

ゾル-ゲルカラーコーティング

大阪府立大学大学院工学研究科
物質系 機能物質科学分野

中 澄 博 行

Sol-Gel Color Coating

Hiroyuki Nakazumi

Professor

1. はじめに

新しい有機・無機ハイブリッドガラスとして、有機顔料で着色したガラスが実用化されている。この着色ガラスの製造法は、透明なガラス基板の表面に着色被膜をコーティングするもので、被膜成分はガラス基板と同様な無機材料を使用し、着色成分に有機顔料を使用することでリサイクルが容易な被膜を形成する。このような方法で製造されるさまざまな色の着色ガラスは、 450°C 以上の加熱により、着色成分である有機顔料が燃焼、分解してなくなるため、簡単に無色のカレットになる。この方法で製造される着色ガラスは、ゾル-ゲル着色法という特殊な加工技術を用いて透明ガラス基板の表面に着色被膜をコーティングして得られる。ここでは、このようなカラーコーティング膜の概要と応用技術について紹介する。

2. ゾル-ゲルカラーコーティング膜の調整法の概要

新しい着色技術の概要を図1に示す。このゾル-ゲル着色法は、はじめに、金属アルコキシドのアルコール水溶液を原料にして、酸触媒

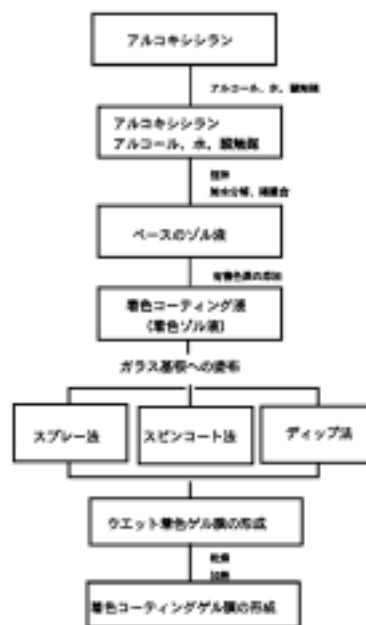


図1 ゾル-ゲルカラーコーティング法

を加えて化学反応を起こさせ、コロイド粒子を生成させ、この溶液に有機顔料の超微粒子の分散溶液を加えてコーティング液（着色ゾル）を作製する。この段階で、ガラス基板を着色ゾルに浸すとその基板に着色ゾルがコーティングされ、200℃位で熱処理を行うとゲル化した着色被膜が得られる。透明な着色被膜とするためには、実際の顔料微粒子は0.05ミクロン以下の細かさが必要となる。有機顔料の色を選択することで、様々な色調の着色ガラスが製造できる。

着色コーティング液の調製法は、アルコールを溶媒として、金属アルコキシド、塩酸や硝酸などの酸触媒、水を混合して室温～80℃で攪拌する。金属アルコキシドは $[M(OR)_4]$ または $[XM(OR)_3]$ の分子式で表される化合物で、金属(M)としてシリコンやジルコニア、Xは有機成分であるフェニル基、アルキル基、ビニル基、Rはメチル基やエチル基を有するものが可能となる。攪拌の過程で、加水分解と縮重合が起こり、直径数nmの金属酸化物の微粒子がコロイド状に分散する。この溶液は、コーティング液のベース液となる。水と金属アルコキシドのモル比はおよそ13:1である。

このようにして作製したコーティング液に有機顔料を金属アルコキシドに対して3～10重量%程度加えて均一に分散させて着色コーティング液を作製し、無色のガラス基板の表面に被覆する。着色ゾル液はベースのゾル液に超微粒子に分散した汎用の有機顔料溶液を加えることで作製できるが、用いるアルコキシシランによって加水分解等の反応時間や膜特性も大きく異なる。例えば、ゲル膜の撥水性は、疎水性基を有する特殊なアルコキシシランを用いることで増加する。塗布方法としては、ガラス基板を着色コーティング液に浸漬するディップ法やガラス基板を回転しながら着色コーティング液を滴下するスピコート法、スプレーでガラス基板に着色コーティング液を吹き付けるスプレー法が可能である。

着色コーティング液を被覆したガラス基板は

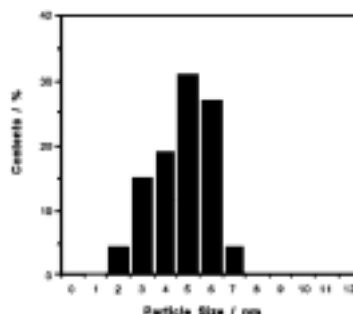


図2 ゲル膜中に含まれる銅フタロシアニンの粒径分布
(フェニルトリエトキシシランからのゲル膜中)

