

無機系紫外線吸収材料を利用した紙製品の退色抑制技術

高橋雅樹 山本裕三

Application of inorganic UV absorbent material to inhibit color-fading of color-coated papers

TAKAHASHI Masaki and YAMAMOTO Yuzo

紫外線吸収材料である酸化亜鉛の超微粒子をオーバーコートすることにより、着色塗工紙の光暴露に起因する退色の抑制効果を検討した。酸化亜鉛にポリカルボン酸系界面活性剤を添加し、粒径 0.3 μ m のジルコニアビーズとともに遠心回転ボールミルで分散処理することにより、透明性の高い酸化亜鉛水分散液が得られた。これをアクリル樹脂エマルジョンに添加した塗料を着色塗工紙にオーバーコートした結果、アクリル樹脂単体のオーバーコート試料との色差 E^* は 10 以下であった。光暴露による促進試験を行った結果、退色が生じる試料については、酸化亜鉛の添加による退色抑制効果を確認した。一方、酸化亜鉛の光触媒活性に起因するアクリル樹脂の劣化により、コート皮膜の白濁化及び光沢度の低下が生じたが、表面をシリカ及びアルミナで被覆した酸化亜鉛超微粒子を用いることにより、アクリル樹脂の劣化は抑制された。

キーワード:酸化亜鉛、超微粒子、紫外線吸収、塗料化、退色抑制

はじめに

愛媛県の伝統産業である水引・金封製品や、色紙・シール・包装紙などの各種紙製品では、従来から、太陽光や室内灯からの紫外線による退色劣化が問題となっている。特に、水引・金封製品は百貨店・結婚式場・ホテルなどのディスプレイに利用される機会も多く、紫外線による退色劣化に強い製品開発が要望されている。

一方、近年は「ナノ物質」と呼ばれるサブミクロンオーダーの超微粒子の調製・加工技術が進歩し、従来の工業材料レベルの微粒子にはない数々の特性を有することから、新しい工業材料として注目されている。酸化亜鉛・酸化チタンなどの金属酸化物は、紫外線を吸収する材料として知られているが、これら金属酸化物を超微粒子にした場合、波長 700 ~ 400nm の可視光線は透過することから、透明性が要求される紫外線遮蔽剤として、化粧品分野などで利用されている¹⁾。

本研究では、無機系超微粒子からなる紫外線吸収材料を塗料化し、従来の紙製品にオーバーコートすることにより、紙製品の紫外線による退色劣化を防止する技術について検討したので報告する。

実験方法

1. 材料

超微粒子酸化亜鉛は、和光純薬工業(株)製の一次粒子径 20nm のものを使用した。また一部の実験においては、堺化学工業(株)製(製品名: NANOFINE)を使用した。酸化亜鉛の分散には、アニオン性のポリカルボン酸系界面活性剤(花王(株)

製及び第一工業製薬(株)製)を使用した。

退色度を評価する着色塗工紙としては、ターナー色彩(株)製のアクリル絵の具を、一般上質紙 NPi フォーム 70 (日本製紙(株)製)を基材に、マルチコーター TM-MC (株)ヒラノテクシード製のコンマダイレクト方式により塗工したものを使用した。

2. 酸化亜鉛の分散処理

酸化亜鉛の分散処理は、遠心回転ボールミル S-1000 (Retsch 社製)を使用して行った。容量約 50ml の容器に、ジルコニアビーズ(粒径 0.3 μ m)80g とともに、所定濃度の界面活性剤水溶液 20ml 及び粉末状の酸化亜鉛 4g を入れた。ボールミルの回転速度は一定にし、処理時間は 1時間から最大 16 時間までとした。

3. 塗料の調製及び着色塗工紙へのオーバーコート

バインダーとなるアクリル樹脂は、ローム・アンド・ハース社製の 2種類の水系エマルジョン樹脂を混合使用した。商品名プライマル B-15 及びプライマル C-72 の 2種類を、70 : 30 の比で混合した。ともにイオン性はノニオン性であり、混合後の粘度は 50mPa·s、固形分濃度は 45% であった。アクリルエマルジョン樹脂に対し、酸化亜鉛水分散液(濃度: 20%(w/w))を、所定の酸化亜鉛含有率となるよう添加し、マグネチックスターラーにより攪拌混合し、オーバーコート用塗料を調製した。

着色塗工紙へのオーバーコートは、オートマチックフィルムアプリケーション No.52-AB (株)安田精機製作所製)を使用し、マイヤーバーにより行った。着色塗工紙は 200mm 角のガラス板に 4隅をテープで固定し、所定の塗工量となるマイヤーバーにより塗料をオーバーコート後、ガラス板に固定したまま直ちに送風定温乾燥機 DRX620DA (アドバンテック東洋(株)製)に投入し、105℃ で 5分間乾燥した。

