塗料における紫外線吸収剤の利用について

高 木 功 男*

1. はじめに

塗膜の耐候性を向上させる方法としては、使用するビヒクルの改良、顔料または染料の性能の良いものを利用するなどいろいろな方法があるが、同時に酸化防止剤、あるいは紫外線吸収剤などの助剤類を適切に使用することによっても向上させることが可能である。しかしながら、このためには各吸収剤の種類、機能、特性などを知ると同時に塗料に適用した場合のいろいろな性状を十分把握することが必要である。以下これらの参考までにその概要について述べる。

2. 紫外線吸収剤の機能とその要求される性質

紫外線吸収剤を塗料に用いる目的としては

- 1) 塗膜自体の劣化を防止する場合（有機顔料、染料などの劣化防止も含む）
- 2) クリア仕上あるいはショーウィンドーに利用されるように被塗物の素材あるいは展示物の保護を目的とする場合

の二つに大別されるがもちろん両目的を併用する場合もある。ただ一般的には 1) が主目的であることが多い。

塗膜の劣化は太陽光線中の紫外線、熱変化、水分、酸素などによって生じるが、紫外線は特に酸素の存在下相互作用によってより大きな劣化要因となることが知られている。塗膜の紫外線による劣化はその構成する分子が紫外線のエネルギーによって各結合が破壊されるかあるいは励起状態になった分子が他の活性分子と反応することにより分解が生じたり、着色を示したりする。一般に共有結合の強さと紫外線のエネルギーは表-1、表-2 に示される¹⁾。

表-1、表-2 よりわかるように分子が紫外部のエネルギーにより分解あるいはラジカル解離を生じることが考

表-1 C-H 結合の解離エネルギー (Kcal/mol)

CH ₃ -H	101	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ -H	76
C ₂ H ₅ -H	98	C ₆ H ₅ -H	104
CH ₂ =CH-H	104	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	77.5
CH≡C-H	121	OHC-H	79
nC ₃ H ₇ -H	95	CH ₃ OC-H	85
iso C ₃ H ₇ -H	89	CH ₂ -H	
CH ₂ =CH-CH ₂ -H	77		76
nC ₄ H ₉ -H	94		
(CH ₃) ₃ C-H	85		76
(CH ₃) ₃ C-Cl	75		
n-C ₃ H ₇ -Cl	77		
CH ₂ =CHCH ₂ -Cl	58		

表-2 光のエネルギー $Nh\nu$ (Kcal/mol)

波長 (mμ)	200	254	300	380	400	500	600
	144	113.5	96.1	75.8	72.1	57.6	48

えられる。一般にある分子Aについて吸収光のエネルギーがA内の各結合の解離エネルギーに比し小であれば式(1)のように電子励起する。励起光のエネルギーがA内の最も弱い結合エネルギーより大であれば式(2)のようにラジカル解離になる²⁾。

また酸素の存在下では式(3)、(4)、(5)のようになってさらに分解が進む。

またポリ塩化ビニルなどでは熱作用とともにアリール共鳴の結果脱塩酸を生じポリエン構造を取って着色する³⁾。

このような分解を防止するためには、紫外部に強い吸収を有する物質を塗膜に混入し、ビヒクル分子などの結合エネルギーの破壊または励起状態の抑制を行えば一番良いわけである。この効果は当然塗膜の安定性だけで

昭和 46.6.3 受理

Ultraviolet absorbers in paints

TAKAGI Isao

* 川上塗料株式会社研究部

尼ヶ崎市塚口 420

表-3 顔料の紫外線

顔料	光の波長 (Å)					
	4358	4047	3655	3342	3132	3023
鉛白	69	66	61	57.5	55	54
リトポン	56	52	43	32	15	5
酸化チタン	35	32	18	6	0.5	0
亜鉛華	44	38	0	0	0	0
パライト	68	67	65	64.5	64	63.5
シリカ	88	88	85	82	80	79
カーボン黒	0	0	0	0	0	0
コンジョウ	41.5	40	40	39	26	24
グンジョウ	88	88	85	81	77	75
酸化クロム	13	12	10	10	10.5	11
ハンザ黄	10	10	10	13	12	13
黄鉛	35	33	32	32	32	31.5
バラ赤	50	43	45	43	50	50

