

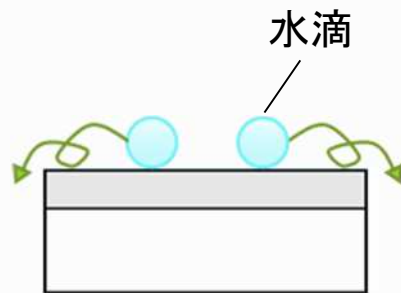
樹脂への塗布が可能な親水性シルセスキオキサンを用いた防曇ハードコート

鹿児島大学 大学院理工学研究科
工学専攻 化学生命工学プログラム
准教授 金子 芳郎

2024年7月16日

背景技術：防曇コーティング

疎水性(撥水性)材料による 基板表面のコーティング



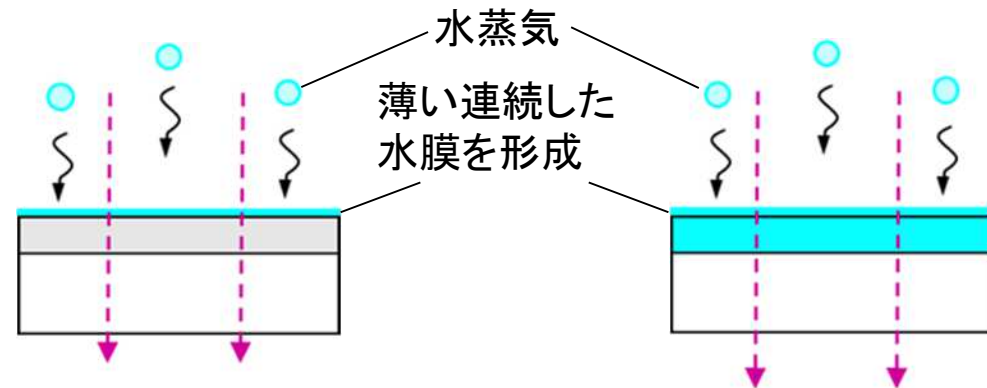
疎水性材料

- ・凹凸構造(ハスの葉効果)
- ・表面自由エネルギーが低い

課題

- ・広範囲に表面の複雑な形態を生成することが困難
- ・一般的に、表面凹凸構造を有する超撥水コーティングは不透明であり、基板との接着性が悪い

親水性/吸水性材料による基板表面のコーティング



親水性/吸水性材料

- ・酸化チタン(TiO_2), シリカ(SiO_2)等の純無機材料
- ・親水性ポリマー

課題

- ・紫外線照射下でないと超親水性が発現されないため屋内での利用が制限される他、光触媒活性により樹脂基板の劣化を促進する(酸化チタン)
- ・コーティング作製時に、高温処理(400°C以上)が必要であり、樹脂基板へのコーティングが困難(シリカ)
- ・柔らかいものが多いため、表面硬度が低く、引っ掻き傷が付き易い(親水性ポリマー)

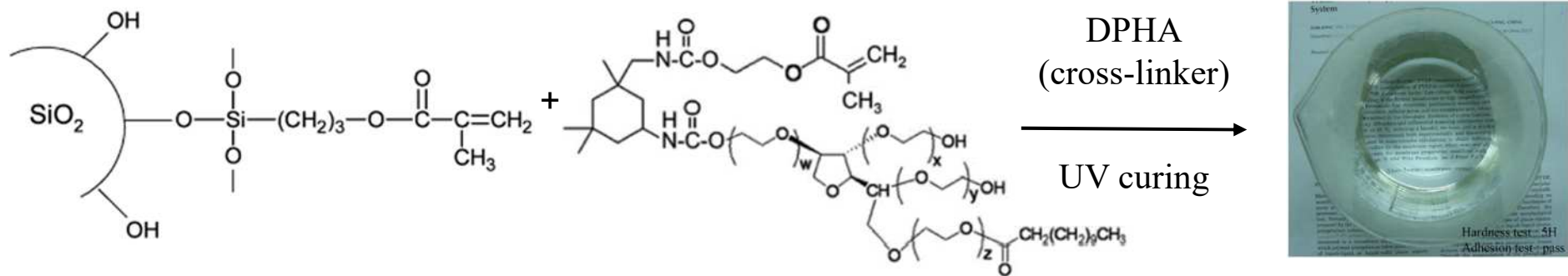
R. Wang et al., *Nature*, **1997**, 388, 431.

P. Chen et al., *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258, 4334.

P. Chevallier et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 750.

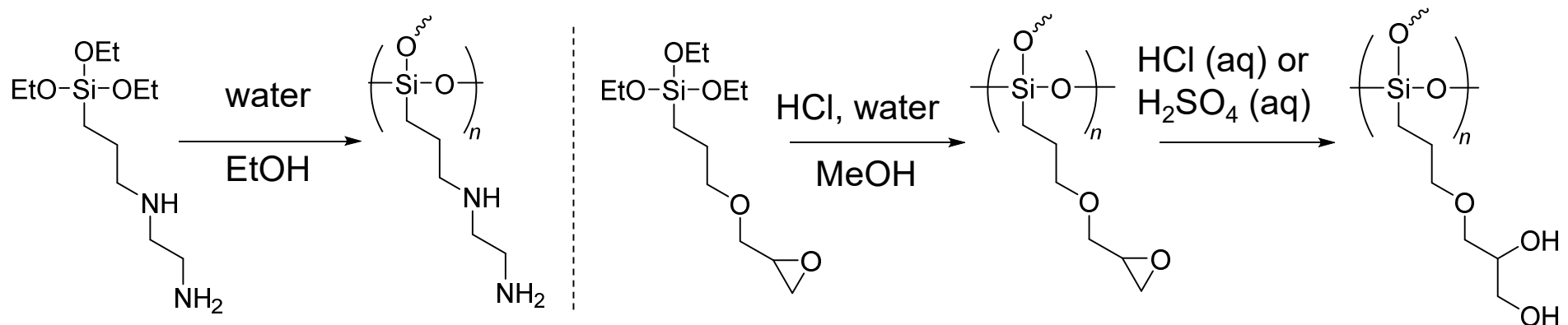
従来技術1: 有機-無機ハイブリッドおよび 無機ポリマーを使用した防曇ハードコーティング

