

汚れ防止シリーズ 第5編

汚染防止性を付与した機能性フィルム

-How to Prevent Staining-

V. Functional Film for Preventing Domestic Contamination



新事業本部
開発研究部
後藤宏明
Hiroaki
GOTO



新事業本部
開発研究部
近藤壽夫
Toshio
KONDO

1. まえがき

21世紀を間近に控えた今、地球温暖化、酸性雨、オゾン層破壊、資源の枯渇等、地球規模の環境問題がクローズアップされ、我々は様々な問題を解決する必要に迫られている。当社では塗装時に発生するVOC（揮発性有機化合物）を軽減する塗料として粉体、水性、ハイソリッドの各塗料の開発を行い、ユーザーに提供してきている。

一方、塗料分野で長年蓄積された塗膜、樹脂、顔料の技術と色彩設計そして塗装テクニックをフィルムに生かしたマーキングフィルム「ファンタック」に代表されるように、各種のフィルムが塗装に代わり種々の用途に用いられてきている。一例として表1に各種フィルムをラミネートした鋼板の用途を示す。この中で塩ビフィルムは従来から広く使用されているが、燃焼時にダイオキシンの発生原因となるとの説があるので、現在他のフィルムに代替されつつあり、今後使用量は減少していくと予想される。

当社では機能性フィルムシリーズの一つとして、汚染防止を目的として有害物を発生しないPETフィルムに撥水撥油性クリヤーを塗装した内装用汚染易除去性フィルム「ECフィルム」を開発している。レンジフード用、システムキッチン、ユ

ニットバス用として、ユーザーの性能評価で良好な結果を得ている。

更に汚染防止フィルム第2段としてPETフィルムに親水性クリヤーを塗装した親水性難汚染フィルム「SCフィルム」を開発中である。

本報においては上記2種類の防汚機能性フィルムについて述べる。

2. 内装用汚染易除去性フィルム「ECフィルム」

2.1 用途

屋内での汚れの代表的なものとして食品、油、手垢、タバコ、マジック等の汚染物の付着が挙げられるが、一旦こびり付いたものはなかなか拭き取れず、労力を必要とする。当社で開発した撥水撥油性クリヤーコーティングPETフィルム「ECフィルム」は表面に付着した汚染物の拭き取り除去が容易であり、レンジフードの油污れ、キッチンの食品のシミ汚れ、ユニットバスの垢汚れ等の汚染除去に有効である。

ECフィルムはラミネート鋼板用のフィルムであり、その構成例を図1に示す。ECフィルムのコーティング面の裏側に柄を印刷し、接着剤を介して処理鋼板に貼り付

表1 各種フィルム（ラミネート鋼板）の用途

フィルム種類	用途
PVC（ポリ塩化ビニル）	内外装建材、家電、電線など
PET（ポリエチレンテレフタレート）	家電、内装建材など
PE（ポリエチレン）	内外装建材、電線など
PP（ポリプロピレン）	内外装建材、電線など
PVF（ポリフッ化ビニル）	外装建材（高速道路外壁）など
ETFE（エチレン4フッ化エチレン共重合体）	器物、内装建材（レンジフード）など
PVDF（ポリフッ化ビニリデン）	外装建材など

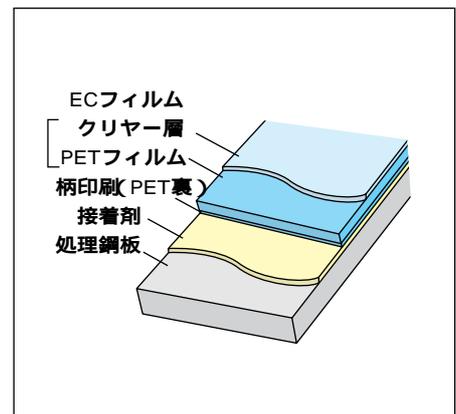


図1 ラミネート鋼板の構成

連載

表2 ECフィルムの性能表

試験項目	ECフィルム・グロス	ECフィルム・マット	
外観	透明	半透明	
60°G	180~190	20~30	
ヘイズ(曇価)	1.3~1.7	65~70	
鉛筆硬度 すり傷	H	H	
付着性 1mm碁盤目テープ剥離	100/100	100/100	
耐水性 温水40 ×96H	塗膜異常なし	塗膜異常なし	
耐湿性 50 98%RH < ×96H	塗膜異常なし	塗膜異常なし	
耐マジックリン性 原液 20 ×24H	塗膜異常なし	塗膜異常なし	
耐キシレンラビング性 ガーゼ20往復	塗膜異常なし	塗膜異常なし	
汚染物除去性 20 ×24H	油性マジック	除去可	除去可
	カレー	除去可	除去可
	赤インキ	除去可	除去可
	からし	除去可	除去可
	てんぷら油	除去可	除去可

