

# 有機系素材の屋外用途に向けた防汚剤の開発

Development of Antifouling Agents for Outdoor Use of Organic Materials

吉田晋一・山本智昭・村田拓哉・博本仁・西垣ひろ美・寺田直文

Shinichi Yoshida, Chishou Yamamoto, Takuya Murata, Hitoshi Hakamoto, Hiromi Nishigaki and Naofumi Terada

電子・有機素材研究所 有機・発酵担当

ヘキサメチレンジイソシアネート及びひまし油をベースとして抗菌剤、帯電防止剤、撥水剤、親水化剤、シリカ等を加えた表面処理剤を調製し、和紙に塗布して屋外暴露試験および促進耐候性試験を行った。屋外暴露試験の結果、未処理の和紙では3カ月程度でカビの発生、汚れの付着、表面の荒れが観察されたが、表面処理したものは半年程度の防汚性を維持した。湿潤紙力増強剤を工夫することで、強度低下を改善することができた。これらの結果で、有効な防汚性の成分組成が明らかとなってきた。また、樹脂などの紙以外の素材への応用についても検討を加えたところ、暴露試験により試験片の黄変が観察されたが、紫外線吸収剤を併用することで改善が見られた。

A hexamethylene diisocyanate and castor oil-based surface-treating agent containing an antimicrobial agent, antistatic agents, water-repellent agent, hydrophilizing agent, silica, etc., was prepared, applied to Japanese paper, and subjected to outdoor exposure and accelerated weathering tests. The outdoor exposure test revealed that fungal growth, dirt adhesion, and surface roughness were observed after approximately three months in the untreated Japanese paper. On the other hand, the antifouling activity was maintained for approximately six months in the treated Japanese paper. The strength reduction was improved by devising a paper wet-strength resin. Based on these results, the effective composition of the antifouling component could be determined. The application of the agent to materials other than paper, such as resin, was also investigated. Although yellowing of the test specimen was observed in the exposure test, improvements were also observed by the combined use of an ultraviolet absorber with the agent.

## 1. はじめに

屋外に放置されるものにおいて、長期の機能維持や美観維持、保護の観点から汚染物質の定着防止や除去は重要な課題である。土木・建築資材や車両・航空機などに対する防汚塗料の開発や表面処理方法の検討も多数行われている<sup>1)</sup>。

紙や樹脂製品の屋外での用途を拡大するために、これら有機系素材に防汚性を与えることのできる表面処理剤の開発についての要望があるが、その際、①簡便な方法で処理可能、②環境や健康に対して安全、③処理後における素材の質感の保持や防汚効果の長期持続、などが求められている。また、透明樹脂については表面処理剤による”溶剤焼け”対策も重要である。現在、年単位での防汚性のあるものは見当たらず、また、VOC規制が厳しくなっているものの、依然として溶剤系のものが主流である<sup>2)</sup>。屋外使用で考えられる汚れの原因は、土埃、カビ、鳥などの糞、道路近辺では排ガ

ス由来の物質などが考えられる。防汚性を持たせるには、これらの物質の付着を抑える一方で、素材表面の親水度、撥水度を調整して、汚れ物質を除去する方法を考えることが重要である、また、一方で防カビ対策も考慮する必要があり、検討すべき項目は多い。

そこで本研究では、上述の要望を加味し、紙や樹脂に代表される有機系素材の屋外用途用の表面処理剤を開発することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 紙用表面処理剤の調製

県内和紙メーカーから提供された壁紙(坪量: 137±1 g/m<sup>2</sup>、大きさ: 140mm×150mm、厚さ: 0.24±0.00 mm)を用いて、抗菌剤 0.024 g、湿潤紙力増強剤 (WS4011) 0.027g を含む 0.5%セルロースナノファイバー水溶液 6mL をあらかじめ和紙に噴霧し、自然乾燥したものを試験用和紙とした。

