

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「カプサイシンとインターカレーション技術による循環環境対応型生物忌避剤
のプラスチック成形技術の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成24年 3月

委託者 関東経済産業局
委託先 公益財団法人千葉県産業振興センター

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
(1) 研究開発の背景と目的	1
(2) 研究の概要	1
1-2 研究体制（研究組織、研究者氏名、協力者）	3
(1) 研究組織（全体）	3
(2) 研究者、協力者	3
1-3 成果概要	4
1-4 当該研究開発の連絡窓口	4
第2章 本論（研究開発の詳細）	5
2-1 層状複水酸化物へのカプサイシンのインターカレーションの検討	5
(1) 合成方法の検討	5
(2) 事業化向け生産方法の基礎実験	5
2-2 層状複水酸化物へのインターカレーションの事業化規模での合成実験	7
(1) 大量合成実験と機械設備の改良	7
2-3 カプサイシンをインターカレートした層状複水酸化物を配合した各種樹脂の 成形加工方法と成形物の物性評価、及び塗料化の検討	8
(1) 成形加工方法の検討	8
(2) 塗料化の検討	9
2-4 生物忌避性の評価	11
(1) 昆虫に対する評価	11
(2) 海洋生物に対する評価	13
(3) 陸上小動物に対する評価	16
2-5 カプサイシンをインターカレートした層状複水酸化物を配合した樹脂の耐久性、 カプサイシンの揮発性、安全性の評価	17
(1) 溶出試験	17
(2) 海水掛け流し後の塗料からのカプサイシンの溶出試験	18
(3) 揮発性試験	19
(4) 安全性試験	19
2-6 市場調査・分析	20
第3章 全体統括	20

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景と目的

情報家電では、配線が鼠にかじられたり、様々な昆虫が機器内へ入り込むと大きな障害を及ぼす。そのため、家電製品の筐体や電線被覆には、防鼠・防虫性の付与が望まれている。現状では薬物を家電部品・製品の樹脂に配合して成形加工することにより、防鼠・防虫効果を付与している。しかし、成形加工段階や使用中における有害化学薬物の環境への放出、廃棄処分時の含有化学薬物の溶出など、土壌汚染や海洋・河川汚染等が大きな問題となっている。強力な防鼠・防虫・防水生生物効果を持ち、しかも、環境汚染のない素材と成形加工技術を開発することが望まれているが、いまだ実用化された製品はない。

本研究では、強力な生物忌避性を持つカプサイシンに着目し、環境にやさしく、かつ耐久性の高い防鼠・防虫・防水生生物効果を有する環境対応プラスチックの開発と、成形加工方法を検討した。

