

平成29年度採択
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「自動車のプラスチック窓などに高耐擦傷性機能などを付与する高硬度被覆膜材料、及び高硬度被覆膜形成技術の研究開発と実用化」

研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局 経済産業省中部経済産業局
補助事業者 公益財団法人名古屋産業科学研究所

目 次

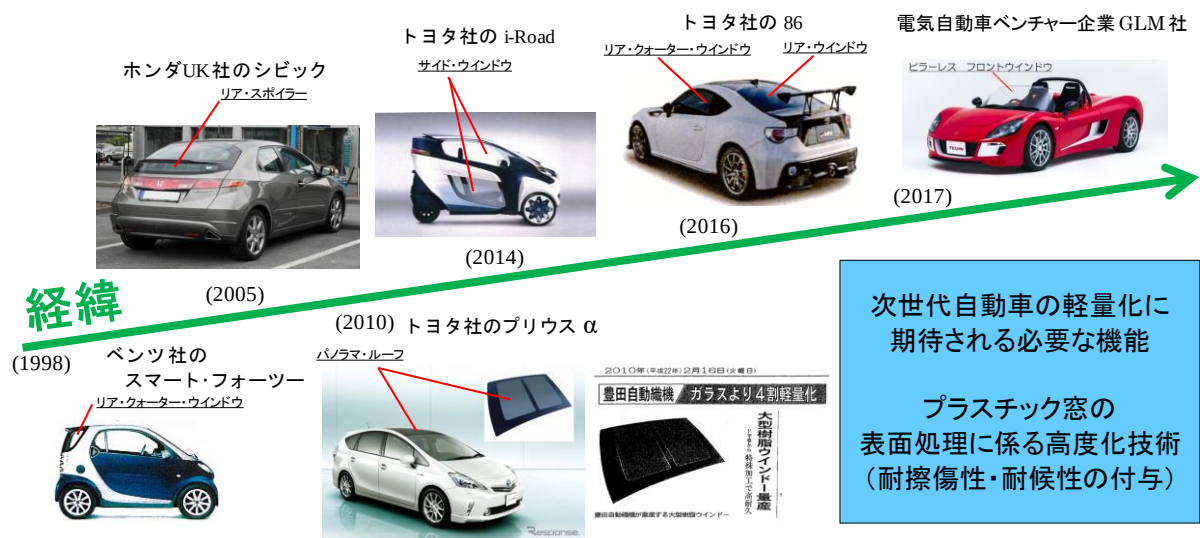
第1章 研究開発の概要	
1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標	… 3
1－2 研究体制 （研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	… 10
1－3 成果概要	… 11
1－4 当該研究開発の連絡窓口	… 13
第2章 本論	
2－1 研究開発の取り組み	… 14
2－2 補助事業の成果及びその効果	… 23
2－3 実用化のサンプル品の製作	… 33
最終章 全体総括	
「複数年の研究開発成果」	… 36
「研究開発後の課題・事業化展開」	… 37
「補助事業の成果に係る知的財産権等」	… 40

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(研究開発の背景)

次世代自動車の分野では軽量化やデザイン的な自由度、機能一体化成形などのために車両窓などのプラスチック化の開発が進められている。【図1】に自動車のプラスチック窓の歴史を示す。世界で最初にプラスチック窓が採用されたのは、1998年にベンツ社のスマートフォーター車のリアクォーターウィンドウの試作車両である。その後、20年の間プラスチック窓の普及が余り進まない理由の一つに、プラスチック窓の表面硬度がガラス窓と比べて劣り、耐擦傷性や耐摩耗性、耐候性などの機能が劣っていることにある。



【図1】自動車のプラスチック窓の歴史

次世代自動車の電気自動車（EV）化では電池容量と航続距離の関係から、車両の軽量化が欠かせない。自動車窓ガラスは軽量化において最後に残された課題だといわれ、プラスチック材料の特にポリカーボネート（以下PCと言う。）はガラスに比べて比重が約半分と軽く、透明性に優れ耐衝撃性にも優れていることから、ガラス窓の代替として考えられている。しかしPCは耐擦傷性や耐摩耗性、耐候性に劣ることから、これら欠点を克服することで初めてガラス窓に代わりプラスチック窓による軽量化が可能となる。

（ポリカーボネートのハードコーティング）

ポリカーボネート（PC）は、ビスフェール A とホスゲンの縮合反応から作られる高分子で、密度 1.2g/cm^3 ガラス転移温度 147°C の軽量・耐衝撃性をもつ非結晶性（透明）材料で、生活材料として大量に使用されている。しかしながら無機ガラスのように強いイオン結合や共有結合をもたないため、表面の殺傷性・耐候性に問題があり、実用化の観点から内部安定化添加剤、表面硬化処理が施されている。

ポリカーボネートは常温でガラス状態であるにもかかわらず表面は、非常に柔らかく光劣化も起こりやすい。この特性を改善するため、従来よりハードコーティングによる安定化が行われている。しかし分子結合主体であり無機ガラスと同等の硬度・耐擦傷性・耐候性をだすことは非常に難しい。すなわち、PC の膨張係数は、無機材料の 10 倍以上と大きいいため表面に無機ハードコート層を作っても大きな界面応力が発生しクラックを生じやすい。

妥協策として、1) 比較的耐候性の良いポリメチルメタクリレートとその架橋体たとえば光架橋によるもの（膨張係数が近いこと PC との相溶性がよいことから力学的安定であるが硬度不足の問題が存在する）、2) シリコン化合物（またはシラン化合物）によるゾルゲル反応による有機・無機複合ガラスの形成という 2 つの方法が実用化されている。

後者については、共有結合およびイオン結合の導入（架橋）により硬度・耐久性があるものの PC との膨張係数による表面破壊と PC 界面の接着性の問題があり、これまで多くの研究開発が行われているにもかかわらず、すべての要求特性を満足できる結果は得られていない。

（研究目的及び目標）

中小ものづくり高度化法及び中小ものづくり「高度化指針」において定める、川下製造事業者等が抱える共通の課題及びニーズは以下の部分に相当する。

（七）表面処理に係る技術に関する事項

1. 表面処理に係る技術において達成すべき高度化目標

（４）川下分野特有の事項

４） その他の川下分野に関する事項

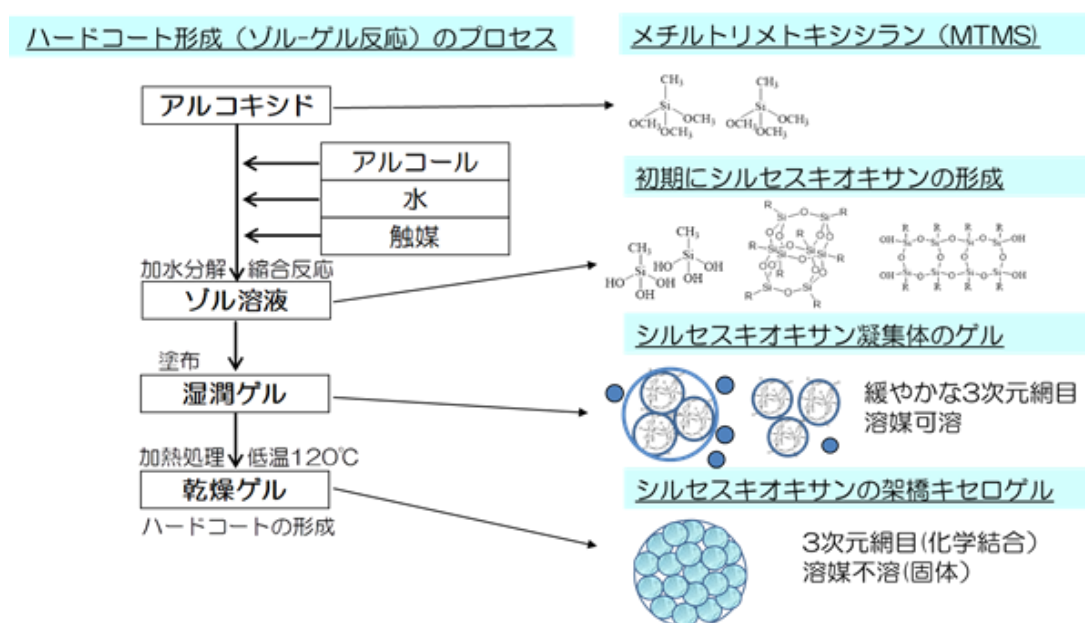
c. 自動車等輸送機器分野に関する事項

①川下製造業者等の特有の課題及びニーズ

ア. 軽量化

自動車のプラスチック(PC)窓の欠点を補うことを、表面処理による高硬度被覆膜（以後ハードコート及びHCとも言う。）に求められているが、現状では川下製造業者等が要求する機能のレベルに達していない。すなわち従来のシリコン系化合物の均一架橋構造によるガラス化およびアクリル系化合物によるハードコーティングでは、硬度・耐久性・接着安定性すべてを満足していない。

そこで我々が世界ではじめて見いだした、シルセスキオキサンの硬いナノ粒子の形成と表面に官能基を保持したナノ粒子凝集体を作製し、そのナノ粒子をPC表面に多重積層処理し形成することにより、高硬度で耐擦傷性や耐候性などの機能性を付与することができ、軽量化されたプラスチック窓を実現させる研究開発を行う。

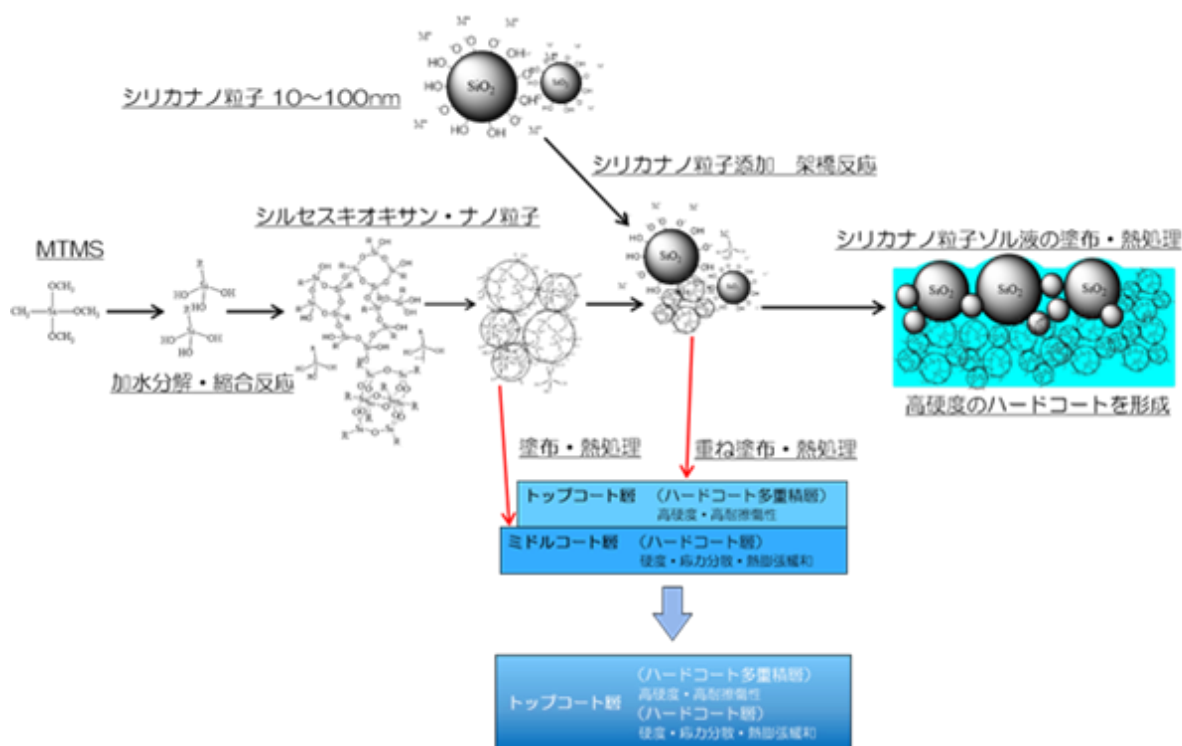


【図 2】 ナノ粒子形成からハードコート形成（ゾルゲル反応）

【図 2】に我々が見いだした新技術のナノ粒子形成からハードコート形成（ゾルゲル反応）において、これまでに分かったことを示す。ゾルゲル反応により3官能アルコキシシランを多量にし、条件を制御すると硬いナノ粒子のシルセスキオキサンが形成し、かつ表面に官能基を保持したナノ粒子凝集体のゲルを作ることを見出した。凝集ナノ粒子は、粒子自体低密度で高硬度を有することが明らかになっており、さらに球状で比較的大きさが揃って、表面に高温で反応可能な官能基を持っている。このゾル溶液を塗布・低温処理するだけで、ゾル溶液中の凝集ナノ粒子間で架橋反応構造のキセロゲルを形成し徐々にシリカ（ハード

相)へと変化することも分かった。このようなハードコートの被覆膜形成メカニズムは、我々が世界ではじめて見いだしたものであり、論文等でも発表した。

このようなゾル溶液のシルセスキオキサンナノ粒子ゾル溶液を適正な塗布熱処理乾燥により、ハードコートのミドルコート層を形成した上層に、【図3】に示すように、同様なシルセスキオキサンナノ粒子ゾル溶液に酸化ケイ素 SiO_2 のシリカナノ粒子を添加したゾル溶液で多重積層塗布し熱処理乾燥することで、より高高度なハードコートを形成する。これにより高耐擦傷性の被覆層材料と被覆膜形成技術の研究開発と実用化が達成される。