け、ラミネート鋼板とする。ECフィルムは主としてユニットバス用途向けの高鮮映性タイプ「ECフィルム・グロス」と、システムキッチン、間仕切り等の用途向けのツヤ消しタイプ「ECフィルム・マット」の2種類がある。グロスタイプは60°グロスが180~190とハイグロスで、且つ、ヘイズ値が1.5~2.0と透明度が高いのが特徴であり、マットタイプは60°グロスが20~30と低光沢(ツヤ消し)になっているのが特徴である。その他一般性能は表2に示す通りである。

2.2 汚染易除去性能

ECフィルムの汚染易除去性について以下に説明する。汚染物は油性マジック、天ぷら油を酸化させたもの、カレーの3種を用いた。比較対象として耐汚染材料のETFE、一般材料のPET、PVCフィルムを用いた。フィルムに汚染物を付着させた状態を写真1(次ページ)に示す。写真からも判るように、ECフィルムはマジック、酸化油をよくはじいており

乾拭きでの除去が可能である。また、カレーによるシミも見られず、ETFEと同等のレベルにある。一方のPET、PVCではマジック汚れの乾拭きによる除去は不可であり、PVCにおいてはエタノールで拭き取った後もシミ跡が残る。また、PVCはカレーのシミが薄く残る。

2.3 汚染易除去のメカニズム

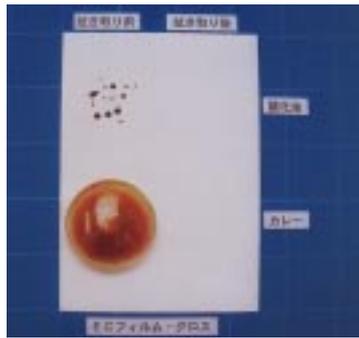
汚染のメカニズムを表3にまとめた。

汚染物を容易に除去するために以下の3つの手段が考えられる。まず表面を撥水撥油性にして汚染物をはじかせる。次に塗膜の架橋を密にして汚染物の染着を防ぐ¹⁾。そして硬度を上げて汚染物のめり込みを防ぐと共に拭き取り時の磨耗、粗面化を防ぐことである。

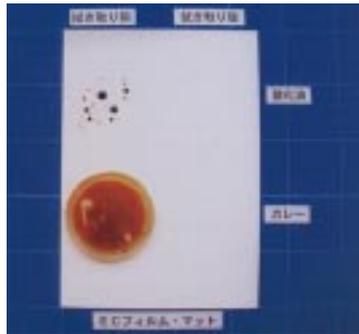
例に挙げた汚染テストのうち、酸化油汚染に対してはECフィルムは撥油性により油をはじかせ、拭き取りを容易にしている。カレー汚染については撥水性によりカレー(水溶液)を

表3 汚染モードと塗膜表面機能の対応

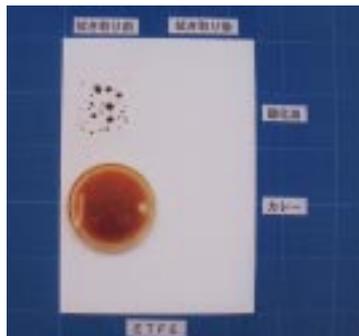
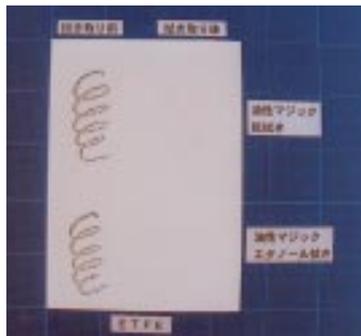
汚染テスト	汚染源	媒体	物理的ストレス	必要機能
酸化油	重合油	重合油	布拭き取り	撥油性(油をはじく)
カレー	色素	水	布拭き取り	撥水性(カレーをはじく) 架橋密度(染着を防ぐ)
油性マジック	バインダー 色素	溶剤	フェルトラビング 紙拭き取り	撥油性(マジックをはじく) 架橋密度(染着を防ぐ) 表面硬度(キズ、磨耗を防ぐ)



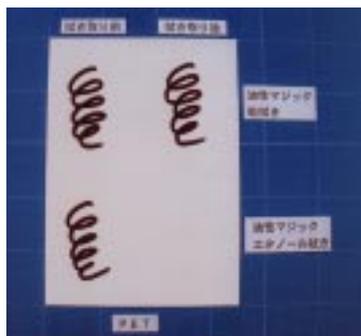
ECフィルムグロス



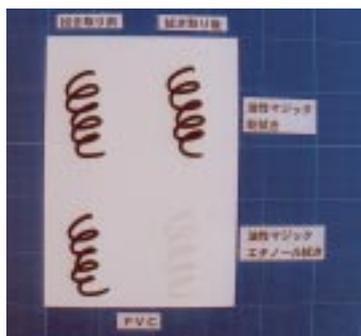
ECフィルムマット



ETFE



PET



PVC

写真1 ECフィルムの汚染易除去性能

はじかせ、塗膜の架橋を密にしてカレーの色素の染着を防いでいる。そしてマジック汚染に関しては、撥油性、架橋密度アップに加え、表面硬度を上げてペン先のフェルトによるキズ、磨耗を防いでいる。