(2) 研究の概要

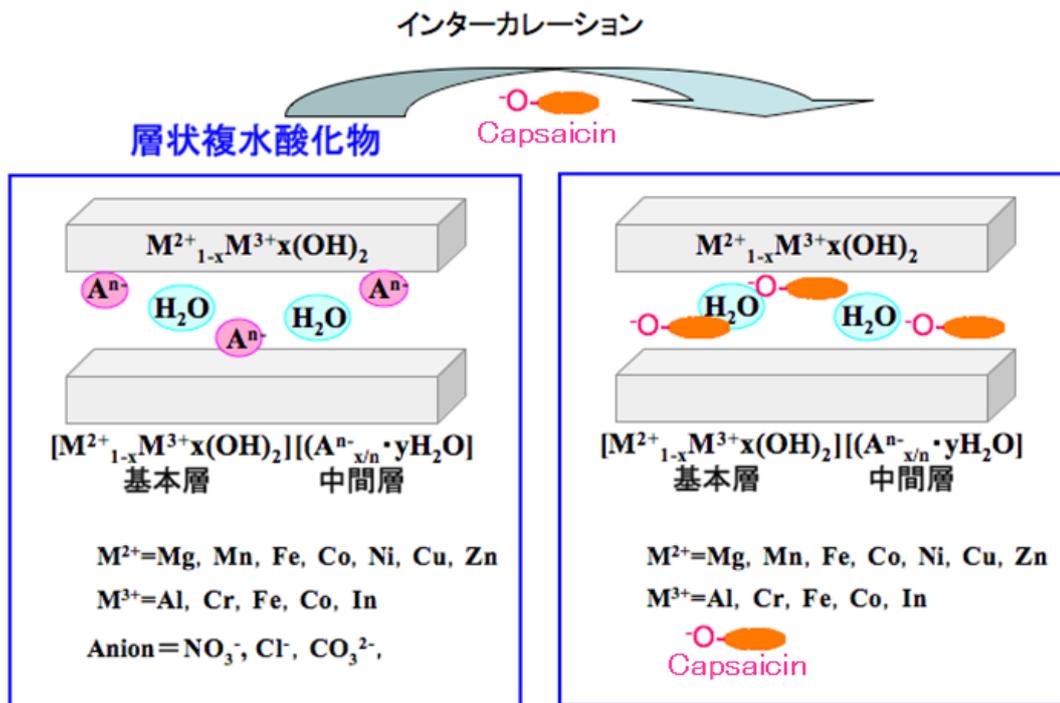
カプサイシン (Capsaicin) は天然由来の環境対応物質であり、強力な生物忌避性を持ち、また自然還元しやすい特徴を持つ。本研究では、カプサイシンを層状複水酸化物 (LDH : Layered Double Hydroxide) へインターカレートすることにより、カプサイシンの揮発性の制御と樹脂中への均一分散を可能にする環境対応プラスチックを開発し、その成形加工方法の確立を検討する。また、インターカレーションにより、樹脂中からのカプサイシンの放出を任意に制御することも併せて目指す。これにより化学薬品を使用しない、環境適応型プラスチック製品等の高度化を図ることを目的とする。

具体的には、事業化に向け、大きく以下の6項目について研究を行う。

- ① 層状複水酸化物へのカプサイシンのインターカレーションの検討
- ② 層状複水酸化物へのインターカレーションの事業化規模での合成実験
- ③ カプサイシンをインターカレートした層状複水酸化物を配合した各種樹脂の成形加工法及び成形物の物性評価
- ④ 生物忌避性の評価
- ⑤ カプサイシンをインターカレートした層状複水酸化物を配合した樹脂の耐久性、カプサイシンの揮発性、安全性の評価
- ⑥ 市場調査・分析

本開発テーマの核技術である「インターカレーション」に関する説明、従来技術との比較について図 1.1.1、図 1.1.2 に示す。

なお、以下、カプサイシンをインターカレートした層状複水酸化物を「LDH-Cap」と略記する箇所もあり。



【インターカレーション】分子または分子集団が他の2つの分子または分子集団の間に入り込む可逆反応のこと。すなわち、グラファイトや粘土鉱物など多層構造を持つ無機化合物の層間に有機化合物が可逆的に入り込む現象。層間に取り込まれた有機化合物は、一般に安定化することが知られている。