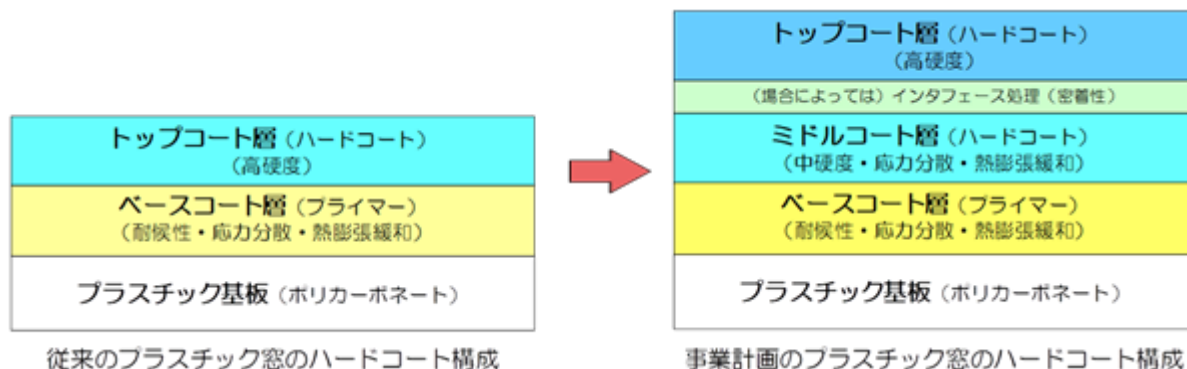


【図3】シリカナノ粒子添加ゾル溶液による多重積層のハードコート形成

【図4】に従来技術のハードコートと新技術のハードコートの構造を示す。

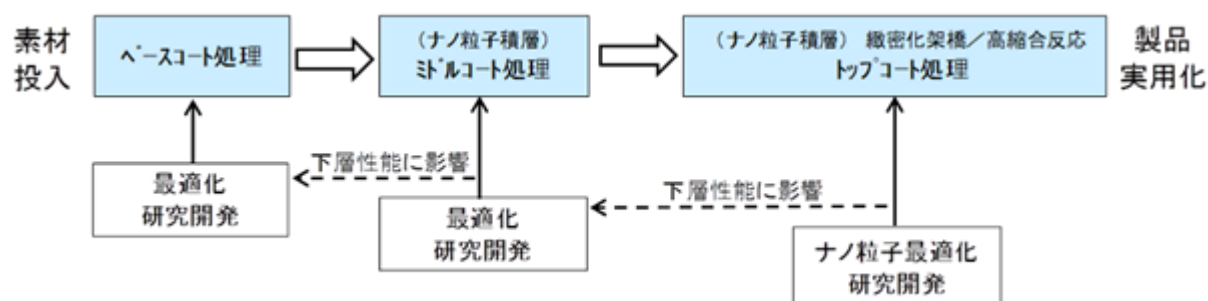
従来のハードコートの構造はベースコート層のプライマーと、トップコート層のハードコートでは、十分な耐擦傷性と耐候性が得られない。新技術によるハードコートの多重積層被覆膜形成の構造は、従来のトップコート層をミドルコート層とし、その上層にシリカナノ粒子を添加したゾル溶液を【図2】右端の高硬度のハードコート形成イメージ図のように、塗布・被覆膜形成における溶媒蒸発と溶液補充の乾燥機構において、表層にシリカナノ粒子が凝集し密度が増す。更に硬くしたトップコート層を形成させ、熱膨張率を多段階で緩和さ

せることで、十分な密着性を持たせ、より高硬度で耐擦傷性に優れたハードコートの多重積層被覆膜を得ようとするものである。



【図 4】 従来技術のハードコートと新技術のハードコートの積層構造

【図 5】 に新技術による処理加工プロセスの開発計画の構成を示す。主な研究開発のポイントは、1）高硬度ナノ粒子ゾル溶液の開発、2）ナノ粒子の多重積層被覆膜形成技術の開発、3）緻密化架橋・高縮合反応処理技術の開発である。これら開発と同時に、ハードコートの構成と各膜の形成時に生ずる接着密着性を含め、系全体を最適化する必要がある。



【図 5】 新技術による処理加工プロセスの開発計画

2017 年に国交省の自動車保安基準改正でプラスチック製フロントウィンドウの採用が可能となったことで、ここ数年、次世代自動車の機運の高まりによって、車体の軽量化などのためのプラスチック窓が注目されており、新たなより高硬度なハードコート材料の開発や、その表面処理技術の開発、高度化、最適化、そして実用化が期待されている。

【1. 高耐擦傷性機能の被覆膜材料及び被覆膜形成技術の研究開発】

【1-1】高硬度ナノ粒子ゾル溶液の研究開発、特性の測定・評価・最適化

【平成 29～30 年度実施】

シルセスキオキサンナノ粒子凝集体の効率的作製条件を見出すため、ナノ粒子の大きさ・弾性率・密度を粘弾性測定装置・X 線・IR／電子顕微鏡(SEM)／AFM などで測定や観察を行う。ナノ粒子形成のメカニズムの研究は静岡大学と連携して行う。

高硬度化ナノ粒子のゾル溶液を作製すが、特にポットライフをできるだけ長くできる組成を検討し、凝集粒子密度 1.3 g/cm^3 、粒子弾性率 10GPa を静岡大学と連携して目指す。

【1-2】ナノ粒子の多重積層被覆膜形成、緻密化架橋・高縮合反応処理技術の研究開発

【平成 30～31 年度実施】

ハードコートのゾル溶液を塗布し低温処理した被覆膜の上に、研究開発された高硬度化ナノ粒子のゾル溶液を塗布し、低温処理により多層の被覆膜を作製する。この多層膜を、緻密化架橋・高縮合反応処理技術による高硬度ハードコート被覆膜形成の研究開発と、被覆膜系全体の構成における各層間の密着性を熱サイクル試験などにより、剥離試験、膜の厚さ・強度（微小強度計）、鉛筆硬度試験、耐候性（スーパーキセノンウェザメータ促進耐候試験機）測定する。ここで、耐擦傷性試験の鉛筆硬度試験 5H 以上、耐候性試験の促進耐候時間で 3600 時間の 10 年間相当の耐候性を目標とする。

【2. 実用化のサンプル品の製作】

【2-1】高硬度ハードコートのポリカ製のサンプル品製作 【平成 30～31 年度実施】

高硬度化ナノ粒子による多重積層被覆膜を施した自動車用 PC 窓のサンプル品製作をおこなう。自動車のリヤウインドウをサンプル品に選び、PC 材料にリヤウインドウ製品に必要な成形加工を行い、高硬度ハードコート多重積層被覆膜を形成する。性能評価は“E マーク” ECE-43R 認証規格に基づき、耐擦傷性（テーパー摩耗試験）光線透過の曇化率 ΔHaze 2%以下、耐候性は紫外線暴露量 500 MJ/m^2 で、光線透過率 75%以上を目指す。

【3. 本事業の課題に対応する実験装置と実用化サンプル製作の装置設備の開発】

【3-1】 被覆膜形成の実験装置の設計・制作・最適化 【平成 29 年度実施】

高硬度のハードコートのゾル溶液の研究開発のために温度(20～25℃)湿度(40～45%)クリーン度(1000 以下)の実験機の設計・製作、及びゾル液の液循環・フィルタリング装置、塗布装置等の設計・製作を行う。

【3-2】 実用化サンプル製作装置設備の設計・制作・最適化 【平成 30～31 年度実施】

高硬度のハードコートのゾル溶液を用いた実用化サンプル製作のための、恒温湿度制御のクリーンエア供給循環装置、及び被覆膜形成の液循環・フィルタリング装置、塗布装置、加熱処理装置、搬入・搬出装置等の設計・製作・最適化を行う。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

（目標達成のための体制及び役割分担）

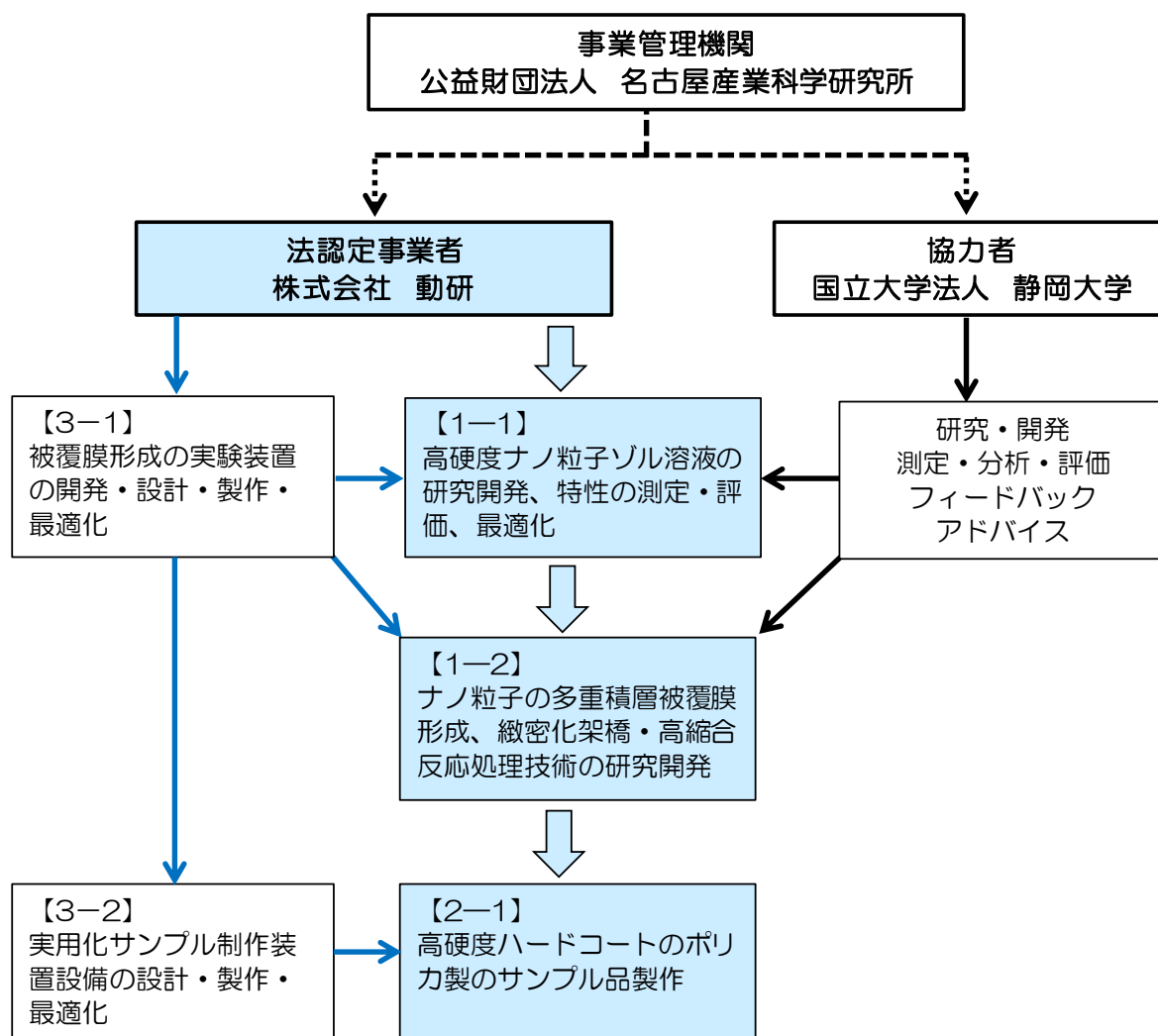
- ・事業管理機関：公益財団法人名古屋産業科学研究所
- ・研究等実施機関：（協力者）国立大学法人静岡大学

SL：工学部 化学バイオ工学科 准教授 松田靖弘

- ・研究等実施機関：（法認定事業者）株式会社動研

PL：代表取締役 安藤英世

- ・アドバイザー：国立大学法人静岡大学 工学部 教授 田坂茂



【図 6】 目標達成のための体制及び役割分担

【図 6】に目標達成のための体制及び役割分担を示す。事業管理機関は公益財団法人名古屋産業科学研究所が行い、法認定事業者の㈱動研は本事業の研究開発、実用化サンプルの製作を実施する。協力者の静岡大学は、高硬度ハードコート被覆膜のゾル溶液の研究開発、及び被覆膜形成の実験に関与し協働で実施にあたり、一部の測定・分析・評価を分担実施する。

PL には法認定事業者の㈱動研の代表者があたり法認定事業者内をまとめ、SL には協力者の静岡大学があたり協力者内をまとめる。PL、SL、はそれぞれの組織間の意思伝達の窓口の役割を持ち、PL は事業管理機関との意思伝達の窓口を担う。