この研究は、「紙製品褪色劣化防止技術研究」の予算で実施した。

4. 光変退色挙動の評価

試料の退色度の促進試験は、キセノンウェザーメーターX25 (スガ試験機㈱製)を用い、JAPAN TAPPI No.21 紙及び板紙 - 退色度試験法」に準拠して行った。放射照度は約 90W/m²、ブラックパネル温度は約 85 °C であり 最大露光時間 100 時間における積算放射照度は 31,400 kJ/m²であった。

露光後は、分光式白度計 PF-10 (日本電色工業㈱製)を用い、JIS-P-8150 紙及び板紙 - 色 (C/2°) の測定方法 - 拡散照明法」に準拠し測色を行った。また、コート皮膜の光劣化を評価するために、グロスメータVG2000 (日本電色工業㈱製)を用い、JIS-P-8142 紙及び板紙の 75 度鏡面光沢度試験方法」に準じ、入射角 75°における光沢度を測定した。

結果と考察

超微粒子は、多くの分野で利用や研究が行われているが、超微粒子ゆえに応用が難しい点も多く、その特性を十分に活かすためには技術的な課題が多い。特に、超微粒子を分散薄膜として利用する場合には、超微粒子を一次粒子 (本来の単一粒子)に近く分散させる必要があるが、粒径が細くなるほど粒子の表面活性が強く粒子間の凝集力も強力になり、分散に大きなエネルギーを必要とする²⁾³⁾。また、超微粒子の均一分散が行えても、分散薄膜のビヒクル (つなぎ)となるバインダー樹脂との相性次第で再凝集などが発生するため、使用段階における分散安定性も技術的課題としてあげられる。本研究では、紫外線吸収材料として超微粒子酸化亜鉛を選択し、この塗料化及び紙製品への利用技術について検討した。

1. 酸化亜鉛の分散性及び紫外線遮蔽性の評価

超微粒子は通常数 μm から数十 μm の粒子に凝集しており、この状態では超微粒子の有する透明性は発揮できないことから、超微粒子の塗料化ではこの凝集粒子に外力を与えて、一次粒子に近い粒径まで分散を行う処理がまず必要になる²⁾³⁾。分散に必要な外力としては剪断力と衝撃力があり、凝集力よりも大きい剪断力と衝撃力を生じる分散機が必要となる。今回はメディア型分散機の一つである遠心回転ボールミルを使用した。メディア型分散機では、メディアと分散対象物との接触機会が分散効率に影響する⁴⁾ことから、予備試験により分散メディアとしては、分散効率の高い粒径 0.3mm のジルコニアビーズを使用することとした。

分散処理は、凝集粒子に外力を与えて新生面を作り出し、新生面へ分散剤やポリマーを吸着させ、安定化させるプロセスを伴う。今回使用した分散剤は、顔料分散剤としては一般的なポリカルボン酸系界面活性剤を使用した。超微粒子は比表面積が大きく、分散安定化のためには大量の分散剤を必要とする場合があり、今回は酸化亜鉛に対し 10%(w/w)の分散剤の添加を標準とした。

酸化亜鉛の分散性 (透明性)を評価するために、分散処理時間の異なる酸化亜鉛水分散液を、アクリル樹脂に対し20%(w/w)濃度となるよう塗料を調製し、PET フィルム FE2001 (ニ

村化学工業㈱製)上に 6μm 厚に塗工した試料について、透過率スペクトルを測定した。結果を図 1に示す。PET フィルム自体も 310nm 以下の波長域の紫外光線を吸収しているが、酸化亜鉛を添加した塗料については、いずれも 370~380nm 以下の紫外光線の透過率が減少した。分散処理時間の影響については、紫外光域の透過率にはあまり大差はないが、400~700nm の可視光域の透過率は分散時間が短いほど低く、可視光の透過を阻害していることが確認できた。