図 1.1.1 インターカレーション概念図

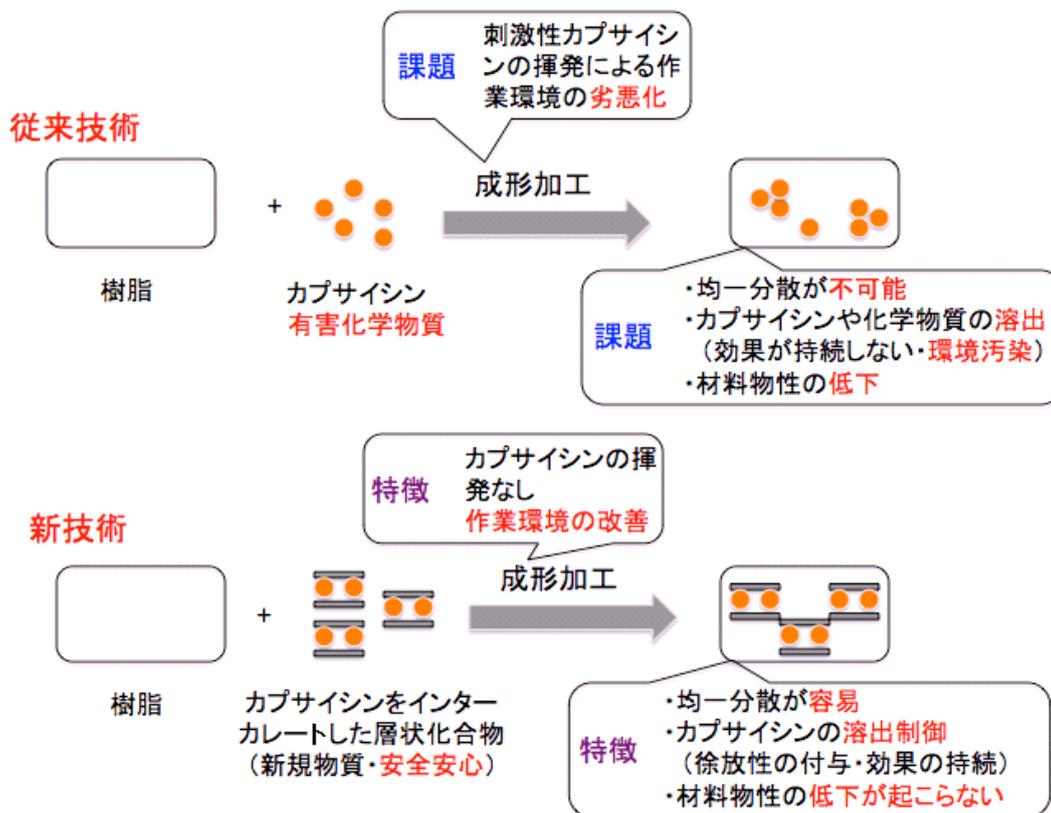
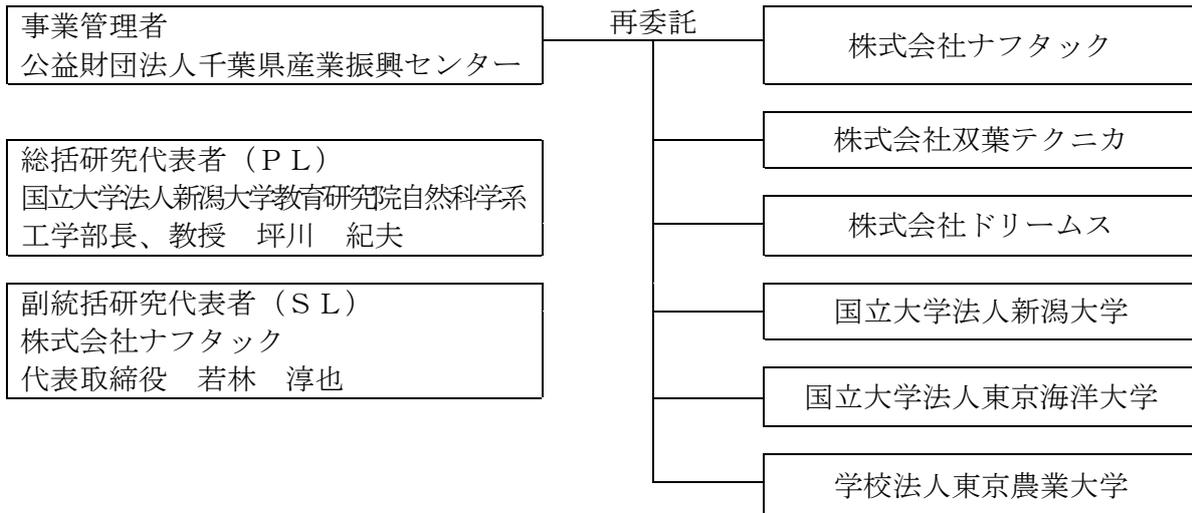


