

超微粒子酸化亜鉛について



岸本 淳*

1. はじめに

今、地球環境悪化に対する改善が世界的に求められており、特にオゾン層の破壊や地球温暖化問題は切実である。オゾン層の破壊に伴う紫外線量の増大や従来にない短波長の紫外線が地上に到達することで皮膚癌等の発生率が増加する傾向にあり、防御対策が重要になっている。また、生活の質的向上に伴い、安全・衛生・一健康などへの関心が高くなっている。更に最近のMRSA院内感染や、O-157の大量発生が社会的問題になるほど、衛生加工の要望が一段と高まっている。

このような状況を背景に、当社が開発した超微粒子酸化亜鉛をベースとした紫外線遮蔽・抗菌・防臭・消臭等の多機能コーティング材は多方面から注目されている。

本稿では超微粒子酸化亜鉛の基本物性及び製品と応用例について紹介する。

2. 超微粒子酸化亜鉛の物性及び特性

(1) 基本物性

酸化亜鉛は亜鉛華とも呼ばれ六方晶系ウルツ鉱型構造を持つ白色粉末である。主な用途はゴム製品等の加硫促進剤、白色顔料、珪瑯、医薬、化粧品などである。また、電気的、光的特性（半導体、先導電性、圧電性、リン光、光化学等）を利用した分野で使用されている。

物理的には、250 以上では格子欠陥により黄色となり、冷却すると白色に戻る。融点1975（加圧下）、昇華点1750 で熱的に安定である。また、真比重は5.6であり、屈折率は2.01で比較的高いが、

化学的には、空気中の水分や炭酸ガスを吸収しやすく、酸、アルカリを中和するはたらきがある。表-1に亜鉛華と超微粒子酸化亜鉛の比較を示す¹⁾²⁾。

表-1 超微粒子酸化亜鉛と亜鉛華の比較

項目		超微粒子酸化亜鉛	亜鉛華(一号)
粉体特性	粒子径(nm)	5~40	450~600
	かさ比重(g/ml)	0.1~0.2	0.4~0.6
	比表面積(m ² /g)	40~100	4.0~5.0
	吸油量(ml/100g)	90~100	10~15
基本特性	結晶格子	六方晶系	
	格子定数(Å)	a : 3.24 c : 5.12	
	密度(g/cm ³)	5.6	
	屈折率	2.01	
	融点(°C)	1,975	
	昇華点(°C)	1,750	
	線膨脹率(10 ⁶ /°C)	10.0	
硬度(モース)	4		

(2) 光学特性

(2)-1. 紫外線遮蔽性

物質が可視光域で透明であるためには、短波長側の吸収端が紫外線域にあり、長波長側の吸収端が赤外線域にある必要がある。酸化亜鉛・酸化チタンなどの半導体酸化物がこの条件を満たし、周期的ポテンシャル場によって、電子の存在し得るエネルギー状態は、離散的な帯（バンド）構造をとる³⁾。

価電子帯の上端と伝導帯の下端間のエネルギー差はバンドギャップE。と呼ばれ、酸化亜鉛・酸化チタン（ルチル型）のE。は各々3.2, 3.0eVである。バンドギャップ以上のエネルギーを持った光が照射されると、電子は価電子帯から導電帯へ励

起され光は吸収される。酸化チタンの場合、バンドギャップに相当する波長は420nmとなり、紫外線の全領域に対し有効に吸収するはずであるが、電子の励起が間接遷移であるため、実際の吸収はこれより短波長の320nmから始まり、420nmに向かってブロードに吸収する。