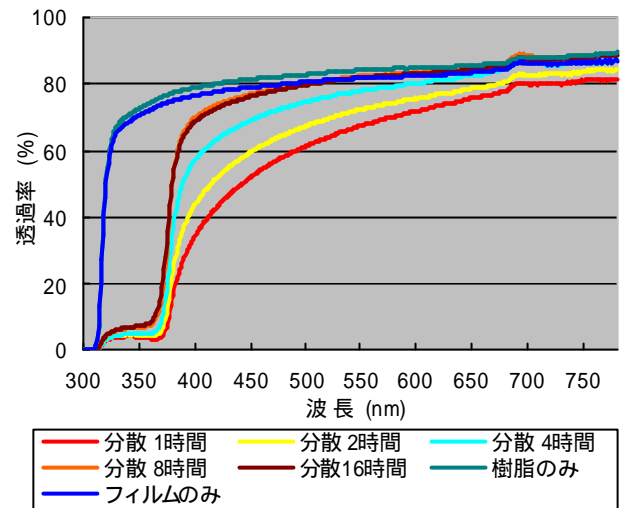


図 1 酸化亜鉛の分散処理時間が光透過率に与える影響

表 1は、図 1の透過率スペクトルから、可視光域として 550nm、紫外光域として 350nm を選択し、あわせて透明プラスチック材料のヘーズ値 (JIS-K-7136)を数値で示したものである。PET フィルムは表面にコロナ処理による微細な凹凸があり、アクリル樹脂単体を塗工した試料では、コロナ処理面を平滑化して光の散乱を抑制した効果によるものか、可視光透過率が PET フィルム単体試料よりも大きくなった。一方、酸化亜鉛 20%(w/w)含有試料については、分散時間が長くなるほど可視光透過率が高くなる傾向を示した。ヘーズ値についても、分散時間が長いほど低い数値を示し、透明性の向上が確認できた。最もヘーズ値が低い分散処理 8時間の試料では、ベースの PET フィルムに遜色ない透明性が得られた。このことから、バインダーとなるアクリル樹脂との混合塗料化及び塗工後の乾燥においても、分散微粒子の凝集は生じなかったこと

表 1 酸化亜鉛の分散処理時間が光透過率に与える影響

試料名	550nm 透過率	350nm 透過率	ヘーズ
分散 1hr	67.65	3.79	18.1
分散 2hr	72.49	4.42	15.8
分散 4hr	78.13	4.77	8.6
分散 8hr	82.38	6.74	4.6
分散 16hr	82.15	7.07	4.8
樹脂のみ	84.39	72.91	3.3
PET フィルム	81.85	70.81	4.4

(%)

がうかがえる。しかし、分散 16 時間の試料が分散 8 時間の試料よりも可視光透過率が低くなった要因については、分散微粒子の再凝集も一因として疑われる。

紫外光域については、アクリル樹脂単体試料に比較して酸化亜鉛含有試料は透過率が大きく減少しているが、分散処理の長時間化に伴い透過率が若干増大する傾向が認められた。この原因としては、データに示した 6 μm の膜厚では酸化亜鉛含有量が紫外光の遮蔽には十分ではなく、凝集粒子状態の方がコート皮膜中で効率的に紫外光を吸収したものと考えた。

次に、分散状態の最もよかった 8 時間処理の酸化亜鉛水分散液を用いて、アクリル樹脂に対する添加率を変えた塗料を調製し、PET フィルム上に 6 μm 厚に塗工した試料について、透過率スペクトルを測定した。結果を図 2 に示す。酸化亜鉛添加率が 20% (w/w) までは、可視光域の透過率をあまり犠牲にすることなく、添加率の増加に従い紫外光の透過率が減少したが、酸化亜鉛添加率が 30% (w/w) 以上の試料については、可視光域の透過率の低減が極端に大きく、色材へオーバーコートする場合には、色調に影響を及ぼすことが懸念された。酸化亜鉛添加率 30% (w/w) 以上の試料におけるこのような白濁は、塗工直後には認められずに乾燥後の試料で発現することから、乾燥時における塗料中の他成分との相互作用等により酸化亜鉛の再凝集が生じたものと考えた。乾燥温度をより高温にするなど試みたが、高酸化亜鉛含有時の皮膜白濁化の解決には至らなかった。