なく、被塗物質の紫外線による劣化の防止に寄与するのはいうまでもない。

ただこのような紫外線吸収剤の利用はクリア仕上（着色クリアを含む）において主として用いられ、無機顔料を利用したエナメル化した塗料にはあまり使用されない。この理由は無機顔料自体が吸収剤としての効果を有しているからである。Panye⁴⁾ もこの点を指摘している。表-3³⁾ は顔料の紫外線透過率を示したものであるが、これからわかるように亜鉛華、酸化チタン、カーボン黒、酸化クロム、ハンザ黄などは紫外線をよく吸収（または反射）する。

したがってここでは紫外線吸収剤として顔料以外のものを取り上げることにする。紫外線吸収剤の具備すべき条件は次の通りである⁹⁾。

- 1) 吸収剤の紫外領域の分子吸光係数ができるだけ大きなことが望ましい。
- 2) 励起エネルギーの振動エネルギーへの転換効率が大きいこと。紫外線吸収剤自体が $A+h\nu \rightarrow A^*$ あるいは $A+h\nu \rightarrow$ ラジカル解離の反応を経て、直接または増感的に光化学反応にあずからないことが必要である。したがってラジカルを解離せず、かつ励起エネルギーを効果的に振動エネルギー（熱エネルギー）に内部転換（無ケイリン光性）する必要がある。
- 3) 吸収範囲がシャープであること。紫外線から保護すべき物質が無色あるいは淡色の場合は用いる紫外線吸収剤が可視部に吸収を持たないことが望ましい。とくに無色のものに対しては吸収上限が 4,000

Å でシャープカットされていることが望ましい。

- 4) 光化学的安定性があること。すでに 2) に述べたように紫外線吸収剤分子中に紫外線により解離する結合があってはならない。しかも紫外線を吸収した励起状態で酸化あるいは還元といった化学反応を行なうことにより紫外線吸収剤としての性質を持たぬ他の化合物に変化、分解するものであってはならない。
- 5) 光増感作用（光触媒作用）のないこと。光化学的に安定であると同時に、保護すべき物質の酸化分解を増感する作用があってはならない。
- 6) 熱化学的安定性のあること。配合時の熱的要因、あるいは夏季の太陽下における温度の上昇などよりみて熱安定性の高いものが好ましい。
- 7) 実用上の立場から考えて余りに高価であってはならない。

塗料用を使用する場合はさらに

- 1) 各溶剤によく溶解すると同時にビシクルにもよく溶けること、また塗膜になった時点で浸出などのないことが望ましい。
- 2) 塗料中の助剤などと反応せず在庫時において安定であること。
- 3) 乾燥性を阻害しないと同時にドライヤーなどの金属とキレートを作り発色などが少ないこと。
- 4) 耐水、耐薬品性などを有していること。
- 5) 相対的に非毒性であること。

等々が要求される。

3. 塗料に使用される紫外線吸収剤の種類について

構造的には電子系が直接あるいは橋かけ基を介して一重結合で連結され、さらにその適当な位置に励起エネルギーの振動エネルギーへの内部転換を促進させる置換基をもつ構造が望ましいとされている。一般的には次のものが採用または市販されている。

1) サリチル酸エステル系

R: フェニル類

例(1) フェニルサリシレート

(2) p-オクチルフェニルサリシレート

2) ベンゾフェノン系

R: オキシ, フェニル置換基を有するベンゼン核類

R': アルキル基

例(1) 2-オキシ-4-メトキシベンゾフェノン

(2) 2,2'-ジオキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン

(3) 2-オキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン

(4) 2-オキシ-4-オクトキシベンゾフェノン

3) 2'-オキシフェニルベンゾトリアゾール系

例(1) 2(2'-オキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(2) 2(2'-オキシ-3',5'-ジ-*tert*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール

4) シアノフェニルシンナメート系 (アクリルニトリル系)