1-3 成果概要

【1. 高耐擦傷性機能の被覆膜材料及び被覆膜形成技術の研究開発】

【1-1】高硬度ナノ粒子ゾル溶液の研究開発、特性の測定・評価・最適化

(研究開発された高硬度のハードコートのゾル溶液の技術的物性値の目標値)

a. 高硬度の凝集ナノ粒子の密度 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上

(達成) 研究開発した高硬度ナノ粒子ゾル溶液を、静岡大学において形成した被覆膜の小片を剥ぎ取り浮沈法により測定、 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を得た。

b. 高硬度の凝集ナノ粒子の弾性率 10GPa 以上

(達成) 研究開発した高硬度ナノ粒子ゾル溶液を、静岡大学においてキュア温度 120°C で被覆膜形成した試験片を測定して、計算により 37GPa の曲げ弾性率を得た。

c. 高硬度の凝集ナノ粒子径 $50\sim 100\text{nm}$ 程度

(達成) 静岡大学にてシリカナノ粒子を加えた MTMS のゾルゲル反応初期過程を静的・動的散乱測定により、見かけ上の流体力学的粒子半径 $65\sim 80\text{nm}$ のナノ粒子成長を測定した。また、ハードコート液の硬化初期の粘弾性を、非接触式粘度計 DWS を用いて測定することで、ナノ粒子の成長を確認できた。
動研では赤外分光計 FTIR を用いてゾルゲル反応過程を測定した。

(未達) 電子顕微鏡(SEM)によるシリカナノ粒子添加試料の観察を行ったが粒子と界面の状態を判断できる結果は得られなかった。

【1-2】 ナノ粒子の多重積層被覆膜形成、緻密化架橋・高縮合反応処理技術の研究開発

(研究開発された多重積層被覆膜のハードコートの技術的性能の目標値)

- a. 耐擦傷性試験の鉛筆硬度試験の硬度 5H 以上
(達成) キャッピング層の開発により鉛筆硬度 6~8H (確率度 50%) を達成
- b. スーパーキセノン促進耐候性試験機で 2500 時間経過において著しい劣化なし
(達成) 2500 時間まで達成
- c. Q-SUN キセノン促進耐候性試験機で 3600 時間経過において著しい劣化なし
(未達) b. で目標達成したサンプルと同仕様のサンプルで、新たに実施予定
- d. 耐擦傷性 (耐摩耗性) 試験の内、テーバー摩耗試験での曇化率 Δ Haze 2.0%以下
(達成) シリカナノ粒子添加で Δ H2.0%以下を達成、最少で Δ Haze 0.8%を記録

【2. 実用化のサンプル品の製作】

【2-1】 高硬度ハードコートのサンプル品の製作

(ECE 43R 認証規格に準ずる試験に合格できる実用化サンプル品の製作)

(未達) ECE 43R の認証規格に合格可能な自動車プラスチック窓を川下メーカーに提供できる品質レベルの実用化リヤウインドウのサンプル品の製作を目標としたが、試作程度にとどまった。サンプル品の製作は次年度に持ち越した。

- a. ECE 43R に規定するテーバー摩耗試験での曇化率 Δ Haze 2.0%以下とする目標値
(達成) シリカナノ粒子添加で Δ Haze 2.0%以下を達成
- b. ECE 43R に規定する紫外線暴露量 500MJ/m² の耐候性で光線透過率 75%以上
(達成) スーパーキセノン促進耐候性試験の紫外線暴露前の試料で光線透過率 91%以上を測定し、曝露後でも劣化は見られず 91%以上を測定した。

【3. 本事業の課題に対応する実験装置と実用化サンプル制作の装置設備の開発】

【3-1】 被覆膜形成の実験装置の設計・制作・最適化

(達成) 温度(20~25℃)湿度(40~45%)クリーン度(1000 以下)の恒温湿度制御のクリーンエア供給循環装置内のディップコートによる試料作製実験機を設計・製作した。

【3-2】 実用化サンプル製作装置設備の設計・制作・最適化

(達成) 温度(20～25℃)湿度(40～45%)クリーン度(1000 以下)の恒温湿度制御クリーンエア供給の塗装ブース、養生ブース、搬入出ブース、熱風乾燥炉を備え、塗装ロボットによるフローコートのハードコート形成装置、投入・搬出、搬送装置等を設計・製作した。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社 動研

代表取締役 安藤英世

TEL：0536-24-5100

FAX：0536-24-5101

E-mail：ando@doken.biz

第2章 本論

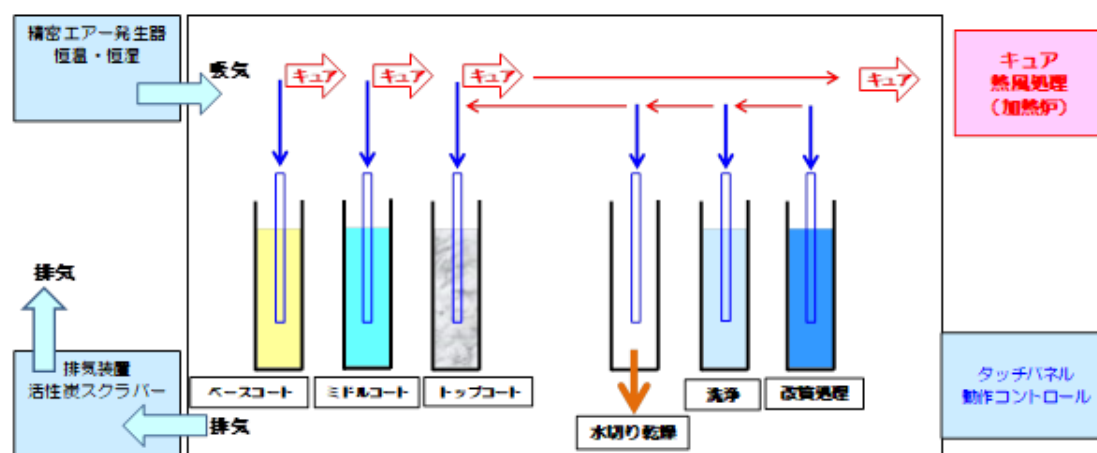
2-1 研究開発の取り組み

(1) 本研究開発の被覆膜形成の実験設備の製作

【3-1】被覆膜形成の実験装置の設計・製作・適正化

本研究開発を取り組むにあたって既設工場内に研究開発室を設け、改装工事、設備の導入を行い、電源工事、給排水工事、工場エアー供給工事、実験によって排出される揮発性有害物質 VOC の吸着排気工事、熱気の排気工事などを整え、本実験装置を用いて試験片を作製し被覆膜材料及び被覆膜形成技術の研究開発に取り組んだ。

製作した被覆膜形成の実験装置の概略構想を【図 7】に示し、出来上がった実験装置を【写真 1】に示す。装置内は温度(20～25℃)湿度(40～45%)クリーン度(1000 以下)に制御されたクリーンエアー供給がされており、ディップコート方式でタッチパネルにより引上げ速度などを制御して必要な被覆膜厚や浸漬時間、動作工程を得ることができる。



【図 7】ハードコート被覆膜形成の実験装置の構想図



【写真 1】自作の被覆膜形成の実験装置

（２）従来ハードコート性能のベンチマーク測定

本事業の研究開発を進めるに当たって、現状のハードコート性能の実力値を把握し、開発する性能目標と結果を比較検討するベンチマークを測定した。

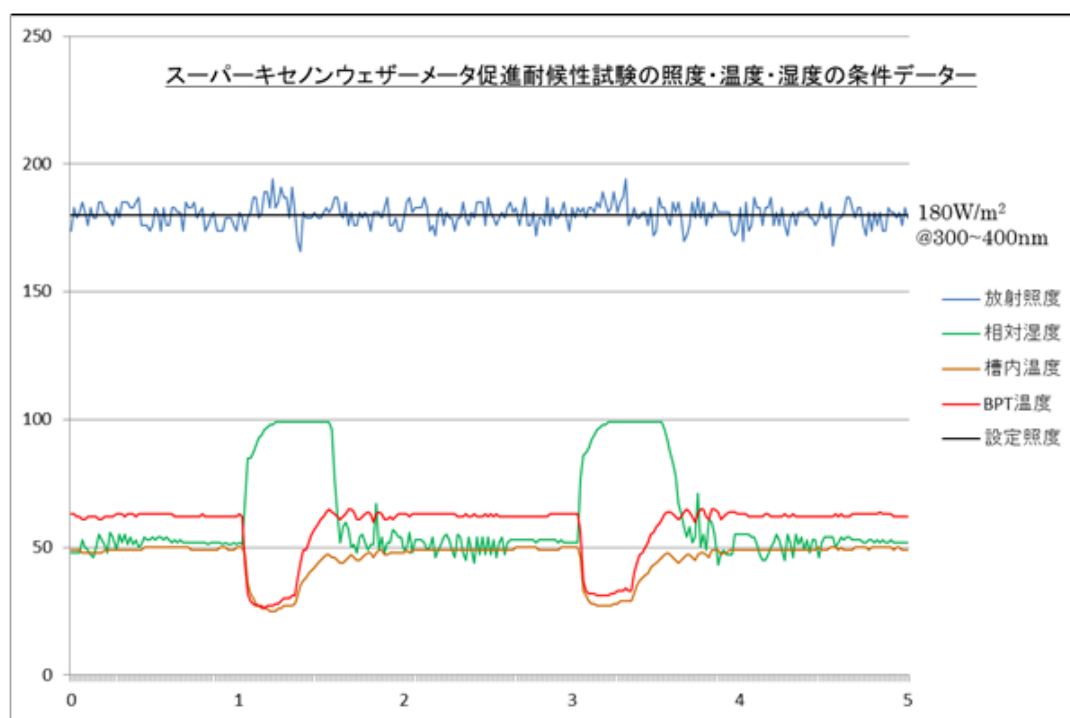
【１．高耐擦傷性機能の被覆膜材料及び被覆膜形成技術の研究開発】のベンチマーク測定

i) SAE J2527（スーパーキセノンウェザー促進耐候性試験）の耐候性試験

SAE J2527 規格の促進耐候試験は、キセノン光源は太陽光の紫外部・可視部の分光放射照度分布に極めて類似した光源で、紫外線放射照度が太陽光の 3 倍($180\text{W}/\text{m}^2$ @UV300~400nm)の紫外線照射強度で 120 分間照射し、その内 18 分間の純水の降雨シャワーの試験を行った。

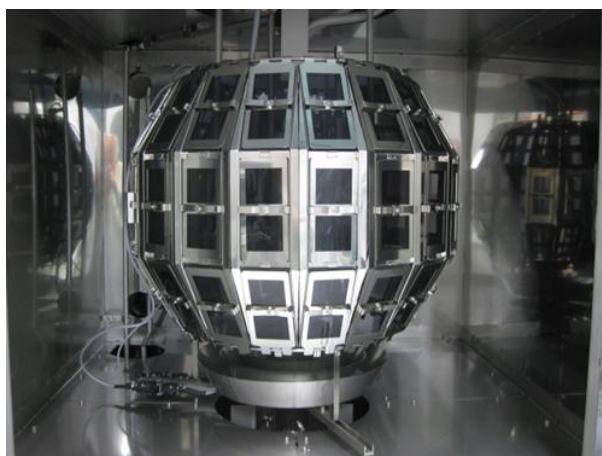
【図 8】に促進無耐候性無試験における紫外線放射照度と気温・湿度の試験条件の測定データーを示す。この試験データーの 2 時間を 1 サイクルとして、太陽光の積算照射エネルギーと比較して促進耐候時間の 360 時間を 1 年間相当の耐候年数としている。

試験観察項目のクラック発生、クロスカット剥離試験(密着性試験)、自然剥離(密着性)などはデジタルマイクロスコープを用いて観察、表面状態は目視観察とヘーズメーターを用いて全光線透過率と曇化率($\Delta\text{Haze}\%$)を測定した。



【図 8】 SAE J2527 の促進耐候性試験における紫外線放射照射と気温・湿度の実測値

【写真 2】に示す様に、スーパーキセノンウェザー促進耐候性試験機の試験片をドラムにほぼ垂直に取り付けた状態を示す。キセノンランプはドラムの中心にスペクトルフィルターを介してセットされており、太陽光の 3 倍の照射量に促進され設定されている。自然の気候と違いキセノンランプは太陽光にはない 280nm の紫外線が照射され、水はドラムの内側から 18 分間吹き付けられて降雨条件が設定されており、降雨時も太陽光の 3 倍の紫外線照射がされ、自然の気候条件と掛け離れた試験条件が設定されているなど、試験サンプルの比較試験として用いられている。



【写真 2】スーパーキセノン促進耐候性試験機の試験片の取り付け状態

【写真 3】にスーパーキセノンウェザー促進耐候性試験でハードコートに発生した劣化状態のデジタルマイクロスコープによる観察写真を示す。写真左は試験時間 2500hr.においてハードコート表面に発生したクラック、写真右は試験時間 3000hr.においてクラックが進んだ状態を示す。



【写真 3】スーパーキセノンウェザー促進耐候性試験でハードコートに発生した劣化状態

ii) ASTM D7869 (Q-SUN キセノンウェザー促進耐候性試験) の耐候性試験

自動車外装用の試験規格 SAE J2527 の試験方法が、実際の屋外性能との相関で大幅に違っていることが問題となり、実際の気候状態に則したプログラムによる試験規格 ASTM D7869 が開発された。当事業者において、過去に紫外線暴露に起因する問題があったことから実際の気候状態に則した試験をした。