Organic-inorganic hybrid: Hybrid coating prepared from acrylate-modified silica and acrylate monomer



C. Chang et al., *Langmuir*, **2012**, 28, 17193.

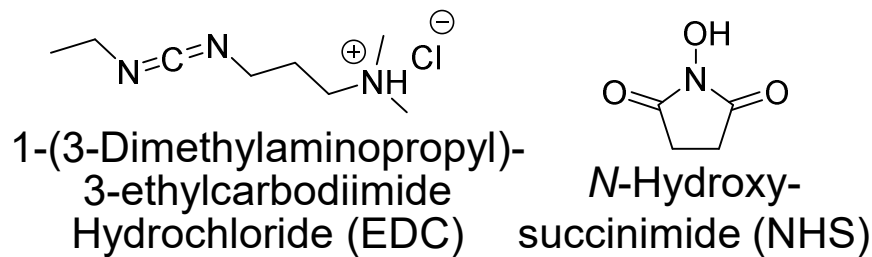
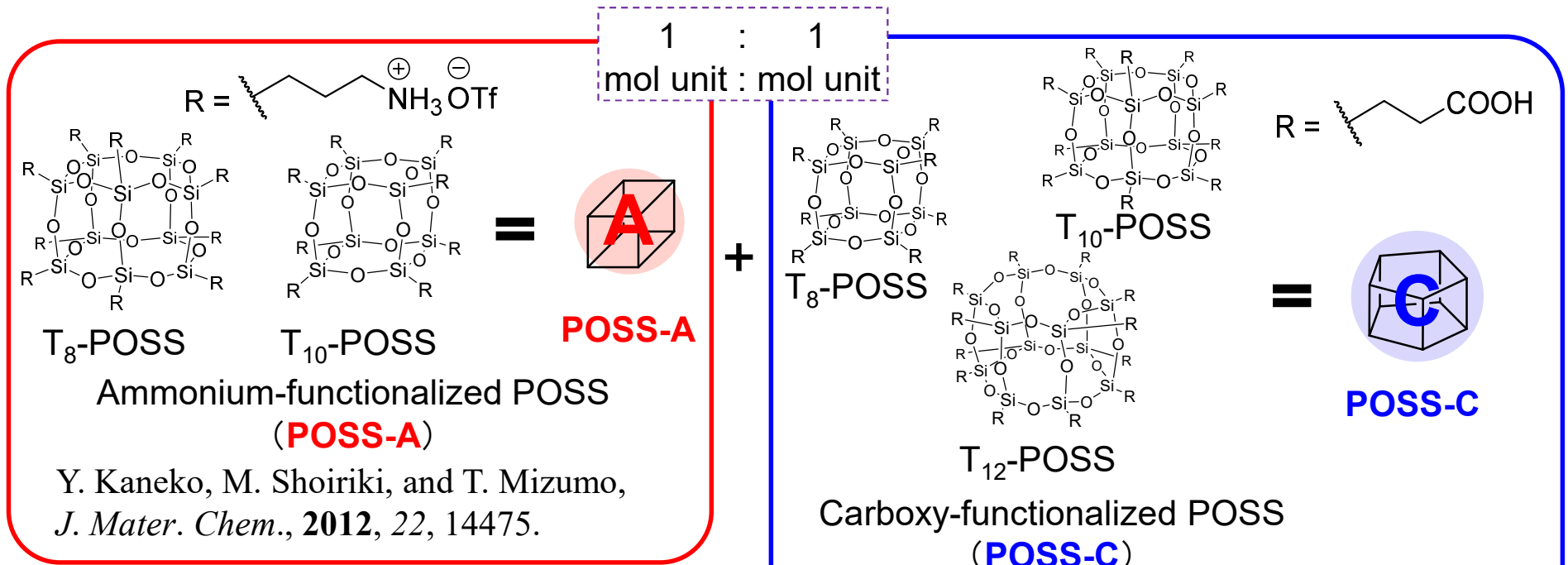
Inorganic polymer: Polysilsesquioxane (PSQ) network coatings containing amino and hydroxy side-chain groups



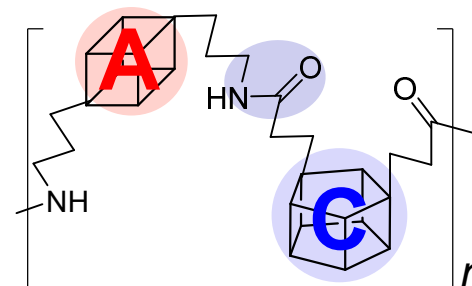
T. Hamada et al., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3, 2568.

