

ガラスコーティング技術による表面機能化

¹日立化成テクノサービス株式会社 ²株式会社 ハウステック

唯岡 英介¹ 岩井 満²

Surface functionalization by the glass coat technology

Eisuke Tadaoka¹, Mitsuru Iwai²

¹Hitachi Chemical Techno Service Co., Ltd.

²Housetec Co., Ltd.

1. はじめに

プラスチックは軽量で加工し易く、耐久性、安価などの特色を持つ材料である。金属やガラスなど他の材料と比較すると、熱に弱く、燃えやすい、傷付きやすい等の短所もみられるものの、その特性を活かしてあらゆる分野で応用されており、大量のプラスチック製品が今日、生産・消費されている。

なかでも、浴室に用いられる素材は、タイルやステンレスといった重い・冷たい素材から軽くて加工性に優れ、温かみのある樹脂系素材へと変遷し、さらに高級感を有する人造大理石などの新しい素材が開発されてきた。近年は、外観に加え新しい機能も要求されるようになり、なかでも「掃除がし易い」といった機能はエンドユーザーにとってもっとも必要とされている

ところである。さらには、「傷がつきにくい」ことも多く要求されている。

樹脂系素材の表面は撥水性で、汚れが付着しにくいとされる低表面エネルギーの表面特性である。ただし、浴室内の汚れはそのほとんどが石鹸カス（脂肪酸カルシウム）・皮脂・皮膚の老廃物¹⁾、親水性表面のほうがセルフクリーニング機能により汚れが付着しにくいとも言われている。図1にその概念図を示す。

光触媒による汚れ物質の分解や親水化も多く検討されているが、紫外線が必要となることや、光触媒そのものによる酸化分解能力によって樹脂の劣化が進んでしまうといった問題がある。そこで光触媒を用いないガラスコートを試みたが、成膜時に1000℃近い温度で焼結するプロセスがあり、樹脂系素材への搭載は困難であった。

本研究は、長期耐久性を有するFRP (Fiber Reinforced Plastics) 製品での親水化・ハードコート化を両立させる、低温でのガラスコート形成技術の開発に関するものである。低温での

〒308-8524 茨城県筑西市五所宮 1150 番地

TEL 0296-28-6219

FAX 0296-28-6014

E-mail : e-tadaoka@hitachi-chem.co.jp

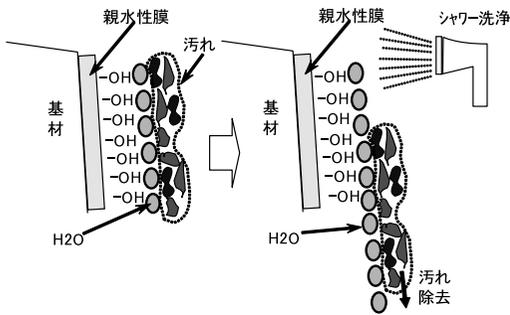


図1 親水性膜コート断面拡大(概念図)
浴室部材への親水性膜形成によるセルフクリーニング作用

処理が可能であることから、他の熱可塑性樹脂製品へも適用は可能であると考えが、ここではFRP素材を取り上げ、ガラスコートを施すための試作・評価を行った結果について述べる。また、ガラスコートによる機能化の商品化例として、対象基材はステンレスであるが、キッチンシンクへの搭載事例とその効果についても紹介する。

2. FRPの表面親水化の効果

浴槽や浴室の床の汚れが除去しやすいのは、親水性表面か、撥水性表面かを検証するために、以下の実験を行った。ラウリン酸ナトリウムと塩化カルシウムからなる人工石鹸カス(スカム)を作製し、そのスカムの浮いた水の中に親水および撥水膜を形成したFRPの浸漬・乾燥を10回繰り返した。最後に流水で洗浄し表面にスカムがついた状態の光沢を測定し、光沢

