリシロキサンからなっており、骨格は無機的、置換基は有機的な性質を持つ化合物である。これらを構成する単位は、1官能から4官能までの4種類が考えられるが、シリコン系のハードコートは、一般に Fig. 8に示す3官能と4官能を主成分としており、Fig. 9に示すように、加水分解反応と縮合反応を経て硬化し、無機ガラスに似た分子構造になる²⁾。無機ガラスにより近似させようとするれば、有機基の少ない4官能だけにすれば良いが、硬すぎてクラックが発生しやすく、基材への密着性も低下する。3官能と4官能の比率やどのような置換基にするかにより、種々の性質のものを作ることができる。Fig. 10は、3官能と4官能成分の比率を変えて耐摩耗性を評価した結果である。4官能成分が増えるにつれて耐摩耗性が向上し、約30%以上でほぼ一定になることが判った。さらに紫外線吸収剤を添加したところ、4官能成分が50%を越え、加熱硬化時にハードコート層にクラックが発生することを確認した。

以上の結果から、我々は4官能成分を30%含んだ Fig. 10中に示す“C”のハードコート材料をウインドスクリーンに適用することに決定した。

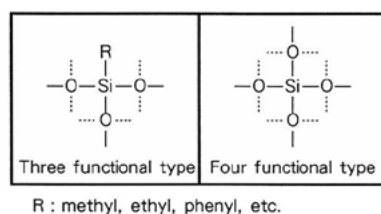


Fig. 8 Structural Units of Silicone Molecule

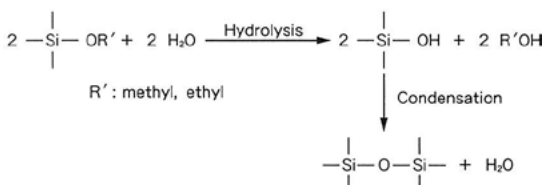


Fig. 9 Reaction Mechanism of Silicone Hard Coat

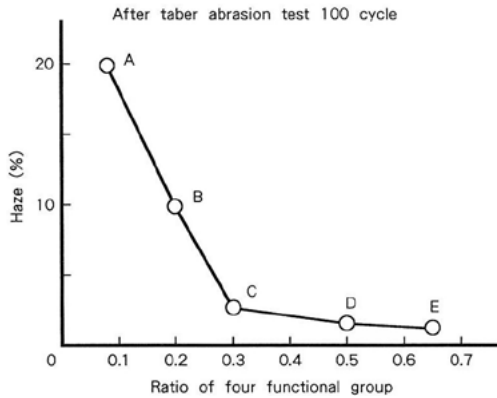


Fig. 10 Abrasion Resistance of Silicone Hard Coat

5.3 シリコンハードコートの物性と膜厚

シリコンハードコートCの物性は下記の通りである。なお、ハードコートの膜厚の測定は、 ^{147}Pm (プロメシウム) を線源とする β 線膜厚計を用いて行った。

(1) 耐摩耗性

Fig. 11 は、テーパー摩耗試験による耐摩耗性の試験結果である。シリコンハードコートCは、無機ガラスに近い耐摩耗性を持っていることが判る。

(2) 耐衝撃性

塗装やメッキ等の硬い皮膜を樹脂表面に処理した時、皮膜の厚さが特に耐衝撃性に大きく影響することが知られている。ハードコートについても同様の現象が確認され、シリコンハードコートCにおいては、Fig. 12 に示すように、膜厚が $8\mu\text{m}$ を越えると急激に低下するため、 $8\mu\text{m}$ 以下に管理する必要がある。