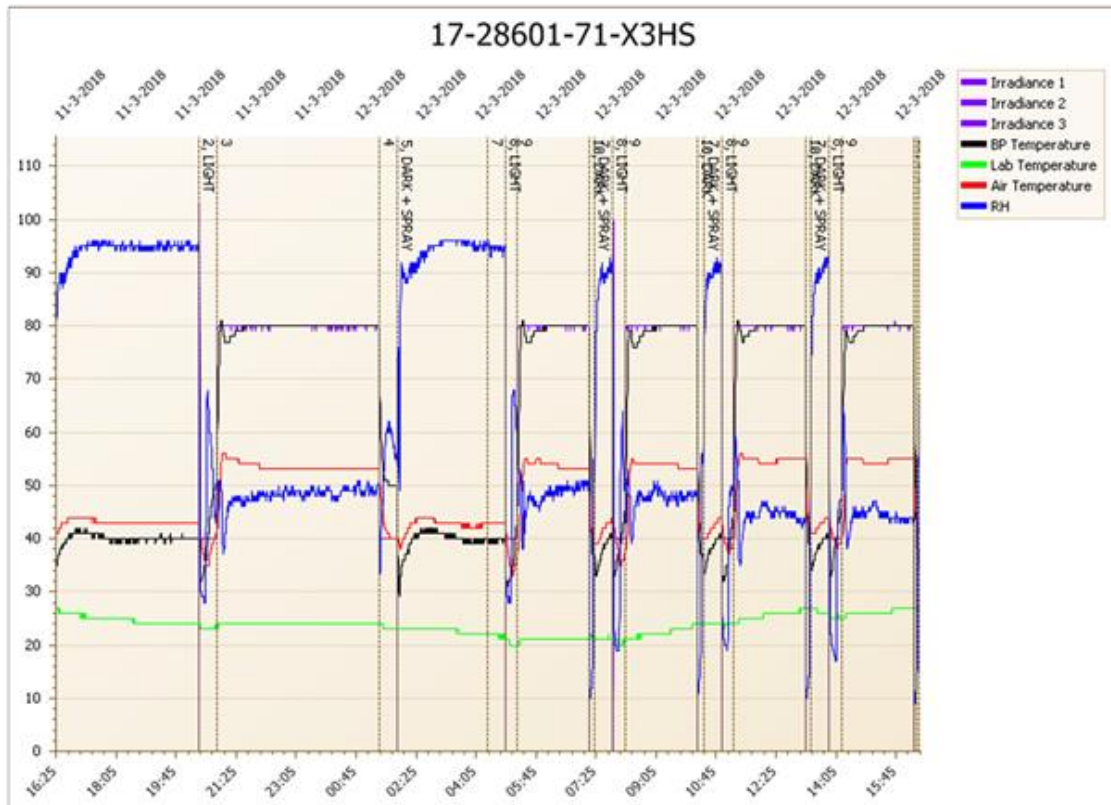
ASTM D7869 はアメリカのフロリダ州の気候をモデルにプログラム設定され、【表 1】に示す様に 1～10 のステップに分けられた気候条件を作り出し、24 時間のサイクルで 10 のステップを繰り返し試験している。例えばステップ 1 は気温 40℃で湿度 RH95%の結露の蒸し暑い夜を表し、ステップ 3 は真昼の紫外線照射量 0.80W/m^2 @340nm、湿度 RH50%、気温 50℃、直射日光のブラックパネル温度 BP70℃の高温状態を表し、他のステップは昼と夜に移行する気候状態を造り出しているなどである。

尚、本事業では直射日光のブラックパネル温度を、本事業者の地で真夏の直射日光の試料温度 80～85℃を測定したので、本研究開発では BP80℃の、より過酷な条件とした。

【表 1】 ASTM D7869 の試験プログラムステップ

ステップ	ステップ 時間	試験状態	放射照度設定値 W/m^2 @340nm	ブラックパネル 温度設定値	装置槽内 温度設定値	相対湿度 設定値
1	240 min	Dark+Spray			CA 40℃	RH 95 %
2	30 min	Light	0.40W/m^2	BP 50℃	CA 42℃	RH 50 %
3	270 min	Light	0.80W/m^2	BP 70℃ (80℃)	CA 50℃ (53℃)	RH 50 %
4	30 min	Light	0.40W/m^2	BP 50℃	CA 42℃	RH 50 %
5	150 min	Dark+Spray			CA 40℃	RH 95 %
6	30 min	Dark+Spray			CA 40℃	RH 95 %
7	20 min	Light	0.40W/m^2	BP 50℃	CA 42℃	RH 50 %
8	120 min	Light	0.80W/m^2	BP 70℃ (80℃)	CA 50℃ (53℃)	RH 50 %
9	10 min	Dark			CA 40℃	RH 50 %
10	6~9を3回繰返し					

【図 9】 にアメリカのフロリダ州の気候をモデルに【表 1】のプログラムに設定されている各ステップの試験測定データーの 1 サイクル分、24 時間試験単位の実測値データーを示した。



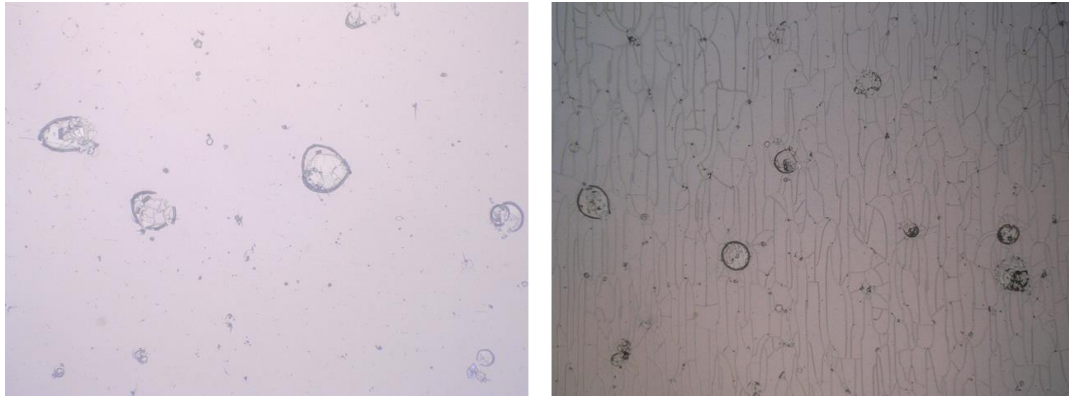
【図 9】 ASTM D7869 の紫外線照射・温度・湿度の 24 時間サイクル試験の実測値

【写真 4】は Q-SUN キセノンウェザー促進耐候性試験機内の試験片は、水平に対して 10° の傾きで設置されて、水分が簡単に流れ落ちない構造になっており、水分による劣化を重視している。【写真 2】のスーパーキセノンウェザー促進耐候性試験機の試験片は概ね垂直に取り付けられており、水分が流れ落ちる構造になっている。



【写真 4】 Q-SUN キセノン促進耐候性試験機内の試験片の取り付け状態

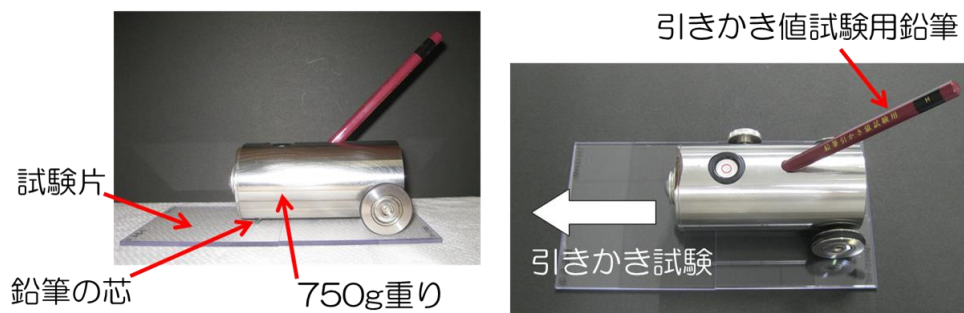
【写真 5】に Q-SUN キセノンウェザー促進耐候性試験でハードコートに発生した劣化状態を観察した。写真左は試験時間 2520hr.の 105 サイクル後のハードコートに発生したクラックなどの表面状態を示し、写真右は試験時間 3528hr.の 147 サイクル後のクラックなどの劣化が進んだ状態を示す。試料は【写真 3】と同じ材料であるが、直線的な鋭いクラックと違い、ソフトな感じのクラックと、所々に何かが噴出してきた様な模様が見られる。水分が関係している劣化であると考えられる。



【写真 5】 Q-SUN キセノンウェザー促進耐候性試験でハードコートに発生した劣化状態

iii) 鉛筆硬度試験によるハードコートの鉛筆硬度の試験

JIS 規格 (K5600-5-4) に規定される材料基板表面の硬度を表し、硬度 4B から 9H の鉛筆を用意し、【図 10】のように鉛筆を 45° に傾け 750g の重さを加えて引っ掻き、どの硬さの鉛筆で傷が付いたか観察して、その鉛筆の芯の硬度で基材の硬さを表す方法である。



【図 10】 耐擦傷性評価の鉛筆硬度試験

促進耐候性試験と同じ PC 材料の鉛筆硬度試験を実施した結果、ハードコートをどの様に硬くしても全ての試験片は硬度 H 以下であった。

iv) テーバー摩耗試験機による耐擦傷性（耐摩耗性）の試験

【図 11】にテーバー摩耗試験機とヘーズメーターを示す。摩耗輪に 4.9N の荷重を加え、試験片を回転させることで試験片の表面を摩耗させる。試験片を 1000 回転した後に、試験する前の曇り度（光線透過散乱度）と試験後の曇り度の差を曇化率(Δ Haze%)として表す。ECE-43R 認証規格では自動車のフロントウィンドウに適用する耐摩耗性クラスの曇化率を Δ Haze 2.0%以下と規定している。しかし、耐擦傷性の性能において、まだガラスには及ばずフロントウィンドウへの採用は確立されていない。

現在の規格 テーバー摩耗試験 4.9N/1000 回転 において、曇化率 Δ Haze 2.0%以下は困難であると言われ、緩和処置として落砂試験・洗車試験・ワイパー試験の 3 試験に合格するか、テーバー摩耗試験のどちらかを合格すれば可能としている。



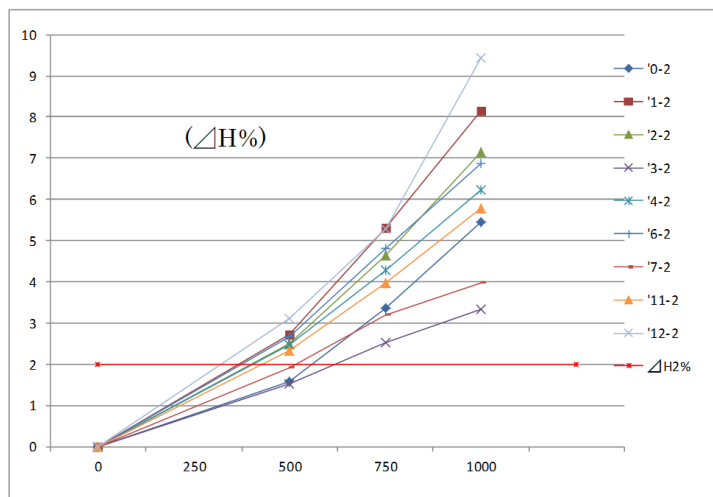
【図 11】テーバー摩耗試験機とヘーズメーター

【写真 6】にテーバー摩耗試験を実施した摩耗輪痕を示す。写真左は PC 材料にハードコートを施していない摩耗輪痕で曇化率(Δ Haze%)は数 10%あり、右はハードコートを施した摩耗輪痕で曇化率(Δ Haze%)は 5~10%程度である。



【写真 6】テーバー摩耗試験を実施した試験片の状態

【図 12】にベンチマーク測定した他社製の試料を含め様々な試料におけるテーバー摩耗試験機による曇化率($\Delta Haze\%$)の測定結果である。どの試料も 1000 回転後の摩耗輪痕の曇化率は ECE 43R に規定する $\Delta Haze$ 2.0%に届いていない。



【図 12】 各試験片のテーバー摩耗試験機による曇化率($\Delta Haze\%$)の測定

【表 2】に ECE-43R の認証規格の抜粋を示し、特に本事業の主要なテーマの高硬度被覆膜材料及び高硬度被覆膜形成技術に関係する 1 耐擦傷性（高硬度、耐摩耗性）及び 2 耐候性についてのベンチマーク測定を実施した。他の試験項目は具わっている。

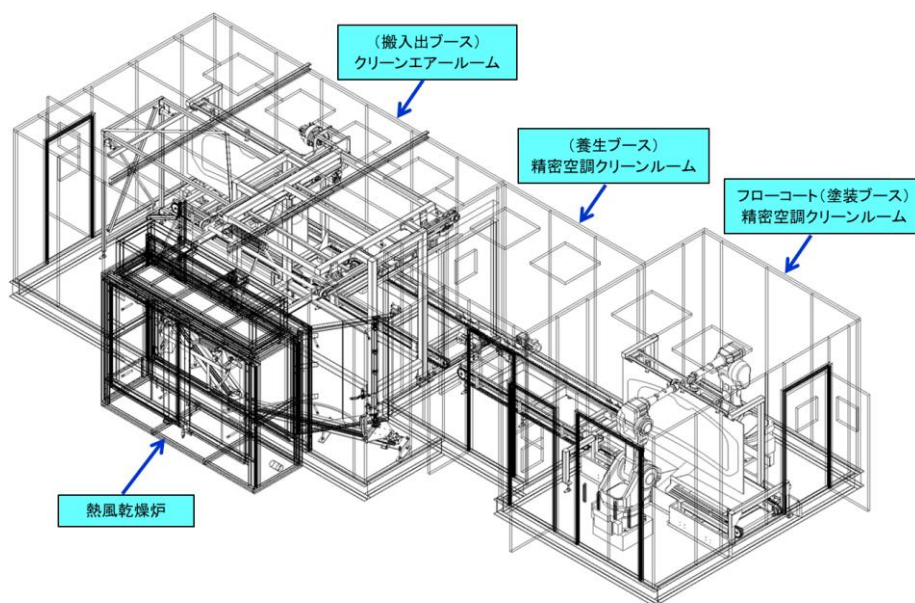
【表 2】 自動車安全ガラスの ECE-43R 認証規格などの認可試験の抜粋

No.	試験項目	試験装置(方法)	測定
1	耐擦傷性	テーバー摩耗試験	擦傷・摩耗による曇化率%、密着性
2	耐候性	スーパーキセノン促進耐候性試験	紫外線劣化による密着不良、表面曇化
(他)			
	・ ヘッドフォームテスト		EUのTÜV認証機関で人体頭部の衝撃テスト
	・ 力学強度試験		落下強度試験
	・ 低温力学強度		低温落下強度試験
	・ 光透過性		光線透過率75%以上
	・ 耐火性		低い燃焼速度 110mm/分未満
	・ 耐化学薬品性		化学薬品に対する耐劣化
	・ 耐湿性		湿度に対する耐劣化