紙用表面塗布剤の調製に用いた添加剤名および混合重量は、表1に示す。表1のポリオール、撥水剤、抗菌剤、光触媒、帯電防止剤、シリカ、酸化防止剤、湿潤紙力増強剤、ポリエチレングリコール (PEG) をプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) 10mL に加え、十分にホモジナイズした。最後にイソシアネートを加えて表面処理剤を刷毛により試験用和紙の両面に半量ずつ塗布した。

## 2.2 樹脂用表面処理剤の組成検討

樹脂用表面処理剤は、イソシアネートとひまし油をベースとして、各種添加剤を加えて検討した (表2、表3)。調製した表面処理剤は刷毛によりウレタンシートに塗布した。なお、表面処理剤を塗布するウレタンシートは、ポリウレタン 1195ATR (BASF 社製) ペレットを 200°C でシート状 (90 mm×80 mm×3mm) に成形したものをを用いた。

## 2.3 屋外暴露試験

表面処理剤を塗布した試験紙は 150mm×70mm の大きさに切断し、また、ウレタンシートはそのままの大きさで、スガ試験機 (株) 社製 OER-1 に設置し、露光角度 45° で暴露試験を行った。気温、試料表面温度、全日射量、全紫外線 A 量についてもデータ収集を行った。なお、紙の屋外暴露試験は 2017 年 6 月 20 日、ウレタンシートの暴露試験は 2018 年 5 月 1 日に開始した。

## 2.4 促進耐候性試験

表面処理剤を塗布した試験紙およびウレタンシートの促進耐候性試験は、スガ社製スーパーキセノンウエザーメーター SX75 を用いて以下の条件で行った。ブラックパネル温度：63°C、放射照度：60w/m<sup>2</sup>、槽内温度：38%、槽内湿度：50%、照射時間：1 時間 42 分、降雨

時間：18 分、繰り返し回数：500 回。

## 2.5 色差の測定

表面処理剤を塗布した試験紙およびウレタンシートでの暴露試験および促進耐候性試験後による色の変化は、ユニカ・ミノルタ社製分光測色計 CM3700d を用いて測定した。結果は、 $L^*$  (明度)、 $a^*$  (赤味 (+の場合) ~ 緑色 (-の場合))、 $b^*$  (黄色味 (+の場合) ~ 青色 (-の場合)) で報告した。

## 2.6 接触角の測定

表面処理剤を塗布した試験紙およびウレタンシートの接触角の測定は、60μL の水を試料表面に滴下し、キーエンス社製デジタルマイクロスコープ VH-8000 を用いて横方向から写真撮影を行い角度の測定を行った。

## 2.7 分析

紙の表面の観察は、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立ハイテクノロジーズ社製 Miniscope TM-1000) を用いて行った。表面の化学分析は顕微赤外分光光度計 ((株) パーキンエルマー社製 Spot light 400) を用いて ATR 法により積算回数 16 回で行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 和紙用表面処理剤

安価な塗膜原料であるヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) とひまし油をベースとし、そこへ帯電防止剤、抗菌剤、光触媒などを、安全性を考慮して高沸点の溶媒である PGM に加え、さらに表面の親水性を高めるために PEG を添加し (表 1) ホモジナイズした。これら組成①、②の処理剤をナノセルロースと抗菌剤をコーティングした試験和紙に塗布した。

屋外暴露開始後、すぐに黄色が抜け、白色度が上がる結果となった。これは、もともと、薄黄色に着色さ

表 1 紙用表面塗布剤の組成

薬品名	イソシアネート	ポリオール	撥水剤	抗菌剤	光触媒	帯電防止剤	シリカ	酸化防止剤	湿潤紙力	PEG	
型式	HDI, NCO20%	ひまし油	KBM3103C	ダコニール	光触媒アパタイト	アクリルアミド系	アクリル4級アミンモニウム塩	レオロシール	TINUVIN123	WS4011	PEG300
組成①	0.4g	0.15g	0.1395g	0.024g	0.0024g	-	0.12g	0.05g	0.018g	0.0027g	0.265mL
組成②	0.4g	0.15g	0.1395g	0.024g	0.0024g	0.12g	-	0.05g	0.018g	0.0027g	0.265mL