これに対して、酸化亜鉛は電子の励起が直接遷移であるため、バンドギャップに相当する375nmからシャープに吸収するので紫外線吸収材として特に優れている。

(2)-2. 散乱

物質が透明であるためには、可視光域に吸収がないことに加え、散乱のないことが条件である。

粒子による光の散乱は、粒子サイズにより大きい方から、幾何散乱、回折散乱、ミー散乱、レイリー散乱に区分さる。一般に波長の1/2の粒子径が最も散乱が大きく、この粒子径からはずれ、粒子径が小さくなるとレイリー散乱式⁴⁾より、粒子径の6乗に比較して散乱は急激に小さくなり、透明性が得られる。超微粒子酸化亜鉛の一次粒子径は5~40nmと可視光の最短波長(400nm)の1/2より十分に小さいため、草分散することで透明にすることができる。

$$K_s = \frac{4\pi^5 d^6}{3\lambda^4} \left(\frac{M^2 - 1}{M^2 + 1} \right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

Ks : 散乱係数, λ : 波長, d : 粒子径
 M = n1/no
 no : 基質の屈折率
 n1 : 分散物質の屈折率

また、レイリー散乱式より、粒子の屈折率がバインダーの屈折率(約n=1.5)に近い方が優位であり、酸化チタン(ルチル型)の屈折率がn=2.7なのに比べ、酸化亜鉛の屈折率はn=1.9と低いため、(M²-1/M²+1)の式から約1/4倍の散乱

係数になり、より透明性を得やすいことが分かる。

3.製品の種類と特徴

(1) 製品の種類

ここに紹介する当社の多機能コーティング材は、当社が独自に開発した超微粒子酸化亜鉛を各種溶剤及びビヒクルに高分散させたもので、表-2に示す種類がある。

表-2に示した製品は、水系と有機溶剤系に大別できる。また、それぞれにノーバインタイプとバインダータイプがある。

ZS-303はトルエン分散液で、ニーズにあわせた有機溶剤可溶性バインダーを添加して使用することができる。ZR-133は、ZS-303にポリエステル樹脂バインダーを組み合わせた製品である。ZW-143は水分散液で、ニーズにあわせた水溶性バインダーやエマルジョンバインダーを添加して使用することができる。ZE-143は、ZW-143に耐洗濯性のあるアクリル系エマルジョンバインダーを組み合わせた製品である。

(2) 特徴

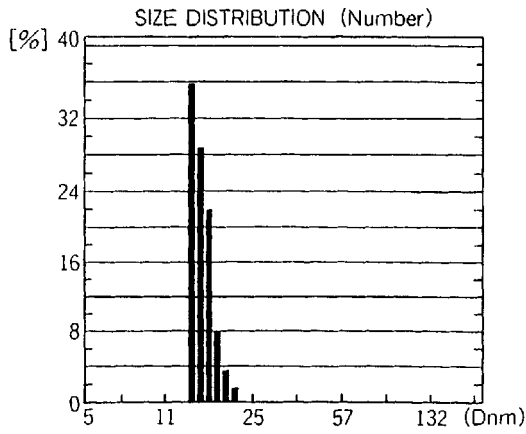
本コーティング液は、超微粒子酸化亜鉛を使用しているため次のような特徴がある。

- ①透明性が高い
 一次粒子径が5-40nmの超微粒子を図-1に示すようにほぼ単分散させているため、コーティング膜は透明で基材の色相に影響しない。
- ②安全性が高い
 酸化亜鉛は化粧品原料基準や日本薬局方に掲載されている原料で、人体に対して安全性が高く、有機系紫外線吸収剤や有機系抗菌剤に比べ極めて安全性が高い。
- ③紫外線遮蔽性能

図-2に超微粒子酸化亜鉛の分光反射曲線を示すが、この図より超微粒子酸化亜鉛は可視光(400

表-2 紫外線遮蔽・抗菌・消臭性コーティング液の種類

品名	タイプ	主溶剤	固形分(wt%)	粘度(cps)	主な用途
ZS-303	一液ノーバインダー	トルエン	32	1~5	各種コーティング液
ZR-133	一液ラッカー	トルエン	30	50~100	印刷・コーティング
ZW-143	一液ノーバインダー	水	30	2~10	各種コーティング液
ZE-143	二液熱硬化	水	30	2~200	繊維・コーティング