室温で乾燥してから100～250℃で加熱処理される。この時、コーティング膜は、「ゲル膜」に変化し、接着性に優れた無機質の着色被膜がガラス基板の表面に均一に形成される。被膜の厚さは、0.1～1.5mmで、コーティング液の金属酸化物成分の濃度が高いほど、また、溶液の粘度が高いほど厚くなる。被膜の成分は、アルコキシシランを用いた場合、質量比で約95%がガラス基板と同じシリカ(SiO₂)、残りが有機物になる。ガラス基板と被膜はほぼ同じ材質なので、熱分解で有機成分を取り除くと容易にリサイクルできることになる。

着色ガラス用の有機色素としては、その光安定性や着色力の観点から有機顔料が用いられる。透明な着色膜とするためには、顔料粒子は少なくとも50nm以下の粒径分布のものがゲル中で分散される必要がある。例えば、ゲル膜における有機顔料の分散状態を測定した結果では、銅フタロシアニンの粒子径は3～6nmの範囲に存在しており(図2)、分散溶液中の平均粒径(4～8nm)とほぼ等しいことから、ゲル中では、銅フタロシアニンはほとんど凝集することなく均一に分散していることが分かる。

3. ゼル-ゲルカラーコーティング膜の応用例

(1) カラーブラウン管用選択吸収フィルター膜

ゾル-ゲルカラーコーティング膜が最初に実用化された例が、カラーブラウン管用選択吸収フィルターである。この選択吸収フィルター膜は、540～600 nm に吸収を示す有機色素をドーパしたゾル-ゲルコーティング液をカラーブラウン管外表面にスピコート法で塗布して、形成したものである。(図3) この選択吸収膜は、赤色蛍光体のサブバンドを選択的にカットし、カラーブラウン管のコントラストや色純度を向上させる。この選択吸収膜は、膜厚が0.2～0.3 mmで、膜硬度が、鉛筆硬度で7H以上、60℃、1時間浸漬の耐水性を有する。

さらに、このゾル-ゲルカラーコーティング膜はディスプレイ用カラーブラウン管の反射防止膜形成にも応用されるようになった。この高機能反射膜は、高・低屈折率の二層からなる反射膜で、下層には導電物質としてのITOや銀微粒子と高屈折率を付与する有機色素を含み、上層にはシリカの低屈折率膜からなる。チタニア膜と異なり、色素膜による高屈折率膜では、その反射率に波長選択性があり、これを利用して色付きの少ない反射防止膜が実現されている。また、ITOや銀微粒子による導電物質の添加で、低電気抵抗性($10^4 \sim 10^3 \text{ Q}/\square$)を付与し、漏洩電場対応型反射防止膜としての機能も発現する。このコーティング技術により、カラーブラウン管の外表面に低コストで低抵抗・低反射膜の形成が容易となった。日本で開発されたこの技術が、現在、世界のスタンダード技術として広く用いられるようになった。

(2) リサイクルが容易な着色ガラスびん

ゾル-ゲルカラーコーティング膜をガラスびん外側に形成させると、リサイクルが容易な着色ガラスびんができる。ガラスびんへの着色膜は、高速スピン装置やスプレー方式で塗布す

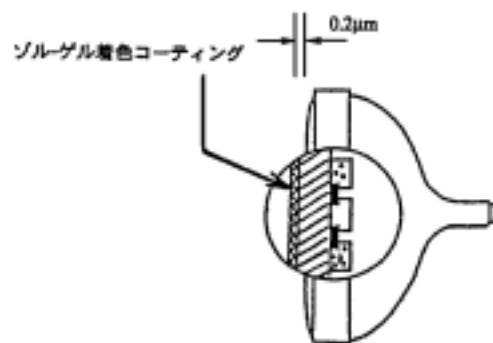


図3 カラーブラウン管用選択吸収フィルター

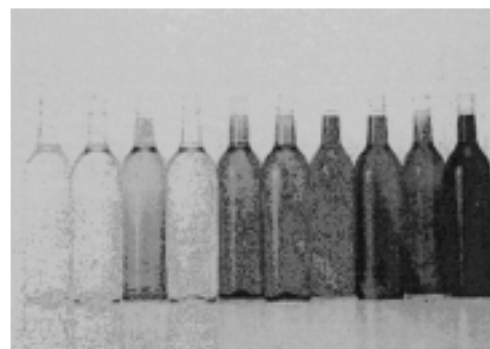


写真1 鮮やかに着色されたガラスびん

る。はじめに、無色のガラスびんを塗布液にディップした後、高速でスピン（最大2000 rpm）させて着色ゲル膜を8秒以内に製膜する、最後に200℃、10分間加熱することで塗布が完了する。膜厚は1.2～1.5 mmで、びんの底と口の部分を除くガラスびん外側全面に均一な着色膜が形成される。塗布された緑、青、赤の着色ガラスびんの分光透過率は、いずれも透明な着色を示す。(写真1)