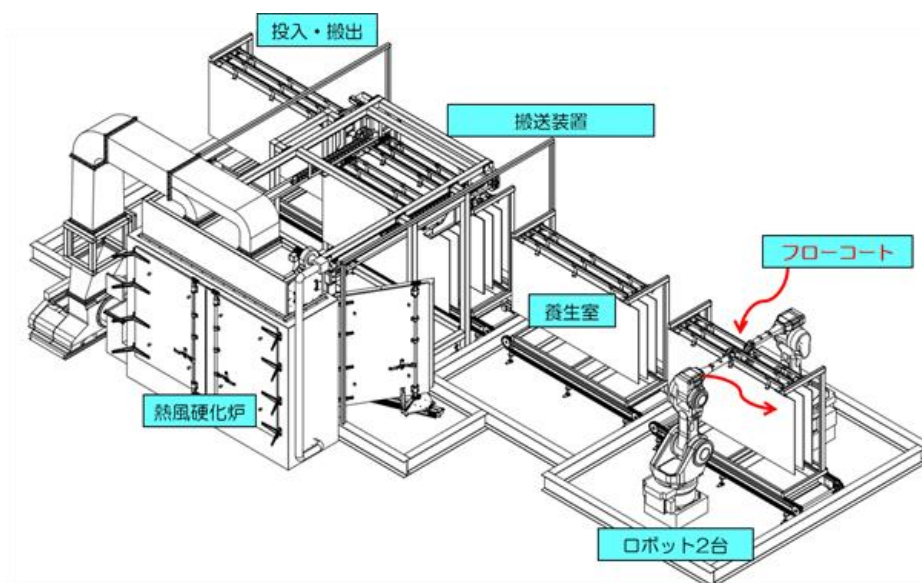
（３）実用化サンプル品の製作設備の設置

【3-2】 実用化サンプル品製作のための、装置設備の設計・製作・最適化

ハードコートのゾル溶液を用いた実用化サンプル品製作のために、【図 13】に示すハードコート形成のブースを設計・製作・導入して、【図 14】に示すハードコート形成に必要なフローコート装置の設計・製作と装置の試運転を実施して完成した。



【図 13】 ハードコート形成のプロセス毎の各ブースのレイアウト



【図 14】 ハードコート形成処理加工装置の全体設備

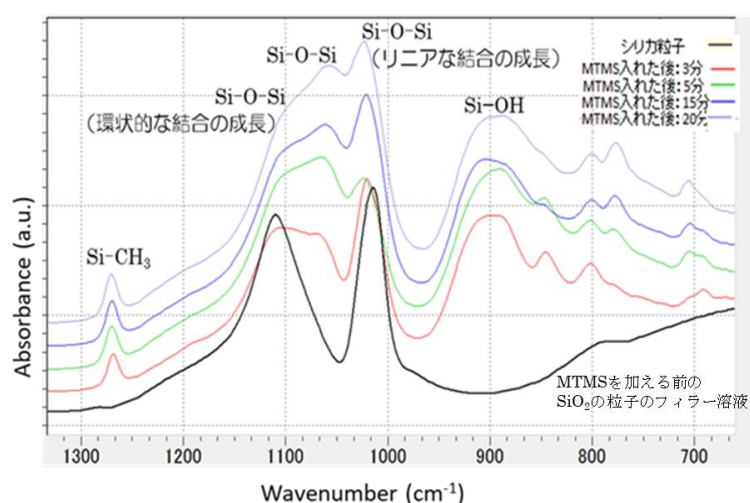
【図 13】にハードコート形成のプロセス毎の各ブースの配置を示し、塗装ブースには精密空気供給装置より温度 20～25℃、湿度 40～45%に制御された 24m³/min.の風量を Hepa フィルターを通して精密空気を供給し、クリーンルームをクラス 1,000 以下のクリーン度の正圧に排気装置を調整して保つ。養生ブースは個別のクリーンルームで塗装ブースと同じ条件で正圧に保つ。搬入室ブースは湿度を 40～50%程度に保ったクリーンルームで、空気供給装置は社内にある既存の装置を流用した。

【図 14】にハードコート形成処理加工装置全体を示し、投入された PC 基板は2台のロボットでフローコートされ、養生ブースを通して搬送装置により熱風硬化炉へ運ばれ、熱風硬化炉で硬化被覆膜処理され搬出される。

2-2 補助事業の成果及びその効果

【1. 高耐擦傷性機能の被覆膜材料及び被覆膜形成技術の研究開発】

ハードコートの高硬度ナノ粒子ゾル溶液を作製するために、アルコキシシランをゾルゲル法で反応させたナノ粒子ゾル溶液に、核となるシリカナノ粒子を添加して結合反応などを調査した。【図 15】に酸化ケイ素 SiO₂ のシリカナノ粒子のフィラーを核としてアルコキシシランの加水分解・縮合反応による粒子を生成する反応プロセスを FTIR 測定で確認し、pH と温度を測定制御しながら幾つものゾル溶液を、透明度、白濁、沈殿などの状態を観測し、ナノ粒子の凝集密度、粒子弾性率の固形分量などを比較検討しながら作製した。



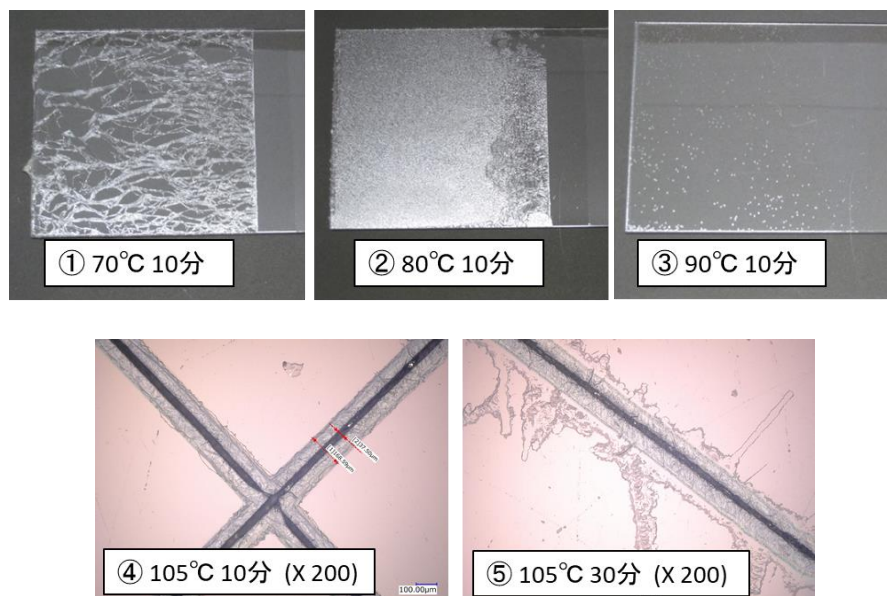
【図 15】 SiO₂ のシリカナノ粒子と MTMS の加水分解・縮合反応の時間経過

（シリコンハードコートのリコートを可能とするナノ粒子ゾル溶液と形成方法の開発）

本研究開発のハードコートは有機無機シラン化合物を主成分とする一般的にシリコンハードコートに分類される。そのシリコンハードコートの特徴の一つに、重ね塗りのリコート性に劣ると言われている。リコート性の悪い材料を密着させる場合、一般的に行われているのは、例えば紫外線照射処理、電子線照射処理、プラズマ照射処理、コロナ放電処理、フレイム処理、または苛性ソーダや苛性カリなどによるアルカリ処理により界面の濡れ性などを改質し密着させることができるが、どれも不十分である。

本研究開発では、1層目のミドルコート層の表面改質を行うことなく、2層目のトップコート層を重ね積層する方法で、1層目のゾル溶液を塗布した湿潤ゲルを加熱処理して乾燥ゲルとする過程において、層は形成されているが不完全な乾燥ゲル状態に留める加熱処理条件を見いだすことで、重ね積層することを可能とした。

【図 16】に加熱処理条件による表面観察と密着性の画像を示す。画像は2層目を塗布して熱処理後の表面観察である。表示の温度と時間はミドルコートのキュア条件を示し、画像はミドルコートの上層にトップコートを施している。画像①②③はミドルコートがトップコートに溶解して良好な被覆膜が形成されない。画像⑤はナイフでクロスカットの傷を付け、スチールウールで擦りセロテープによる剥離試験を3回繰り返して、僅かに剥離した状態を示す。画像④は剥離せず好密着を示した。以上を幾つものキュア条件で試験した結果、画像④の良好な密着性を示したキュア条件は、非常に狭い領域であった。



【図 16】 キュア条件の違いによる多重積層の表面観察と密着性

国立大学法人静岡大学では、ハードコートのゾル溶液に架橋剤となるジビニルスルホン（以下 DVS という）を加えて、キュア温度・時間を変化させた時の膜の構造・物性を調べた。その結果、DVS を加えると、測定範囲内においては全ての条件下で、他の構造・物性に影響を与えることなく、ハードコートのリコート性を向上できることを見いだした。

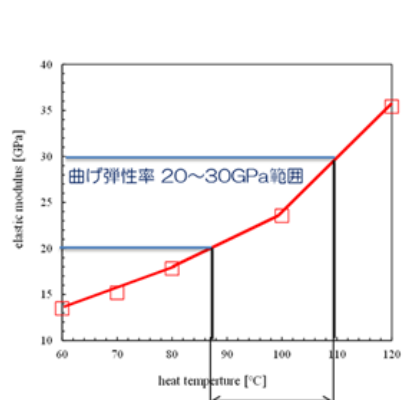
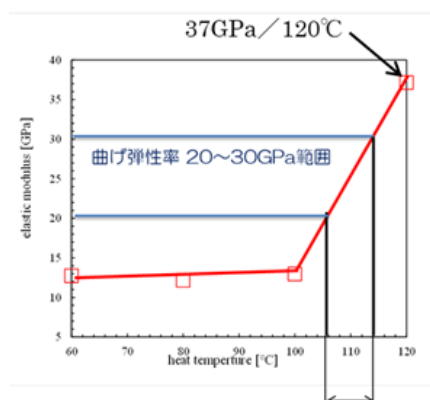
ミドルコートとトップコートに同じナノ粒子ゾル溶液を用い、多重積層被覆膜形成が可能なミドルコートのキュア範囲を実験により求めた結果 105℃～115℃で 10 分間であった。また、60℃から 20℃間隔で各温度における曲げ弾性率を測定した結果 100℃辺りから 120℃に掛けて急速に膜形成が進むことが分かり、2 点のキュア温度における曲げ弾性率を求め、温度を細分して求めれば直線ではないが、ここでは簡易的に直線で結び、【図 17】の(A)に示す様に 105℃～115℃の範囲の曲げ弾性率 20GPa～30GPa を得た。

次に、ナノ粒子ゾル溶液に架橋剤となるジビニルスルホンを加えて、(A)と同様に 20℃間隔で各曲げ弾性率を求めた(B)のグラフから、曲げ弾性率 20GPa～30GPa の範囲が 85℃～110℃の加熱範囲であることが分かり、実験を重ねて多重積層被覆膜形成が可能な加熱時間も 10～30 分と広い範囲であることが分かった。グラフ(B)からキュア温度及び時間をそれほど厳密にしなくても良好な密着性を持つ多重積層のハードコートが得られることができた。