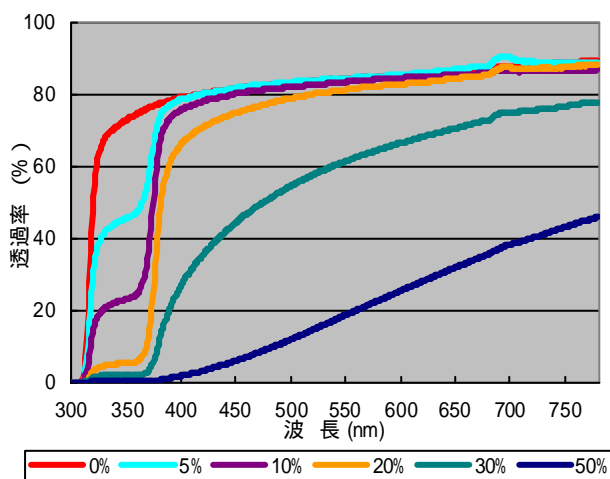


図 2 酸化亜鉛添加率が光透過率に与える影響

次に、分散状態が最もよかった 20% (w/w) 酸化亜鉛含有塗料について、紫外光の遮蔽に必要な皮膜厚さを求めるために、PET フィルム上に塗工した試料について、透過率スペクトルを測定した。結果を図 3 に示す。図 1 及び図 2 でも示した 6 μm 厚の塗工皮膜では紫外光の遮蔽は完全ではないが、皮膜厚さが 10 μm 、13 μm と増大するにつれて可視光域の透過率も犠牲にはなるが、紫外光域の透過率が減少し、13 μm の皮膜厚さにおいてほぼ完全に紫外光域を遮蔽できることが確認できた。

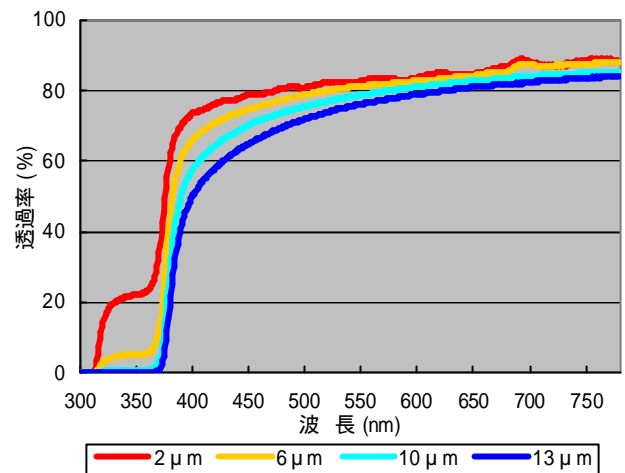


図 3 酸化亜鉛含有皮膜厚さが光透過率に与える影響

2. 酸化亜鉛含有塗料の着色塗工紙へのオーバーコート

紫外線吸収材料である酸化亜鉛の超微粒子を分散安定化した塗料は、透明性が高く、紫外光線を有効に吸収することが確認できた。この塗料を紙製品にオーバーコート、紙製品の光暴露による退色を抑制するバリア層として利用するためには、紙製品の初期色度への影響を確認する必要がある。

そこで、まず白色の一般上質紙に酸化亜鉛含有塗料を 13 μm の皮膜厚さでオーバーコート後、色を測定した。表 2 に、アクリル樹脂に対する酸化亜鉛の添加率を変えた試料の測色結果を示す。コート皮膜中の酸化亜鉛濃度が増加するにつれて、アクリル樹脂単体試料との色差は増大した。酸化亜鉛濃度が増加するにつれて、明度 L^* が低下するとともに彩度 b^* が大きく増大した。視覚的にも酸化亜鉛濃度が増加するほど黄色味がかかることが確認でき、測色結果と一致する。白色度については、図 3 においてほぼ完全に紫外光域を遮蔽できた 20% (w/w) 含有塗料では、アクリル樹脂単体に比較し 5 ポイント低減した。

次に、初期色度への影響を評価する色材として、アクリル絵の具による着色塗工紙を調製し、これに酸化亜鉛含有塗料を 13 μm の皮膜厚さでオーバーコート後、色を測定した。今回は、表 3 に示す 10 色のアクリル絵の具を、退色評価のベースとなる着色塗工紙として使用した。表 4 には、10 色の着色塗工紙へ 20% (w/w) 酸化亜鉛含有塗料をオーバーコートした試料の測色結果を示す。酸化亜鉛の分散時間が 4・8・16 時間の 3 試料について、それぞれアクリル樹脂単体試料の色を基準とし、色差 E^* を示した。

分散処理時間の影響については、分散 8 時間の試料が全 10 色について最も色差が小さく、ついで分散 4 時間、分散 16 時間処理の順に、基準色であるアクリル樹脂単体試料との色差が増大した。分散 16 時間の試料が分散 8 時間の試料よりも色差が大きくなった要因については、表 1 の場合と同じく、分散微粒子の再凝集が一因として疑われる。

各色への影響を分散 8 時間の試料についてみると、黄色、黄緑色、空色など淡色では色差が小さく、赤色、緑色、紫色、黒色などの濃色で色差が大きくなってい

る。色ごとに色相 a* や彩度 b* の偏色量が大きいものなど様々であるが、濃色に共通する傾向としては明度 L* がいずれも高くなっている。酸化亜鉛のオーバーコート皮膜は透明性が高いものの、PET フィルムコートした場合に皮膜はやや白濁しており、着色塗工紙にオーバーコートした場合にも、視覚的にやや白くすんだ感じに見え、これが明度 L* の増大に現れているものと思われる。無彩色の 黒色において、視覚と同じく明度の増大が最も大きい結果となった。しかし、全 10 色につ