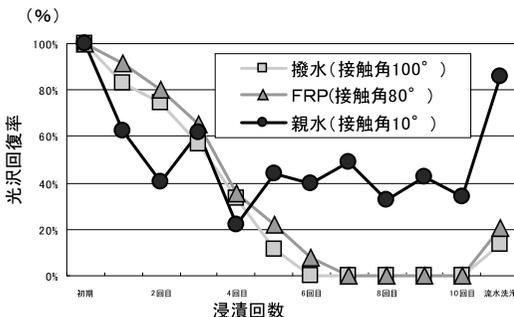


図2 人工石鹸カスによる汚れ除去試験

保持率を求めた。図2に示すように親水性表面のほうが、初期の汚れ付着こそ多いものの、10回浸漬後の流水洗浄では光沢回復率が90%とFRPそのままの表面や撥水性コートを施したものより汚れが除去しやすいことが分かる。以上のことから、親水性表面となるよう設計した。

3. 材料・プロセスの選定

FRPは不飽和ポリエステル樹脂をベースに無機充填材やガラス繊維からなる複合材料である。有機樹脂を含むため、鉄板ホーローのように高温での焼付けができない。加熱は変色の問題もあり140℃が限界とされている。そのFRPに低温でガラスコートを施すための材料・プロセスとしてゾルゲル法とポリシラザン法での検討を行った。

いずれの方法も溶融状態を経由しないでガラス化する製法であり、コート面は親水性を呈する。ゾルゲル法は、金属アルコキシドからなるゾルを加水分解、脱水縮合し、流動性を失ったゲルにする。その後加熱して緻密化した酸化物とする。ゲル膜の熱収縮が大きいいため、1回のコートでの膜厚限界は0.1μm程度とされている²⁾。

一方、ポリシラザン法は脱アンモニアの反応で、重量収率が100%を超える反応となるため、クラックの入らない膜厚限界も約2μmと厚く、緻密な膜が得られる。図3にポリシラザン法の化学反応式を示す。

ここではゾルゲル法としてTEOS(テトラエトキシシラン)にアルミナゾルを添加したもの(固形分2.2%)を用い、ポリシラザン法としてPHPS(ペルヒドロポリシラザン)(固形分2%)を用いてFRPにスプレー塗布後、140℃60分焼付け、表1に示す各項目について実験を行った。

以上の結果から材料・プロセスは、耐摩耗性・耐アルカリ性に優れたポリシラザン法とした。

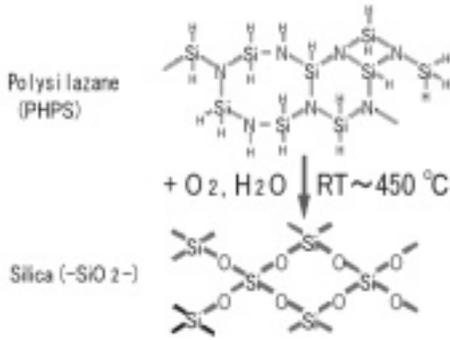
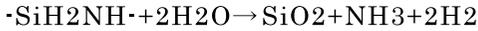


図3 ポリシラザン法の反応機構³⁾

表1 ゼルゲル法とポリシラザン法の特長

| 材料・プロセス | FRPブランク 未コート品 | 親水コート ゾルゲル法 | 親水コート ポリシラザン法 |
|------------------------|------------------|----------------|------------------|
| 評価項目 | | | |
| 接触角(水) | 85° | 22° | 28° |
| テープ密着性 | - | ○ | ○ |
| 耐摩耗性 (硬質塩ビ49N5000回) | - | × | ○ |
| 耐熱水性(80°C24h) | ○ | × | × |
| 耐アルカリ性(NaOH-1h) | ○ | × | △~○ |
| 汚れ回復率 (石鹼カス汚れ付着試験) | 20% | 90% | 90% |

また、コート法としては、いくつかあるが、ゾルゲル学会をはじめ学問的に研究がなされているのは、膜のバラツキが制御しやすいスピニングコート・ディップコートがほとんどである。我々は、実用化を考えた際に生産性が高く、また扱う製品のサイズが大きく、形状も複雑であることから、歩留まりを考慮に入れ、スプレーコートに絞って検討を進めた。

4. ガラスコートの成膜条件

耐久消費材である浴槽や浴室の床に適用するには、前記した化学反応が進まないと緻密な膜とならず、耐水性もハードコート性も満足しない。ここでは成膜の条件について、シリカ転化の条件・膜厚の最適化・基材界面の処理について検討を行った。

