

新規高耐候紫外線吸収剤の特長と応用展開

藤木 大輔 BASF ジャパン (株) パフォーマンス・ケミカルズ事業部
テクニカルマーケティング シニアマネージャー

1 はじめに

プラスチックは現在、自動車、建築用途、包装容器、繊維、農業用途など、多岐にわたる用途に使用されているが、それを可能にしているのは酸化防止剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤といった種々のプラスチック添加剤の寄与が非常に大きいと言える。

ただし、それぞれの用途に必要なとされるプラスチック添加剤は大きく異なり、市場要求に対応すべく、様々なプラスチック添加剤が開発されてきた。

本稿ではその中で自動車、建築材料といった屋外仕様用途において重要な役割を果たしてきている紫外線吸収剤に注目し、最新の開発商品である高耐候紫外線吸収剤、Tinuvin 1600 の特長について紹介する。

2 紫外線吸収剤とは

2.1 紫外線吸収剤の歴史

紫外線吸収剤の歴史は古く、1950年代以前からベンゾフェノン系紫外線吸収剤が塩化ビニル樹脂やポリオレフィンの市場において使用されてきている。その後、1950年代に初めて開発されたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が様々なプラスチックの特性に合わせて市場に導入され、プラスチック市場の成長に寄与してきた。1970年代になると分子内パイ電子励起という新しい作用機構のシアノアクリレート系紫外線吸収剤が開発され、その後1990年代に高耐候という市場要求に応えるべくトリアジン系紫外線吸収剤が開発され、今日に至っている。各紫外線吸収剤の特長を以下の図1に示す。

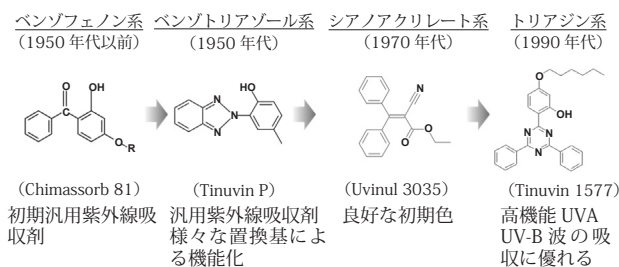


図1 紫外線吸収剤の代表的な種類

2.2 紫外線吸収剤の作用機構および効果

太陽光や照明器具から発せられる紫外線はプラスチックにとって劣化の大きな要因の一つで、紫外線が長期間照射されると、プラスチックは変色、物性低下などを引き起こす。紫外線吸収剤はその紫外線を吸収し、それをプラスチックにとって影響の低い熱エネルギーに変換し放出することで、プラスチックの安定化に寄与する(図2)。

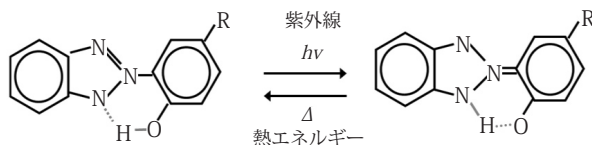


図2 紫外線吸収剤の作用機構

また、紫外線吸収剤をプラスチックに添加した場合の吸光度はランバート・ベール (Lambert-Beer) の法則に従う。

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

A : 吸光度 ε : モル吸光度 [L/mol/cm]
 c : 濃度 [mol/L] d : サンプル厚 [cm]

図3 ランバート・ベールの法則

つまり、厚みの厚いプラスチック部品の場合、比較的低濃度の紫外線吸収剤で紫外線を吸収することができるが、フィルムや繊維などの薄いプラスチック部品の場合、添加濃度を上げる、もしくはモル吸光度の高い紫外線吸収剤を選択する必要がある。

2.3 紫外線吸収剤の選び方

紫外線吸収剤を選択する際に最初に考察しなければならないのは、プラスチックの加工温度に対応する耐熱性、加工プロセスに対応する物性、相溶性などである。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を代表例にとり、以下いくつか実例を図4に示す。

	Tinuvin P	Tinuvin 326	Tinuvin 571	Tinuvin 360
融点	128 ~ 132°C	137 ~ 141°C	-56°C	> 195°C
5%減量温度 (TGA, 空气中)	200°C	240°C	270°C	370°C
相溶性の良い樹脂例	ポリ塩化ビニル スチレン系樹脂	ポリオレフィン スチレン系樹脂	ポリウレタン エラストマー	アクリル樹脂 ポリカーボネート

図4 ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の代表的な種類

また、プラスチックの種類によって、とくに劣化に寄与する紫外線の波長は異なる。紫外線吸収剤を選択する際には、この劣化に寄与する紫外線波長を強く吸収する紫外線吸収剤を選択すると効果的である。

