

耐熱性を有する透明ゲルの研究開発

鈴木昌資*¹ 齊田吉裕*² 平井宗助**¹ 加藤 弘**²

Research and Development Transparent Gel Having Heat Resistance

SUZUKI Masashi*¹, SAITA Yoshihiro*², HIRAI Sousuke**¹, KATO Hiroshi**²

抄録

耐熱性を有する基材であるイソブチレン・無水マレイン酸共重合ポリマー及びポリエチレンイミン系架橋剤について、溶媒及び界面活性剤等の条件を変えて調製し、香料を添加して、芳香剤用ゲルを作製した。これについて、耐熱性等の試験を行い、自動車用芳香剤として使用できるゲルの処方を見出すことができた。

キーワード：耐熱性，芳香剤，透明ゲル

1 はじめに

自動車用品店等では、数多くの自動車用芳香剤が販売されている。その中で、製品の売り上げを左右する要素のひとつが外観であり、これによりまず客の注意を引くのである。

芳香剤の基材には大きく分けて液体とゲルがあるが、後者の方が芳香性を保つ期間が長くなる。また、濁ったものより透明なものの方が見栄えが良くなるという長所がある。自動車用芳香剤という用途を考慮すると、真夏の炎天下における車内温度は 60 °C を超えることもあり、耐熱性は必須条件となる。しかし、これらの条件を満たす既存のゲルは、特許の対象となっている。そこで、本研究では、別の基材を使用し、様々な処方でゲルを作製し、その評価を行った。

2 実験方法

2.1 使用原料及びゲルの作製

本研究では、原料に次のものを使用した。^{1),2)}

・基材

イソブチレン・無水マレイン酸のアンモニア変性共重合ポリマー（㈱クラレ製イソバン）の分子量 55,000 ~ 65,000（以下「Ma-L」という）及び分子量 160,000 ~ 170,000（以下「Ma-H」という）

・溶媒

超純水、グリセリン及び3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール（㈱クラレ製ソルフィット、以下「So-M」という）

・界面活性剤（花王㈱製）

ノニオン系ポリオキシエチレンアルキルエーテル（花王㈱製エマルゲン）で曇点が 56 °C のもの（以下「Su-NL」という）及び 100 °C 以上のもの（以下「Su-NH」という）並びにアニオン系ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王㈱製ペレックス、以下「Su-A」という）

*¹ 材料技術部（現 環境技術部）

*² 材料技術部

**¹ アイティーシール有限会社

**² 長谷川香料株式会社

- ・香料 (長谷川香料(株)製)
 - ローズタイプ香料 (以下「Sp-R」という)
 - ラベンダータイプ香料 (以下「Sp-L」という)
 - ピーチタイプ香料 (以下「Sp-P」という)
- ・架橋剤
 - ポリエチレンイミン (株)日本触媒製エポミン)
- ・その他
 - 過酸化水素水(35%)

実験では、容量 100mL のガラス瓶を使用し、超純水 40mL に基材を溶解し、これに So-M2.5 mL、グリセリン1mL、香料1.5mL 及び界面活性剤を加え、最後に架橋剤0.1mL を添加した。

2.2 基材の決定

基材として、Ma-L を 3g 及び 6g、Ma-H を 2.0g、2.2g、2.5g 及び 3.0g の 6 種類でそれぞれゲルを作製し、その物性を確認した。

2.3 界面活性剤の決定

親油性である香料を添加して、基材、溶媒及び架橋剤のみでゲルを作製すると白濁してしまう。よって、これを防ぐために界面活性剤を使用した。Su-NL、Su-NH 及び Su-A を単独若しくは混合して、それぞれ 4.0mL 又は 10.0mL 加え、各々の香料について、常温、4℃、60℃、70℃及び 80℃における白濁の有無を確認した。

2.4 着色の抑制

香料を加えてゲルを作製すると、香料が架橋剤と反応し、着色 (黄色) する。製品化の際には、見栄え及び着色の容易さから、無色透明なものが求められている。そこで、着色の抑制について、次の試験を行った。

2.4.1 アルコールによる架橋

イソブチレン・無水マレイン酸共重合ポリマーは、-OH で架橋できることから、アルコール (エチレングリコール及びグリセリンそれぞれ 5mL 及び 10mL) を加えゲル化の可否を確認した。