4.1 シリカ転化の条件

ポリシラザンからシリカへの転化は分子構造

の変化を伴うため、赤外線吸収スペクトル(IR)により追跡可能である。本ガラス前駆体は、大気中の水分で常温でもシリカ転化はゆっくりと進むが、焼付けたほうがシリカ転化は速い。焼付け無しのコート直後、焼付け無しで4日放置したものと、140°C60分焼き付け後4日放置したもののIRチャートを図4に示す。

ポリシラザンのシリカ転化の様子は、シリカ転化の指標として、IRスペクトルの-SiOと-SiHの吸光度の比 $Y = (-\text{SiH} / -\text{SiO})$ で見ることとした。

焼付け無し4日(30°C50%雰囲気下)放置のもので $Y = 0.7$ となり、140°C60分の焼付け後、4日放置のもので $Y = 0.1$ となる。さらには7日放置で $Y = 0.04$ となる。この状態であ

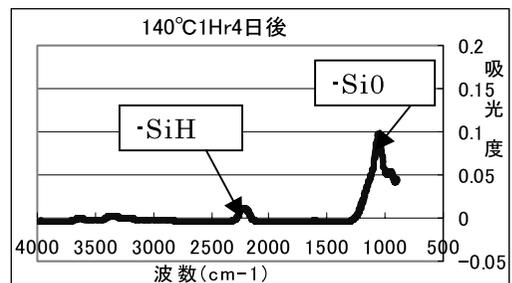
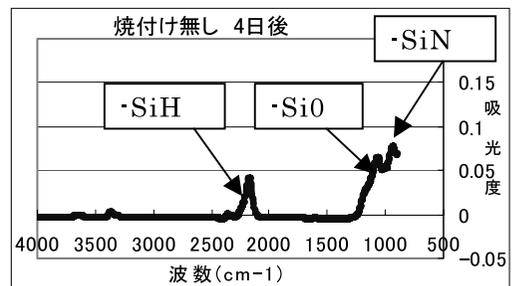
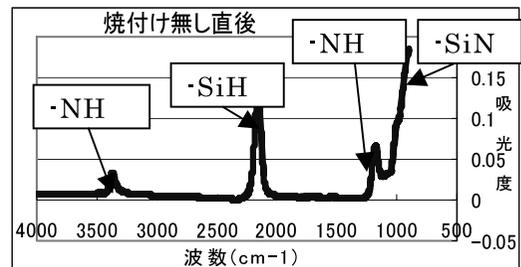


図4 IRで見るポリシラザンのシリカ転化の状況

れば、ほぼシリカ転化の反応が終わったと言える。

このY値を指標としてシリカ転化のレベルを把握できる。⁴⁾

4.2 膜厚の最適化

FRPにガラスコートするうえで、膜厚の設計は基本特性・耐久性を考慮しても重要な問題である。膜厚は、スプレーガンの設定・コート回数・液の固形分濃度により調整可能である。このガラスコートにおいては表2に示すような膜厚でサンプルを作製し、評価した。その結果、耐アルカリ性・耐摩耗性を確保するために0.8 μm以上が必要であり、耐熱水を確保するためには2.0 μm以下でなければならない。膜厚は厚すぎても、薄すぎても耐久性に問題が生じることが明らかになった。

4.3 基材の表面処理

以上に記載した、シリカ転化による膜の緻密化と膜厚の最適化により、FRPへの密着性と耐久性を実現することができたが、浴槽への適用を考えたとき耐熱水性はさらに厳しい条件をクリアしなければならない。基材がFRPの場合、プライマーを処理しない場合は80℃4時間が限界であるのに対し、シリコンウェハーへのガラスコートでは1000時間以上の耐熱水性を示す。これはSiとガラスコート界面に薄いSiO₂膜が形成されている為といわれている。このことから、FRP基材とガラスコートとの

表2 膜厚と特性の関係

| 膜厚(μm) | 耐アルカリ性 | 耐熱水性 | 耐摩耗性 |
|--------|--------|------|------|
| 0.2 | × | × | × |
| 0.4 | × | ○ | × |
| 0.6 | × | ○ | ○ |
| 0.8 | ○ | ○ | ○ |
| 1.0 | ○ | ○ | ○ |
| 1.5 | ○ | ○ | ○ |
| 2.0 | ○ | ○ | ○ |
| 2.6 | ○ | × | ○ |

