

有機無機ハイブリッド超親水膜の開発

山崎 純明*, 田中 智史*, 福田 誠*, 村山 裕一郎**, 近藤 義顕**,
小笠原 英樹**, 内田 修***

Development of the organic-inorganic hybrid super-hydrophilic layer

Sumiaki YAMASAKI*, Satoshi TANAKA*, Makoto FUKUDA*, Yuuichiro MURAYAMA**,
Yoshiaki KONDO**, Hideki OGASAWARA**, and Osamu UCHIDA***

Abstract

FUJIFILM Corporation has developed a novel super-hydrophilic layer using organic-inorganic hybrid technology. Different from photocatalyst TiO₂, our hydrophilic layer shows super-hydrophilicity when stored in a dark room for a long time, and has various properties such as anti-clouding, self-cleaning, and hard surface. In addition, it can be applied to various materials (glass, resin metal), and has many other uses.

1. はじめに

超親水表面とは水滴接触角が10°以下の「水に極めて馴染む表面」である (Fig. 1)。従来の技術として光触

媒 (TiO₂) を用いたコーティング材料 (紫外線照射時に超親水性を示す) が知られており, 超親水表面発現により水で汚れを洗い流せる防汚材料として脚光を浴びている¹⁾。防汚以外にも親水性がもたらす効果は数多く知

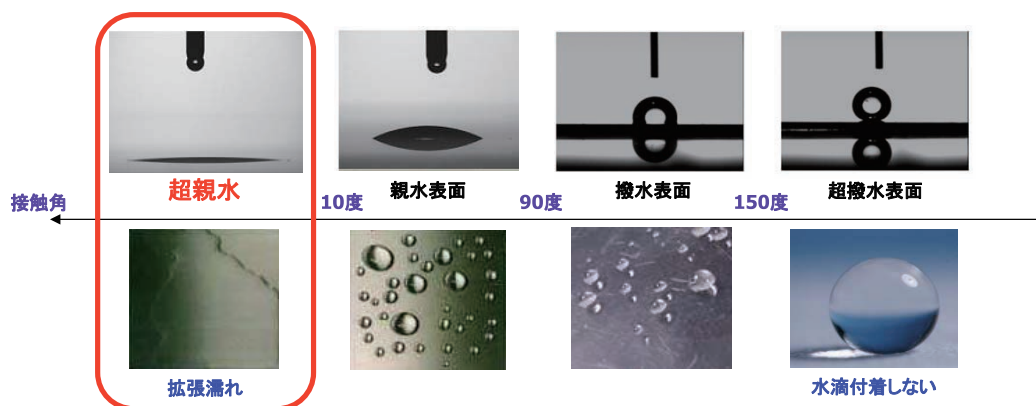


Fig. 1 Comparison between hydrophilic surface and hydrophobic surface.

本誌投稿論文 (受理2009年11月19日)

*富士フイルム (株) R&D 統括本部
有機合成化学研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

**Synthetic Organic Chemistry Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

***富士フイルム (株) 産業機材事業部
〒250-0001 神奈川県小田原市扇町2-12-1

**Industrial Products Division
FUJIFILM Corporation
Ohgi-cho, Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan

***富士フイルム (株) 資材部
〒107-0052 東京都港区赤坂9-7-3

***Procurement Division
FUJIFILM Corporation
Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan

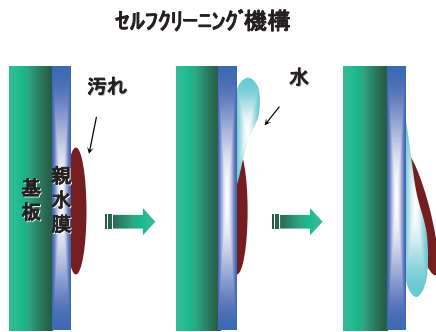


Fig. 2 Hydrophilic effects.

