

電気絶縁用水系一液型ウレタン樹脂の開発

モノをインターネットにつなげるIoTの国内市場は2016年では約5兆円であったが、2021年には約11兆円の市場を創生すると言われている¹⁾。パソコン、タブレット、スマートフォンはもとより、照明、エアコンなどのさまざまな家電がIoTの市場対象となり、今後電気製品の市場も拡大していくことが予想できる。さらに人工知能や自動運転の市場も拡大していくことから電子部品の需要も増加していくことが考えられる²⁾。このことから今後、電子部品やセンサー部品の基板を保護することがますます重要となる。本稿では、電子部品などの基板を保護する電気絶縁用のコーティング向けに開発した、水系一液型ウレタン樹脂の技術について述べる。

1. 水系化が求められる電気絶縁用コーティング材

1.1 電気絶縁用コーティング材

電子部品やセンサー部品などの基板を保護するコーティング材としてウレタン樹脂が使用されている。ウレタン樹脂は、ウレタン結合を有する高分子化合物の総称であり、一般的には活性水素化合物を含むポリオール成分と、イソシアネート基を有するポリイソシアネート成分の重付加反応から得られる(図1)。

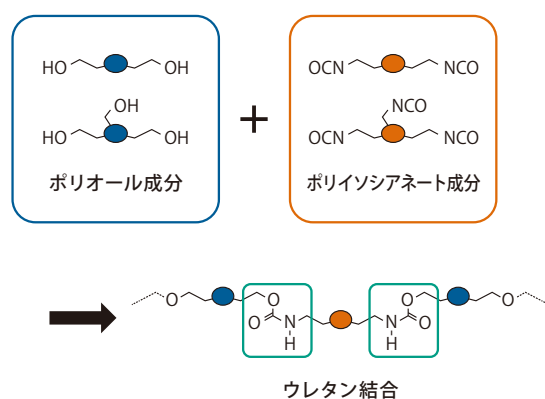


図1 ウレタン反応の概念図

ポリオール成分やポリイソシアネート成分の組み合わせによりさまざまな機能や性能、性状を持つウレタン樹脂が得られる。極性の小さいポリオール成分など原料の選定によって、ウレタン樹脂は電気を通しにくい絶縁体を構築することができる。また、埃や湿気など外的因子から電気・電子部品の電子基板を保護し、耐久性を向上させることができる(図2)。

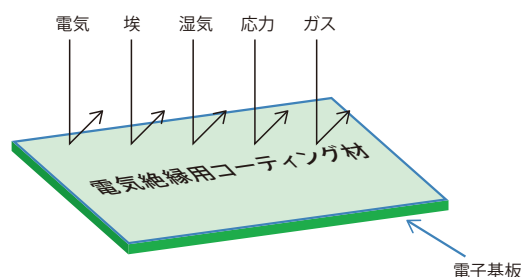


図2 電気絶縁用コーティング材の役割

ウレタン樹脂自体に難燃性を持たせたり、放熱性によって電子部品の発熱を低減したりするなどの役割を付与する場合には、基板ケース中に二液型の混合した樹脂液を流して硬化させる注型材料を使用することが多い。しかしポリオールとポリイソシアネートが反応して硬化する時間が必要であるため作業時間がかかる場合がある。作業時間の短縮や軽量化が必要な場合は刷毛塗りやスプレー塗布ができる一液型を使用し、表面を薄くコーティングする方法が有効である。

1.2 水系一液型ウレタン樹脂

ウレタン樹脂を乳化させて得られる水系ウレタン樹脂は反応の終了したウレタン樹脂が水に分散しているため、薄くコーティングするには有効である。さらに一液型のため作業効率が良いという利点がある。従来から電気絶縁用コーティング材には主に溶剤希釈型の材料が使用されている。しかし、溶剤希釈型は溶剤の揮発による臭気の発生や、引火の可能性による製造現場の作業環境の課題がある。さらに昨今では法令の面から揮発性有機化合物（VOC）の規制も進みつつあり、コーティング材の水系化がますます求められる傾向になっている。

当社の水系ウレタン樹脂は、非反応型と反応型に大別している(図3)。非反応型水系ウレタン樹脂は、ウレタン樹脂の乳化物である。反応型水系ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートの反応によって生成した末端のイソシアネート基をブロック剤で保護し乳化したものである。さらに、これらは水への乳化方法によって、細分化している。疎水性のウレタン樹脂を界面活性剤にて強制的に乳化したものが強制乳化型である。アニオン性・カチオン性・ノニオン性などの親水基または親水性セグメントを付与したウレタン樹脂を乳化したものが自己乳化型、溶解したものが水溶性型である³⁾。