試料：ZW - 143
 測定：電気泳動光散乱光度計
 分散粒子径：数量平均15.2nm
 重量平均20.3nm

図 - 1 超微粒子酸化亜鉛の分散状態

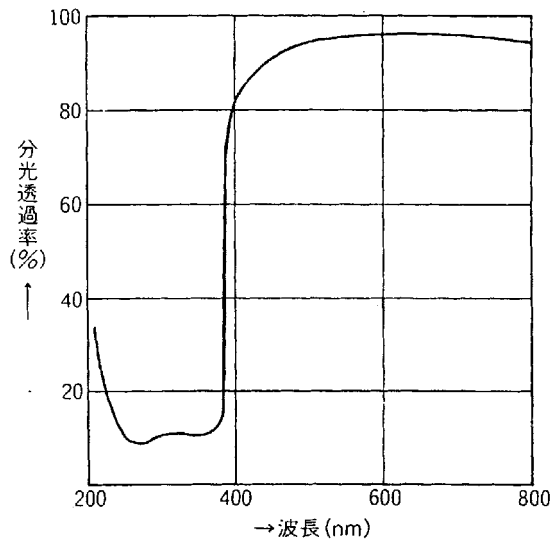


図 - 2 超微粒子酸化亜鉛の分光反射率

表 - 3 超微粒子酸化亜鉛の抗菌性

一般細菌について最小発育阻止濃度（MIC）を測定した。比較のため、亜鉛華（一号）及び他社の銀系無機抗菌剤についても同時に測定した。

試験概要：任意濃度に試料を添加した培地に，接種用菌液を接種培養後，育成が阻止される最小濃度をもって最小発育阻止濃度とした。

(ppm)

菌 類 \ 種 類	超微粒子酸化亜鉛	亜鉛華（一号）	銀系無機抗菌剤
黄色ブドウ球菌	125	1000	500
枯草菌	62	125	500
大腸菌	500	> 2000	500
肺炎かん菌	125	500	500
サルモネラ菌	1000	> 2000	500
MRSA	160*	—	500

* シェックフラスコ法

nm ~ 800nm) を全く吸収せず，375nm以下の紫外線を効率化に吸収することができる。また，有機系紫外線吸収剤と比べ，耐元性・耐熱性が高く，塗膜よりブリードアウトしないため，紫外線遮蔽能力の経時変化が小さい。

④抗菌性及び消臭性

Ag・Cu・Znの金属イオンに抗菌作用があることは昔から知られ，良く用いられている。特に酸化亜鉛は超微粒子酸化亜鉛にすることで抗菌力が飛躍的に高くなっている。

表 - 3に示すように超微粒子酸化亜鉛は，黄色ブドウ球菌，大腸菌，枯草菌，サルモネラ菌，肺炎かん菌及びMRSAに対して非常に強い効果がある。

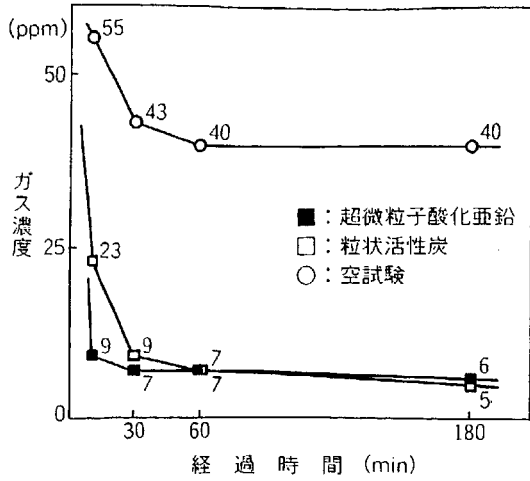
また，図 - 3に示すように消臭効果においても超微粒子酸化亜鉛は表面積が大きいことによる物理吸着と体臭の主成分である有機カルボン酸との化学消臭が同時に発揮されるため，効果が大きい。