さらにはその紫外線吸収剤そのものの耐候安定性も用途によっては重要なファクターとなりうる。特に建材や自動車など、長期の耐用年数を必要とする部品の場合、使用される紫外線吸収剤もその部品の耐用年数以上の耐候安定性を示す必要がある。

3 Tinuvin 1600 の紹介

3.1 Tinuvin 1600 の特長

弊社の新規高耐候紫外線吸収剤 Tinuvin 1600 は特に長期の耐候性が要求される建材、自動車用途の透明なフィルム、シートに推奨される製品である。

最新のトリアジン系紫外線吸収剤で、非常に高い紫外線吸光度を持ちながら、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂またポリエステル樹脂の劣化を促進する 280 ~ 350nm の紫外線領域に非常に高い吸収を持たせることでこれらの樹脂の劣化を効果的に防止する (図5)。

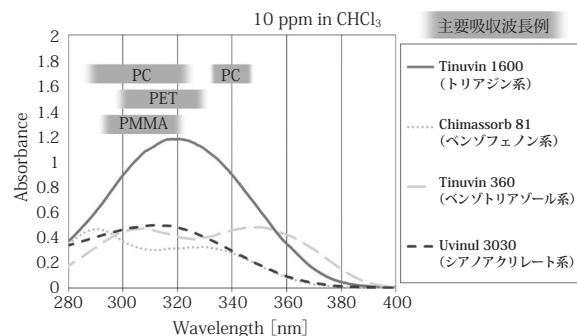


図5 紫外線吸収剤の吸収波長と樹脂の劣化波長

さらに、熱重量測定 (TGA) における 5% 減量が 410°C と極めて高い耐熱性を有するため揮発性が低く、加工温度が高温になる上記樹脂にも適する (図6)。

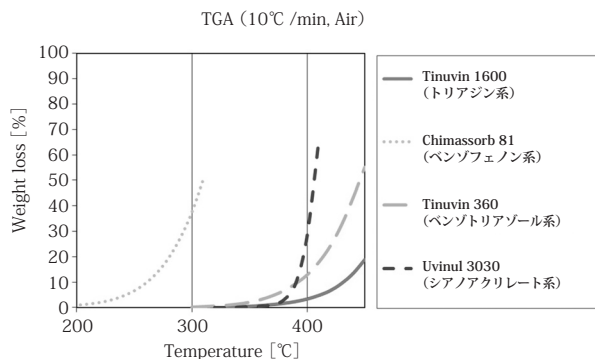


図6 各種紫外線吸収剤の熱重量測定

さらに、Tinuvin 1600 自身も非常に優れた耐候性を示すため、長期の耐候性が必要な用途に強く推奨される。

所定の添加量の紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤をベース処方として 1% 添加した PMMA フィルムを溶液キャスト法により作成し、キセノン促進耐候試験（雨なし）を行い、紫外線吸収能力の経時変化（図 7）を測定した。

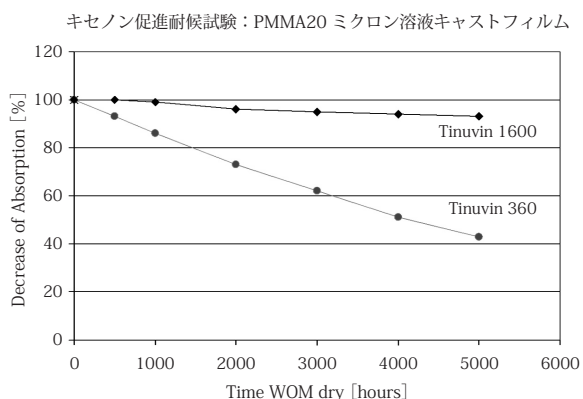


図 7 キセノン促進耐候試験による紫外線吸収能の経時変化

上述のとおり、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 Tinuvin 360 と比べ、トリアジン系紫外線吸収剤 Tinuvin 1600 は強固な骨格を持つため、5000 時間を超えてもなお 90% 以上の紫外線吸収能を保持した。

3.2 Tinuvin 1600 を用いた耐候試験結果

3.2.1 ポリカーボネートフィルムの試験結果

所定の添加量の紫外線吸収剤を添加したポリカーボネートフィルムを押し出し成型により成型し、キセノン促進耐候試験を行った。

色調変化（デルタ E）を測定したところ、図 8 に示すように、紫外線吸収剤なしでは 2000 時間を超えたところでデルタ E が 10 を超える結果となった。また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の Tinuvin 360 と比較し、7% の Tinuvin 360 と 2% の Tinuvin 1600 がほぼ同等のデルタ E を示した。