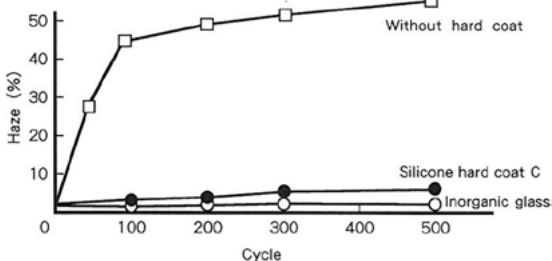


Fig. 11 Taber Abrasion Test

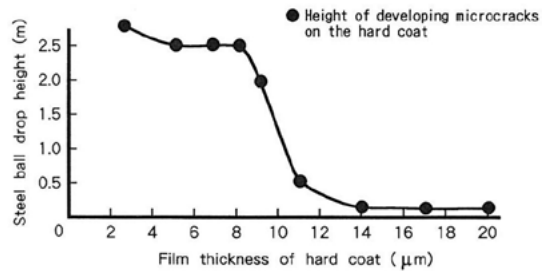


Fig. 12 Impact Strength by Ball Drop Test

(3) 耐候性

シリコン系ハードコートは、紫外線によりポリカーボネート基板とプライマ間で剥離が発生する。対策としてハードコート層に紫外線吸収剤を添加し、膜厚を厚くすれば良い。耐候性の膜厚依存性を確認した結果、目標とするサンシャインウェザーメータ 1000 時間を満足させるためには、 $3\mu\text{m}$ 以上あれば良いことが判った (Fig. 13)。

(4) その他の耐性

耐衝撃性および耐候性の結果から、ハードコートの膜厚は、 $3\sim 8\mu\text{m}$ にする必要があり、この膜厚範囲にてその他の物性、特に耐熱衝撃性、耐熱性、耐水性、耐湿性、耐屈曲性は下記の性能を満足している。

- ・耐熱衝撃性: -30°C に冷却した試験片に 100°C の湯をかける操作を 30 回繰り返した時、皮膜の剥離や外観の変化がないこと。
- ・耐熱性: 100°C で 400 時間放置した後、密着性の低下や外観の変化がないこと。
- ・耐水性: 40°C の水に 24 時間浸漬した後、密着性の低下や外観の変化がないこと。

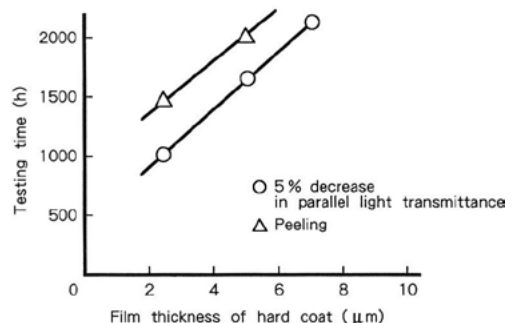


Fig. 13 Weatherability by Sunshine Weathermeter

- ・耐湿性 : 50℃、95%RH の状態で 48 時間放置した後、密着性の低下や外観の変化がないこと。
- ・耐屈曲性 : $\phi 100\text{mm}$ の棒に巻き付けた時、皮膜の割れや密着性の低下がないこと。
- ・耐薬品性 : ガソリン、エタノール、市販ウインドウォッシャー液 (20 種)、家庭用中性洗剤 (5 種) に 7 時間浸漬後、密着性の低下や外観の変化がないこと。

6. スクリーン現物での試験結果

前項で述べた材料および成形法で作製したハードコートウインドスクリーンの試験結果は、次の通りである。

(1) 透明性

前方視界を妨げるような有害な歪みはなく、平行光線透過率は 88~90% であり、要件を満足している (Fig. 14)。

(2) ワイパブレードに対する耐擦傷性試験

ワイパブレードによる耐擦傷性試験は、水、泥水、シリコンカーバイドを混ぜた水の 3 種類について、ワイパの押し圧を 3.9N と 7.8N の 2 通りで行った。Fig. 15 に示すように、泥水をつけながらワイパを作動させても、ハードコート表面の傷の発生はわずかであり、また砂のように固い粒子が付着している場合には特にブレードの押し圧が傷つきに大きく影響することがわかった。