2.4.2 架橋剤の低減

ポリエチレンイミンを添加する量を 0.01mL、0.02mL 及び 0.05mL に減量して、ゲル化の可否及び着色の程度を確認した。

2.4.3 過酸化水素水の添加

架橋剤を添加する前に、過酸化水素水 (35%) を 0.1mL、0.2mL、0.5mL 及び 1.0mL 添加し、それぞれにおけるゲル化の可否及び着色の程度を確認した。

3 結果及び考察

3.1 基材

基材について、その実験結果は表 1 のとおりである。

表 1 基材による物性

| | | ゲル化 | 弾力性 | 亀裂 | 着色 |
|------|------|-----|-----|----|----|
| Ma-L | 3.0g | × | — | — | — |
| | 6.0g | ○ | 大 | 無 | 強 |
| Ma-H | 2.0g | ○ | 大 | 無 | 弱 |
| | 2.2g | ○ | 大 | 無 | 弱 |
| | 2.5g | ○ | 小 | 有 | 弱 |
| | 3.0g | ○ | 小 | 有 | 弱 |

Ma-L の場合、3.0g ではゲル化せず、6.0g ではゲル化し弾力性は有するが、黄色を強く呈した。これに対し、Ma-H の場合、2.5g 及び 3.0g ではあまり弾力性が無く、乾燥するとゲルの表面に亀裂が生じたが、2.0g 及び 2.2g では弾力性を持ち、乾燥後も亀裂は生じなかった。また、着色の程度も Ma-L より弱かった。なお、2.0g ではゲルが軟らかすぎるため、2.2g を最適値とした。

3.2 界面活性剤

界面活性剤について、その実験結果は図 1 及び表 2 のとおりである。

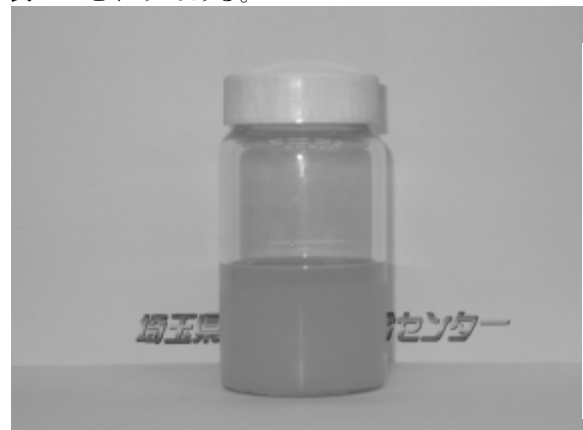


図 1 白濁したゲル

表2 界面活性剤の組み合わせによるゲルの状況

| 界面活性剤 (mL) | | | 香料 (mL) | | | 状況 | | | | | 備考 |
|------------|-------|------|---------|------|------|----|----|-----|-----|-----|-------|
| Su-NL | Su-NH | Su-A | Sp-R | Sp-L | Sp-P | 4℃ | 常温 | 60℃ | 70℃ | 80℃ | |
| 4.0 | | | 1.5 | | | ○ | ○ | × | × | × | |
| 4.0 | | | | 1.5 | | ○ | ○ | × | × | × | |
| 4.0 | | | | | 1.5 | ○ | ○ | × | × | × | |
| | 4.0 | | 1.5 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 4.0 | | | 1.5 | | — | × | — | — | — | |
| | 4.0 | | | | 1.5 | — | × | — | — | — | |
| | | 4.0 | 1.5 | | | — | × | — | — | — | |
| 3.5 | | 0.5 | 1.5 | | | — | × | — | — | — | 二層に分離 |
| 3.0 | | 1.0 | 1.5 | | | — | × | — | — | — | 二層に分離 |
| | 3.5 | 0.5 | 1.5 | | | ○ | ○ | × | × | × | |
| | 3.0 | 1.0 | 1.5 | | | — | × | — | — | — | 二層に分離 |
| | 10.0 | | | 1.5 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 10.0 | | | | 1.5 | × | ○ | ○ | ○ | ○ | |