R : アルキル基

例(1) エチル-2-シアノ-3-フェニルシンナメート

(2) 2-エチル-2-シアノ-3-フェニルシンナメート

なお上記各系の例は一部である。そのほか2種の吸収剤を混合したものも市販されている。これらの吸収剤はアクリルニトリル系の hyperconjugation による安定性を別とすれば、次のような水素結合を生じ吸収エネルギーを振動エネルギーに変え安定していると考えられる⁷⁾。

サリチル酸系

ベンゾフェノン系

トリアゾール系

各吸収剤の吸収状況は多くの文献があるがここでは E, C. Rothstein⁸⁾ の結果を図-1 に示す。

なおまた最近安定性、浸出性を改良したものとして、ビヒクルポリマーの骨格に共重させ得るような吸収剤ができて⁹⁾いる。この内容はオキサゾリン (Oxazoline) 系でポリマー鎖に入ったとき一つまたはそれ以上の OH 基を生じるものでアゾメチン基を有し場合により自然乾燥が可能でまたサビ止めの効果も有している。

図-1 吸収剤の紫外線吸収曲線

表-4 オキサゾリン系とベンゾフェノン系の比較

タイプ	濃度 (mg/ml) (メタノール)	最高吸収 波長(mμ)	吸収率
5-クロロ-2-オキシ ベンゾイック使用の もの	2.5/50	312	0.505
β-オキシナフトイッ クアシド使用のもの	2.5/50	356	0.295
	5.0/50	356	0.60
2,2'-ジオキシ-4,4'- ジメトキシベンゾフ ェノン	2.5/50	284	0.55
		340	0.55
2,2'-ジオキシ-4-メ トキシベンゾフェノ ン	0.625/50	283	0.60
		325	0.40

特に β -オキシナフトイックアシッド, 5-クロル-2-オキシベンゾイックアシッドと (tris) オキシメチルアミノメタンより生成したものは 300~400 m μ ですぐれた吸収特性を示す。このものとベンゾフェノン系との比較は表-4 のようである。

4. 使用例よりみた吸収剤の特性について

紫外線吸収剤の実際の効果測定例は色々報告されているが H. E. Hill¹⁰⁾ はポリエステルポリオール (Mobay Multron R-12) とイソシアネート (Mondur CB-75), NCO/OH=1.1/1 のポリウレタンについて各吸収剤単独並びに混合したものを添加しその劣化状態を調査しているが, その評価方法として, 可視光線領域における耐光試験前後の光量比の対数を用いて示している。これは黄色の度合を示したものである。

図-2 透過スペクトル曲線

$$A_0 = \sum_{400}^{700} I_1 \quad A_1 = \sum_{400}^{700} (I_1) \quad A_2 = \sum_{400}^{700} (I_2)$$

$$A_0 = \text{投与光の光量} \quad A_1(\%) = \frac{100A_1}{A_0}$$

$$A_1 = \text{耐光試験前の光量} \quad A_2(\%) = \frac{100A_2}{A_0}$$

$$A_2 = \text{耐光試験後の光量}$$

$$\text{安定性} \Sigma S = \frac{\log_{10} \frac{100}{A_n(\%)}}{\log_{10} \frac{100}{A_1(\%)}}$$

安定性=1: 変化なし
安定性>1: 黄変
安定性<1: クリア色の消失

実施方法はガラス板 (76×76×3 mm) に乾燥膜厚 0.5 ミルで5日間乾燥後 G. E. RS-275 ランプ (300~700 m μ の波長分布を持つ) により促進テストを行なったもので