4.製品の応用例

(1)フィルム・印刷物への加工

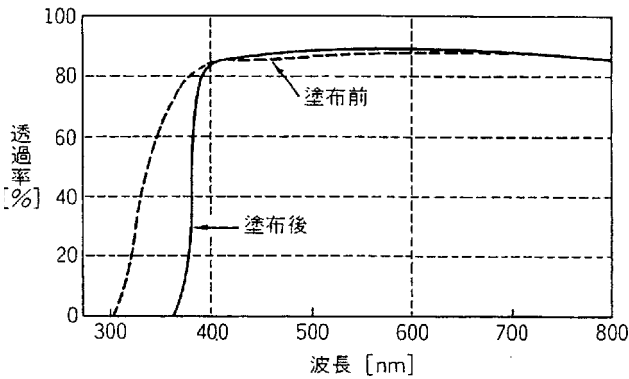
ZR - 133，ZE - 143やZS - 303またはZW - 143に適正樹脂バインダーを配合したインクをPET，OPP等の透明フィルムにコートすることで紫外線遮蔽性透明フィルムを作成できる。また，印刷物等に直接コーティングすることで退色防止加工ができる。

図 - 4にZR - 133を16mPETフィルムにリバーコートにて乾燥膜厚3µmになるように印刷



試料；超微粒子酸化亜鉛
 試薬及び器具：臭袋（株アレックス商会）
 イソ吉草酸（東京化成工業）
 ガス検知管（株ガステック）
 試験方法：試料1gを臭袋（25×25cm）に入れ、ヒートシールを施した後、窒素ベースのイソ吉草酸1ℓ（約50 ppm）を封入した。これを室温下で放置し、ガス検知管により、経時的に袋内の残存ガス濃度を検定した。また、試料を入れずに同様の操作を行い、空試験とした。

図 - 3 超微粒子酸化亜鉛の消臭効果



<塗布条件>
 コーティング液：ZR - 133
 塗布方法：バーコーター
 乾燥条件：100 × 10分
 基材：50 μmPETフィルム
 膜厚：3 μm

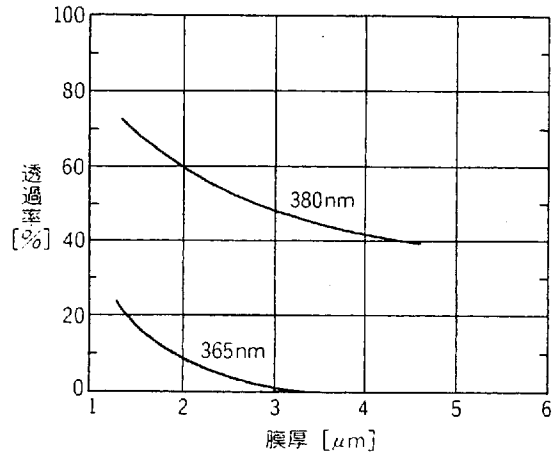
波長 (nm)	365	380	分光線透過率 (%)	ヘーズ (%)
透過率 (%)	0	40	88	0.3*