界面の接着性を上げるために、プライマーとして、シランカップリング剤および有機・無機ハイブリッド材を選定した。表3に示すようにFRPに塗布・乾燥後、ガラスコートすることで80℃400時間までの耐熱水性を得ることができた。

5. ガラスコート品の特性

以上の検討を行った結果、FRPの表面にガ

表3 基材の表面状態と耐熱水性

| 基材処理 | FRPガラスコート | Siウェハーガラスコート | FRPガラスコート |
|-----------|-----------|--------------|--------------|
| 項目 | 表面処理無し | 表面処理無し | シランカップリング剤処理 |
| 耐熱水性(80℃) | 4時間 | 1000時間以上 | 400時間 |

表4 FRP ガラスコート特性一覧

| 材料・プロセス | FRPブランク | ガラスコート | ガラスコート |
|------------------------|---------|--------|--------|
| 評価項目 | 未コート品 | プライマー無 | プライマー有 |
| 接触角(水) | 85° | 28° | 32° |
| テープ密着性 | - | ○ | ○ |
| 耐摩耗性 (硬質塩ビ49N5000回) | - | ○ | ○ |
| 耐熱水性(80℃24h) | ○ | × | ○ |
| 耐アルカリ性(NaOH-1h) | ○ | △~○ | ○ |
| 汚れ回復率 (石鹼カス汚れ付着試験) | 20% | 90% | 90% |

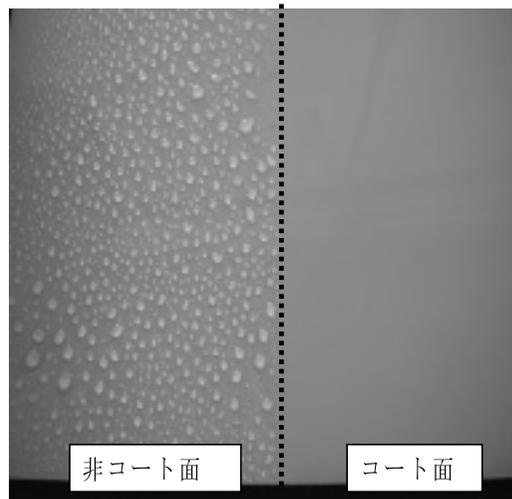


図5 FRPガラスコート品の表面親水化状態

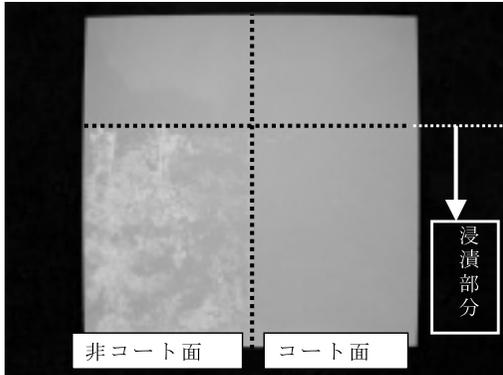


図6 FRPガラスコート品の人工石鹸カス附着状態

ラスコートをすることができ、表4に示すように、耐久性にすぐれ、ガラスの硬さと親水性を兼ね備えた表面特性を付与することができた。(表4・図5・図6)

図5にガラスコート品の親水化状態の写真を示す。非コート面が撥水性で水玉ができるのに対し、コート面は全面がよく濡れていることがわかる。また図6は人工石鹸カスによる汚れ除去性の差を示す。親水化することにより、シャワーの洗浄だけで人工石鹸カスが除去し易いことがわかる。