表-5 100 時間後, 400 時間後における安定性

各 吸 収 剤 (2%添加)	ΣS_{100}	ΣS_{400}
2,4-ジオキシベンゾフェノン	1.55	1.78
2,2'-ジオキシ-4-メトキシベンゾフェノンと 2 (2'-オキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール (1:1比))	1.81	2.02
2,2'-ジオキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン	1.64	2.03
フェニルサリシレート	1.79	2.03
2-オキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン	1.90	2.10
2,2'-ジオキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン	1.79	2.17
5-クロル-2-オキシベンゾフェノン	1.87	2.34
2,2', 4,4'-テトラオキシベンゾフェノンと 2 (2'-オキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール (1:1比))	1.79	2.37
2(2'-オキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール)	2.24	2.48
4-tert-ブチルフェニルサリシレート	2.13	2.53
(4%添加)		
2,2'-ジオキシ-4-メトキシベンゾフェノン	1.78	1.89
2,2', 4,4'-テトラオキシベンゾフェノン	1.63	2.05
2,4,2,6-ジベンゾールレゾルシノール	1.78	2.23
(1%添加)		
2-オキシ-4-メトキシベンゾフェノン	2.11	2.17
2,2', 4,4'-テトラオキシベンゾフェノン	2.00	2.19
2(2'-オキシ-5'-メチルフェニルベンゾトリアゾール)	2.11	2.29
2,4,2,6-ジベンゾールレゾルシノール	2.16	2.58
2,2'-ジオキシ-4-メトキシベンゾフェノン	2.51	2.75
吸 収 剤 添 加 な し	2.37	2.58

ある。この結果を表-5 に示す。

表-5 より見た場合 1% の添加では全般に効果は少ないが 4% まで添加すると効果が生じる。しかしながら吸収剤のタイプ並びに置換基の差により 2% でも良いものがありこの点注意すべきである。2,2'-ジオキシベンゾフェノンが良い結果を示している。次に湿気硬化型のウレタンについての報告¹¹⁾ではイソシアネートの種類を変えた場合の耐黄変性を調査しこのテストで紫外線吸収剤と酸化防止剤を併用した効果を述べているが, プロマティックイソシアネートを使用した場合ははっきりとその成果を認めている。その一例を示すとフェードメーター

表-6 安定剤の黄変に及ぼす効果

ビヒクルのイソシ アネートのタイプ	安定剤 添加 0	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル- <i>p</i> -クレゾ ール 1 %	2-(3,5'-ジ- <i>tert</i> - ブチル-2'-オキシフェニル) -5-クロルベンゾトリアゾ ール 1 %
TDI* 系 1	138	48	
2	146	53	
MDI** 系 1	160	103	
2	225	119	

* TDI: Tolylene diisocyanate

** MDI: 4,4'-Diphenylmethane di isocyanate

200 時間で黄変指数 (ASTM-D-1925) は表-6 のようになる。

さらに J. R. Kiefer 等¹²⁾ は代表的スーパーワニス (Tungoil phenolic Varnish), 液性自然乾燥タイプのポリウレタンワニス, アルキド樹脂ワニス (soyaoil modified), の3種に対して種々の吸収剤の濃度効果, 相溶性 (安定性), 乾燥に及ぼす効果, 透過率などについて調査している。使用した吸収剤は表-7 の通りである。

1) 吸収剤の種類および濃度の光沢に及ぼす影響

前記ワニスについての結果は図-3, 図-4, 図-5, に示

表-7 使用吸収剤の種類と構造

A:

B:

C:

D:

E:

F:

G:

H:

I:

J:

K:

す通りである。各パネルはフロリダで 45° 角度で暴露実施後 60° 鏡面反射率を測定したものである。

各図よりみるとワニスのビヒクルによって効果差はあるが C, D, E, K は全般に少なく G, I, B, F などは比較的良い。%による差としてはスーパーワニスでは 4~5% よりアルキドでは I, F を除き 5% 位より平衡に, ウレタンでは平衡のない特殊パターンを示す。

2) 溶解性と安定性について

吸収剤は塗料中で安定であることは必要条件であるが同時に塗膜になったときに析出を避けねばならない。前記各ワニスと各吸収剤濃度の状況を図-6 に示す。スーパーワニスの溶剤はミネラルスピリットとジペンテン, ウレタンワニス, アルキドワニスはミネラルスピリットで各吸収剤は 60~63°C の温度で溶解したもので, 図中 P は常温に戻したとき析出したもの, E は耐候試験塗膜に