ECフィルムの特徴である表面の撥水撥油性について簡単に説明する。ECフィルム、比較としてETFE、PET、PVCフィルムの水、パラフィンの接触角を測定し、そこから算出した表面エネルギーのデータを図2a~eに示す。ECフィルムの水、パラフィンの接触角はETFEフィルムとほぼ同等であり、PET、PVCフィルムより撥水性、撥油性は高い。表面エネルギーは25dyne/cmとかなり低い値を示し、撥水撥油性、低表面エネルギーがECフィルムの特徴である。

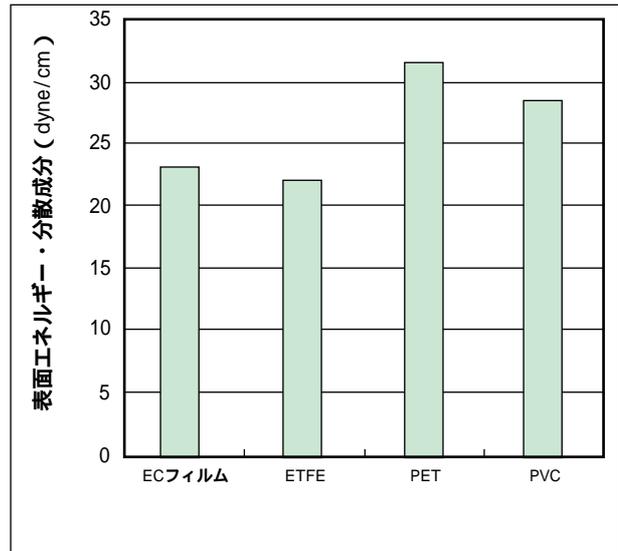


図 2c 各種材料の分散成分の比較

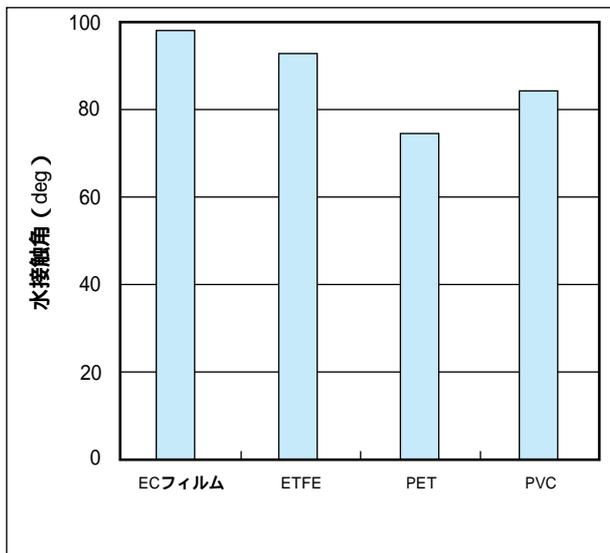


図 2a 各種材料の水接触角の比較

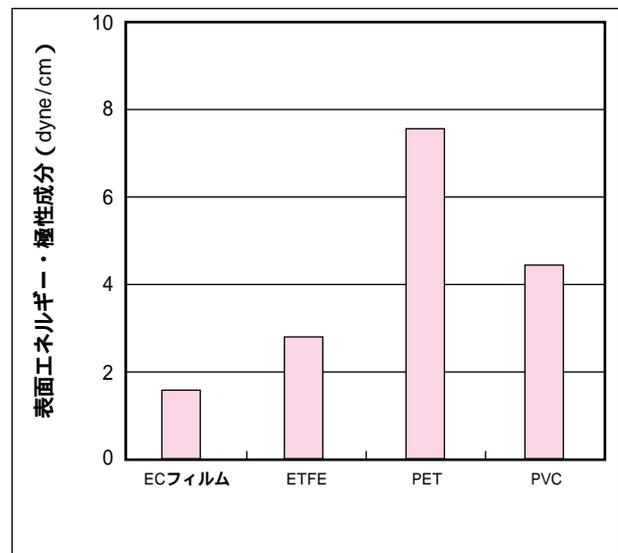


図 2d 各種材料の極性成分の比較

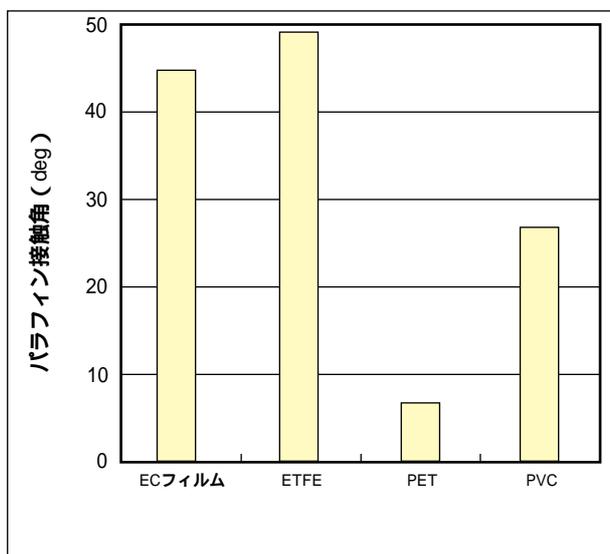


図 2b 各種材料のパラフィン接触角の比較

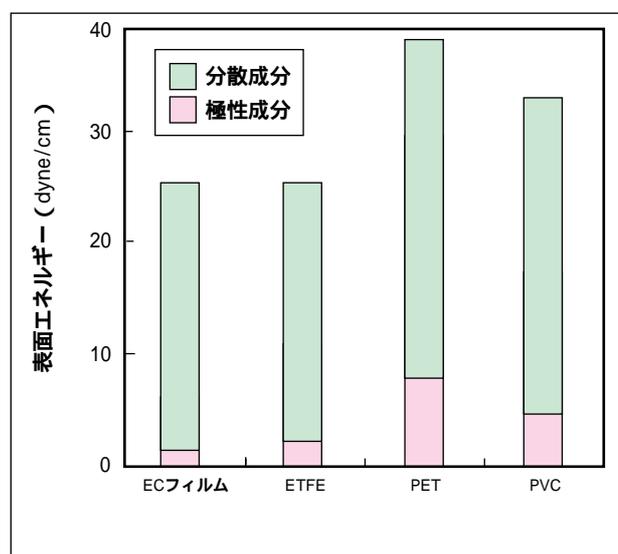


図 2e 各種材料の表面エネルギーの比較

連載

ECフィルムは汚染易除去性はクリアーにシリコンオイル（ジメチルポリシロキサン）を添加することにより付与されると考えられる。クリアーからシリコンオイルを除いたものと比較するとその差は明らかで、添加前はマジック除去不可であるものが、添加後は乾拭き除去可となる。水、パラフィンの接触角及び表面エネルギー（図3a～e）にもその違いは現れ、シリコンオイルを添加することで撥水撥油性となる。表面エネルギーの分散成分はシリコンオイル添加前後でほぼ同等なのに対し、極性成分は添加後小さくなり、低極性表面となる。クリアーの高架橋密度、高硬度に加え、表面の低極性化が汚染易除去性の一つの要因になっている¹⁾。