親水性がもたらす効果

- ①防曇性（曇らない）
- ②セルフクリーニング・易洗浄性（汚れを落とす）
- ③速乾性（水滴が広がる）
- ④冷却効果（気化熱を奪う）
- ⑤排水・配水効果（水膜が薄い）
- ⑥吸水性（濡れ性向上に基く）
- ⑦着冰雪防止
- ⑧生体適合性
- ⑨帯電防止
- ⑩各種塗料の性能向上

られており、現在、さまざまな用途で実用化が進められている (Fig. 2)。

富士フィルムは、グラフィック材料などの開発、製造で培った機能性高分子の設計・合成技術、ナノコンポジット技術を活かして、独自の「強固な分子架橋構造を有する超親水膜技術」を開発することに成功した²⁾。

本報告では、その超親水膜の作成方法、構造・物性上の特徴、ならびにその特徴を活かした用途例について紹介する。

2. 超親水膜の構造

超親水膜は膜内部に「緻密な分子架橋構造」が形成され、さらに「親水性／疎水性の緻密なコントロール」により親水性基が最表面に配向した膜構造を有しており (Fig. 3)、以下の特徴を有する。

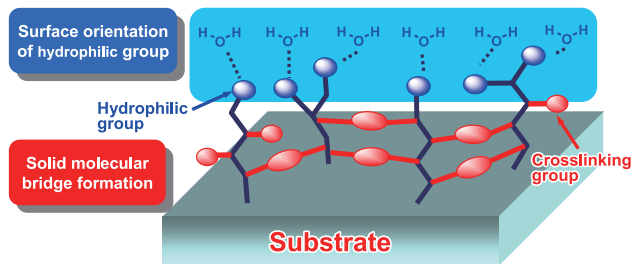


Fig. 3 Image of super-hydrophilic layer.

- (1) 最表面に親水性基が配向することで、表面自由水層が形成されやすい。
メカニズムは明らかではないが、添加剤により表面親水性をコントロールすることができる (Fig. 4)。添加剤を含有しない親水膜は初期の水接触角40°程度であり、長時間、水浸漬することで親水性基が表面に配向し、超親水性を発現する。一方、添加剤を含有する親水膜は、水浸漬しなくても超親水性を発現し、このことは添加剤の効果により親水性基が表面配向したものと考えられる。
- (2) 緻密な分子架橋構造により、水で膨潤しない強固な膜が得られる。
有機無機のハイブリット化により緻密な分子架橋構造が形成され、高強度皮膜が得られる。

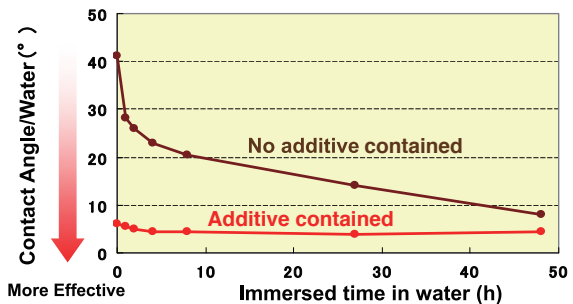


Fig. 4 Effect of additive.

3. 超親水膜の作成方法

超親水膜は、当社の機能性高分子の設計技術により見出した高親水性ポリマーを含有する水系塗布液を基材にコートし、加熱硬化することで作成することができ、次の3つのプロセスから構成される (Fig. 5)。

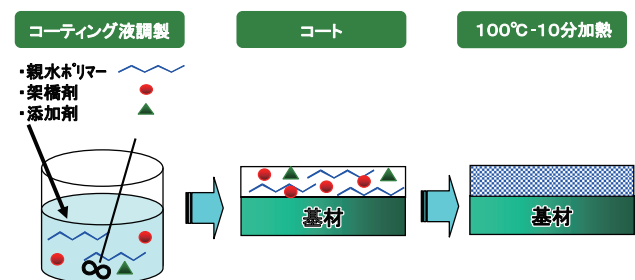
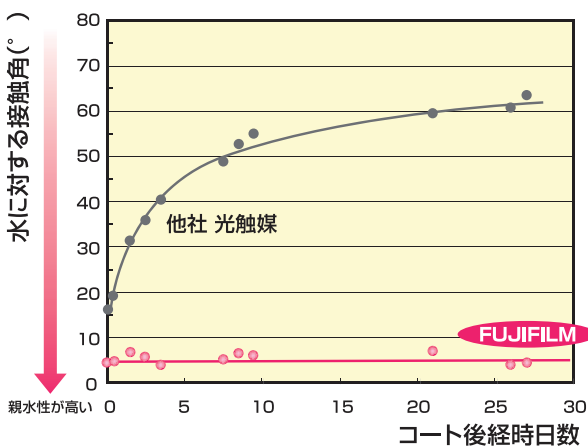


Fig. 5 Production method of super-hydrophilic layer.