T. Hamada et al., *Langmuir*, **2022**, 38, 5829.

従来技術2(これまでの我々の研究): POSSが連結したポリアミドを用いた防曇ハードコーティング

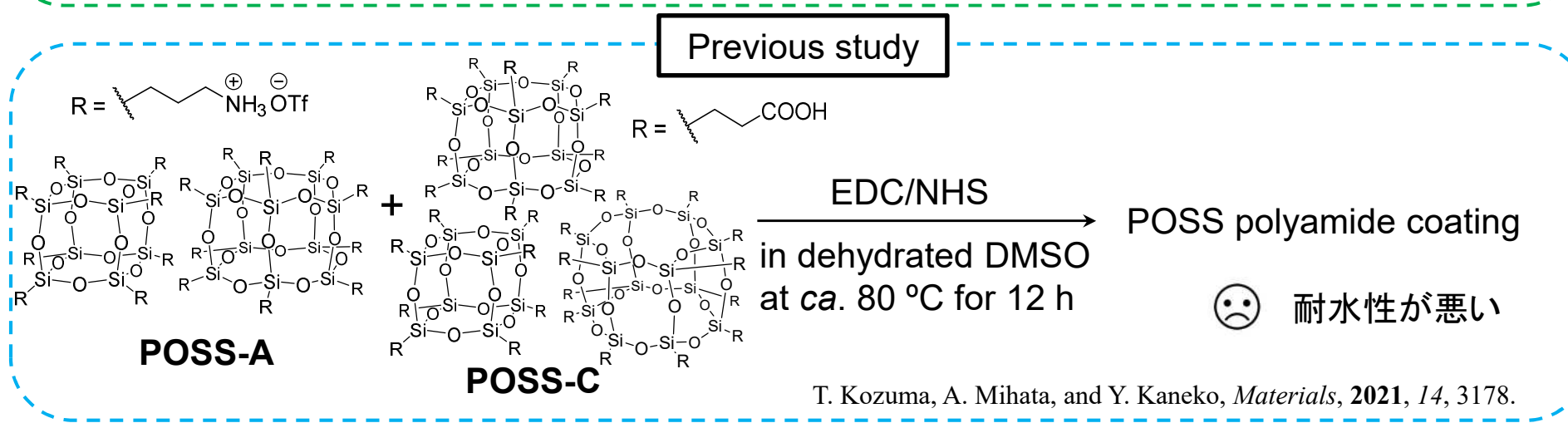
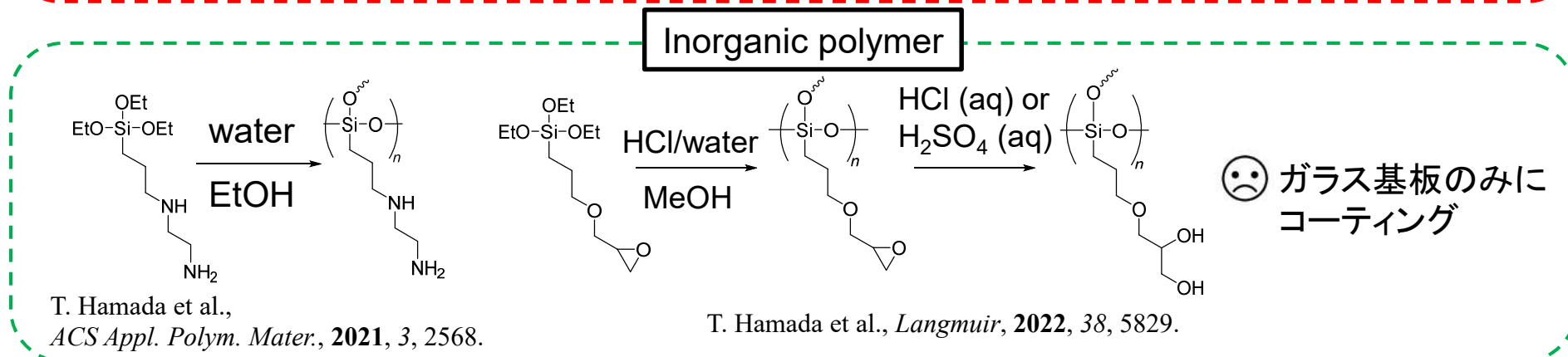
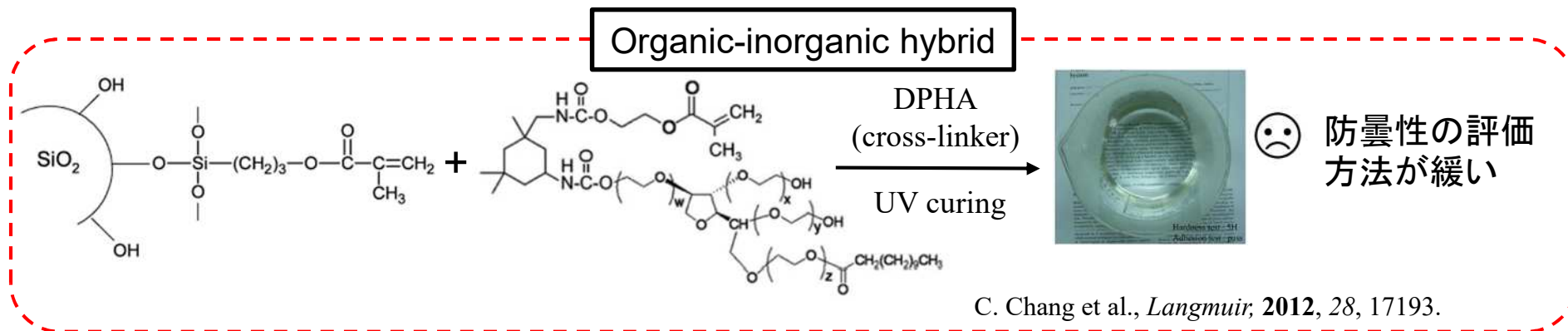


in dehydrated DMSO
at ca. 80 °C for 12 h



Soluble POSS-linking polyamide (**POSS Polyamide**)

従来技術の課題



新技術の概要

- 本材料は、カルボキシ基を有するシルセスキオキサンとオリゴエチレングリコールがエステル結合した架橋型ポリマーをベースにした、防曇性、ハードコート性、耐水性(耐久性)および樹脂基板への密着性を併せ持つ防曇ハードコートである。

新技術の特徴・従来技術との比較

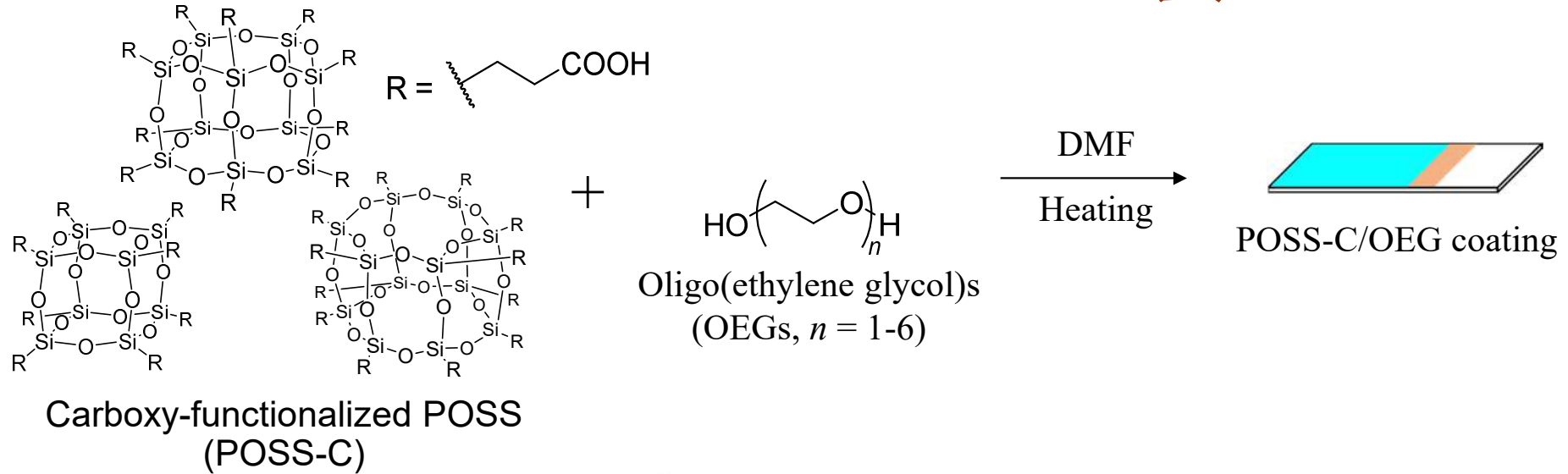
- シルセスキオキサンという無機化合物を主成分としているため、高分子系防曇コーティングでありながらハードコート性（鉛筆引っかき試験：6H）を有する。
- また、酸化チタンなどの純無機材料コーティングでは難しい樹脂(例：アクリル樹脂)への塗布も可能である（中間層(プライマー)は必要）。