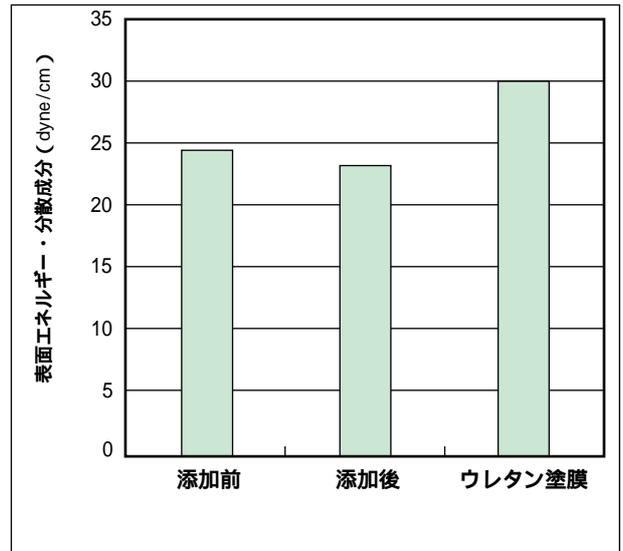


図 3c シリコンオイル添加前後の分散成分の比較

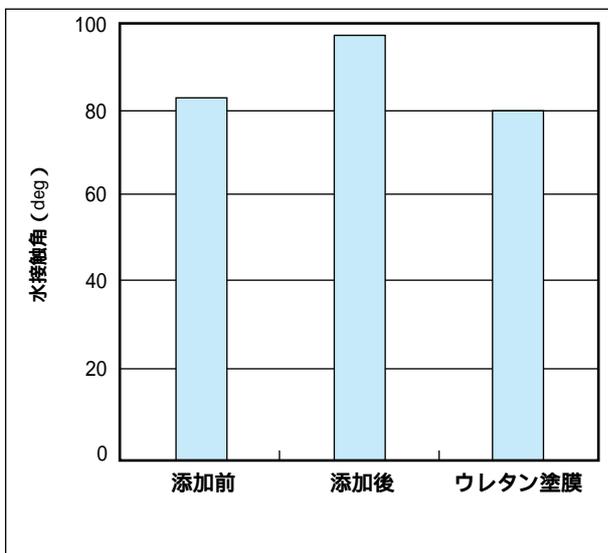


図 3a シリコンオイル添加前後の水接触角の比較

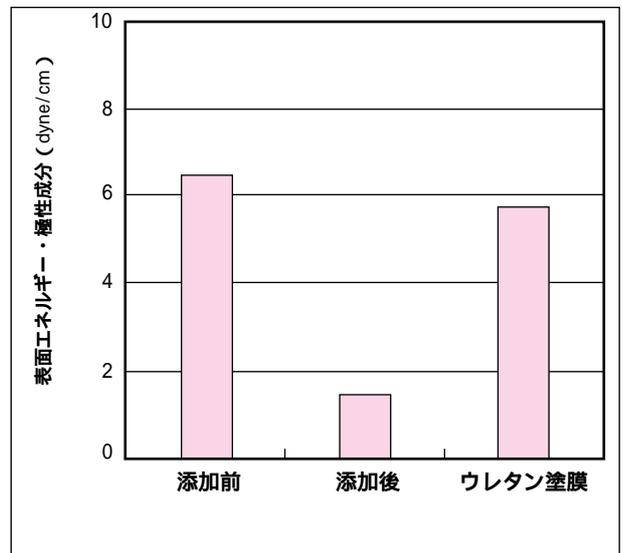


図 3d シリコンオイル添加前後の極性成分の比較

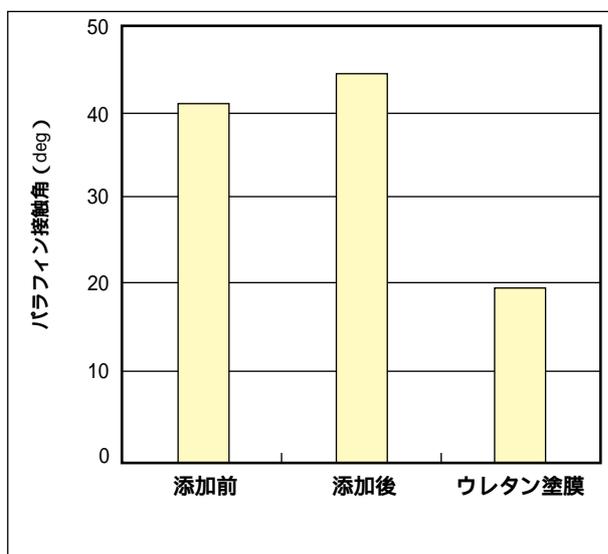


図 3b シリコンオイル添加前後のパラフィン接触角の比較

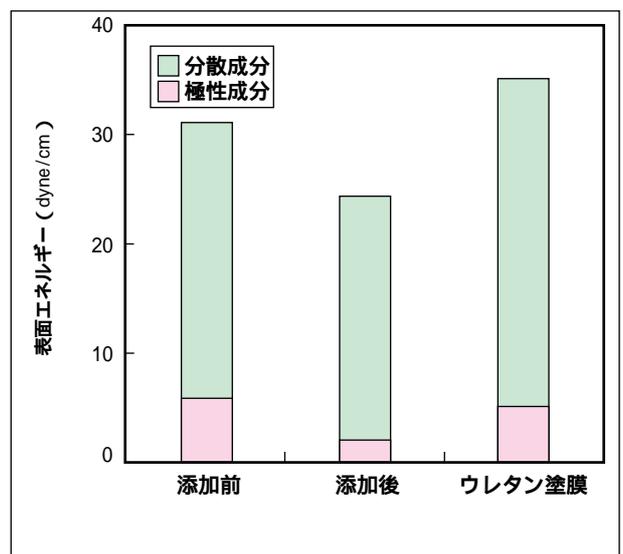


図 3e シリコンオイル添加前後の表面エネルギーの比較

連
載

2.4 マットタイプ