また、グラフ(A)の実験から、高硬度ナノ粒子の弾性率目標の 10GPa を大幅に超える曲げ弾性率 37GPa をキュア温度 120℃において得ることができた。

【重ね塗り可能なミドルコートのキュア範囲】

【低温架橋剤の添加で広いキュア範囲】



(A) 【105～115℃の狭い温度範囲】

(B) 【85～110℃の広い温度範囲】

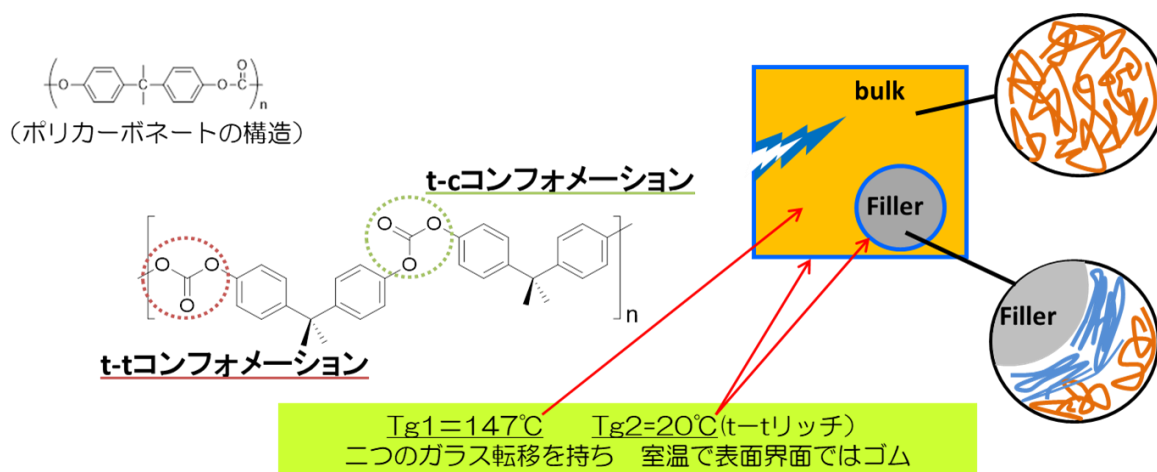
【図 17】 ハードコートの多重積層被覆膜の形成可能な加熱処理範囲

（キャッピングプライマー層の発見と高硬度ハードコートの開発）

高硬度被覆膜の開発に、ナノ粒子ゾル溶液にシリカ粒子を添加し、シリカ粒子を核としたゾル溶液の開発に力を注ぎ取り組んだが、何度ゾル溶液を開発調製しても、PC 基板上の鉛筆硬度測定で高硬度の被覆膜を形成することができなかった。

工業的なプラスチックの業界においては、一般的に PC のガラス転移温度は 147℃と言われているが、PC の特異な表面物性の理論（下記論文）【図 18】から、PC は2つのガラス転移を持ち、PC の表面界面でのガラス転移温度は 20℃であり、室温での表面界面ではゴム状態であることから、柔らかな PC の表面に僅か数ミクロンメートルの硬い被覆膜を設けても鉛筆の芯で簡単に引っ掻き傷が付いてしまうことが分かり、PC の表面のゴム状態の物性に、PC 以外の別のポリマーで蓋をすれば硬度が上がるのではという発想から、キャッピングの発見につながった。

そこで PC の表面物性を同じ様に透明でよく知られているアクリル樹脂の PMMA の物性に置き換えることを考えつき、当ハードコートのベースコートであるプライマーの主成分が PMMA であることから、キャッピングプライマーと名付けた。また通常のベースコートのプライマーの厚さは数 μm であるのに対して、キャッピング層の厚みは 10 倍ほどの厚みが必要だろうと考えられ、且つ PC のゴム状態以外の物性は残したいことから PC 基板の厚みの 5%以内が妥当であると考えられる。



Formation of a Metastable Phase of Bisphenol-A Polycarbonate Induced by Mechanical Stress;
Matsuda Y., Hanamura R., Takemura Y., Sugita A. and Tasaka S., *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 126, E116-E122.

【図 18】ポリカーボネート樹脂の特異な表面物性

（鉛筆硬度試験）

鉛筆硬度試験における性能比較の実施例を【表 3】に示す。PC 基板の板厚は 4mm である。HC はシリコンハードコート層を示し、大凡 1 層目の HC は $4.7\mu\text{m}$ の厚み、2 層目の HC も大凡 $4.7\mu\text{m}$ の厚みである。EB は電子線照射による高硬度架橋処理を示し、照射強度は 100K Gy である。CVD は化学気相成長処理によるガラスと同等の硬度の被覆層の他社製のカタログ値である。PMMA はポリメチルメタクリレート樹脂を示し板厚は 4mm である。PC 基板+キャッピングプライマーは総板厚 4mm、キャッピングプライマーの厚みは $180\pm 8\mu\text{m}$ の総板厚に対し 45%である。

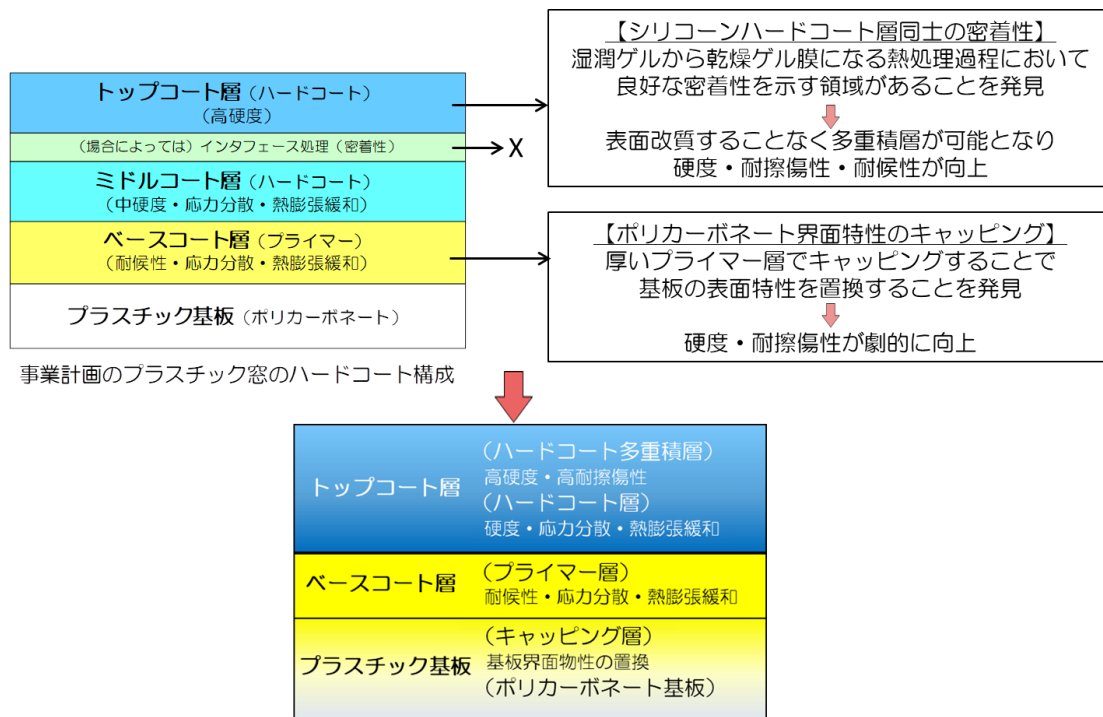
JIS-K5600-5-4 の鉛筆硬度試験に基づき試験を行い、○印は鉛筆硬度試験を 3 回実施、3 回とも傷が付かなかった鉛筆硬度を示す。△印は鉛筆硬度試験を 3 回実施、1 回もしくは 2 回傷が付かなかった鉛筆硬度を示す。キャッピング プライマーの発見とミドルとトップのハードコートにより鉛筆硬度を 6H～8H に劇的に向上することができた。

【表 3】 JIS-K5600-5-4 引っ掻き硬度試験の実施例の比較

ハードコート層の構成	鉛 筆 硬 度											
	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H
PC基板	○											
PC基板+HC	○	○	○	○	△							
PC基板+HC+EB高硬度処理	○	○	○	○	△							
PC基板+HC+CVD高硬度処理	○	○	○	○	△							
PMMA基板	○	○	○	○	○	△						
PC基板+キャッピング	○	○	○	○	○	△						
PC基板+キャッピング+HC	○	○	○	○	○	○	○	△	△			
PC基板+キャッピング+(ミドル+トップ)HC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

（ハードコート層の新構成の研究開発の取り組み）

【図 19】に示す 2 層の従来技術のハードコートの構成を、新技術の 3 層のハードコートの構成とする研究開発の取り組みは、キャッピングプライマー層の PMMA を PC 基板の同時成形で基板に含め、また、ミドルコート層とトップコート層が同種の主材料の重ね塗りであることから同一のトップコート層と考え、広義に捉えれば従来技術の 2 層のハードコートの構成を高度化した図に示す構成と考えることができる。結局、耐擦傷性と耐候性を付与するハードコート（プライマーとトップコート）のナノ粒子ゾル溶液の研究開発と、その溶液の被覆膜形成の最適化である。



【図 19】ハードコート層の構成の開発

【表 4】にハードコートの形成及び性能試験の実施例を示す。

高硬度被覆膜を形成する上で必要なファクターには次の様なものがある。

- ①コートチャンバー内の雰囲気温度(23～25℃)・湿度(40～45%)
- ②溶液との接触時間（浸漬時間、塗布時間）
- ③被覆膜の膜厚制御（塗布速度、溶液粘度）
- ④被覆膜形成の加熱温度及び加熱時間と風量
- ⑤コートチャンバーのクリーン度クラス 1000 以下

ハードコートの形成に係る性能試験の評価には次の様なものがある。

- ①クラックや剥離やゴミブツのない、光線透過率及び曇化率などの透明性
- ②クロスカット剥離試験、あるいは基盤目剥離試験による密着性
- ③鉛筆硬度試験による耐擦傷性
- ④沸騰水による耐煮沸試験の耐熱水性
- ⑤テーバー摩耗試験機による耐摩耗性
- ⑥促進耐候性試験機による紫外線や温湿度などの気候に対しての耐久性

【表 4】ハードコートの形成及び性能試験の実施例

実施例	1	2	3	4	5
基材名	PC (t4.0mm)	PC (t4.0mm)	PC (t4.0mm)	PC (t4.0mm)	PC (t4.0mm)
Base coat	B1	B1	B1	B1	B1
・膜厚 (μm)	4.3	4.3	4.2	4.5	4.3
Middle coat				M1	M2
・膜厚 (μm)				2.9	Topに合算
Top coat	T1	T2	T3	T2	T2
・膜厚 (μm)	2.9	3.4	6.2	4.8	13.0
鉛筆硬度試験	F~H	F~H	F~H	F~H	F~H
テーパー摩耗試験					
・初期光線透過率(%)		89.37	88.80	89.67	89.34
・初期Haze(%)	0.22	0.51	0.40	0.22	0.68
テーパー摩耗1000回/4.9N					
・光線透過率(%)		89.06	88.59	89.45	89.09
・∠Haze(%) (クラスL:< 2%)	4.05	1.07	1.28	1.85	1.82
煮沸試験(100℃煮沸・時間)	5hr.	2hr.	1hr.	>5hr.	<1hr.
耐候性試験膜厚・Base (μm)	4.3	4.5	4.0	4.0	4.2
・Middle (μm)				2.9	Topに合算
・Top (μm)	2.6	2.7	4.6	3.3	10.3
耐候性試験 初期状態	○	○	○	○	○
・光線透過率(%)	89.30	88.85	91.59	88.79	90.69
・Haze(%)	0.18	0.25	0.14	0.17	0.19
劣化時間(クラック、剥離、黄変等発生)	3000hr.	2000hr.	1000hr.	1000hr.	1000hr.
・光線透過率(%)	88.89	90.30	91.86	90.44	91.59
・∠Haze(%)	5.02	3.01	0.51	0.28	0.09

【表 4】の各層の溶液の主材料を以下に記す。

Base coat : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (UVA+HALS)ハイブリッド、
アクリル樹脂などの固形分 13~18%溶液

Middle coat : メチルトリメトキシシランのゾルゲル反応溶液、シルセスキオキサンなどの
固形分 25~30%溶液

Top coat : メチルトリメトキシシランのゾルゲル反応溶液、シルセスキオキサンなどの
固形分 25~30%溶液

【1-2】 ナノ粒子の多重積層被覆膜形成、緻密化架橋・高縮合反応処理技術の研究開発

【表 4】にシリカナノ粒子添加によるハードコートの性能試験の実施例を示し、被膜膜形成における本事業の数値目標、及び ECE-43R の認証基準とする数値目標の達成度を評価した。

◆高硬度被覆膜形成（鉛筆硬度による硬度評価）

PC 基板材料の表面は室温では柔らかなゴム状態であることから、シリカナノ粒子を添加して硬いハードコートの被覆膜を設けても鉛筆硬度を F～H 以上にすることができなかった。

しかし、【表 3】で示したようにキャッピング プライマーの発見により鉛筆硬度を 6H～8H に劇的に向上することができた。

◆耐擦傷性（テーパー摩耗試験による耐摩耗性評価）

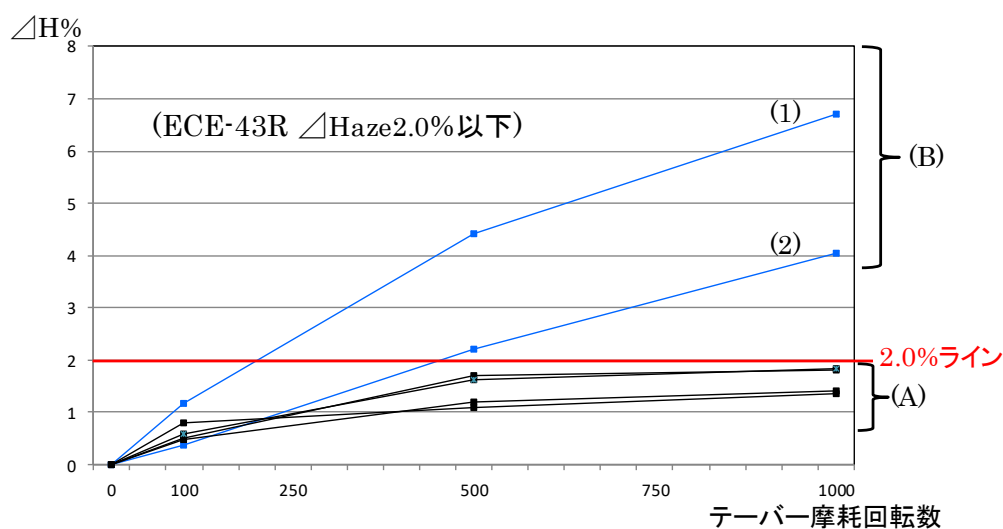
【表 4】にシリカナノ粒子添加によるハードコートのテーパー摩耗試験の実施例を示し、特に ECE-43R のテーパー摩耗試験の規定で曇化率 Δ Haze 2.0%以下を実施例 2～5 に示した。