* ブランクを除く

図 - 4 ZR - 133の分光曲線

したものの分光曲線を示す。400nm - 800nm能力の可視光線に対して高い透明性を有し、かつ375nm以下の紫外線は完全に遮蔽する。

図 - 5に膜厚と紫外線の透過率の関係、図 - 6に膜厚とフィラー比の関係を示す。

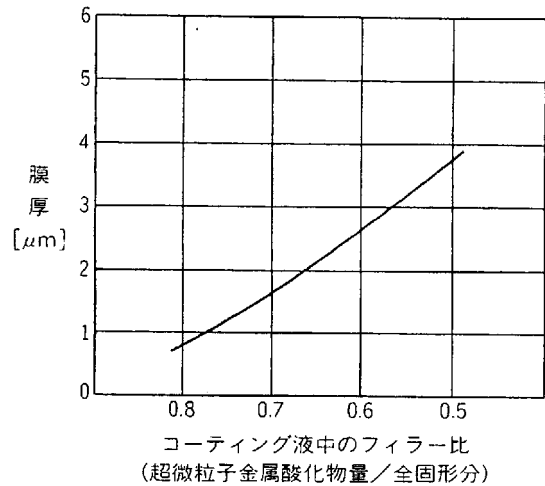


<塗布条件>

コーティング液：ZR - 133
 塗布方法：バーコーター
 乾燥条件：100 × 10分
 基材：ガラス

* 膜厚測定方法は、触針法によって行った。

図 - 5 ZR - 133の膜厚と分光透過率



<塗布条件>

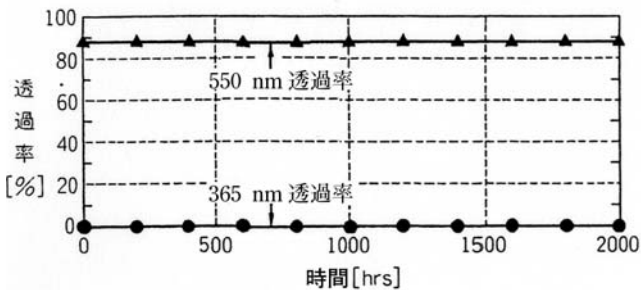
コーティング液：ZR - 133のフィラー比を変動させた
 塗布方法：バーコーター
 乾燥条件：100 × 10分
 基材：ガラス

* 膜厚測定方法は、触針法によって行った。波長365nmを100%カットする各フィラーでの最小膜厚を測定した。

図 - 6 フィラー比と膜厚の関係

紫外線吸収材としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系等の有機系紫外線吸収材があもが、而耐元性が低い・バインダー樹脂よりブリードアウトし易い・バインダー樹脂への溶解度が低いため、紫外線を十分に遮蔽するには20 μ m以上の膜厚が必要で印刷方法が限られなどの問題がある。

それに対しZR-133は、図-4, 5, 6に示すように数 μ mの膜厚で十分に紫外線を遮蔽することにより、グラビア印刷、リバースコーター印刷等の印刷に適している。また、超微粒子酸化亜鉛は分散・劣化せず、膜からのブリードアウトがなく長期間こわたり性能が維持される。図-7にサンシャインウェザオメーターによる耐元性試験結果を示す。2000時間後も可視光の透過率及び紫外線



<塗布条件>
 コーティング液：ZR-133
 塗布方法：パーコーター
 乾燥条件：100 ×10分
 基材：50 μ m PETフィルム
 膜厚：3 μ m

図一7 耐光性試験（サンシャインウェザオメーターによる促進）

遮蔽性は何ら変化しないことが分かる。

これらの、フィルムは退色防止フィルム、紫外線遮蔽性食品包装フィルム、抗菌性フィルム等に使われている。表-4にZR-133とZE-143をコーティングしたフィルムの抗菌性を示す。大腸菌に対し、ZR-133とZE-143の膜は99.99%以上の滅菌率になり、非常に高い抗菌性が得られている。

(2) 繊維・布地の加工

ZE-143やZW-143に適正樹脂バインダーを配合した加工液で、繊維及び布地を加工することにより、紫外線遮蔽性・抗菌性・防臭・消臭性の機能を付与することができる。

図-8にZE-143でパディング処理した布地の分光特性を示す。この図-8からわかるように、布地に対して超微粒子酸化亜鉛を約5000ppm付着(5wt%品)させるだけで、顕著な紫外線遮蔽が得られる。

図-9にZE-143でパディング処理した布地の耐洗濯性を示す。図-9より、洗濯後も遮蔽効果の劣化は見られない。

表-5にZE-143でパディング処理した布地の抗菌性を示す。表-5より、洗濯後の効果を含めて超微粒子酸化亜鉛を2500ppm付着させると、黄色ブドウ球菌での菌数増減僅差：5.7(綿ニット)が得られ、SEK基準=1.6以上より10⁴倍の効果となる。