新技術の特徴・従来技術との比較

	本技術	競合技術1	競合技術2	競合技術3
構成	多面体オリゴシ ルセスキオキサ ン(POSS)+オリ ゴエチレングリ コール(OEG)	多面体オリゴシ ルセスキオキサ ン(POSS)ポリア ミド	ポリシルセスキオ キサン(ランダム 型)	酸化チタン
得られる特性 (比較)	防曇性、ハード コート性、耐水性 を示す。 樹脂(例:アクリル 樹脂)への塗布も 可能	防曇性、ハード コート性を示すが、 耐水性に課題(膨 潤して剥離)	防曇性およびそ れなりのハード コート性(3-4H程 度)を示すが、樹 脂基板への塗布 は難しい アミンタイプは着 色も課題	防曇性、ハード コート性を示すが、 樹脂基板への塗 布は難しい
適用分野	防曇ハードコート 材	防曇ハードコート 材	防曇ハードコート 材	防曇・防汚 ハードコート材

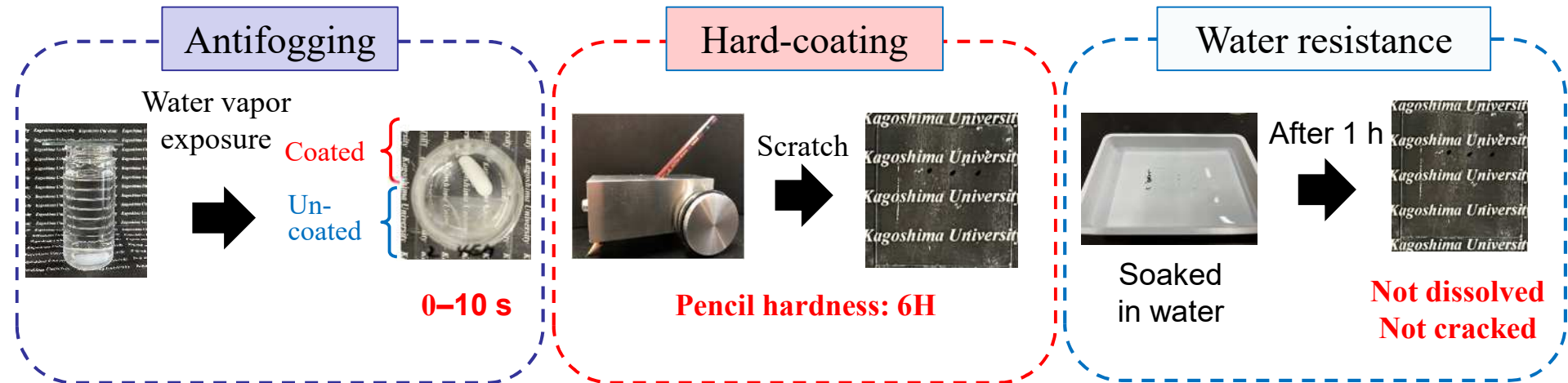
新技術:カルボキシ基含有POSSと

オリゴエチレングリコールからなる防曇性ハードコート

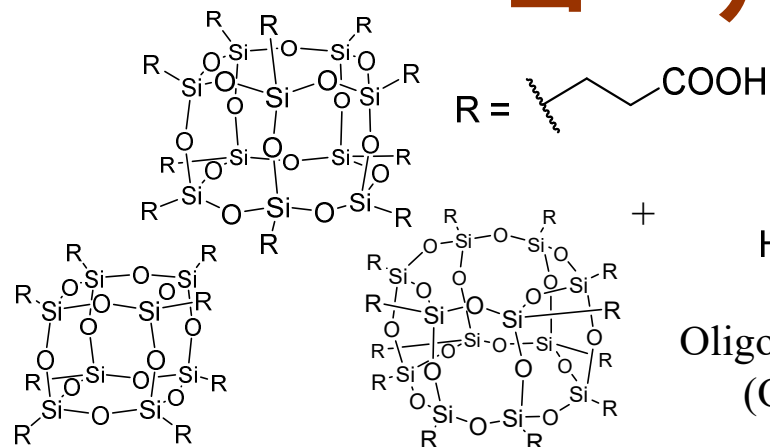


- ☺ シルセスキオキサン骨格の剛直性
- ☺ カルボキシ基の親水性

- ☺ 有機成分の柔軟性
- ☺ エーテル鎖の親水性

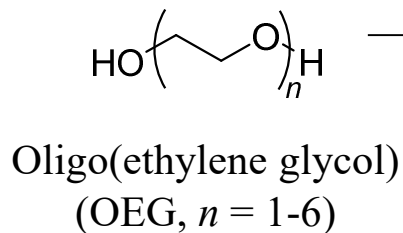


ガラス基板上的でのPOSS-C/OEG コーティングの作製



Carboxy-functionalized POSS
(POSS-C)

POSS-C (0.1 mmol unit, 0.0125 g)



DMF
Heating

Coating Teflon tape



POSS-C/OEG coating
(on glass substrate)