注) PEG: ポリエチレングリコール

れていた和紙の色が紫外線により抜けたものと考えられた。(図1、図2)。また、未処理の和紙では3カ月程度でカビの発生、汚れの付着、表面の荒れが観察されたが、表面処理したものは半年程度の防汚性を維持した。しかしながら、紙力強度については、未処理のも

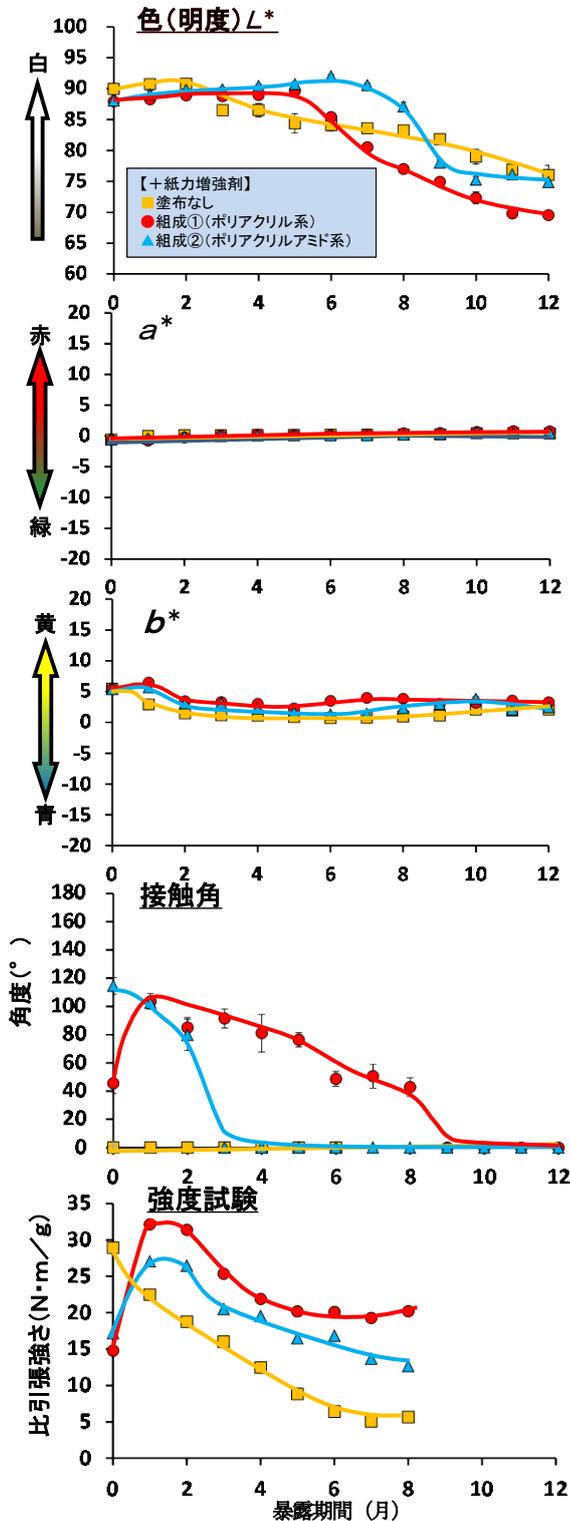


図1 改良組成の表面処理剤を用いた時の和紙の屋外暴露試験時の色、接触角、引張強さの変化

のは暴露開始後2カ月で初期値の半分のレベルまで急速に低下した(図1)。一方で、紙力強度を改善するために湿潤紙力増強剤を塗布したところ、塗布していないものよりも、紙力強度の改善が見られた。ただし、塗布溶剤としてPGMを用いた場合、紙への塗布後に湿感が残り、初期強度に影響することが分かった。