いて色差はいずれも 10 以下であり やや白くすんだようには感じられるものの、アクリル樹脂単体に比較して視覚的にほとんど差は認められなかった。

表 2 酸化亜鉛オーバーコートに伴う上質紙の色への影響

試料	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*	白色度
0%	93.62	0.69	3.13	-	-	-	-	80.73
5%	93.56	0.48	3.93	-0.07	-0.21	0.80	0.83	79.58
10%	93.36	0.29	4.84	-0.26	-0.41	1.71	1.78	78.04
20%	93.09	-0.04	6.51	-0.54	-0.73	3.38	3.50	75.44
30%	92.77	-0.28	8.03	-0.85	-0.97	4.91	5.07	72.97
50%	92.87	-0.94	10.96	-0.76	-1.63	7.83	8.03	69.84

表 3 着色塗工紙の調製に使用したアクリル絵の具

No	色名	メーカー色名	表色記号
1	赤色	パーマネントレッド	5R3.5/14
2	橙色	パーマネントイエローディープ	10YR8.0/13
3	黄色	パーマネントレモン	10Y9.2/12
4	黄緑色	パーマネントグリーンライト	10GY6.5/13
5	緑色	パーマネントグリーンミドル	5G4.5/10
6	空色	スカイブルー	10B4.0/10
7	青色	コバルトブルー (ヒュー)	7PB3.5/17
8	紫色	バイオレット	5P2.8/17
9	茶色	パーントシェナー	10R4.0/7
10	黒色	ジェットブラック	N1.5

表 4 酸化亜鉛オーバーコートに伴う着色塗工紙の色への影響

赤色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	40.42	63.66	42.32	-	-	-	-
分散 4 hr	42.18	60.75	29.49	1.76	-2.91	-12.84	13.28
分散 8 hr	41.37	61.38	33.44	0.96	-2.28	-8.89	9.22
分散 16 hr	42.45	59.66	28.78	2.03	-3.99	-13.54	14.26

橙色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	81.85	9.82	101.48	-	-	-	-
分散 4 hr	81.98	10.11	90.98	0.13	0.29	-10.50	10.51
分散 8 hr	81.74	10.02	94.28	-0.11	0.20	-7.20	7.20
分散 16 hr	81.98	10.13	89.59	0.12	0.30	-11.89	11.89

黄色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	89.45	-21.65	89.50	-	-	-	-
分散 4 hr	89.52	-20.93	83.87	0.08	0.73	-5.63	5.67
分散 8 hr	89.21	-20.80	85.45	-0.23	0.85	-4.05	4.15
分散 16 hr	89.39	-20.41	83.11	-0.05	1.25	-6.39	6.51

黄緑色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	68.01	-72.65	59.80	-	-	-	-
分散 4 hr	68.79	-69.69	54.42	0.78	2.96	-5.38	6.19
分散 8 hr	68.04	-70.53	55.66	0.02	2.12	-4.14	4.65
分散 16 hr	68.44	-67.99	52.43	0.42	4.66	-7.37	8.73

緑色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	38.81	-65.57	14.85	-	-	-	-
分散 4 hr	41.52	-57.56	10.51	2.71	8.02	-4.34	9.51
分散 8 hr	40.11	-58.17	10.71	1.30	7.40	-4.14	8.58
分散 16 hr	41.58	-55.71	9.90	2.77	9.86	-4.94	11.37

空色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	38.35	-8.52	-45.72	-	-	-	-
分散 4 hr	40.37	-8.86	-43.49	2.02	-0.34	2.22	3.02
分散 8 hr	39.82	-8.96	-43.96	1.47	-0.44	1.76	2.33
分散 16 hr	40.98	-9.56	-42.64	2.63	-1.04	3.08	4.18

青色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	33.58	42.61	-73.56	-	-	-	-
分散 4 hr	36.05	37.15	-69.31	2.47	-5.46	4.26	7.35
分散 8 hr	34.73	38.33	-70.21	1.15	-4.28	3.35	5.56
分散 16 hr	36.27	34.86	-67.35	2.69	-7.74	6.22	10.29

紫色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	27.52	79.18	-56.48	-	-	-	-
分散 4 hr	31.99	70.20	-50.40	4.47	-8.98	6.08	11.73
分散 8 hr	30.21	71.94	-51.57	2.69	-7.24	4.91	9.15
分散 16 hr	32.10	67.39	-48.38	4.58	-11.79	8.10	15.02