- (1) コーティング液の調製
親水性ポリマー、架橋剤、添加剤を混合した水溶液を室温で2時間攪拌することでゾル状の有機無機ハイブリッド前駆体を得られる。
- (2) 製膜
コーティング液は種々の基材にコートすることができ、当社の精密塗布技術により数十ナノメートルから数ミクロンの膜厚コントロールが可能である。
- (3) 硬化
100°C・10分の加熱乾燥により硬化反応が進行し、ナノコンポジット化した有機無機ハイブリッド超親水膜が得られる。

暗所下 経時における親水性の変化



太陽光下 経時における親水性の変化

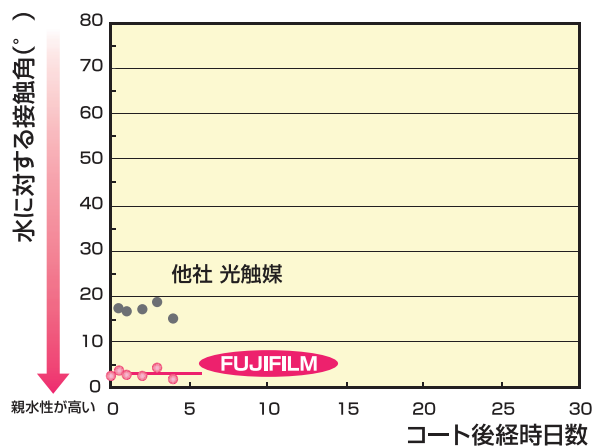
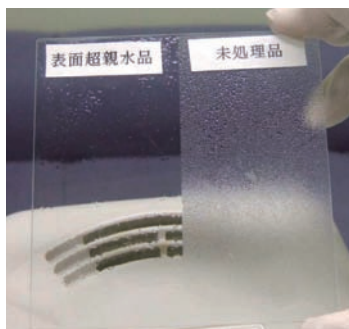


Fig. 6 Change of hydrophilicity under a dark room condition.

加湿器を用いた防曇性試験



洗浄前



流水15秒後

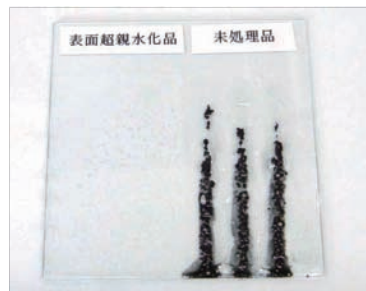


Fig. 7 Super-hydrophilic effect.

4. 特徴

当社の超親水膜は、他社の光触媒やポリアクリル酸などの有機系親水膜よりも優れた親水性能を示すことがわかった。特筆すべき項目を実験データとともに以下に説明する。

(1) 表面親水性の持続性

光触媒は太陽光下においては親水性を発現することができるが、暗所下においては親水性を持続することができない。当社の超親水膜は水に対する接触角が10°以下であり、優れた超親水性を発現する。さらに光触媒(TiO₂)とは異なる機構で超親水性を発現するため、暗所でも少なくとも1ヶ月間、超親水性を維持することができる (Fig. 6)。このことから当社の超親水膜は光触媒が対応困難な屋内用途向けにメリットがあると考えられる。

(2) 防曇, 易洗浄性

一般的にガラスや鏡の曇りは表面に付着した微細な水滴が表面に対して鋭角になるため、光を乱反射し、それが人間の目には曇っているように見える。当社の超親水膜は加湿器の水蒸気を直接吹き付けてもまったく曇らず、優れた防曇性を示す (Fig. 7)。さ