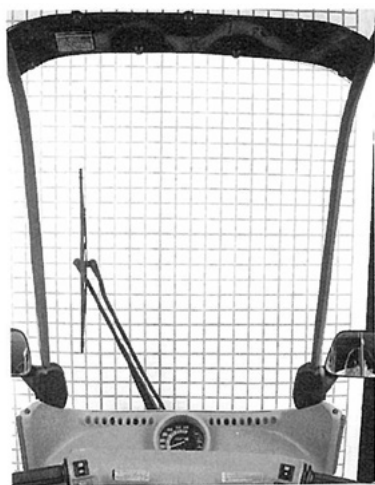


Fig. 14 Transparency of Windshield

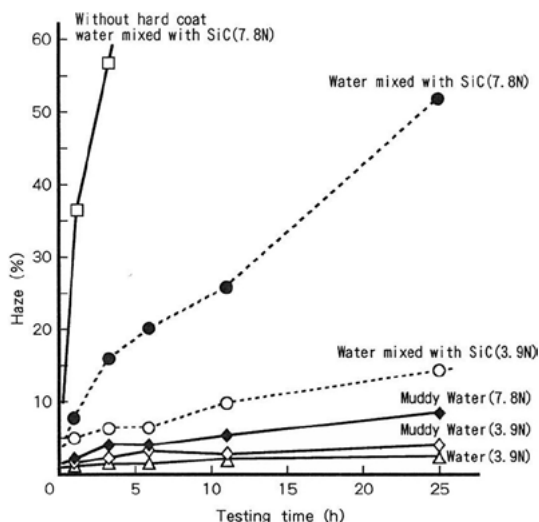


Fig. 15 Abrasion Test by Wiper Blade

(3) 実車試験結果

走行中の風圧や振動でワイパブレードがばたつかず、雨滴の拭き取り性に問題がないように押し圧を 4.9N に設定し、実車耐久試験を行った。その結果、傷の発生は少なく、十分な前方視界が得られた。また、スクリーンのクラックや割れ等の問題もなかった。

7. ハードコート処理技術

Fig. 16 にハードコート処理工程および主な処理条件を示す³⁾。

7.1 アニールング工程

熱プレスや機械加工時に生じる残留応力が高いと、ハードコートを加熱硬化した際に、ハードコート皮膜にミクロクラックや密着性の低下が発生するため、対応として 120℃ で 60 分のアニールング処理をしている。

7.2 洗浄・除電工程

ウインドスクリーンのような透明でかつ透視する必要のある部品においては、洗浄時に表面に塵、埃が残った場合、ハードコート層がレンズの働きをするため、実際より大きく見えることから、特に注意を要する。対応として、ハイクラスのクリーンルーム内でイソプロピルアルコールと洗剤を併用した徹底した洗浄、超音波による水洗・すすぎ、イオン化空気吹き付けによる除電を実施している。

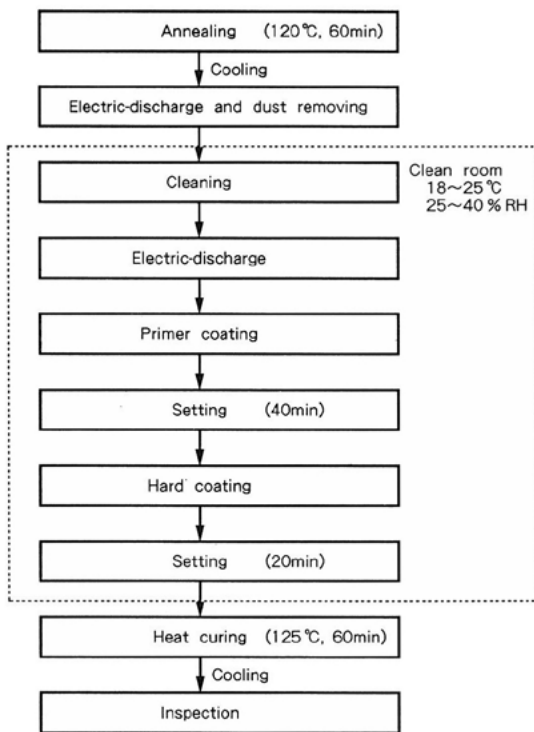


Fig. 16 Processing of Silicone Hard Coat

7.3 塗布工程

ポリカーボネート樹脂に対する密着性を高めるため、ハードコートを塗布する前にプライマの塗布を行っている。塗布工程上のポイントは2つあり、1つは温度・湿度の管理である。プライマおよびハードコートの溶剤は、アルコール系のため、吸水して溶解力が低下し、レジンが析出し、硬化皮膜の白濁を生じる場合がある。従って、Fig. 17 に示すように、塗布は露点だけでなく、溶剤が揮発する際の蒸発潜熱によって製品表面の温度が低下した