「ECフィルム・マット」は図4に示すようなフィルム構造であり、クリアー塗膜に配合されたシリカ微粒子が僅かに頭出しをしている。この表面の凸凹構造により、ツヤが抑えられマットフィルムとなる。

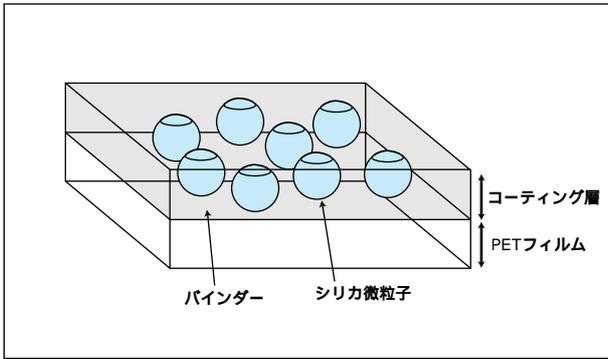


図4 ECフィルム・マット構造

表面に頭出ししたシリカ微粒子は硬く、滑り性も良いので耐キズ、磨耗性も良好になり、拭き取り除去繰り返しの持続性がある。図5にマジック除去繰り返し試験でのデータを示す。この図で、縦軸の「拭き取り必要回数」はマジックをキッチンペーパーで拭き取る時に要した乾拭きの回数である。マジックの除去繰り返しを行っても「ECフィルム・マット」の拭き取り性は変化せず、ETFEと同様に持続性がある。拭き取り易さはむしろETFEより良いレベルにある。