茶色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	35.91	32.72	34.05	-	-	-	-
分散 4 hr	37.82	32.29	23.66	1.91	-0.43	-10.39	10.57
分散 8 hr	36.69	32.72	26.98	0.78	0.00	-7.07	7.11
分散 16 hr	38.20	30.13	21.67	2.29	-2.58	-12.38	12.85

黒色

試料名	L*	a*	b*	L*	a*	b*	E*
樹脂のみ	11.89	0.05	-0.28	-	-	-	-
分散 4 hr	18.54	1.50	-7.45	6.65	1.45	-7.17	9.88
分散 8 hr	15.88	1.50	-5.92	3.98	1.45	-5.64	7.05
分散 16 hr	19.50	1.34	-6.56	7.61	1.29	-6.28	9.95

3. オーバーコート着色塗工紙の光変退色の評価

次に、酸化亜鉛含有塗料をオーバーコートした着色塗工紙について光暴露による促進試験を行い、退色抑制効果を評価した。結果を表 5 に示す。酸化亜鉛 20%(w/w) 含有塗料とアクリル樹脂単体塗料の各 10 色の試料について、それぞれの初期色度を基準として、100 時間露光後の偏色量及び色差を比較している。

アクリル樹脂単体試料について 100 時間露光後の色差をみると、紫色以外の色では色差は小さく、今回退色度の評価用に選択したターナー色彩(株)製アクリル絵の具は、退色が少ない色材であったと思われる。したがって、酸化亜鉛含有試料の 100 時間後の色差と比較する場合、酸化亜鉛の有無に起因する初期色度の相違を考慮すると、単純に色差の値の大小で酸化亜鉛の退色抑制効果を評価することはできないと考えられる。

一方、紫色の試料については蛍光材料が使用されているようであり 10 色中で唯一光暴露による変退色が大きかった。紫色の試料については、100 時間露光後の色差を比較すると、酸化亜鉛含有試料の色差はアクリル樹脂単体試料の色差よりも極端に少ない結果となった。図 4 に、紫色試料における光暴露による色差の変化を、露光時間に対して示しているが、アクリル樹脂単体試料に比較して酸化亜鉛含有試料の色差は、露光開始直後からずっと小さい値を示している。このように、紫色試料のような光暴露により変退色が起

退色抑制効果が認められた。

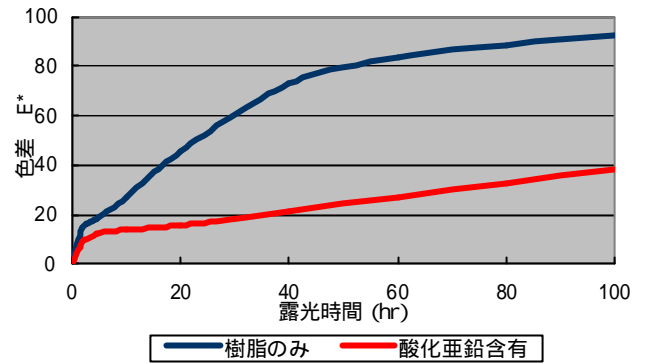


図 4 紫色試料の光暴露による色差の変化

4. 酸化亜鉛の光触媒活性によるアクリル樹脂の劣化

表 5 の 100 時間露光後の偏色量については、緑色、青色、茶色、黒色などの濃色では、アクリル樹脂単体試料に比較して、酸化亜鉛含有試料では明度 L* の値が高くなっている。これは酸化亜鉛の光触媒活性によりオーバーコート皮膜中のアクリル樹脂が劣化し、白濁したことに起因するものと考えられる。

そこで、酸化亜鉛含有率の異なる塗料を、白色の上質紙上に 13μm の皮膜厚さでコートした試料について、光暴露による促進試験を行い、75° 光沢度の変化により皮膜の劣化状況を評価した。結果を図 5 に示す。酸化亜鉛を含有しないアクリル樹脂単体の皮膜では、100 時間の露光後も露光前と同等の光沢度値を示すが、酸化亜鉛を含有する皮膜では、露光時間の増加に伴う光沢度の低減が起こり、特に酸化亜鉛濃度が 30%(w/w) と高濃度の場合の方が、より大きく光沢度が低減する結果となった。このことよりコート皮膜中の酸化亜鉛が皮膜を形成するアクリル樹脂の分解劣化に作用していることが推察される。