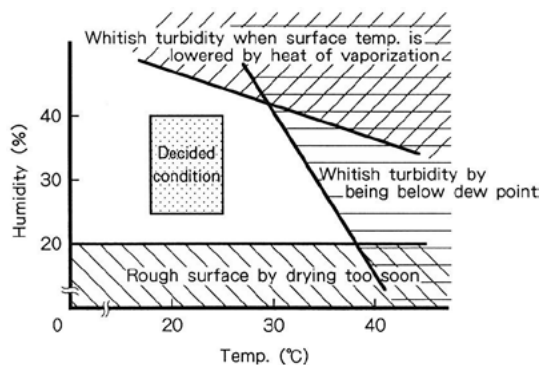


Fig. 17 Effects of Temperature and Humidity

場合でも、水分が凝縮しないような低温・低湿度で行う必要がある。但し、湿度が約 20% 以下になると、溶剤の乾燥が早すぎ、平滑な面が得られない。これらのことから、クリーンルーム内は 18~25°C の温度、25~40% の湿度に設定した。

一方、ハードコートレジジン自体も化学的に活性であるため、処理時の温度が高かったり、液の貯蔵期間が長かった場合、縮合反応が進み溶剤に溶けにくくなり、Fig. 18 のように硬化皮膜の白濁や耐摩耗性の低下を引き起こす。そのため、貯蔵温度は化学反応が進まないよう、できるだけ低温にすることが必要である。

2つ目のポイントは、膜厚のコントロールであり、ディップ法では、引上げ速度の制御や浸漬槽液面の波打ち防止の他に、ハードコートレジジンの濃度管理が特に重要である。濃度管理は、一定時間毎に比重を測定し、予め測定した濃度と比重の関係から濃度を算出して行う。実際の製品をベースに予備実験を繰り返し、最終的に $5 \pm 1 \mu\text{m}$ の範囲で安定的に製品を得ている。

7.4 加熱硬化工程

Fig. 19 は、加熱硬化条件を変化させた場合のテーバ摩耗試験結果である。硬化が不十分な場合、皮膜が柔らかく傷付きやすい。硬化条件は生産性と、スクリーン素材の耐熱性を考慮して 125°C、1 時間とした。

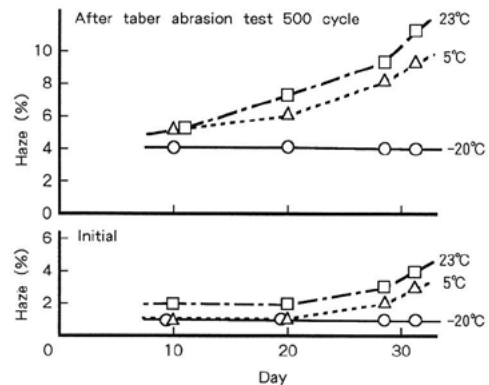


Fig. 18 Effects of Temperature during Storage

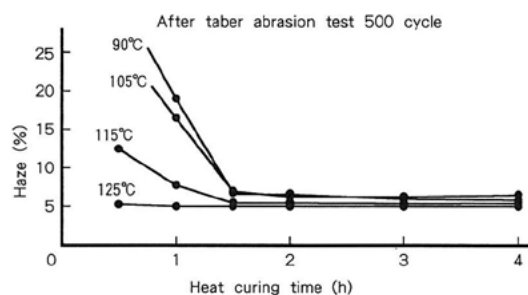


Fig. 19 Effects of Temperature for Heat Curing

8. 結論

三輪キャビンスクーターのハードコートウインドスクリーンの開発を通して、以下に示す結論を得た。

- (1) ハードコートスクリーン用の透明樹脂材料は、耐衝撃性の点から、平均分子量の高い押し出しグレードのポリカーボネート樹脂が適している。
- (2) スクリーン表面の耐擦傷性向上には、3官能ポリシロキサンに4官能クロイダルシリカを約30%含むシリコーン系ハードコートが適している。但し、皮膜が厚いと衝撃強度が低下する傾向があるため、膜厚は3

～8 μ mにする必要がある。

- (3) シリコーン系ハードコートは、コーティング処理時の温度・湿度が皮膜の外観や密着性に与える影響が大きいため、18～25℃、25～40%程度のクリーンルーム内で処理することが必要であり、また均一な膜厚を得るためには、引上げ速度の制御やコーティング液の濃度管理が重要である。

謝 辞

本開発にあたって、多大なる御協力を頂きましたパーカーアレスター株式会社、また社内外の多くの方々に謹んで感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 占部 孝: プラスチックス Vol.34 No.4 1983
- 2) 隅田兵治: シリコーンとその応用 東芝シリコーン(株)
- 3) 牧文 男: プラスチックハードコート処理システムの開発動向、塗装技術 Vol.31 No.10 1992

■ 著 者 ■



高堀 恭雄



藤 高 信 男