実施例 1～5 のベースコート層のプライマー B1 には全てオルガノシリカのナノ粒子径 10～15nm を添加したものをを用い、実施例 1～3 はミドルコート層なし、実施例 4 にはミドルコート層 M1 を設け、実施例 5 のミドルコート層 M2 には水系のシリカナノ粒子径 8～11nm を添加したものをを用いた。実施例 1 にはトップコート層 T1 を設け、実施例 2 と 4 と 5 のトップコート層 T2 には水系のシリカナノ粒子径 8～11nm を添加したものをを用い、実施例 3 のトップコート層 T3 には水系のシリカナノ粒子径 4～6nm を添加したものをを用いた。

高硬度被覆膜を形成する上で性能に関する各層のファクターには前述した浸漬時間、引上速度、キュア時間、及び溶液の熟成度、粘度、温度・湿度があり、結果として膜厚がある。

ECE-43R の認証基準の耐擦傷性(耐摩耗性)試験の内、目標値設定の検討段階で誰も成し得ていなかったテーパー摩耗試験による曇化率 Δ Haze 2.0%以下は困難が予想されたことから、達成の可能性が高い落砂試験による Δ Haze 5.0%以下を目標値とした。しかし、本研究開発を進めていくに連れ、テーパー摩耗試験の Δ Haze 2.0%以下が可能と判断し、数値目標を当初検討段階の Δ Haze 2.0%以下に戻した。【表 4】の実施例 2～5 において、テーパー摩耗試験の目標値の曇化率 Δ Haze 2.0%以下の 1.07～1.85%を達成した。

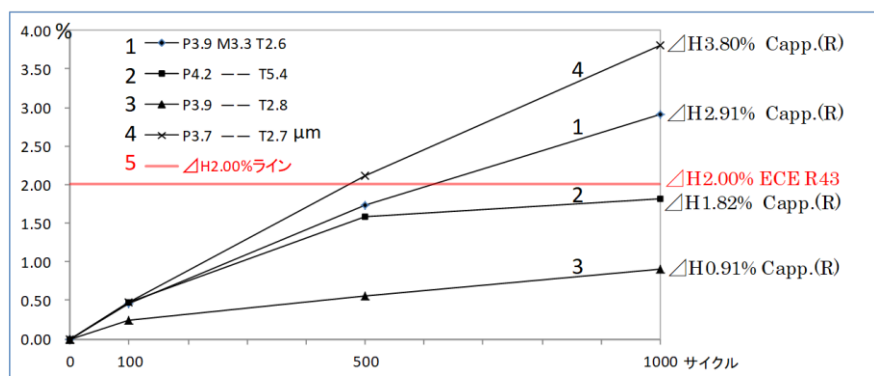
【図 20】に示すグラフは、従来ハードコートと開発したシリカナノ粒子添加のハードコートのテーパー摩耗試験を実施した結果である。(A)群は【表 4】の実施例 2～5 を表し、本研究開発課題の優れた耐擦傷性のテーパー摩耗試験の目標値の曇化率 Δ Haze 2.0%以下を達成した実施例である。また(B)群の(1)は生産ライン内に仮設したディップコートタンクを用いて他社の溶液をディップコートで形成したサンプルで、(2)は当社の開発した溶液による【表 4】の実施例 1 である。共に(B)群は耐候性を重視した場合の耐摩耗性能の位置づけである。



【図 20】 従来ハードコートとシリカナノ粒子添加ハードコートのテーパー摩耗試験実施例

【図 21】はキャッピング プライマー層を施してある場合のハードコートのテーパー摩耗試験実施例である。図中の1はミドルコート層にシリカナノ粒子を添加してある場合の実施例のグラフで、2～4はミドルコート層のない場合のグラフである。耐摩耗性はトップコート溶液のシリカナノ粒子の添加成分、トップコートの膜厚、キュア条件に依るところが大きく、キャッピング層の耐摩耗性に対する優位性をこのグラフから読み取ることはできないが、グラフの3に示す様に曇化率 Δ Haze 0.91%を達成することができ、キャッピングプライマーが耐擦傷性に及ぼす効果は大きいと考えられる。

また、PC 基板のハードコートでは耐擦傷性試験の鉛筆硬度をH 以上にすることは困難であったが、キャッピング プライマー層を設けることで耐擦傷性の鉛筆硬度を6H～8H の高硬度に改善することができ、キャッピングプライマーは非常に効果的である



【図 21】 キャッピング プライマー層を有するハードコートの手擦り摩耗試験実施例

◆耐煮沸試験（100℃熱湯煮沸による観察評価）

試験項目として目標値を設定していなかったが、川下メーカーから耐煮沸時間を求められたことから5時間の煮沸試験を行い、1時間毎に取り出してPC基板に形成したハードコートの剥離、変色、クラックなどの状態を目視で観察し、良好なハードコート状態を保った時間をもって性能評価とした。【表 4】の実施例では1時間(<1hr.)から5時間(>5hr.)まで観測され、ベースコート層に直に接する上層のミドルコートあるいはトップコートにシリカ粒子を添加したゾル溶液を用いた試料は耐煮沸時間が短い傾向にある。しかし、その原因は不明であり今後の研究調査の課題である。

◆促進耐候性試験（スーパーキセノン促進耐候性試験の評価）

本事業の主目的が高硬度被覆膜にあることから、高硬度のシリカナノ粒子ゾル溶液の研究開発を優先して進めた結果、耐擦傷性の手擦り摩耗試験における曇化率 ΔH_{Haze} 2.0%以下が達成でき、手擦り摩耗試験に優れた試験片からスーパーキセノン促進耐候性試験を実施した。

【表 4】の実施例 2～5 は促進耐候性時間 1,000hr.～2,000hr.でクラックが発生して、目標の 2,500hr.には届かなかった。実施例 1 においては 3000hr.以下でクラックが発生して試験続行不可となった試料で、辛うじて目標の 2500hr.に届いたが、結果的に手擦り摩耗試験の良い試料ほど耐候性が悪い結果であった。また、手擦り摩耗試験が良くなかった試料について順次促進耐候性試験を実施中で、耐候性目標の 2,500hr.以上の結果が予測される。

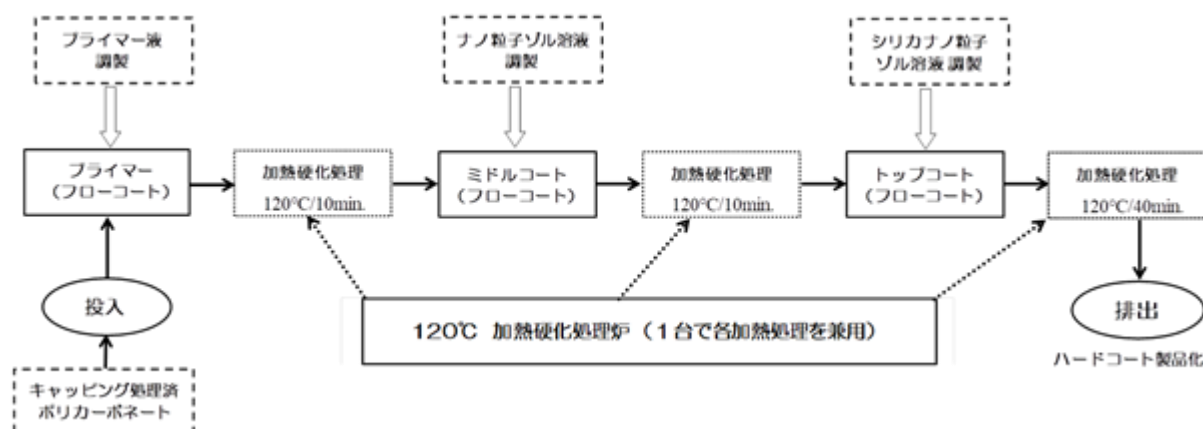
現在、各層の溶液を見直し設計を行い、ナノ粒子ゾル溶液を調製してハードコート試験片の作製・試験・測定を実施し、適正化を図りつつ引き続き耐候性試験を実施中である。

◆促進耐候性試験（Q-SUN キセノン促進耐候性試験の評価）

ASTM D7869 で規定している高温多湿の気候下での耐候性を重視した促進耐候性は長時間の試験時間を必要とするために、先ずはスーパーキセノン促進耐候性試験で良い結果の試験片を篩分けして集め、まとめて Q-SUN キセノン促進耐候性試験を実施する。

2-3 実用化のサンプル品の製作

【図 22】に示す様に、サンプル品製作のハードコート形成における処理加工プロセスに沿ってフローコートによるサンプル品の試作運転などを実施した。本装置設備の特徴的なことは、サンプル品が 2,500 × 1,200mm の大きさのサイズまで 2 台のロボット装置を使って PC 基板の両面にゾル溶液の塗布ができ、プライマーコート、ミドルコート、トップコートを同じロボット装置を使用して溶液供給の交換をするだけで塗布でき、硬化温度を同じにすることで各コートの加熱硬化処理を 1 台の加熱炉でできる。



【図 22】 サンプル品製作のハードコート形成における処理加工プロセス

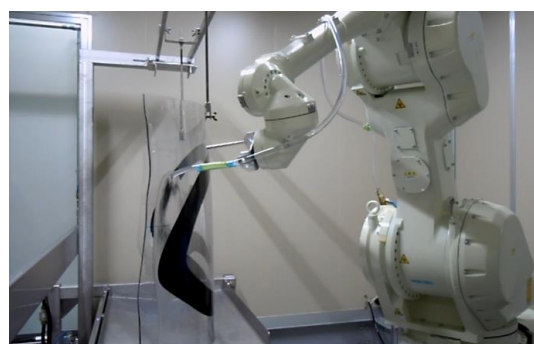
（本装置の特徴）

本装置は今までできなかったような大型のプラスチック窓のハードコート処理が可能となり、ベースコート、ミドルコート、トップコートの加熱処理温度を全て同じ温度にしたこと

で1台の加熱炉で処理が可能となった。塗装ブース及び塗布ロボット装置も1セットで塗布可能とした。塗布方法もフローコート方式を採用したことで、開発・調製した溶液を最少量でハードコートすることができた。しかし欠点としては、1枚のサンプル品のハードコート処理加工の工程時間に約5時間必要である。サンプル形状によっては一度に3枚までできるが、大凡7時間を必要とする。

（実際のハードコート処理加工）

搬入出ブースに用意されたサンプル品を搬送装置により塗装ブースに移動し、【写真7】の様に、ベースコート溶液を2台の塗装ロボット装置によりフローコートする。フローコートされた溶液の滴りが治まったら搬送装置により【写真8】の養生ブースに移動し、溶液が湿潤ゲル化するまで養生ブースに留まり、適度な時間の経過後に搬送装置により熱処理加工炉に投入する。所定の加熱温度と処理時間で熱処理加工されたら、【写真9】の様に搬送装置により熱処理加工炉からサンプルを取り出し搬入出ブースに戻り、同様な工程でミドルコート及びトップコートを完了させハードコートとする。



【写真7】 塗装ブース内の塗装ロボットによるサンプル品のフローコート

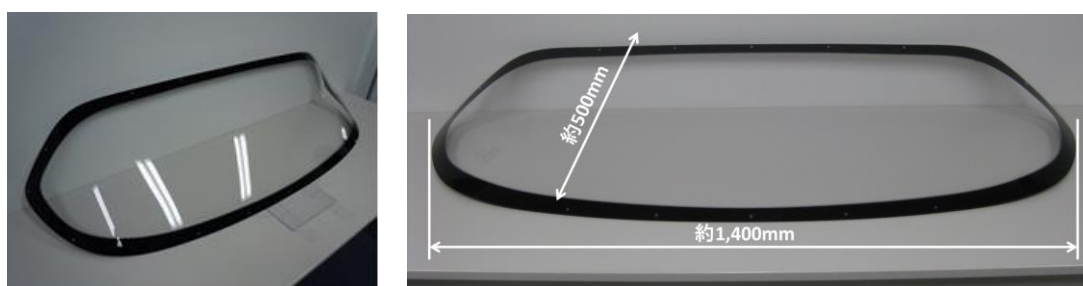


【写真8】 塗装後の養生ブースのサンプルを加熱処理炉に投入



【写真 9】加熱処理炉からサンプルを取出し、搬入出ブースに戻る

【図 23】に示す自動車のリヤウインドウの実物大（約 1,400 × 500mm サイズ）、あるいは半分にカットしたサンプル品の製作と、川下メーカーへの提供を予定している。



【図 23】川下メーカーへ提供する予定のサンプル品

ECE 43R に準ずる耐擦傷性(耐摩耗性)試験の内、テーバー摩耗試験の曇化率 ΔH 2.0%以下、及び耐候性試験の紫外線暴露量 $500\text{MJ}/\text{m}^2$ において光線透過率 75%以上で、本事業での目標の紫外線暴露量 $1,600\text{MJ}/\text{m}^2$ （スーパーキセノン促進耐候性時間 2,500hr.相当）に合格したサンプル品の提供を予定している。