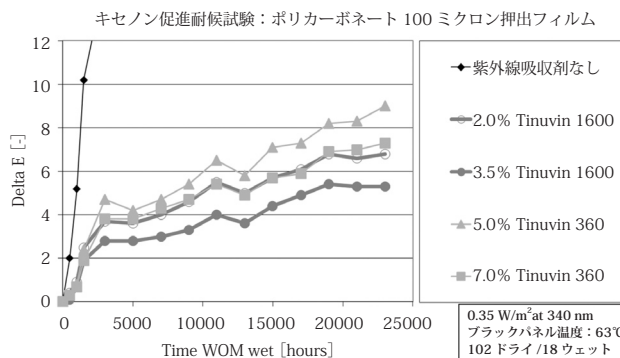


図 8 ポリカーボネートフィルムの促進耐候試験（色調変化）

また同サンプルの明澄度（Clarity）も測定したところ、図 9 に示すように Tinuvin 1600 は 2 万時間を超える試験時間でも 95% 以上の明澄度を保持し、また Tinuvin 360 と比較し、7% の Tinuvin 360 と 2% の Tinuvin 1600 がほぼ同等の明澄度保持という結果になった。

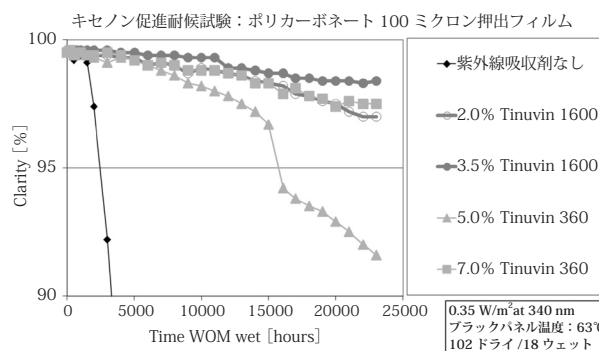


図 9 ポリカーボネートフィルムの促進耐候試験（明澄度）

3.2.2 アクリルフィルムの試験結果

所定の添加量の紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤をベース処方として 1% 添加した PMMA フィルムを溶液キャスト法により作成し、キセノン促進耐候試験を行った。

色調変化（デルタ E）を測定したところ、図 10 に示すように Tinuvin 1600 がもっとも色調変化を抑える結果となった。また、本試験では紫外線吸収剤を添加しないフィルムはヘイズの上昇がみられた。

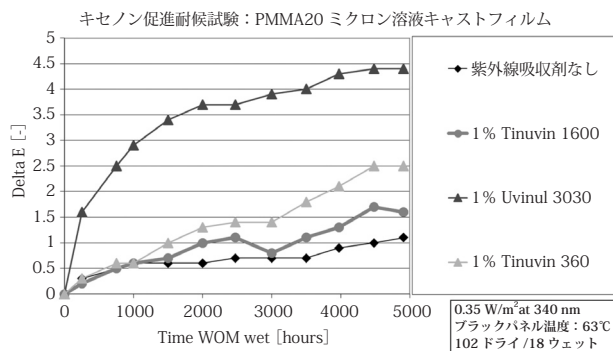


図 10 アクリルフィルムの促進耐候試験（色調変化）

4 実際の応用例

Tinuvin 1600 は世界中ですでに多くの採用実績があり、その採用例は増えている。例えば図 11 のようにイタリアミラノ市のショッピングモールのガラス代替のポリカーボネート製天井窓に採用されている。

また日本国内においてもポリカーボネート樹脂シート、アクリル樹脂フィルム、共押し成形品など、長期耐候性を求める用途を中心に採用が進んでいる。



図 11 Tinuvin 1600 のポリカーボネート製窓への採用例
(写真提供：Ceetrus Italy Spa and Chapman Taylor Milan)

5 おわりに

冒頭でも述べたが、プラスチック市場の成長とともに、プラスチック添加剤に求められる役割は大きくなっている。プラスチック添加剤には大きく 2 つの役割がある。1 つはプラスチックの機能を長期に保持する役割、もう一つはプラスチックに新たな機能を付加する役割、である。

例えば軽量化を求める自動車用途金属代替のような分野はそのプラスチックの機能保持と機能付加の両方を満たすことができなければその用途での採用は難しい。

本稿ではプラスチックの機能保持を可能とするプラスチック添加剤の中で、特に紫外線吸収剤を中心に述べてきた。中でも機能保持が難しい高温加工透明フィルムに適した新規高耐候紫外線吸収剤 Tinuvin 1600 について、その特長を紹介した。本稿の内容がプラスチックの新しい用途開発につながれば幸いである。

参考文献

- 1) Handbook of Material Weathering 4th edition (ISBN 978-1-895198-38-6)
- 2) Plastic Additives Handbook (ISBN 3-446-21654-5)