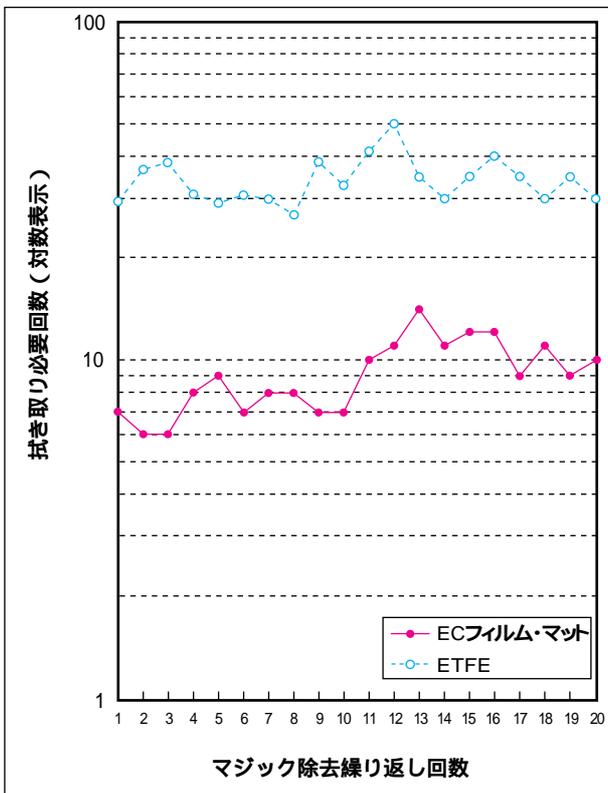


図5 ECフィルム・マットのマジック除去繰り返し性

3. 親水性難汚染フィルム(SCフィルム)

3.1 背景

建築、鉄鋼、工業用塗料分野においては親水性により汚れが付着し難く、付着しても容易に除去できる塗料が既に製品化され、都市景観の向上、ひいては環境保全に一役買っている。

屋内用途では、撥油性フィルムがレンジフード、システムキッチン、ユニットバス等の油污防止性、あるいは汚れの易除去性があり採用されているが、難汚染性で汚れ自浄性のある親水性フィルムは実用化までには至っていない。当社では親水性フィルムについても実用化を目指し鋭意検討中である。現在まで得られた内容について述べる。

3.2 塗膜の親水化の手法

塗膜を親水化する方法としては、本シリーズの前報1、2で報告した塗膜表面のみを親水性にする基本技術を応用している。

表4に親水化手法とその特徴について整理して示している。開発中のフィルムはこの表のうちの添加剤と樹脂との組み合わせにより親水性塗膜としている。以降塗工した親水性フィルムを「SCフィルム」と呼ぶ事にする。

表4 親水性化手法

手法	特徴
親水性添加物	親水性官能基
物理的粗面化(研磨)	多孔質(傷付き、ツヤ低下)
化学的粗面化(強酸使用)	乾燥工程、外観変化
親水性樹脂	親水性官能基

3.3 各種フィルム及び塗膜表面の水接触角

親水性の評価手段としては、水接触角が用いられる。水接触角が50°以下であれば親水性であると分類できる。

表5に各種フィルム及び塗膜表面の初期の水接触角のデータを示す。

表5 各種フィルム、塗膜の初期水接触角のデータ

試料	初期水接触角(°)
PET	67
PVC	88
ETFE	93
アクリルウレタンクリアー	79
アクリルメラミンクリアー	76
ESCAクリアー	76

一般に用いられているフィルムや塗膜表面は殆ど疎水性である。

3.4 親水性塗膜の汚れ防止機構:ローリングアップ現象について

汚れ防止シリーズ第1編、及び第2編^{2)~3)}で親水性塗膜の汚れ防止機構がローリングアップ機構であると述べているが、PETフィルムと比較しながらSCフィルムに対する汚染物質の空気中と水中の接触角を測定し、ローリングアップ機構の実証を試みた。

試験条件は以下の通り。

汚染物質: 酸化油 流動パラフィン

接触角測定環境: 常温空気中 常温水中(21)
45 温水中 60 温水中

測定方法:接触角計 CA-X150型(協和界面科学社製)に依る。

汚染物質として酸化油を使用したときのPETフィルム上とSCフィルム上の接触角の測定例を図6で示すと共に接触角測定値を表6にまとめた。また、接触角測定時の塗板表面の液滴の様子を写真2に示した。