図2 暴露試験後の試料写真

a: 未処理、b: アクリル酸4級アンモニウム塩系帯電防止剤添加、c: アクリルアミド系帯電防止剤添加

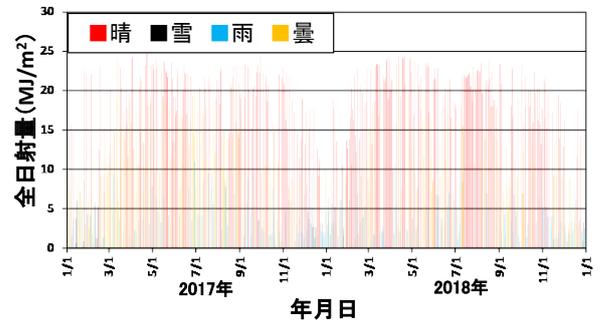


図3 暴露試験期間中の全日射量

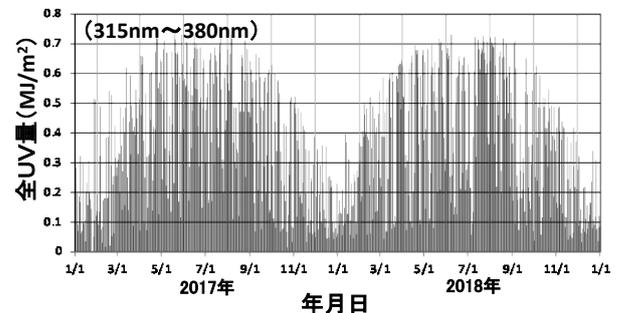


図4 暴露試験期間中の全紫外線A量

ポリアクリルアミド系の帯電防止剤は高価であり、より安価なポリアクリル4級アンモニウム塩についても検討を加えたが、高価なポリアクリルアミド系の方が明度に良好な結果を与えた(図1、2)。総合的に判断

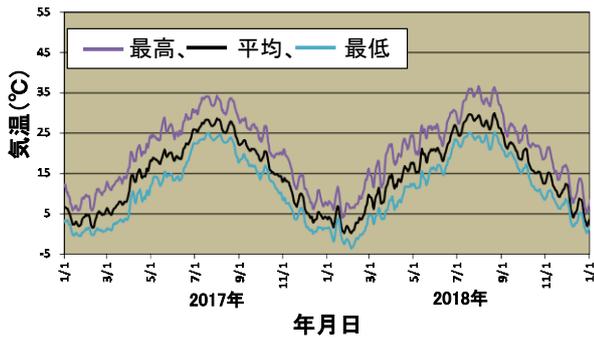


図5 暴露試験期間中の気温の変化



図6 暴露試験期間中の試料表面の温度変化

して、屋外での耐久性持続期間は半年程度と考えられた。参考までに屋外暴露試験期間中の全日射量、全紫外線 A 量、気温、試料表面温度の変化を示す (図 3～6)。全日射量、全紫外線 A 量はともに冬に少なく夏高い値を示した。天候別に見た場合、2年間を通じて概ね晴れの日が多かった。試料表面の温度は夏場と冬場の温度変化から、試験体は 50 度以上の温度変化に晒されていることが分かった。

### 3.2 紙の劣化機構

暴露試験により、紙力強度低下を引き起こす原因について知見を得るために、促進耐候性試験機を用いて 1000 時間の和紙に対する暴露試験を行った。予備試験

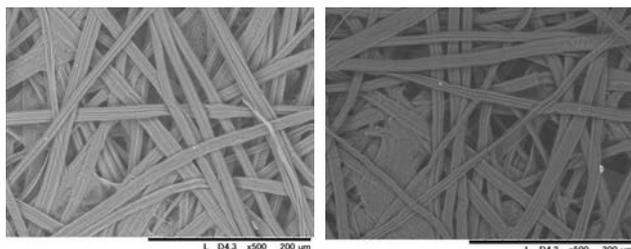


図7 促進耐候性試験後の和紙の電子顕微鏡写真 (左: 未処理、右: 促進耐候性試験 1000 時間)