表-6にZE-143でパディング処理した布地の消臭性を示す。表-6より、発生してしまった体

表-4 コーティングフィルムの抗菌性

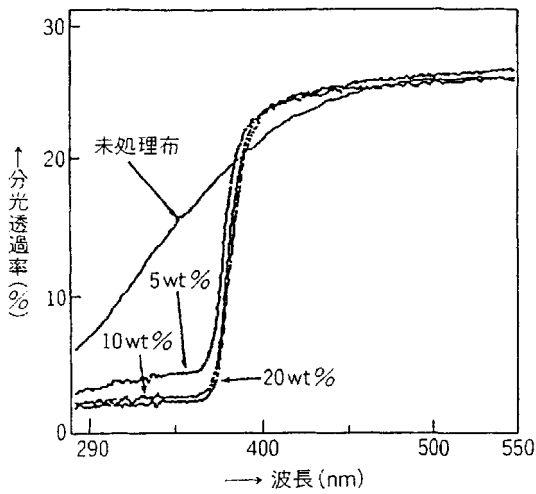
試料：A=50 μ mPETフィルム(ブランク)
 E=50 μ mPETフィルムにZE-143を乾燥膜厚0.5 μ mで塗布
 R=50 μ mPETフィルムにZR-133を乾燥膜厚0.5 μ mで塗布
 試験方法：銀等無機抗菌剤研究会抗菌加工製品の抗菌力試験法I
 フィルム密着法に準拠
 試験菌：大腸菌Escherichia coli IFO 3972

	検体 1	検体 2	検体 3	平均	滅菌率 (%)
開始時 (CFU/検体)	2.4 × 10 ⁵	2.5 × 10 ⁵	2.5 × 10 ⁵	2.5 × 10 ⁵	—
対照24時間後(CFU/検体)	3.7 × 10 ⁶	3.7 × 10 ⁶	3.6 × 10 ⁶	3.7 × 10 ⁶	—
A 24時間後 (CFU/検体)	3.5 × 10 ⁶	2.8 × 10 ⁶	3.9 × 10 ⁶	3.4 × 10 ⁶	—
R 24時間後 (CFU/検体)	5 >	5 >	5 >	5 >	> 99.99
E 24時間後 (CFU/検体)	4.0 × 10 ¹	5 >	5 >	1.7 × 10 ¹	> 99.99

臭に対しても効果が高く、洗濯後もこの効果を持続する。

このように、ZE-143のパディング液は1回の

加工で紫外線遮蔽性、抗菌性・防臭性、消臭性等の機能が一度に得られる。現在、ゴルフ、テニスなどのスポーツウェアや靴下などのアンダーウェア



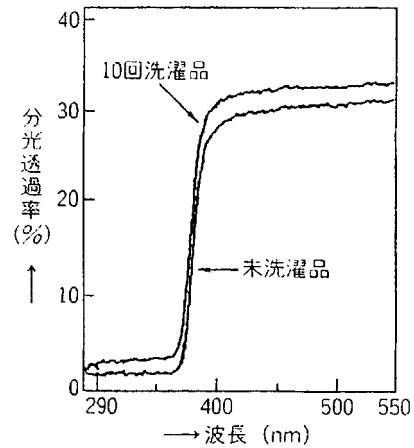
<処理条件>

布地：綿ニット

仕上剤：ZE-143

加工法：パディング(パッド80wt%絞り・乾燥100 ×2分・160 ×2分)