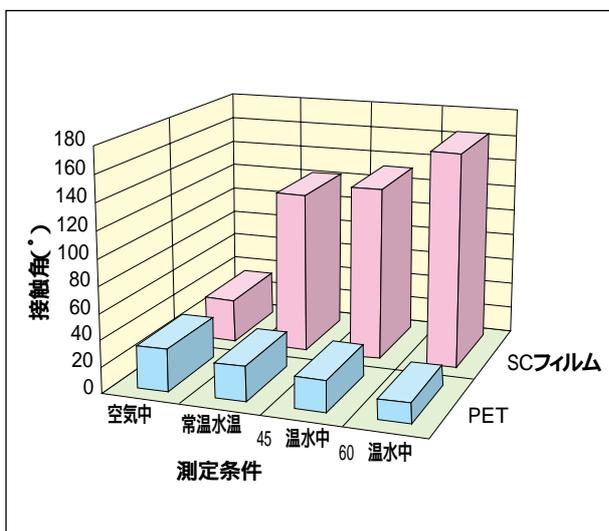


図6 SCフィルムのローリングアップ(酸化油)

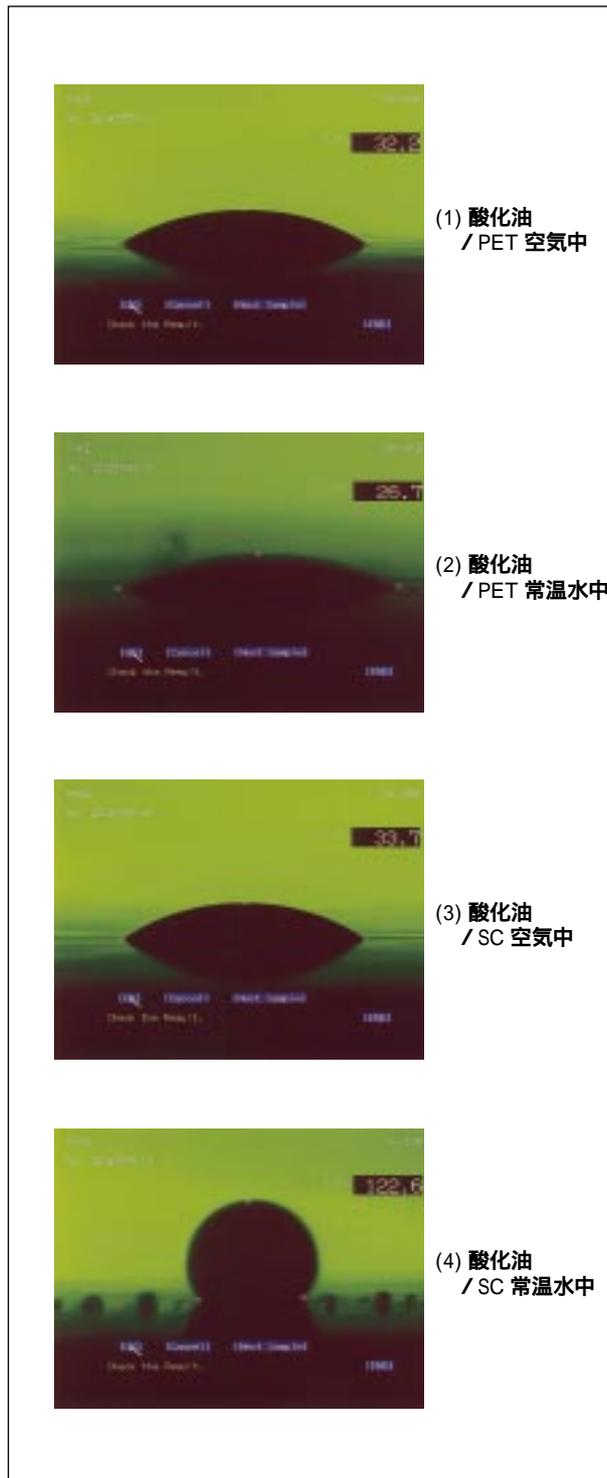


写真2 接触角測定時の塗板表面の液滴の様子

表6 各測定条件での接触角

測定表面	測定物質	空気中	常温水中	45 温水中	60 温水中
PET	水	74.8	—	—	—
	酸化油	32.2	26.7	23.7	14.9
	パラフィン	10.6	18.6	29.8	38.7
SCフィルム	水	21.1	—	—	—
	酸化油	33.7	123	132	164
	パラフィン	19.1	146	180	180

連載

各々の写真から明らかなように疎水性のPETフィルム上では空気中の接触角が最も大きく(32°)、水中では接触角は低下する。即ち汚れは水中のほうが空気中より広がる。つまり汚れは落ち難くなっている。それに対し親水性のSCフィルム表面では、空気中での酸化油接触角が最も小さく(34°)、水中では常温でも油は球形になり、高い接触角を示している(120°以上)。即ち水中のほうが汚れが縮まる。疎水性であるPET表面と比較して、油はまるで逆の挙動を示している。この様にSCフィルム表面では親水性の作用により、水が酸化油とフィルムの界面に侵入して来る。そのため付着している酸化油がフィルムから剥がれ除去されてしまう。この過程をローリングアップの機構と呼んでいる。