水系ウレタン樹脂は薄膜コーティングが可能だが、電気絶縁性及び耐湿熱性はあまり良くない。そこで当社が保有している電気絶縁材料 エイムフレックス®の技術⁴⁾と、水系ウレタン樹脂 スーパーフレックス®の薄膜コーティング技術を融合し、薄膜で電気絶縁性に優れた水系一液型ウレタン樹脂の開発を行った⁵⁾。

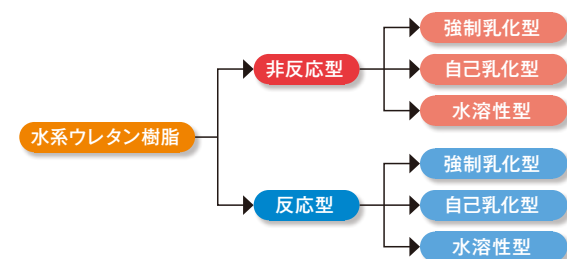


図3 当社の水系ウレタン樹脂の分類

2. 電気絶縁用水系一液型ウレタン樹脂 エイムフレックスWF-112

ウレタン樹脂の骨格を種々検討することで、水系ウレタン樹脂の課題であった電気絶縁性、耐湿熱性を改善することに成功し、エイムフレックスWF-112（以下、WF-112）を開発した(表1、表2)。次にWF-112の特長を示す。

【エイムフレックスWF-112の特長】

- ① 電子基板やセンサーなどの電気絶縁用コーティング材に最適
- ② 水系一液型の非反応型で取り扱いが容易
- ③ 引火性が無い（消防法危険物 非該当）
- ④ 低温域での耐脆性特性が良好
- ⑤ 高い接着性
- ⑥ 高い電気絶縁性

表1 エイムフレックスWF-112の一般性状

項目	エイムフレックスWF-112
成分	ウレタン樹脂水分散体
外観	乳白色液体
固形分 [%]	45-55
粘度/25℃ [mPa・s]	100-300
蛍光剤配合	有り
塗布方法	スプレー、浸漬、刷毛塗り
用途	電子基板、センサー

表2 エイムフレックスWF-112の塗膜特性

項目	エイムフレックスWF-112
外観	透明
密度 [g/cm ³]	1.0
硬度/25℃ [type D]	50
引張強度 [MPa]	20
伸び [%]	200
引裂強度 [N/mm]	90
引張せん断強度 [AL] [MPa]	1.2
体積固有抵抗 [Ω・cm]	1×10 ¹⁵
誘電率 [1MHz]	2.4
誘電正接 [1MHz] [%]	1.2
絶縁破壊電圧 [kV/mm]	49
線膨張率 [ppm]	150
難燃性 [UL-94] ^{*1,*2}	HB
Tg [℃]	-47

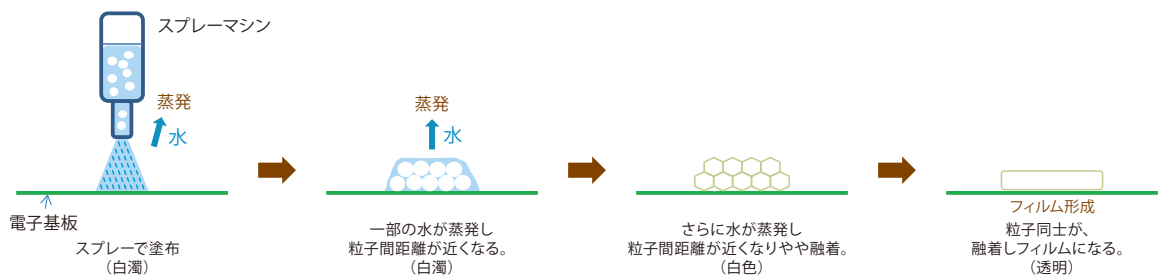
2.1 乾燥性

WF-112の塗布方法と乾燥時間のデータについて表3に示す。WF-112は刷毛塗り・浸漬の場合はDry膜厚約10μmで塗布した際、乾燥時間は25℃で約30分～120分と水系ウレタン樹脂としては比較的早く乾燥できた。またスプレーマシンで塗布することで乾燥時間は25℃で7分～15分に短縮ができた。さらに送風による乾燥を併用すると乾燥時間は25℃で5分～10分と大幅に短縮することができた。