図-3 スパーワニスについて

図-5 フタル酸樹脂ワニスについて

図-4 油変性ポリウレタンについて

析出したものである。

図-6 より塗料ビヒクルによる差並びに吸収剤の種類による差は明確である。溶解性よりみた場合 E, F, G がよい。なお B および H はウレタンからは析出するがその沈降物は正常な淡黄色を示すのでなく明るい赤色を呈している。H はまたスパー並びにアルキドワニスからも高濃度で析出するがこの場合は黄色の沈降場でワニスの種類により同じ吸収剤でも差の生じることが認められている。H と G は同じタイプの吸収剤であるがアルコキシとアルキル鎖が長いほど溶解性が劣ることを示している。これは F と I を比較した場合も同じことがいえる。なお H と I を比較した場合 -OH 置換のある方が溶解性がよ

I : スパーワニス II : ウレタンワニス
III : アルキドワニス

図-6 溶解性と安定性

いようである。しかしながら上記は一つの例でありさらにビヒクルのタイプ並びに使用溶剤が異なるものについては必ずしも適用できるものでない。

3) ドライヤーとの相互影響について

吸収剤は種類により金属とキレート結合を生じる可能性がありドライヤーを使用しているものについては、これによる塗料の着色並びに乾燥に及ぼす影響を十分考えねばならない。Rothstein¹³⁾ はキシレンに溶かした各ドライヤーに紫外線吸収剤を加えその変色度を調査しているがその内容は表-8 のようである。

すなわち吸収剤のアルキル基の長さ位置あるいはアルコキシの側鎖の位置には相関性がない。またフェニルサリシレート並びにオキシベンゾトリアゾールは全く反応性がなく *o*-オキシベンゾールはコバルト、鉛、マンガンドライヤーに対しアルコキシ置換基の長さの増加に従ってわずかに反応性が減少する。

さらに添加時の変色はコバルトが最も大きくマンガンはわずかで鉛、ジルコニウムはほとんど変色しない、ジオキシベンゾフェノンは次のようなキレートを作り強い黄色を示す。(次のラン・トップ)

また乾燥に影響する状況としては前記3種類のワニスに0, 3, 6各%の吸収剤を入れ3年間暗所に置いて乾燥性を比較したデータがある¹⁴⁾。このテストは指触乾燥で調査しているが、スパーワニスについてはフェノール

表-8 紫外線吸収剤添加後1ヵ月後の変色状態

ドライヤー 吸 収 剤	C ₀	pb	Mn	Zr
2(2'-オキシフェニル)ベンゾトリアゾール系				
3,5'-ジ- <i>tert</i> -ブチル	1	1	0	1
3',5'-ジ- <i>tert</i> -アミル	1	1	0	1
2-オキシベンゾフェノン系				
4-メトキシ	2	2	2	1
4-オクトキシ	1	1	1	1
4-ドデシルオキシ	1	1	1	2
2,2'-ジオキシベンゾフェノン系				
4-メトキシ	3	1	2	2
4,4'-ジメトキシ	3	3	3	3
2-シアノ-3-フェニルシナメート系				
エチル	1	1	1	0
2-エチルヘキシル	1	2	1	1
フェニルサリシレート系				
なし	0	0	0	0
<i>o</i> -オクチル	0	0	0	0

○: 変化なし 1: わずかに 2: かなり 3: 強く
で変色の度合を示す。

基を有していない。アクリルニトリル系の方が乾燥が遅くベンゾフェノン系はほとんど影響していない。ウレタンでは濃度に比例して遅くなり、2,4-ジオキシベンゾフェノン、2-オキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノンは硬化乾燥を阻害する。フタル酸ワニスでは同傾向であるが全般に乾燥は遅くなりフェノール基が乾燥防止剤として作用する可能性がある。また吸収剤が析出することは乾燥上よくない。

その他ベンゾトリアゾール誘導体を使用した例¹⁵⁾があるので簡単に紹介して置くとニトロセルロースラッカーの貯蔵安定性特に黄変性に対し0.3%程度で改良できるとしている。ただラッカーの場合ニトロセルロース自体よりも可塑剤、樹脂の性質によって大きく黄変性が左右され紫外線吸収剤を加えても暴露時黄変しないとは限らない。長時間日光にあてた場合ラッカーの黄変性防止に対しては困難であることを指摘している。ポリエステルタイプについては0.1~0.2%で効果があり常乾アルキド塗料でも1%加えたものは18ヵ月屋外に暴露したものは吸収剤を入れないものがはっきりキレツを生じているのに1%含んだものは影響がなかったなどの効果が認められている。以上の他木材の保護にラッカーを使用した場合吸収剤を入れることにより木材の変色防止に相当効果のあることをあげている。