以上の挙動を図6に示した。

3.5 SCフィルムの親水性の持続について

図7、8、9に汚染地帯(当社東京工場)曝露後の水接触角変化、色差の変化、及び促進耐候性後の水接触角変化について示す。SCフィルムは何れの場合も親水性、難汚染性に関し優れた性能を示している。曝露は開始したばかりであり、更に引き続きデータを取っている。

但し多湿条件下での水接触角の経時変化を見ると、暫増傾向が見られている。要改良事項である。

4. あとがき

汚染防止手法として、1つは撥水撥油性により汚れを付かず容易に除去する方法、そしてもう1つは親水性による汚れのローリングアップ機構により、汚れ難くする方法が挙げられる。各々の機能を持った「ECフィルム・グロス」「ECフィルム・マット」SCフィルムを開発し、現在実用化検討を進めている。

今後更に細目検討を重ね、機能性フィルムラインアップの一環として防汚フィルムシリーズの完成度を高めていきたい。

参考文献

- 1) 田中正一：塗料の研究、No.129、p.53～55(1997)
- 2) 宮田信義：塗料の研究、No.127、p.52(1996)
- 3) 平賀憲一：塗料の研究、No.128、p.44(1997)

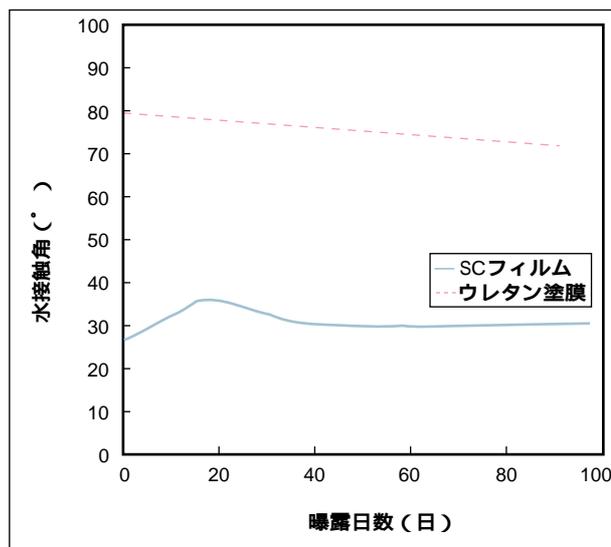


図7 SCフィルムの汚染地区曝露での水接触角変化

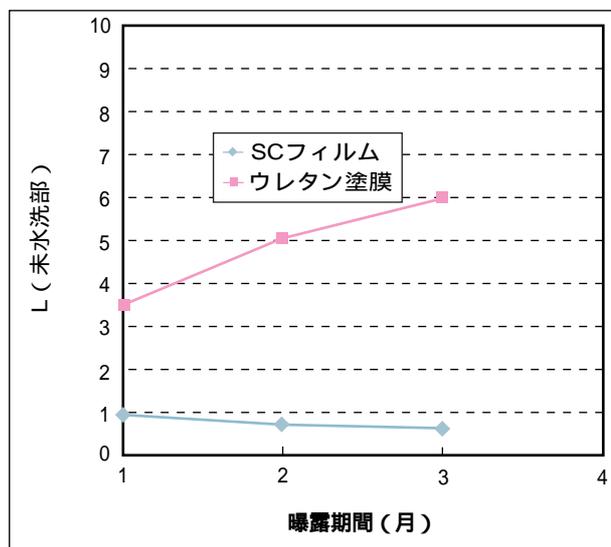


図8 SCフィルムの汚染地区曝露での L の変化

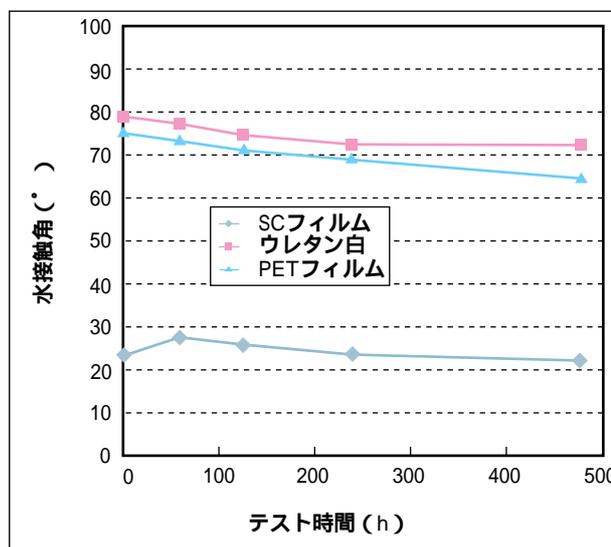


図9 SWOMテストでの水接触角変化