※ 状況の「○」は透明、「×」は白濁、「—」は常温で白濁したため試験を行っていない。

使用量 4.0mL の場合、Su-NL は、低温は白濁しないが、高温では約 50℃で白濁した。また、Su-NH は高温は 80℃でも白濁しないが、香料により常温及び低温で白濁した。そこで、使用量を 10.0mL に増やしたところ、常温での白濁は抑えられたが、香料が Sp-P の場合は、低温で再度白濁した。なお、Su-A はそれ単独でも、Su-NL 若しくは Su-NH との混合でも常温で白濁し、さらに、ゲルが二層に分離するものも見られた。

3.3 着色の抑制

着色の抑制について、その実験結果は、図2及び表3のとおりである。

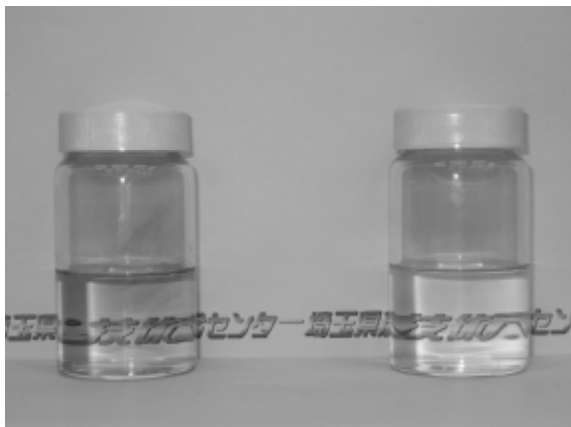


図2 着色を抑制した透明ゲル (右側)

表3 着色の抑制

| | | 使用量 (mL) | | ゲル化 | 着色 |
|------------|-----------|----------|------|-----|----|
| | | 試薬 | 架橋剤 | | |
| アルコールによる架橋 | エチレングリコール | 5 | 0 | × | 無 |
| | | 10 | 0 | × | 無 |
| | グリセリン | 5 | 0 | × | 無 |
| | | 10 | 0 | × | 無 |
| 架橋剤の低減 | | — | 0.01 | × | 強 |
| | | — | 0.02 | × | 強 |
| | | — | 0.05 | × | 強 |
| 過酸化水素水 | | 0.1 | 0.1 | ○ | 弱 |
| | | 0.2 | 0.1 | × | 弱 |
| | | 0.5 | 0.1 | × | 無 |
| | | 1.0 | 0.1 | × | 無 |

※ ゲル化の「○」はゲル化したもの

「×」はゲル化しなかったもの

アルコールによる架橋は、エチレングリコール及びグリセリンともゲル化しなかった。

架橋剤の低減については、0.01mL及び0.02mLでは、まったくゲル化せず、また、0.05mLでも、完全なゲルにはならなかった。なお、架橋剤の使用量を低減しても、ほとんど抑制効果は見られなかった。

過酸化水素水の添加は、0.5mL 及び 1.0mL では、ほぼ無色、また、0.1mL 及び 0.2mL でも、大きな抑制効果が見られた。しかし、0.2mL 以上添加するとゲル化しなかった。

4 まとめ

本研究の結果、耐熱性を有する透明ゲルとしてひとつの処方が得られた。これを表4に示す。

表4 透明ゲルの処方

| | 割合 (wt%) |
|---------------|----------|
| 溶媒 (水) | 69.5 |
| 基材 (Ma-H) | 3.8 |
| 溶媒 (So-M) | 4.3 |
| 溶媒 (グリセリン) | 2.3 |
| 界面活性剤 (Su-NH) | 17.4 |
| 香料 | 2.3 |
| 過酸化水素水 | 0.2 |
| 架橋剤 | 0.2 |

※ 割合は、全体を 100 とした場合の wt%

しかし、次の課題も見られた。

- ・ゲル化時間の短縮
- ・白濁現象及び着色の完全な抑制

今後、これらを解決し、実用化につなげていきたい。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました有限会社グランテックの永澤 滋様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 長田義仁, 梶原莞爾: ゲルハンドブック, エヌ・ティー・エス, (1997)
- 2) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭: 化学大辞典, 東京化学同人, (1989)