Functional group ratio	
COOH (POSS-C)	: OH (OEG)
5	: 1
2	: 1
1	: 1

- ← OEG ($n = 1-6$) (0.01, 0.025 and 0.5 mmol)
- ← DMF 0.3 mL

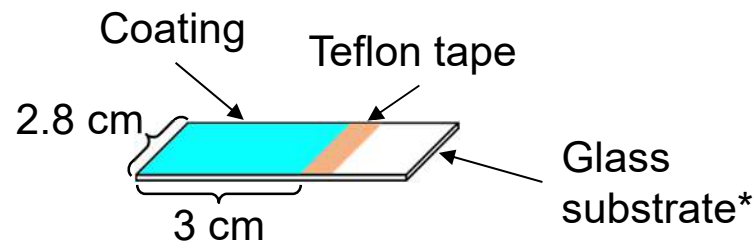
Stirring at 80 °C for 1 h (*ca.* 0.06 g/1 mL)

The solution was dropped onto a glass substrate treated by O₂ plasma

Heating at 50 °C for 1 h on a hotplate

Heating at 150 °C for 30 min in an oven

POSS-C/OEG ($n = 1-6$) coating



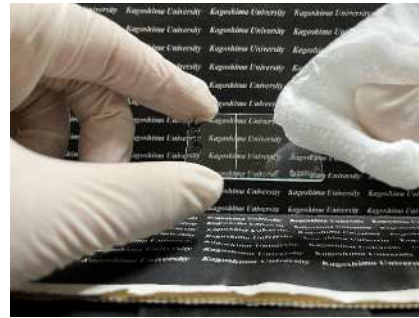
*Purchased from Cosmos Bead Co., Ltd.

コーティングの評価方法

<耐水試験>



1時間後

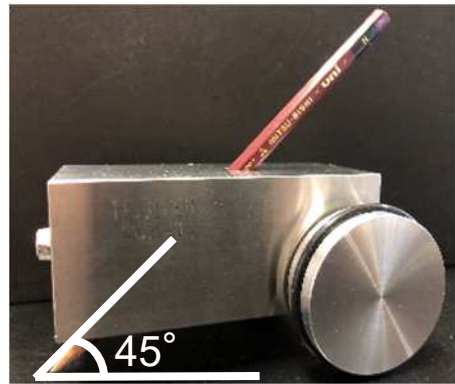


数分後



- 室温でコーティングを水に1時間浸漬し、表面の水滴を拭き取った後、数分後のコーティングの様子を観察した。

<鉛筆引っかき試験>



750 gの荷重

規格：JISK5600-5-4



















- コーティング上を鉛筆引っかき試験機で1 mm/sの速度で引っかいた。
- 傷がつかなかった最も硬い硬度をそのコーティングの硬さとした。

<防曇試験>



- 水面からコーティングまでの高さが2 cm
- 水温は約40 °C
- 水蒸気に曝露した時間は2分間

POSS-C/OEGコーティングの特性

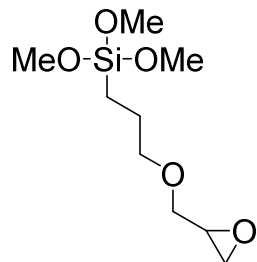
$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
COOH : OH 5 : 1	Water resistance	 Dissolved	 Dissolved	 Cracked	 Cracked	 Not dissolved Not cracked	 Not dissolved Not cracked
	Pencil hardness	4H	5H	6H	5H	3H	<2B
COOH : OH 2 : 1	Water resistance	 Dissolved	 Dissolved	 Cracked	 Not dissolved Not cracked	 Not dissolved Not cracked	 Not dissolved Not cracked
	Pencil hardness	4H	4H	6H	6H	HB	<2B
COOH : OH 1 : 1	Water resistance	 Dissolved	 Cracked	 Cracked	 Not dissolved Not cracked	 Not dissolved Not cracked	 Not dissolved Not cracked
	Pencil hardness	5H	6H	7H	3H	<2B	<2B

POSS-C/OEGコーティングの防曇性

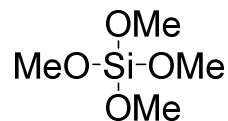
				$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
COOH : OH 5 : 1	Antifogging	Coated Un-coated		0-20 s	0-5 s	0-10 s	0-17 s	0-6 s	0-6 s
				Water resistance	Dissolved	Dissolved	Cracked	Cracked	Not dissolved Not cracked
	Pencil hardness	4H	5H	6H	5H	3H	<2B		
COOH : OH 2 : 1	Antifogging	Coated Un-coated		0-14 s	0-15 s	0-5 s	0-10 s	0-8 s	0-9 s
				Water resistance	Dissolved	Dissolved	Cracked	Not dissolved Not cracked	Not dissolved Not cracked
	Pencil hardness	4H	4H	6H	6H	HB	<2B		
COOH : OH 1 : 1	Antifogging	Coated Un-coated		0-13 s	0-8 s	0-5 s	0-9 s	0-12 s	0-40 s
				Water resistance	Dissolved	Cracked	Cracked	Not dissolved Not cracked	Not dissolved Not cracked
	Pencil hardness	5H	6H	7H	3H	<2B	<2B		

アクリル樹脂基板上でのPOSS-C/ テトラエチレングリコールコーティングの作製

Preparation of primer



+



**3-Glycidyloxypropyl
trimethoxysilane
(GOPTMS)**

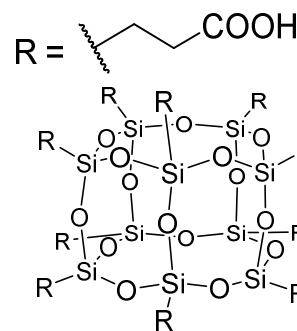
3.75 mmol

**Tetramethoxy
silane
(TMOS)**

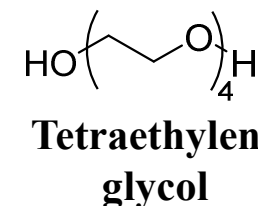
1.25 mmol

- i) Added 1.0 mol/L HCl aq. (0.5 mL) and DMF (0.39 mL)
- ii) Stirred at r.t. for 15 min
- iii) Dropped onto an acrylic resin substrate treated by O₂ plasma
- iv) Dried at r.t. for 1 day
- v) Heated at 40 °C for 6 h in an oven
- vi) Heated at 100 °C for 2 h in an oven