ガラスびんの中にワインやジュースを充填する際に、滅菌、殺菌のために沸騰水やアルカリ洗浄水が使用される。そのため、良好な耐沸騰水性、耐アルカリ性が実用化のために求められた。良好な耐沸騰水性、耐アルカリ性は通常のアルコキシシランからの膜では全く得られないが、特殊な有機成分を含むアルコキシシランの

表1 ゼルゲル着色膜によるガラスびんの機械的強度への影響

ガラスびん[a]	耐内圧強度 (kg/cm ²) [b]
無色ガラスびん	36.9±4.1
ゾルゲル着色ガラスびん	47.4±5.7
加傷の無色ガラスびん	16.9±1.7
加傷のゾルゲル着色ガラスびん	38.1±4.5

[a] 300ml (150 g) のガラスびんを使用、加傷のガラスびんはA G Rラインシュミレーターで傷をつけたものを使用、ゾルゲル着色ガラスびんはエメラルドグリーンMTSO/PTMS膜を使用。
[b] 20本の平均値。

使用で改善される。原料のアルコキシシラン中のこのような特殊なアルコキシシランの比率が増加するにつれて、耐沸騰水性、耐アルカリ性の改善が認められている。これは、ゲル膜中での疎水性の増加により、改善されたもので、ガラスびんの殺菌、滅菌用に使用される2.5%水酸化ナトリウム水溶液、60℃、30分間浸漬という耐アルカリ性条件下でも良好な結果が得られている。

ゾルゲルコーティング膜は、ガラスびんの強度向上にも効果を示す。表1にゾルゲル着色コーティングしたものと塗布しないガラスびんの耐内圧強度の比較が示されている。オリジナルびんとの比較でコーティングによる効果で約30%程度強度の向上が認められている。また、加傷びんに対する耐内圧強度の比較では、2倍以上となる。すなわち、ゾルゲルコーティング膜が保護膜となって、傷がついてもびん強度は大きく低下しないことを示している。

着色コーティング膜の熱による分解は450℃以上の加熱でおこる。したがって、カレットの着色ゲル膜は、ガラスの熔融温度(1400℃)まで加熱すると、従来の着色カレットとは異なり、無色となる。また、着色ガラスびんも450℃の加熱で無色に戻る。従って、このようなガラスびんを回収して再熔融すれば、品質的に安定した無色のカレットが得られることにな



写真2 実用化された着色清酒びん

る。コーティング膜の性能として、表面に傷がつかない機械的強度も要求される。さまざまな実証試験のあと平成13年8月にこのゾルゲルカラーコーティングの技術で着色した清酒びんが製品として上市され、ゾルゲルカラーコーティングによる着色ガラスびんの実用化の第一歩を歩みだした。(写真2)

(3) その他

その他、小さなガラス製品であるが、装飾用ガラスビーズの着色にこのゾルゲルカラーコーティングの技術が応用され、すでに商品化されている。また、大板ガラス(2m×1m)をディップ法によりゾルゲルカラーコーティングした着色板ガラスは、着色膜が0.3~0.5mm、ヘーズ値0.1%以下、可視部透過率60~70%、鉛筆コードで6Hのものも得られてい

る。このような着色板ガラスを使用して光で色変化する調光ガラスが試作されている。この調光ガラスは、色違いの2枚の着色板ガラス間に熱応答性高分子ゲルが封入され、光照射で温度が上昇することで高分子ゲルが透明から半濁状態に変化し、半透明な単色に色変化する。

また、機能性カラーゲル膜として、紫外光照射で発色し、暗所放置で無色になるフォトクロミック色素をドーブしたゾル-ゲルコーティング膜も多数報告されているが、コーティング膜がフォトクロミック特性を示すためには、膜組成に有機ポリマーを含む多くの有機組成が必要となる。また、テトラアルコキシシランなどの無機成分が主となる膜組成では、有機フォトクロミック色素を超微粒子分散して初めてフォト

クロミックゲル膜が得られる。

参考文献

- 1) H. Nakazumi et al., Coating on Glass 1998, 114 (1999).
- 2) 中澄博行 (分担), ゲルテクノロジー, サイエンスフォーラム, p 73 (1997).
- 3) 中澄博行, 色材協会誌, 68, 43 (1995), 色材協会誌, 73, 380 (2000).
- 4) H. Nakazumi and T. Ito, J. Soc. Dyers Colour., 111, 150 (1995).
- 5) 日経メカニカル, No 527, 30 (1997).
- 6) Y. Akamatsu, K. Makita, H. Inaba, H. Nakazumi, T. Minami, J. Sol-Gel Scie Tech., 19, 387 (2000).
- 7) 日経テクノフロンティア, No. 165, 42 (2001).