から 1000 時間の促進耐候性試験は、8～10 ヶ月間の屋外暴露試験に相当することが分かっている。

処理試料の表面について、走査型電子顕微鏡による観察 (図 7) と赤外分光光度計による化学構造の分析 (図 8) を行った。その結果、未処理の場合と比較していずれの結果も大きな変化が観察されなかった。促進耐候性試験での 1000 時間では、セルロース分子自体へのダメージはほとんどなく、繊維の解繊に由来した強度低下が起こっているものと推定された。

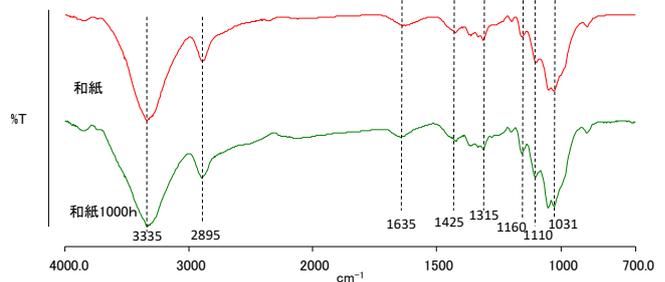


図8 促進対応性試験後の和紙の赤外線吸収スペクトル (促進耐候性試験 1000 時間)

### 3.3 樹脂用表面処理剤

ヘキサメチレンジイソシアネート及びひまし油をベースとして、ジアミン (硬化促進剤)、帯電防止剤を各溶剤に加え、樹脂用表面処理剤としての成膜性を検討するため、各条件で調製したものを透明ウレタン樹脂試験片へ塗布し、目視による観察を行った。

表2 樹脂用表面処理剤のための各成分の添加量と成膜性

	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6	条件7	条件8
ひまし油	2.74	2.74	2.74	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
イソシアネート	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ジアミン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00
帯電防止剤	0.00	0.95	0.00	0.00	0.00	0.95	0.00	0.95
溶剤	9.50	9.50	9.50	5.64	5.92	5.64	5.64	5.64
	DMF	DMF	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	PGM	PGM
成膜性	△	△	△	△	x	x	○	○
その他	溶剤焼	溶剤焼	粘着性	粘着性	ゲル化	ゲル化	-	-

注) 表中の数値は添加量 (g)。

DMF: *N,N*-ジメチルホルムアミド。

PGM: プロピレングリコールモノメチルエーテル。

その結果、表 2 に示すように、溶剤として *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を用いた条件 1、2 では、成膜はできたものの基材の”溶剤焼け”が起こっていることが分かった。トルエンでは、粘着を示す膜を形成した (条件 3、4)。防塵効果のある帯電防止剤や硬化促

進剤のジアミンを加えた場合、ゲル化を起し成膜性は悪かった（条件5、6）。溶剤としてPGMを用いた場合は、帯電防止剤を入れた場合でも成膜性は良好であった（条件7、8）。

表2に示す条件7、8の組成について、屋外暴露試験を行い、市販の屋外外壁用塗料と比較した。その結果、いずれの場合も経時的な黄変が見られ（図9、 $b^*$ ）、帯電防止剤を入れた塗布剤では、ヘイズ値が増加した（図9、ヘイズ値）。屋外暴露試験の結果から、これら問題点の改良が必要であることが分かってきた。

そこで、黄変を防止するために、酸化防止剤などをPGMへ添加した場合の溶解性などについて検討を加えた。一部の光安定剤/紫外線吸収剤では、PGMに添加すると白濁や混濁が見られた（表3）。

良好な混和性を示した酸化防止剤は、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤からなるS02であり（条件5）、これを添加した表面処理剤を塗布したウレタンシートについて促進耐候性試験を行ったところ、酸化防止剤を添加しなかった場合よりも、変色を抑えることができた（図10）。

ただし、黄変を完全に防ぐことは困難であり、酸化防止剤の量を増加しても大きな効果が見られないことから、まったく別の方法を考える必要がある。1000時間の促進耐候性試験は、予備試験結果から屋外暴露試験結果の約8カ月に相当すると考えられ、総合的に判断して、約半年程度の耐久性を有していると考えられた。