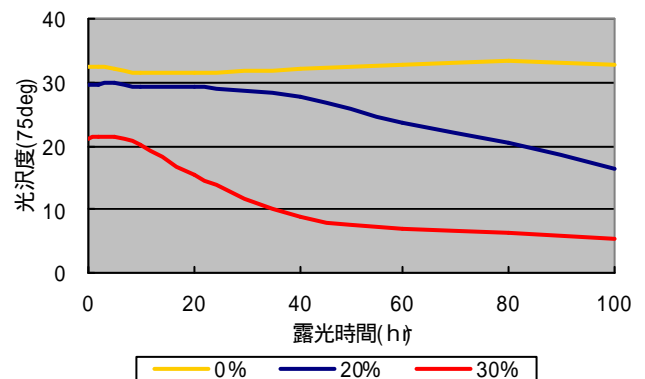


図 5 酸化亜鉛コート上質紙の光暴露による光沢度の変化

表 5 オーバーコート着色塗工紙の光変退色の評価

試料名	L*	a*	b*	E*	
赤	樹脂のみ	-0.91	-1.61	-0.88	2.05
	酸化亜鉛含有	0.36	-2.19	-2.94	3.69
橙色	樹脂のみ	-0.46	0.99	5.59	5.69
	酸化亜鉛含有	0.57	-0.23	-1.27	1.41
黄色	樹脂のみ	-0.98	1.66	3.05	3.61
	酸化亜鉛含有	-0.43	1.44	-2.26	2.72
黄緑色	樹脂のみ	-1.81	-0.83	0.93	2.20
	酸化亜鉛含有	-0.45	1.99	-2.37	3.13
緑色	樹脂のみ	-2.19	-2.39	0.37	3.26
	酸化亜鉛含有	-0.24	3.97	-3.38	5.22
空色	樹脂のみ	-3.18	1.55	-0.74	3.61
	酸化亜鉛含有	0.55	1.25	1.02	1.70
青色	樹脂のみ	-5.17	8.12	-3.22	10.15
	酸化亜鉛含有	1.61	-1.39	1.05	2.37
紫色	樹脂のみ	44.50	-63.10	50.71	92.37
	酸化亜鉛含有	24.32	-22.69	18.99	38.30
茶色	樹脂のみ	-2.83	0.10	1.55	3.23
	酸化亜鉛含有	1.15	-1.10	-3.06	3.45
黒色	樹脂のみ	-5.98	-0.36	0.63	6.02
	酸化亜鉛含有	2.14	0.80	-0.91	2.46

(100hr 露光)

りやすい試料については、酸化亜鉛のオーバーコートによる

5. 表面処理酸化亜鉛による光触媒活性の抑制効果

超微粒子酸化亜鉛が有する光触媒活性は、化粧品分野での利用においても、化粧品の配合剤に含まれる油成分の劣化や、皮膚表面上の皮脂の酸化促進などの悪影響を与え

ることから、超微粒子酸化亜鉛の表面をシリカやアルミナなどで被覆処理した材料が上市されている¹⁾。そこで、表面被覆処理した超微粒子酸化亜鉛として、堺化学工業(株)製の超微粒子酸化亜鉛(製品名: NANOFINE)を使用し、表面処理による光触媒活性の抑制効果を評価した。

一次粒子径 20nm の NANOFINE としては、表面未処理の 50S、シリカ及びアルミナで表面処理した 50A、及びシリカで表面処理した 50W の 3種類がある。メーカー資料によれば、蛍光 X 線組成分析による酸化亜鉛含有量は、50S が 99%、50A が 94%、50W が 84% である。これら 3種類を、遠心回転ボールミレにより同様に 8時間分散処理を行い、20%(w/w) 含有塗料として白色上質紙及び着色塗工紙へオーバーコートし、光暴露による促進試験を行った。白色上質紙の 75° 光沢度の変化を図 6、紫色試料の色差の変化を図 7 に示す。

図 6 では、酸化亜鉛の表面未処理品である 50S の光沢度が露光時間の増加とともに低減しているのに対し、酸化亜鉛の表面を被覆処理した 50A では光沢度の低減が 50S よりもやや抑制され、さらに 50W では光沢度の低減はほとんど認めら