図 1.1.2 生物忌避剤に関する従来技術との比較

1-2 研究体制（研究組織、研究者氏名、協力者）

(1) 研究組織（全体）



(2) 研究者、協力者

1) 株式会社ナフタック

氏名	所属・役職
若林 淳也	代表取締役（サブリーダー）
上野 彰	顧問

2) 株式会社双葉テクニカ

氏名	所属・役職
皆川 真人	代表取締役

3) 株式会社ドリームス

氏名	所属・役職
西 政行	代表取締役
清水 潤	製造部 製造一課・課長
長澤 隆弘	製造部 製造一課・係長
秋葉 健司	製造部 製造一課・研究員
佐藤 孝弘	製造部 製造一課・研究員

4) 国立大学法人新潟大学

氏名	所属・役職
坪川 紀夫	教育研究院自然科学系・工学部長 教授(プロジェクトリーダー)

5) 国立大学法人東京海洋大学

氏名	所属・役職
中村 宏	産学・地域連携推進機構・准教授
山川 紘	産学・地域連携推進機構・客員教授
尾長 幸夫	産学・地域連携推進機構・技術移転コーディネータ

6) 学校法人東京農業大学

氏名	所属・役職
飯島 倫明	地域環境科学部 森林総合科学科・教授
瀬山 智子	地域環境科学部 森林総合科学科・助教

7) 千葉県産業支援技術研究所

氏名	所属・役職
根本 久志	食品化学部化学環境室・上席研究員（アドバイザー）

1-3 成果概要

平成21年度より3年間の研究開発を行った。各年度ごとの成果は次のとおりである。

1) 平成21年度の成果概要

- LDH-Capの事業化規模合成方法として「共沈法」が適している。
- LDH-Cap製造事業化パイロットプラントを設置し、大量生産実験を開始。
- 生物忌避試験として、フジツボ、シロアリでの室内実験を開始。シリコン樹脂へのLDH-Cap添加濃度が0.2%を超えると、素材からの溶出でフジツボの幼生は大きなダメージを受けた。
- ラット、ウサギを用いた安全性試験結果では大きな課題はないことが判明した。

2) 平成22年度の成果概要

- 共沈法でLDHへのカプサイシンのインターカレート量の目標値(0.6g/1.0g)を達成。
- 反応装置の温浴化、製品の顆粒化により、生産性、作業性の改善が図れた。
- 小型押出成形機を使用し、LDH-CapをPS、PPに混練した樹脂成形試験を実施。分散性など良好であることが分かった。
- 生物忌避試験として、事業化を踏まえた濃度(LDH-Cap10%程度)でフジツボ、シロアリおよびラットへの実験を開始。フジツボの幼生を使った室内実験では、樹脂素材でカプサイシン溶出速度が異なるため、幼生への影響も相違がみられた。また、海域での浸漬試験は、浮遊幼生の少ない時期であったため検討できる結果は得られなかった。
- 人工海水中での溶出試験を実施。母体樹脂の種類により溶出速度が変わることが分かった。

3) 平成23年度の成果概要

- 事業化パイロットプラントでは、未反応カプサイシン回収装置、塗料製造用ミキサーを新たに追加し、現段階で事業化に向けて必要な機械装置の導入を終えた。
- LDH-Capをポリスチレン(PS)やポリプロピレン(PP)と複合化しても、ガラス転移温度の低下がほとんど認められないことを確認した。
- LDH-Capは各塗料中へ均一分散し、均一な塗膜が得られることが分かった。
- 生物忌避試験では、より高濃度(LDH-Cap30%)での試験を実施。フジツボの幼生を使った室内実験では、新潟大学が実施した溶出試験と同様に、樹脂の種類によってフジツボ幼生への影響は異なっていた。海域での浸漬試験では、LDH-Capが30%の高濃度であっても、浸漬直後を除き忌避効果は認められなかった。
- 一方、LDH-Cap配合塗料を塗布した市販塩ビケーブルに対する「マウスかじり試験」では顕著な差が見られた。
- 忌避剤の市場調査では、規制が強化された船底塗料など海洋構造物分野で環境対応忌避剤のニーズが大きく、塗料メーカーなどと情報交換を開始した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