表3 エイムフレックスWF-112の塗布方法と乾燥時間

乾燥温度 [℃]	乾燥時間 [分]		
	刷毛塗り・浸漬 (Dry膜厚10μm)	スプレー塗布 (Dry膜厚40μm)	スプレー塗布 + 送風乾燥 (Dry膜厚40μm)
80	3-10	1-2	1-2
60	10-30	2-5	1-2
25	30-120	7-15	5-10

※固形分：50% ※送風条件：2.0m/s



スプレー塗布と乾燥についての模式図を図4に示す。スプレー塗布することで、塗布中に水分が蒸発する。電子基板などの被着体に塗着した際には、水分のうち50%近くが蒸発し、融着が起こりやすくなる。そのため室温では塗膜が10分程度で指触乾燥する。さらに加熱乾燥させれば数分で指触乾燥し、溶剤系コーティング材と遜色無い乾燥時間を示した。

またWF-112には蛍光剤を配合しており、ブラックライトを当てると発光するため、塗布状態を目視で確認することで、塗り漏れを防ぐことができる（図5）。

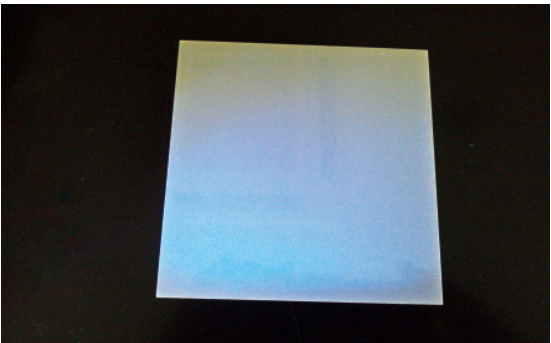


図5 ブラックライトで塗布状態を確認している様子

2.2 耐溶剤性

アセトンでの耐溶剤性試験結果を表4に示す。アセトンに24時間浸漬した後でWF-112は面積増加率が21%、重量増加率が31%であったのに対して、溶剤一液型の市販品シリコン系樹脂では大きく膨潤した。WF-112は溶剤一液型の電気絶縁用コーティング材であるシリコン系樹脂に比べて耐溶剤性に優れていることが分かる。これは、溶剤一液型の樹脂では比較的低分子量の樹脂が溶剤に溶解している一方、水系ウレタン樹脂では高分子量化した樹脂が水に分散しているためである。このことからWF-112は乾燥後に耐溶剤性のよい強靱な塗膜を形成することができる。

表4 耐溶剤性試験			
項 目		水系一液型	溶剤一液型
		エイムフレックス WF-112	シリコン系樹脂（市販品）
耐溶剤性 アセトン	面積増加率[%]	21	膨潤大
	重量増加率[%]	31	膨潤大

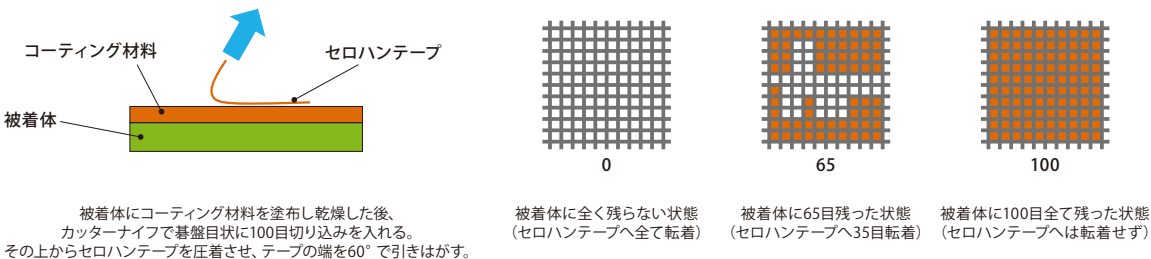
溶剤（アセトン）に24時間浸漬、初期（40×20×0.1mm）を0%とした増加率を示す。

2.3 低温特性

WF-112はガラス転移点（Tg）が-47℃と低温である（表5）。温度変化による性状の変化が少ないため、実用温度範囲での弾性変化は起こりにくく、ヒートショックをうける電気・電子部品を破壊する可能性が低くなる。このことからハンダ、実装部品への負荷がかかりにくく、低温域での使用にも適しているといえる。