表3 樹脂用表面処理剤への種々の安定剤の添加割合

	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
ひまし油	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
イソシアネート	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
光安定剤/紫外線吸収剤 (Cimassorb2020FDL)	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00
光安定剤/紫外線吸収剤 (Cimassorb944FDL)	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00
光安定剤 (Tinuvin622SF)	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00
光安定剤 (Tinuvin123)	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00
酸化防止剤 (S02)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35
溶剤	11.28	11.28	11.28	11.28	11.28
	PGM	PGM	PGM	PGM	PGM
成膜性	○	○	○	○	○
その他	若干白濁	白濁	若干混濁	混濁	—

表中数値はグラム数  
PGM:フロピレングリコールモノメテルエーテル

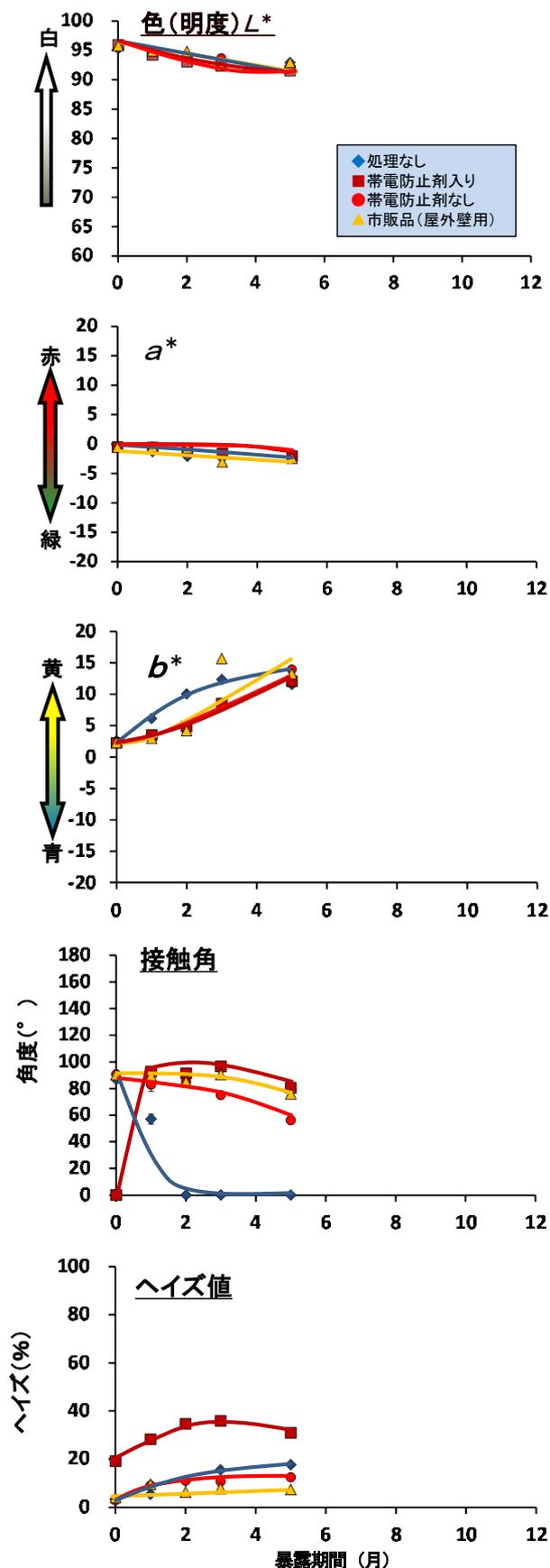