Preparation of antifog hard coating



+



POSS-C

COOH : OH
5 : 1

- i) Added DMF (0.3 mL)
- ii) Stirred at 80 °C for 1 h (ca. 0.19 g/1 mL)
- iii) Dropped onto primer treated by O₂ plasma
- iv) Heated at 50 °C for 2h
- v) Heated at 100 °C for 2 h in an oven
- vi) Heated at 150 °C for 1 h in an oven

Coating

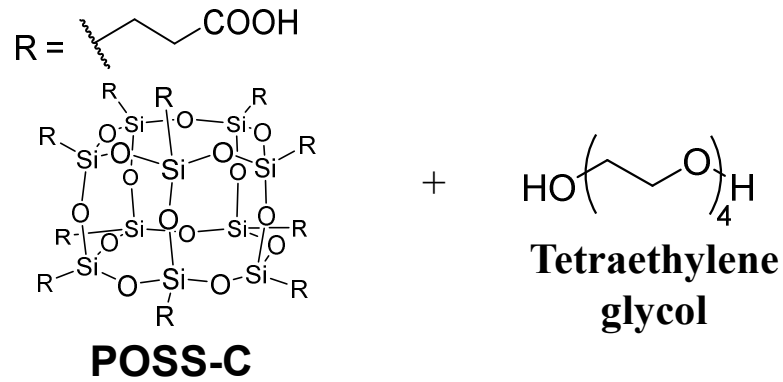
Coating

Acrylic resin substrate

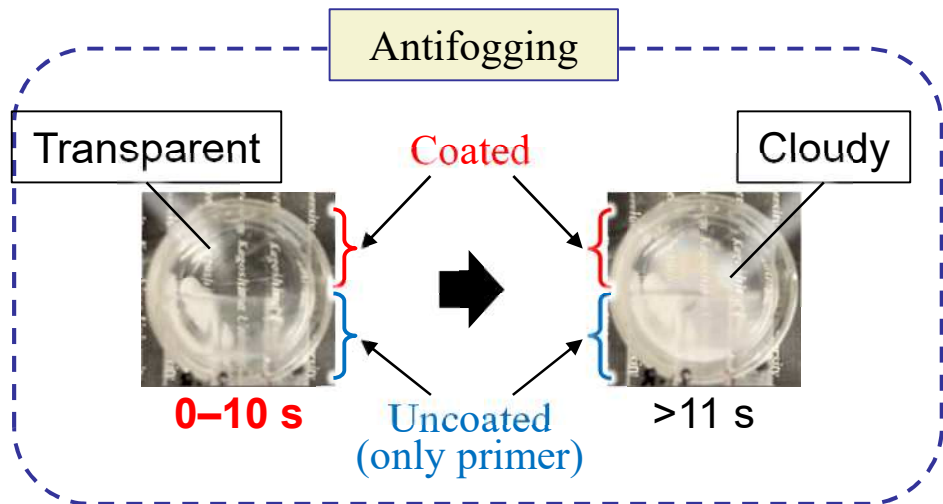
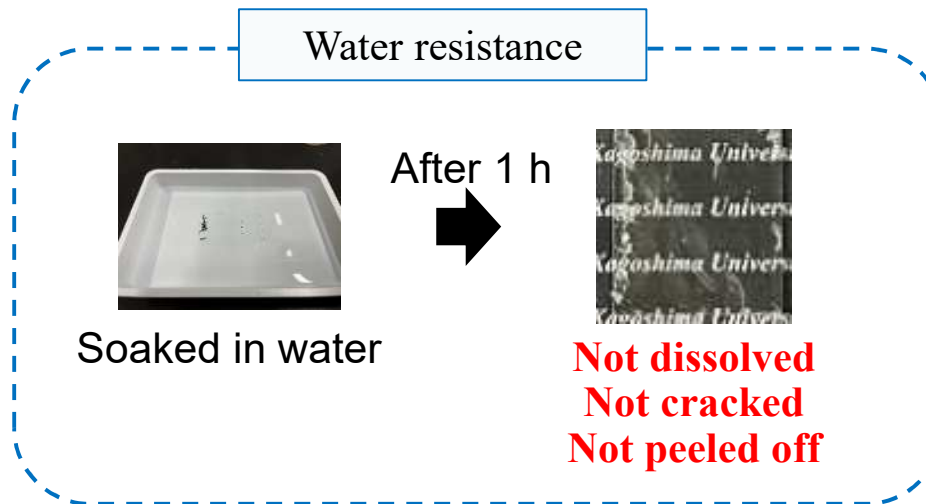
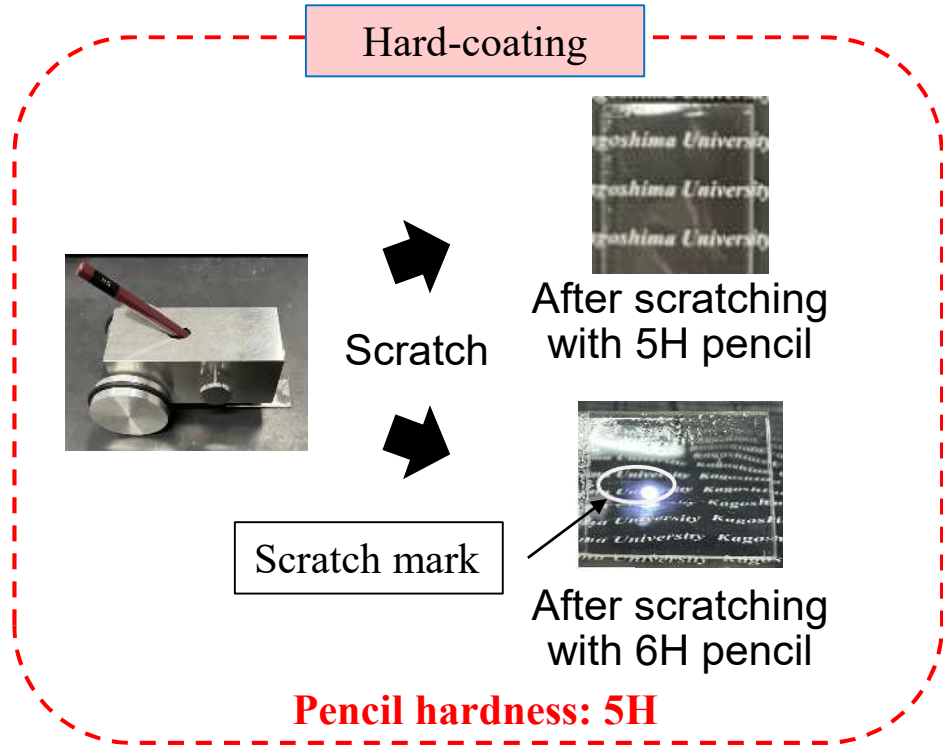
Primer
Acrylic resin substrate