一般に木材が被塗物の場合、クリア仕上では塗膜を通して紫外線が木材の劣化を促進するが、クリアの劣化が非常に早いのは塗料自体よりもむしろ光と湿気的作用による木部表面の腐食が塗膜とのハク離を生じさせ一層劣化を促進すると考えられおり、この点でも吸収剤の効果は大きい。このような考え方は最近プラスチックに対する透明仕上にも適用できるものである。

5. 吸収剤の濃度決定について

紫外線吸収剤の使用量は塗料ビヒクルの種類、吸収剤の紫外吸収特性、塗布膜厚、被塗物の種類と塗装工程、乾燥性、着色性など総合的に考え決定しなければならないが一般的には5%以下(回型分に対し)が多い。Berger¹⁶⁾によれば塗装した木部が1週間の屋外暴露で1年間の室内平均変色に達するとき、その変色度に達する時間を2年以上延期しようとするれば理論的には有害な紫外

線の 99% を少なくとも吸収しなければならないとしている。

添加量を正式に決定するには塗膜の厚みを一定にして、吸収剤量を変へ塗膜による吸収曲線を 280~380m μ の波長域についてプロットし、ほとんどの透過紫外線が検出されないことをもって決定する。塗膜の厚さに対する必要な濃度の計算は次式により簡単に行なうことができる。

$$c_1 d_1 = c_2 \cdot d_2 \quad c_i = \text{濃度}(\%) \\ d_i = \text{相当する膜厚}(\mu)$$

また経験的に $c \times d$ (% $\times\mu$) は約 100 であり、乾燥膜厚 20 μ の場合はビヒクルソリッドで約 5%, 1m² 面積に約 1g としている。なお安全ケースとして膜厚が紫外線吸収剤のどちらかに対し計算量の 10~15% 増加する必要がある。また吸収剤の溶解性を十分考慮しなければならない。

6. お わ り に

紫外線吸収剤の塗料における利用は使用ビヒクル、被塗物の吸収特性、吸収剤自体の特性などを十分考慮して使用すれば有効である。最近是被塗物自体が多様化すると同時に塗装仕上げも多様化クリア仕上げなどの増加が考えられ、吸収剤といった助剤類も重要な役割を占めることが予想される。本資料が何んらかの形で参考になれば幸である。

文 献

- 1) 松田, 色材, 34, 350~351 (1961)
- 2) 吉田, 有機合成化学協会誌, 18 [9], 656 (1960)
- 3) 井本, 有機電子論 II, 307 [共立全書]
- 4) Payne, "Organic Coating Technology" Vol II, 720.
- 5) 塗料便覧, 79 [日刊工業新聞社] (1961)
- 6) 吉田, 有機合成化学協会誌, 18 [9], 657~658 (1960)
- 7) F. J. Golemba, *J. Paint Tech.*, 41 [532], 318 (1969)
- 8) E. C. Rothstein, *J. Paint Tech.*, 39 [513], 622 (1967)
- 9) T. J. Miranda, *J. Paint Tech.*, 41 [528], 65 (1969)
- 10) H. E. Hill, *off. Dig.*, 36 [468], 69~76 (1964)
- 11) K. C. Frisch, *J. Paint Tech.*, 42 [547], 464 (1970)
- 12) J. R. Kiefer, *J. Paint. Tech.*, 39 [515], 740~742 (1967)
- 13) E. C. Rothstein, *J. Paint Tech.*, 39 [513], 624 (1967)
- 14) J. R. Kiefer, *J. Paint Tech.*, 39 [515], 743~744 (1967)
- 15) J. R. ガイギー社, ラバーダイジェスト, 5, 8~12 (1964)
- 16) W. Berger, *Farbe und Lack.*, 72 [6], 528 (1966)