図9 樹脂の屋外暴露試験時における色、接触角、及びヘイズ値の変化

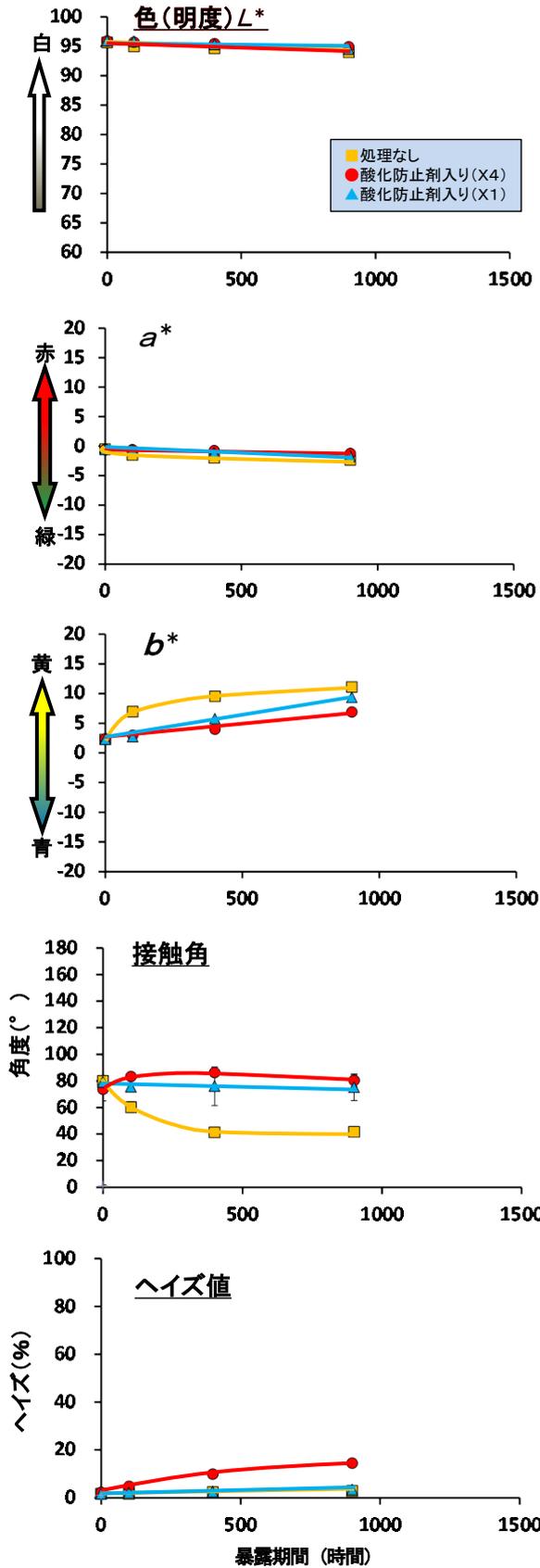


図10 耐候性試験時における黄変に対する酸化防止剤の影響 (条件5)

#### 4. おわりに

有機系素材の用途拡大を目的として、屋外でも利用可能とするために、表面処理剤の開発に向け種々の検討を行ったところ、以下の結果が得られた。

##### 1. 紙用表面処理剤

- ①総合的に判断して、半年程度の防汚効果を持つことが分かった。
- ②処理剤に用いる溶剤が PGM の場合は、紙への塗布後に紙に対して湿感が残るため、和紙の質感や初期強度に影響を与える。溶剤の選別については、さらに検討する必要がある。
- ③湿潤紙力増強剤処理を変えることで、強度の低下を改善できた。
- ④価格は高価であるが、ポリアクリルアミド系の方が、ポリアクリル酸系のものよりも有効であった。
- ⑤促進耐候性試験の結果、未処理、表面処理した和紙共に、形態的、成分的な変化は見られなかった。

##### 2. 樹脂用屋外用防汚剤

- ①帯電防止剤の添加効果はなく、かえって白濁が発生する。
- ②促進耐候性試験、屋外暴露試験での黄変が激しいが、酸化防止剤の添加で、黄変をある程度抑えることが可能であった。

#### 文 献

- 1) 増田祥；長期屋外使用による防汚メカニズムとその対策，汚れの種類・性質・付着メカニズムを踏まえた最新防汚・洗浄技術「事例集」，技術情報協会，p.9-13 (2012).
- 2) 内田雅也；塗料用樹脂の基礎と技術動向（水系用樹脂），第48回塗料基礎講座講演集，（一）色材協会関西支部，p.49-64(2007).