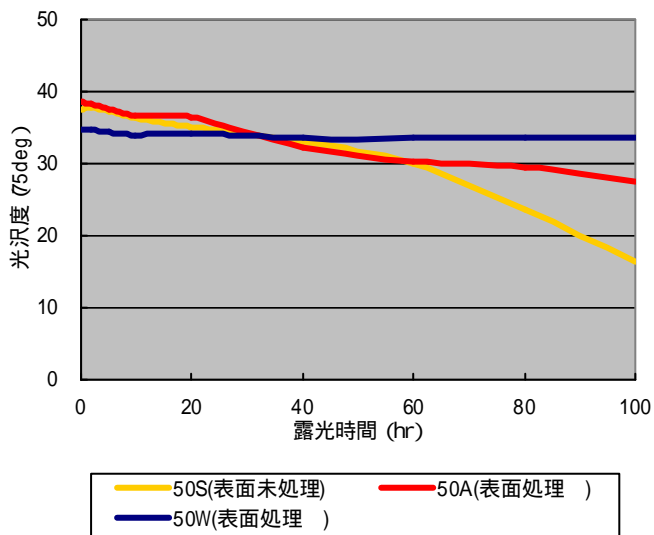


図 6 表面処理酸化亜鉛によるコート上質紙の光沢度の変化

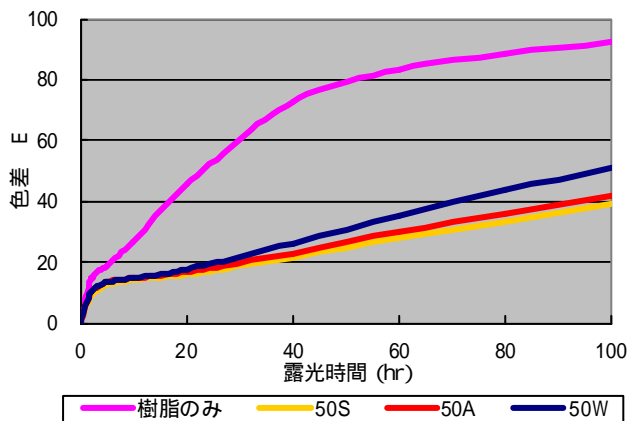


図 7 表面処理酸化亜鉛による紫色試料の色差の変化
れなかった。50W では酸化亜鉛含有量が 84% であり、超微粒子酸化亜鉛の表面がシリカにより厚く被覆されることで、酸化

亜鉛の光触媒活性によるアクリル樹脂の分解劣化作用を効果的に阻止したものと考えられる。

一方、着色塗工紙へのオーバーコートによる退色抑制効果については、図 7 に示すように退色が生じる紫色試料において、アクリル樹脂単体試料に比較し、表面処理酸化亜鉛を含有する試料では、退色抑制効果が認められた。酸化亜鉛含有試料間の退色度合いの差については、表面処理酸化亜鉛である 50A 及び 50W は、表面処理物質であるシリカ及びアルミナにより、紫外線吸収に作用する酸化亜鉛の純分が、表面未処理の 50S に対して少ないことによるものと考えられる。データは示さないが、表面処理酸化亜鉛のオーバーコートによる着色塗工紙の色への影響は、表 4 に示すものと大差がなく、表面処理超微粒子酸化亜鉛は、樹脂劣化の弊害が生じない紫外線遮蔽材料として利用できるものと考えられる。

ま と め

紫外線吸収材料である酸化亜鉛の超微粒子をオーバーコートすることにより、着色塗工紙の光暴露に起因する退色の抑制効果を検討し、次の結果を得た。

1. 超微粒子酸化亜鉛にポリカルボン酸系界面活性剤を添加し、粒径 0.3mm のジルコニアビーズとともに遠心回転ボールミレで分散処理することにより、透明性の高い酸化亜鉛水分散液が得られた。
2. 超微粒子酸化亜鉛の水分散液をアクリル樹脂エマルジョンに添加した塗料を調製し、10 色の着色塗工紙にオーバーコートした。試料を測色した結果、アクリル樹脂単体のオーバーコート試料との色差 E^* は 10 以下であった。
3. 酸化亜鉛オーバーコート試料の光暴露による促進試験を行った結果、退色が生じる試料については、酸化亜鉛の添加による退色抑制効果を確認した。
4. 一方、酸化亜鉛の光触媒活性に起因するアクリル樹脂の劣化により、コート皮膜の白濁化及び光沢度の低減が生じたが、表面をシリカ及びアルミナで被覆した超微粒子酸化亜鉛を用いることにより、アクリル樹脂の劣化は抑制された。

文 献

- 1) 桜井但, 斉藤兼広: 紫外線防御剤としての酸化亜鉛の機能と開発, FRAGRANCE JOURNAL, 1999-5, 79-83(1999)
- 2) 斉藤光正: セラミックス超微粒子の特性と応用, 粉体と工業, 30-3, 35-40(1998)
- 3) 北原文雄: 超微粒子ハンドブック(フジ・テクノシステム)p.310-318(1990)
- 4) 石川剛: 超微粒子ハンドブック(フジ・テクノシステム)p.278-285(1990)