図-8 ZE-143付着量と紫外線遮蔽特性



<処理条件>

布地：図-8の10wt%品

洗濯法：JISL0217・103号に準拠

図-9 ZE-143の耐洗濯性と紫外線遮蔽性能

表-5 加工布の抗菌性

<処理条件>

布地：綿ニット及びポリエステルトロピカル 処理剤：ZE-143

加工方法：パディング 洗濯方法：JISL0217103号・モノゲンユニ 2g/L

布・洗濯条件 ZnO 付着量	綿ニット		ポリエステルトロピカル	
	洗濯前	10回洗濯後	洗濯前	10回洗濯後
2,500 ppm	5.5	5.7	5.0	5.3
10,000 ppm	5.7	6.0	5.4	5.7

注 1) 表中の数値は菌数増減僅差SEK基準では1.6以上で合格

表-6 加工布の消臭性

試験布：No.1=綿ニット(未加工), No.2=ZE-143をZnO量5,000ppmで処理(未洗濯)

No.2=ZE-143をZnO量5,000ppmで処理(10回洗濯品)

試薬及び器具：臭袋(東京硝子器機株)25×26cm・3L)

イソ吉草酸(関東化学株)特級試薬), ガス検知管(株)ガステック)

試験方法：布(1.5g)を臭袋に入れ、0.5%イソ吉草酸を0.75g布に含ませ、10分後に空気を封入した。これを室温下(20℃)で放置し、ガス検知管にて経時的に袋内のガス濃度を測定した。

消臭効果は、空気を封入した時点をゼロ時間として各時間のガス濃度で見た。

(ppm)

試験布	時間			
	5分	30分	60分	90分
No. 1	5.8	9.2	12.3	14.2
No. 2	0.0	0.0	0.0	0.0
No. 3	1.1	0.4	0.0	0.0

ア等に使用されている。

(3)その他の応用製品

上記したフィルム・印刷物，繊維・布地の紫外線遮蔽性，抗菌性・防臭性・消臭性加工以外にも次のような応用例がある。

①紫外線遮蔽性ラミネートフィルム

「ZFM - 110」

図 - 2に示す光学特性を有する熱溶融接着タイプ，常温接着タイプがあり，印刷物・カラーコピー等に貼ることで退色を防止する。また，ガラスに貼付して紫外線を遮蔽する。

②超微粒子亜鉛内包PMMA真球状微粒子

「ZB - 103C」

通常，化粧品に超微粒子酸化亜鉛を草分散に近い状態で配合するのは非常な技術的困難がある。

「ZB - 103C」は，超微粒子酸化亜鉛を真球状にポリメチルメタアクリレート（PMMA）樹脂中にほぼ草分散状態で内包させている。これを用いることで，化粧品中で超微粒子酸化亜鉛の優れた紫外線遮蔽性，透明性等の長所を最大限引き出し，同時に超微粒子であるがゆえの触媒活性の強さ，滑りの悪さ等の問題を解消している。

5.おわりに

超微粒子酸化亜鉛の特性と製品及び応用例について述べてきたが，それらは超微粒子酸化亜鉛が高分散されたことで，(1)可視光線透過性（透明性），(2)紫外線遮蔽性，(3)抗菌・防臭性，(4)消臭性，(5)耐熱性，(6)安全性が高いなどの特徴がある。

酸化亜鉛は，今年2月に米「FDA」のカテゴリ-1に登録され、紫外線遮蔽材として認知されている。今後多機能性紫外線遮蔽材として超微粒子酸化亜鉛が並々活用されていくことを期待する。また，当社は酸化亜鉛以外にも多くの機能性超微粒子と分散技術を所有しており，新たな要望に答えられるよう開発を進める所存である。

<文 献>

- 1) Stephenson, H.B.: Zinc Oxide and Lead Zinc Oxide, Pigment Handbook, Wiley, 1: 37~51. 1973
- 2) Brown, H.E.: Zinc Oxide, Ilzro: 5~18. 1976.
- 3) 苗木和雄ら: "電子材料の化学" 20. 丸善(1981)
- 4) Rayleigh: Proc. Roy. Soc.: 84 A 25. 1911.