アクリル系樹脂はTgが50℃と高く、低温特性に劣る。シリコン系樹脂ではTgは-120℃ではあるが、透湿度が320g/m³と高く、湿度を通しやすいという結果であった。WF-112では110g/m³であり、屋外で 사용되는電子部品向けにおいてシリコン系樹脂よりも適しているといえる。

表5 樹脂塗膜のガラス転移点（Tg）の比較			
項 目	水系一液型	溶剤一液型	
	エイムフレックス WF-112	アクリル系樹脂（市販品）	シリコン系樹脂（市販品）
密度 [g/cm ³]	1.0	1.0	1.1
引張強度 [MPa]	20	11	6
伸び [%]	200	200	60
Tg [°C]	-47	50	-120
体積固有抵抗 [Ω・cm]	1×10 ¹⁵	1×10 ¹⁵	1×10 ¹⁵
透湿度 [g/m ³]	110	180	320



2.4 接着性

クロスカット法により接着性試験を行った結果を表6に示す。基板構成材料である、市販のFR4ガラスエポキシ基板、アルミ板、銅板にDry膜厚50μmで塗布、乾燥後、セロハンテープを引きはがした（図6）。溶剤一液型アクリル系樹脂は被着体に残った目数が市販のFR4ガラスエポキシ基板では90、市販のアルミ板では18、市販の銅板では28と剥離が多くみられたが、WF-112では残った目数が100であり、接着性に優れていることが分かる。

被着体	水系一液型	溶剤一液型
	エイムフレックス WF-112	アクリル系樹脂（市販品）
FR4ガラスエポキシ基板（市販品）	100/100	90/100
アルミ板（市販品）	100/100	18/100
銅板（市販品）	100/100	28/100

被着体に残った目数/初期クロスカットの目数
評価方法：JIS K 5600-5-6に基づき接着試験を行った。（カットの間隔は2mm）
*JIS K 5600-5-6:塗料一般試験方法、第5部 塗膜の機械的性質、第6節 付着性（クロスカット法）

2.5 電気絶縁性

WF-112の経時抵抗変化のグラフを図7に示す。120℃、135℃の高温下では、10¹⁵Ω以上を維持した。また85℃×85% RHの高温高湿下で、3,000時間経過後においても樹脂が溶解することなく高い電気絶縁性能を有していることが分かる。

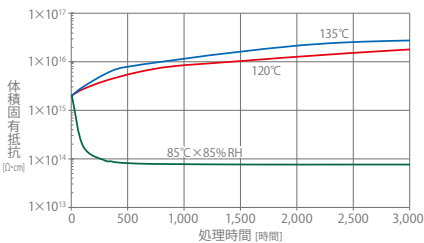


図7 エイムフレックスWF-112の経時抵抗変化

3. おわりに

エイムフレックスWF-112は水系一液型の電気絶縁用コーティング材であり、スプレー塗布によって溶剤一液型と遜色無い程度に乾燥性を向上できた。物性面でも引張強度や伸びが優れていることから、近年開発が進んでいる、曲げたり折ったりできる薄くて柔らかい特性のフレキシブル基板への適用も可能である。乾燥性、耐溶剤性、低温特性、接着性、電気絶縁性、耐熱性、耐湿熱性も良好であることから、家電、センサー部品、産業機械など幅広い分野での活用が考えられる。

今後の技術開発の方向性としては、さらなる耐熱性の改良により、耐熱性に優れているシリコン樹脂の代替品や、一層の耐熱性などが求められる自動車などの車載分野へ展開していく。

《用語説明》
UL：Underwriters Laboratories Inc. アメリカ保険業者安全試験所
UL-94規格：装置及び器具部品のプラスチック材料燃焼性試験で、材料の燃えにくさの度合いを表す規格

《参考文献》
1) 日本経済新聞電子版ニュース 2017年2月20日
2) 平成28年版 科学技術白書 文部科学省
3) 第一工業製薬株式会社 社報 拓人、No.548、p.12～16（2009）
4) 第一工業製薬株式会社 社報 拓人、No.573、p.11～14（2015）
5) 第一工業製薬株式会社 社報 拓人、No.568、p.14～15（2014）



廣瀬 成相 ひろせ まさはる
樹脂材料開発研究部
水系ウレタングループ 専門課長