【表 4】の実施例 2～5 に示すテーバー摩耗試験においては、曇化率が ΔH 2.0%以下の値を示し、ECE 43R の認証規格の合格基準値に達した。耐候性試験の紫外線暴露量 $500\text{MJ}/\text{m}^2$ はスーパーキセノンランプ紫外線強度 180W で 772hr.に相当し認証規格値に達しているが、目標の 2,500hr.に対しては現時点では達成していない。実用化のサンプル品製作のしながい実用化に則したサンプル品の完成は次年度に持ち越す。

最終章 全体総括

「複数年の研究開発成果」

（ハードコートのリコート可能領域の発見）

多重積層を目的にハードコートのリコートできるキュア範囲を実験により求めたところ 105℃～115℃辺りの僅かな温度領域に良好なリコート性があることを発見し、国立大学法人静岡大学で、ハードコートのゾル溶液に架橋剤となるジビニルスルホンなどを加えて、キュア温度・時間を変化させた時の膜の構造・物性を調べた結果、他の構造・物性に影響を与えることなく、ハードコートのリコート性を向上できることを見だし、ハードコートの多重積層を容易にできることを可能にした。

この実験に伴いキュア温度 120℃において高硬度ナノ粒子の弾性率目標の 10GPa を大幅に超える曲げ弾性率 37GPa を確認した。

（高耐擦傷性プラスチック窓の開発）

ヨーロッパ製品安全認証規格（ECE-43R）のひとつに、自動車のプラスチック窓に対するドライバーの視認性に関する耐擦傷性の試験がある。ベンチマーク測定のテーバー摩耗試験において 4.9N 荷重の 1000 回転試験で曇化率 Δ Haze 2.0%以下を達成しているサンプルが全くなかったこともあり、達成が困難であるとして ECE 規格のテーバー摩耗試験に代わる緩和処置の落砂試験・ワイパー試験・洗車試験の3点共合格条件の試験の内、試験に合理性があると思われる落砂試験1点の試験を選び、曇化率 Δ Haze 5.0%以下の達成を目標とした。

しかし、高硬度ナノ粒子ゾル溶液の研究開発と、高硬度被覆膜形成の技術開発のテーバー摩耗試験において、幾つかの曇化率 Δ Haze 2.0%以下があることが認められ、ECE 規格が達成できる確信を得て、目標を Δ Haze 2.0%以下の設定に戻し研究開発を実施した結果、最良好の曇化率で Δ Haze 0.8%の高耐擦傷性（高耐摩耗性）を記録した。この結果により、ECE-43R 規格において、自動車のフロントガラスとリヤガラスに代わるプラスチック窓が可能となった。

（キャッピングプライマーの発見と高鉛筆硬度のハードコートの開発）

ポリカーボネート プラスチック（PC 樹脂）窓の耐擦傷性に鉛筆の芯の硬さで表現する鉛筆硬度試験があり、今まで、どのようなハードコートの溶液を開発しても、形成技術を駆使しても鉛筆硬度 H 以上の硬度にすることができなかった。PC 素材の鉛筆硬度は 2B で、その表面に薄い被覆膜のハードコートを施しても、鉛筆で押すと素材が柔らかく凹みハードコートを破壊して傷がついてしまうというのが常識であった。しかし、ガラスのように硬いハードコートを施したプラスチック窓と謳っても、どこでも入手できる様な 2H の鉛筆で擦ったら簡単に傷がついてしまうようでは商品性が薄い。

静岡大学の松田・田坂らの論文により、PC は表面界面の僅か数 μm だけに特異なガラス転移温度を持ち、常温では柔らかくゴム状であることが分かり、その表面物性を別の物質で蓋をすることを思いつき、キャッピング プライマー層と名付けて実施しハードコートを形成して、鉛筆硬度試験をしたところ驚異的な 6H～8H の硬度を記録することができた。

（高耐候性プラスチック窓の開発）

本事業の主目的が高硬度被覆膜にあることから、高硬度のシリカナノ粒子ゾル溶液の研究開発を優先して進め、テーパー摩耗試験に優れた試験片からスーパーキセノン促進耐候性試験を実施した。その結果テーパー摩耗試験に優れた試験片ほど耐候性には弱く、1,000hr.～2,000hr.でクラックが発生して、目標の 2,500hr.には届かなかった。

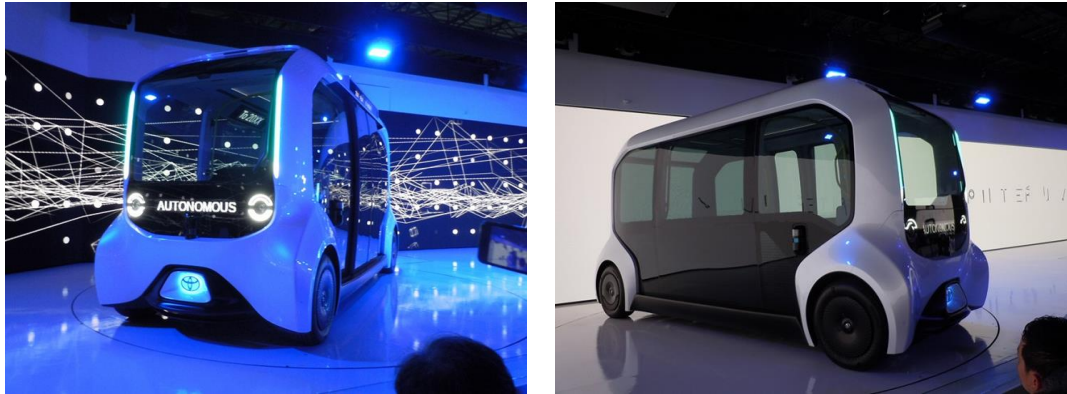
【表 4】の実施例 1 においては辛うじて目標の 2500hr.に届いたが、テーパー摩耗試験においては良くなく曇化率 ΔHaze 4.02%であり、ECE-43R 規定の ΔHaze 2.0%には届かず、テーパー摩耗試験で良い試料ほど耐候性試験が悪い結果であった。

「研究開発後の課題・事業化展開」

（想定している具体的な市場規模等に対する効果）

自動車業界では自動運転車両の要求が急速に進んでおり、本事業で取り組んできた技術を生かしたプラスチック窓の製作が進んでいる。【写真 10】は 2019 年に開催された東京モーターショーで披露された東京オリンピック・パラリンピック会場及び選手村で用いられる自動運転車両 e-Palette である。多用されているプラスチック窓から、内部には運転席が見られず自動運転車両であることが分かる。当事業会社の研究開発や設備も十分でないこと

から、ハードコート処理に関しては他社の協力を仰ぎながら、当事業会社でプラスチック窓の全数を受注し成形加工した例である。



【写真 10】 2019 年 東京モーターショーで発表された自動運転車両 e-Palette



【写真 11】 2019 年 東京モーターショーで発表された EV モビリティ「APM」

【写真 11】は 2019 年に開催された東京モーターショーで披露された東京 2020 オリンピック・パラリンピック大会専用開発されたモビリティ「APM (Accessible People Mover)」、車椅子のまま乗降できる EV 車両である。当事業会社でプラスチック窓の全てを受注し、従来ハードコートを施して製作しているが、短期的な大会だけの用途に採用される意味で、ハードコートの耐擦傷性及び耐候性は十分なプラスチック窓である。

（期待される研究開発成果に係る製品）

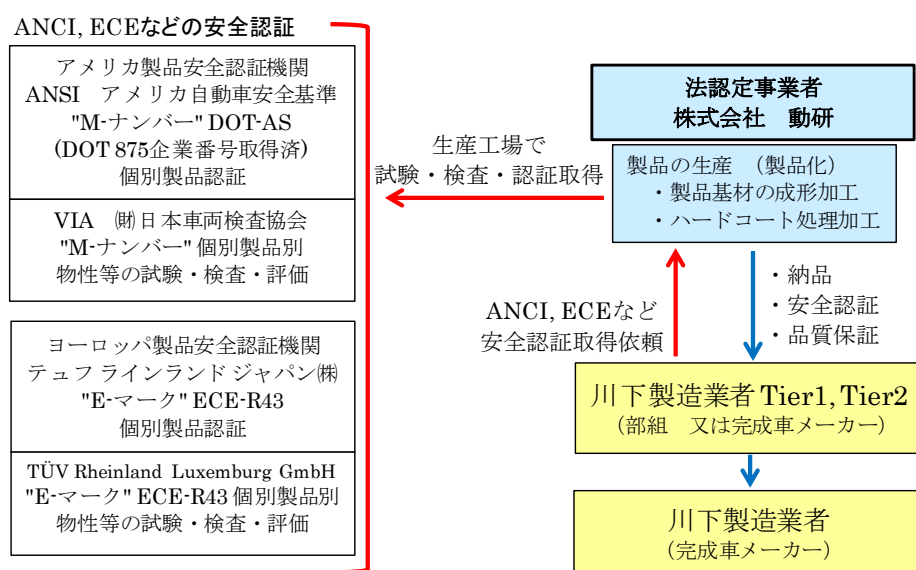
当事業会社で東京 2020 オリンピック・パラリンピックの自動運転バス e-Palette に採用されたのを機に、研究開発成果に係る自動車のプラスチック窓製品はフロントウィンドウ、リヤウィンドウ、スライドドアウィンドウ、サイドウィンドウ、フロントフード、リヤフード、サイネージ、バイザーなどである。

（事業化見込みと売上規模、目標となるスケジュール）

特に【写真 24】は東京 2020 オリンピック・パラリンピック以後に北京冬季オリンピック、大阪万博、アジア競技大会などのイベントに自動運転バス e-Palette を導入する計画があり、静岡県御殿場市に計画されている未来構想の実証都市「コネクテッド・シティ」に導入も計画している。

また、2023 年頃から試験的に量産を開始する計画があり、東京オリンピック・パラリンピックに自動運転バス e-Palette や EV 車両などの採用実績が加わり、当事業会社においては数十億円の自動車のプラスチック窓の売り上げ規模が広がると予想される。

【図 25】は事業化の取引形態を示し、【表 5】に事業化のスケジュールを示す。当事業会社がプラスチック窓の開発と生産の依頼を受け、試作品などを作製して試験・検査を実施しアメリカ自動車安全基準や、ヨーロッパ製品安全基準などの安全認証を受け、製品の品質保証をした上で製品を川下メーカーに納品する事業化である。



【図 25】川下製造業者との事業化の形態

本事業への川下製造業者からの関心は高く、従来技術者の経験と本事業の研究開発の成果に依るところが大きく、技術と製品が採用された実績が今後の事業化に大きく期待される

【表 5】事業化のスケジュール

事業年度	2020 年度	2021 年度	2022 年度	2023 年度	2024 年度
サンプルの出荷・評価	→				
追加研究	→	→	→		
設備投資		→	→		
製品等の生産				→	→
製品等の販売				→	→
特許出願	→	→			
出願公開		→	→		
特許権設定		→	→		
製品安全認証取得		→	→	(評価・維持・管理)	→

補助事業の成果に係る知的財産権等について

◆（知的財産権の出願及び取得）

【出 願 番 号】「特願 2019-88750」 ※ 特許審査請求中

「表面硬度及び耐擦傷性に優れた被覆ポリカーボネート基板及びその製造方法」

◆（投稿・審査中の論文）

“Characterization of Colloidal Particles Formed in Plastic Coating Solution at Room Temperature”

Yasuhiro Matsuda, Ryo Akao, Masaki Nakazawa, Hideyo Ando, Shigeru Tasaka
Journal of Coatings Technology and Research

◆（学会などでの発表）

「有機シラン化合物を用いたハードコート液中の構造の時間変化」

2019 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会 合同討論会 2019 年 12 月 19 日 招待講演以外：赤尾 亮、中澤 昌希、安藤 英世、松田 靖弘、田坂 茂

「有機シラン化合物を用いたハードコート液中でのレオロジー特性の経時変化」

第 67 回レオロジー討論会 2019 年 10 月 16 日

招待講演以外：赤尾亮、中澤昌希、安藤英世、松田靖弘、田坂茂

「架橋剤添加によるプラスチックハードコート膜の積層化」

第 169 回東海高分子研究会講演会 2019 年 8 月 30 日

招待講演以外：川合輝，安藤英世，松田靖弘，田坂茂

「プラスチックハードコート液の反応初期における構造形成」

第 68 回高分子学会年次大会 2019 年 5 月 29 日

招待講演以外：松田 靖弘, 中澤 昌希, 赤尾 亮, 安藤 英世, 田坂 茂

「プラスチック表面ハードコート剤中の構造と分子運動性」

第 66 回レオロジー討論会 2018 年 10 月 17 日

招待講演以外：松田靖弘，中澤昌希，赤尾 亮，安藤英世，田坂 茂

「メチルトリメトキシシランを用いたハードコート剤中での微粒子形成過程」

第 165 回東海高分子研究会講演会 2018 年 8 月 24 日

招待講演以外：赤尾亮，中澤昌希，安藤英世，松田靖弘，田坂茂

「プラスチックハードコート剤の溶液中、硬化初期の構造」

高分子基礎研究会 2017 2017 年 11 月

招待講演以外：松田靖弘，中澤昌希，鈴木雅裕，村松諒，田坂茂，安藤英世