6. キッチンシンクへの適用による製品化

本ガラスコート技術による「傷が付きにくい」「掃除がし易い(汚れが落とし易い)」といった機能をステンレス素材に搭載し、商品化し



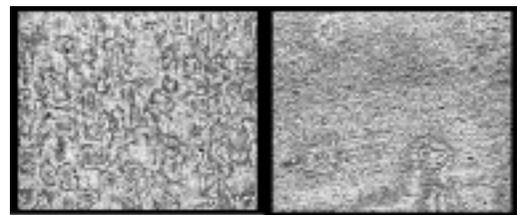
写真1 ガラスコートを施したシンクを搭載したキッチン⁵⁾

たので、ここに(写真1)紹介する。

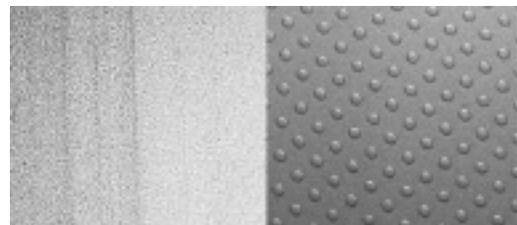
6.1 キッチンシンクへのガラスコート

キッチンシンクのサイズにはいろいろあるが、商品化したものは830×550×180mmと大きく深絞り形状のためコーティングはスプレー法での対応とした。コート液の粘度は約1cPと非常に粘度が低いので、特にシンク立壁部分の液だれに注意してコートする必要がある。スプレーガンの吐出やパタン、ワークとガンの距離、送り速度の調整が上手くいかないと、図7のように塗り斑となり、思った機能が発揮できない。

また、製品面が鏡面であると、図7右のよう



塗り不良 良品
図7 スプレーガンの設定による塗り斑



従来品 開発品

図8 シンクとそのエンボス表面

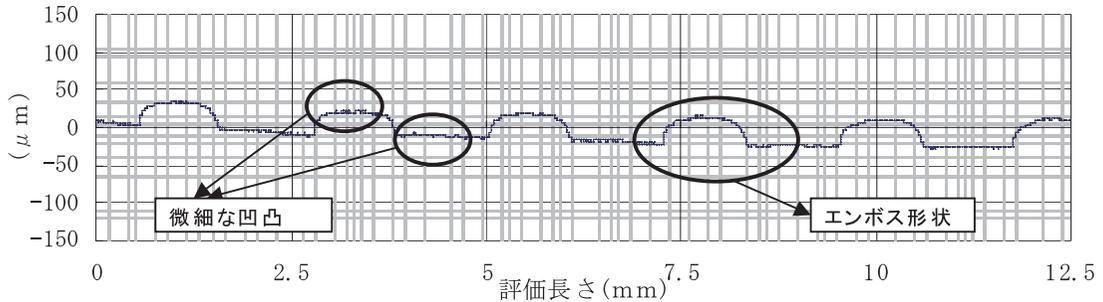


図9 キッチンシンクの微細凹凸とエンボス形状

にガラスコートは膜厚によっては、干渉縞が発生するので、微細な凹凸（図9参照）を施すことでそれを目立たなくすることができる。また更に、製品として使用される際の傷を目立たなくするために、図8、図9にあるようなエンボス状の凹凸（上記微細凹凸よりスケールの大きい凹凸）をつけて、商品化を行った。

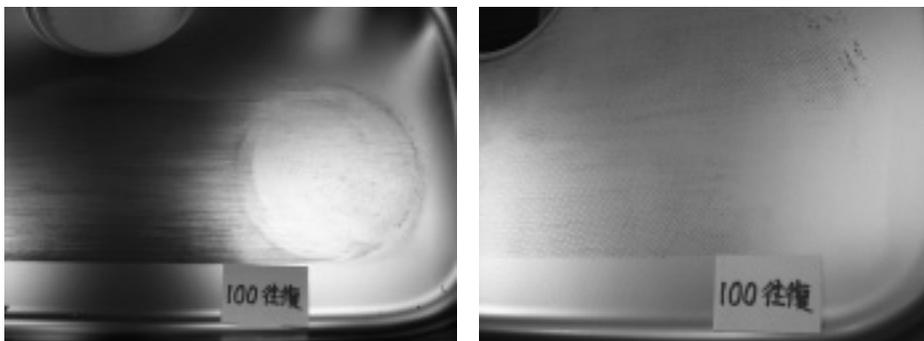
6.2 ガラスコートを施したシンクの性能

キッチンシンクは通常、食器や食材はもちろん、場合によっては洗面台のような使い方をされることもあり、あらゆる汚染物質が付着する可能性がある。また、食器や硬いものが擦れて、傷つくケースも見受けられる。