Antifog hard coating
Primer
Acrylic resin substrate

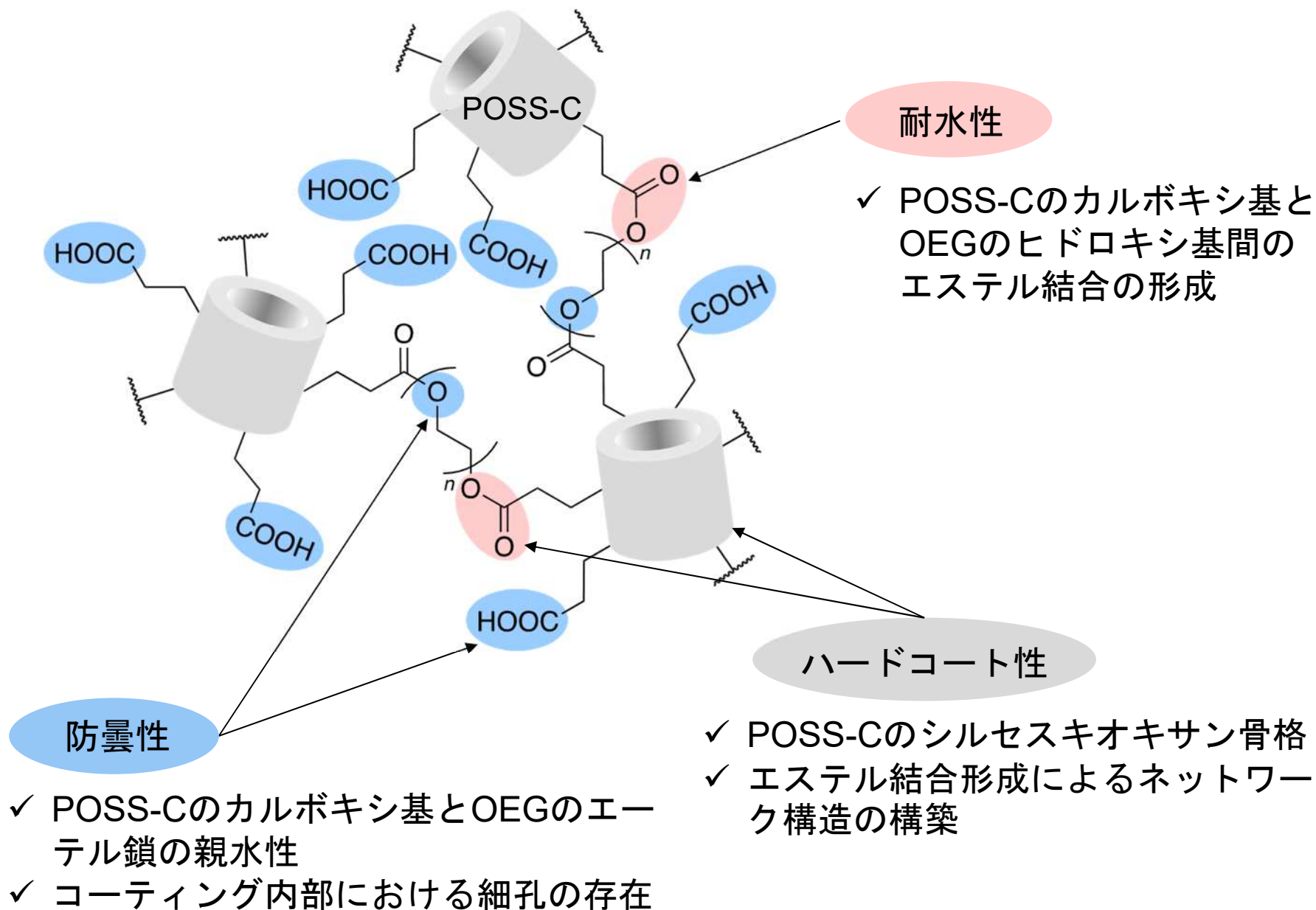
アクリル樹脂基板上でのPOSS-C/ テトラエチレングリコールコーティングの特性