らに表面に付着した油汚れも、油汚れが水で容易に洗い流すことができ、優れた易洗浄性を示す (Fig. 7)。このことは膜の最表面に親水性基が配向し、水膜を均一に形成しやすいことによるものと推測される。

(3) 塗膜強度

他社の有機系親水ポリマーよりも硬く、塗膜強度が高いことも特徴である (Fig. 8)。これはナノコンポ

暗所下における親水効果と塗膜強度

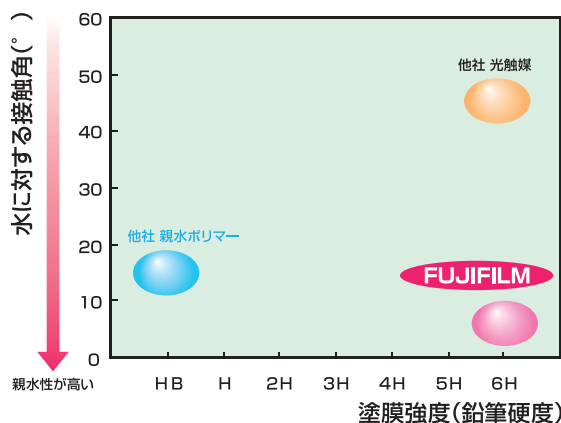


Fig. 8 Comparison with other hydrophilic products.

ジット化による緻密な分子架橋構造に起因するものと推測される。また、光触媒とは異なり、下地を分解しないことから、基材に応じた適切なプライマー層の設置が必要であるが、ガラス、樹脂、金属など広汎な基材に適用可能である (Table 1)。

Table 1 Typical physical properties applied to various substrates.

基 材	表面の水接触角		親水膜の物性			
	処理前	処理後	鉛筆硬度		密着性	耐傷性
			処理前	処理後		
ガラス板	14°	≤5°	≥9H	6H	良好(剥離せず)	良好(傷なし)
タイル	14°	≤5°	≥9H	6H	同上	同上
イタリヤコート板	89°	≤5°	≤6B	≤6B	同上	同上
アクリル板	67°	≤5°	B	HB	同上	同上
PETフィルム	67°	≤5°	≤6B	H	同上	同上
SUS板	99°	≤5°	2B	B	同上	同上

◇密着性：セロテープによる180°剥離試験 ○耐傷性：wet布1000往復磨りによる目視観察 500g荷重、5000mm/min

5. 適用用途

当社超親水膜の機能と想定される利用分野をTable 2にまとめた。

Table 2 List of properties and corresponding anticipated applications for super-hydrophilic layer.

機能	利用分野 (例)
防曇性	鏡、窓、ショーケース、レンズ
セルフクリーニング、易洗浄	水周り、外壁、自動車ボディ
速乾性	風呂床、衛生陶器、ガラス食器
冷却効果	倉庫屋根、アスファルト部位
排水・配水効果	燃料電池、エアコンアルミフィン
吸水性	繊維、フィルター
着氷雪防止	高圧電線、カーブミラー
生体適合性	コンタクトレンズ、カテーテル
帯電防止	ディスプレイ、プラスチック部材
各種塗料の性能向上	濡れ性・塗布性向上

6. まとめ

われわれは当社グラフィック材料などの開発・製造で培った機能性高分子の設計・合成技術、ナノコンポジット技術を活かし、膜表面の親水性/疎水性を緻密にコントロールすることで、強固な分子架橋構造を有する超親水膜技術を開発した。光触媒とは異なる機構で超親水性を発現し、他の親水性ポリマーと比べて高い塗膜強度を有することが特徴である。超親水膜を実用化するには用途に応じ、特定の要求性能にカスタマイズした検討がさらに必要であり、今後、これらについて技術開発を行なう予定である。

参考文献

- 1) 藤本登. むれと(超)撥水,(超)親水技術, そのコントロール-実用化および表面処理・試験評価・商品展開-. 東京, 技術情報協会 (2007).
- 2) a) 山崎純明, 川村浩一. 富士フィルム (株). 表面親水性部材. 特開2002-361800. 2002-12-18.
b) 田中智史, 福田誠, 星聡. 富士フィルム (株). 親水性組成物及び親水性部材. 特開2008-222998. 2008-9-25.