ガラスコートを施すことによる、26種類の汚染物質での汚れの落とし易さと傷の付き難さを表5・図10に示す。

7. 結言

ポリシラザンを用いて、FRPへの親水性付与、並びにハードコートするための試作を行った結果、浴槽や浴室の床といった非常に厳しい使用方をする部材にも、密着性・耐久性に優れたガラスコートする技術が確立できた。スプレーによるコート法であることから大型品・形状が複雑なものまで汎用性もあり、キッチンシンクへの搭載による機能化商品の開発・上市も行った。さらに低温でのガラス転化の最適化⁶⁾に取り組むことにより、他の熱可塑性樹脂製品への展開も考えられる。今後、樹脂製品の表面ガラス化による、表面親水化・耐汚染性向上・ハードコート化他の機能を実用化し適用製品の展開を図って行きたい。



現行品

開発品

図10 シンクの傷付き易さ
土鍋を満水にした想定で引きずり試験（100往復）を行った

表5 現行品と開発品の汚れの落とし易さ

| | 汚染物質 | 現行品 | | | | | 開発品 | | | | |
|----|----------|-----|---|---|---|---|-----|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 紅茶 | × | △ | ○ | | | × | ○ | | | |
| 2 | コーヒー | × | △ | ○ | | | × | ○ | | | |
| 3 | 醤油 | △ | △ | ○ | | | × | ○ | | | |
| 4 | ソース | △ | △ | ○ | | | × | ○ | | | |
| 5 | カレー粉 | × | × | ○ | | | × | ○ | | | |
| 6 | ケチャップ | × | △ | △ | △ | △ | × | ○ | | | |
| 7 | 味噌 | × | △ | ○ | | | × | ○ | | | |
| 8 | 酢 | × | △ | ○ | | | × | ○ | | | |
| 9 | グレープフルーツ | △ | △ | △ | △ | △ | × | ○ | | | |
| 10 | クレヨン | ○ | | | | | ○ | | | | |
| 11 | マニキュア | × | × | × | ○ | | × | × | × | ○ | |
| 12 | 口紅 | ○ | | | | | ○ | | | | |
| 13 | イソジン | × | △ | △ | △ | △ | × | ○ | | | |
| 14 | インキ | ○ | | | | | ○ | | | | |
| 15 | 靴墨(黒) | × | × | ○ | | | ○ | | | | |
| 16 | ウイスキー | × | ○ | | | | × | ○ | | | |
| 17 | 食紅 | × | × | × | × | × | × | ○ | | | |
| 18 | タバスコ | × | × | × | × | × | × | ○ | | | |
| 19 | ヘアカラー | × | × | × | × | × | ○ | | | | |
| 20 | オリーブオイル | ○ | | | | | ○ | | | | |
| 21 | マニキュア除光液 | ○ | | | | | ○ | | | | |
| 22 | ミルク | × | △ | ○ | | | × | ○ | | | |
| 23 | 日本茶 | × | △ | ○ | | | × | ○ | | | |
| 24 | 練りからし | × | × | × | × | × | ○ | | | | |
| 25 | 練りわさび | × | △ | △ | △ | ○ | ○ | | | | |
| 26 | ラー油 | ○ | | | | | ○ | | | | |

<評価方法>

- ・・・完全に除去できた。
- △・・・痕跡が残った。
- ×・・・除去できなかった。

<評価方法>

- 1・・・ガーゼで完全に除去
- 2・・・水洗いで除去
- 3・・・中性洗剤で除去
- 4・・・ラッカーシンナーで除去
- 5・・・クレンザーで除去

参考文献

- 1) 犬伏式生 Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses. Vol. 37 No.11 40 (1996)
- 2) H. Kouzuka, M. Kitajima J. AmCeram. Soc., 83 [5] 1056 (2000)
- 3) 東燃株式会社 ポリシラザンカタログ 2 (1999)
- 4) 唯岡他：シリカ膜被覆成形体の製造法およびシリカ膜被覆成形体 特開 2003-183016
- 5) 株式会社ハウステック ホームページより
- 6) Tomoko Kubo, Eisuke Tadaoka and Hiromitsu Kouzuka, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 2 (2004)