COOH : OH
5 : 1



POSS-Cとテトラエチレングリコールからなる 耐水性防曇ハードコート of 予想される形成メカニズム

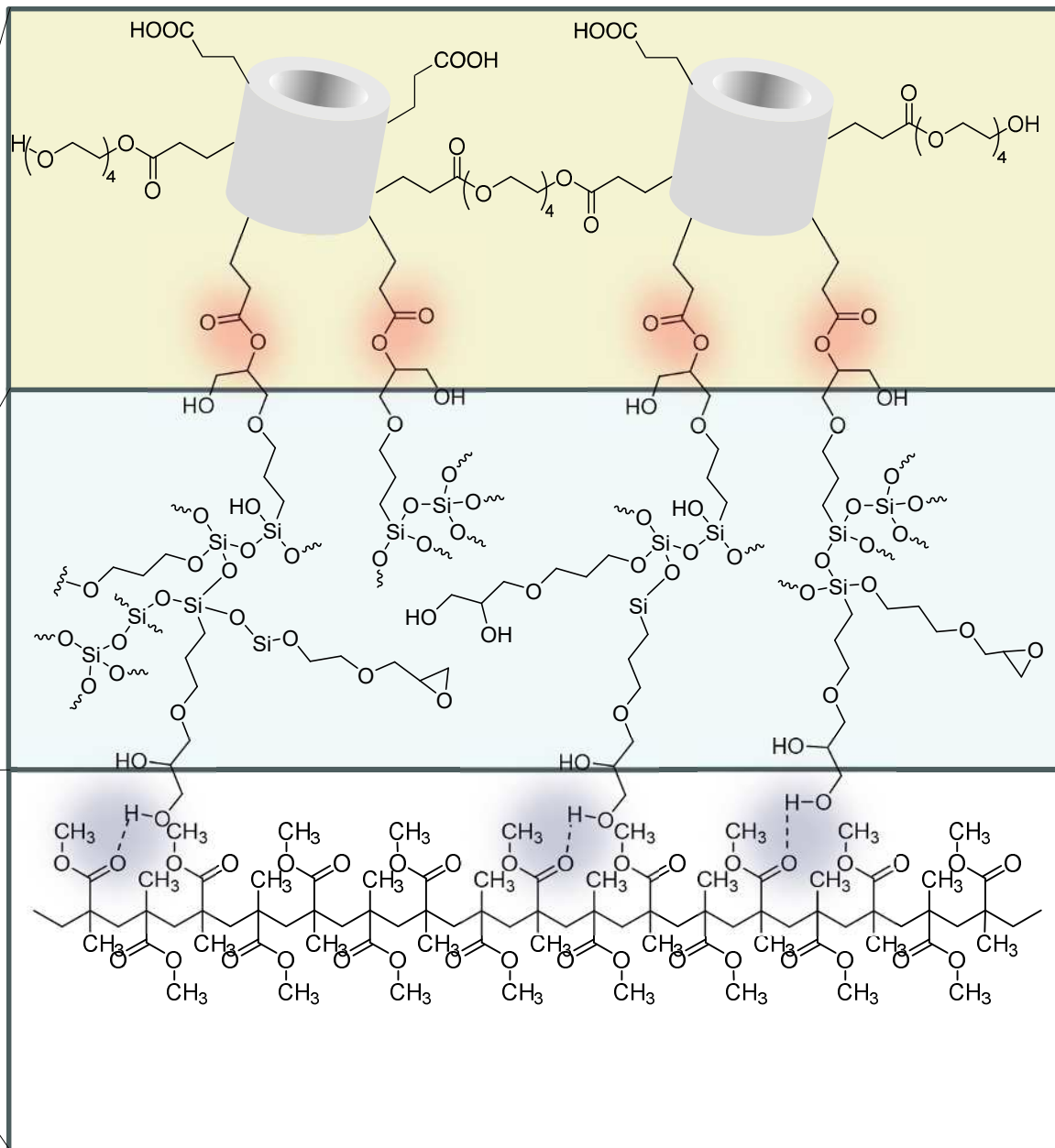
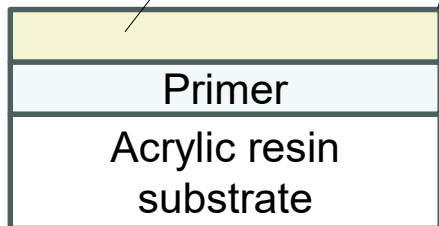


POSS-C/テトラエチレングリコール/ アクリル樹脂基板間での予想される接着メカニズム

密着性

- ✓ アクリル基板とプライマー間の **水素結合の形成**
- ✓ コーティングとプライマー間の **エステル結合の形成**

POSS-C/tetraethylene glycol coating



想定される用途

- 自動車の車体軽量化を志向した樹脂窓ガラスに使用可能な防曇ハードコート。
- 今後、無機ガラスから樹脂への代替がもとめられる光学材料に使用可能な防曇ハードコート。

実用化に向けた課題

- アクリル樹脂基板に対する塗布が可能であることを明らかにしたので、今後は他の樹脂（PETやエポキシ樹脂）でも検討する予定である。
- 種々の樹脂基板に対応するための成膜温度の低温化(80-100℃程度での成膜)を検討予定。
- 大面積での均一成膜(バーコーター等の使用)を検討予定。

企業への期待

- 成膜技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 最終製品への応用を進めていただける企業との共同研究を希望

企業への貢献、PRポイント

- 軽量化のため、あらゆる素材において無機（ガラス等）から有機（樹脂、プラスチック等）に置き換わりつつあり、本技術の防曇ハードコートは樹脂への塗布も可能であるため、この分野のトレンドになっていくものと推測される。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導など可能。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 膜、防曇膜、ハードコート膜、
膜の製造方法、二層膜および
二層膜の製造方法
- 出願番号 : 特願2024-073883
(優先権基礎出願 特願2023-76909)
- 出願人 : 国立大学法人 鹿児島大学
- 発明者 : 金子 芳郎

産学連携の経歴

- 2018年-2019年 JST 研究成果展開事業A-STEP 事業に採択、平成30年度機能検証フェーズ、フッ素に代わる安全性が高く、取り扱いが簡便な歯面コーティング材の開発

お問い合わせ先

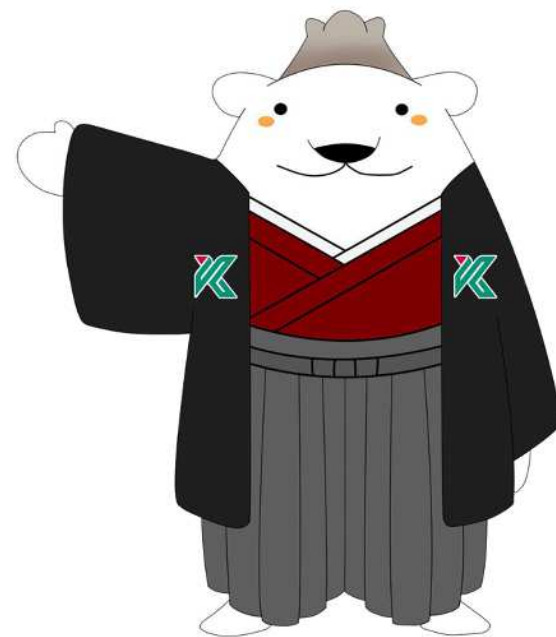
国立大学法人 鹿児島大学
南九州・南西諸島域イノベーションセンター
知的財産・リスクマネジメントユニット

〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-40

TEL: 099-285-7043

FAX: 099-285-3886

E-Mail: tizai@kuas.kagoshima-u.ac.jp



鹿児島大学公式マスコットキャラクター

さっしん