(1) 研究者

- ・所属 : 国立大学法人 新潟大学
- ・役職・氏名 : 工学部長 教授・坪川 紀夫
- ・連絡先 : TEL/FAX 025-262-6779、E-mail ntsuboka@eng.niigata-u.ac.jp

(2) 事業管理者

- ・所属 : 公益財団法人千葉県産業振興センター
- ・役職・氏名 : 専任主事・中島 まどか
- ・連絡先 : TEL 043-299-2653、FAX 043-299-3411、E-mail m-nakazima@ccjc-net.or.jp

第2章 本論（研究開発の詳細）

2-1 層状複水酸化物へのカプサイシンのインターカレーションの検討

(1) 合成方法の検討 ----- (新潟大学)

共沈法、イオン交換法を用いてカプサイシンをインターカレートした層状複水酸化物（LDH-Cap）の合成法を確立した。LDH-Cap へのカプサイシンのインターカレート量は、反応条件によりコントロールでき、最大で約 60wt%のカプサイシンがインターカレートできる反応条件を見出した。

また、LDH-Cap 合成反応で排出される合成廃液中から未反応カプサイシンの回収技術を確立した（カプサイシンの純度 93%、回収率 60～75%）。

(2) 事業化向け生産方法の基礎実験 ----- (新潟大学)

1) 顆粒化の必要性

カプサイシンをインターカレートした LDH は飛散性があり、作業中に作業者の皮膚や粘膜を刺激する性質がある。そこで、カプサイシンをインターカレートした LDH の飛散性を防止する目的で、顆粒製造装置を利用し、カプサイシンをインターカレートした LDH の顆粒化について検討した。

2) 顆粒化装置

顆粒化装置は顆粒製造用ミキサー（図 2.1.1）と顆粒製造装置（図 2.1.2）から成る。



図 2.1.1 顆粒製造用ミキサー

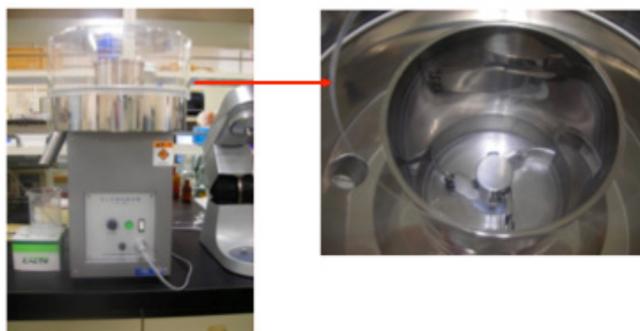


図 2.1.2 顆粒製造装置

3) 顆粒化の手順

LDH-Cap の顆粒化の工程を表 2.1.1 に示す。

表 2.1.1 顆粒化 LDH-Cap の製造工程

No.	製造工程	製造概況	No.	製造工程	製造概況
①	ミキサーでの LDH-Cap 粒子と水の混練。		④	作製した顆棒を乾燥させ回収する。	
②	No.①で作製した粘土を顆粒製造装置に入れ、プロペラを回転させて押し出す。		⑤	回収した顆棒を再度ミキサーにかけ、顆粒にする。	
③	押し出されて作製された顆棒。		⑥	完成した顆粒 LDH-Cap。	

4) 結果とその考察

上記の方法により、カプサイシンをインターカレートしたLDHの顆粒化が可能となった。顆粒化したLDH-Capの写真を図2.1.3に示す。顆粒化により、LDH-Cap粉末状のものと比較し、取り扱いが格段に容易となり、LDH-Capの飛散も防止でき、事業化に向け作業環境の改善に大きく寄与できることが分かった。



図 2.1.3 顆粒化した LDH-Cap

2-2 層状複水酸化物へのインターカレーションの事業化規模での合成実験

- (1) 大量合成実験と機械設備の改良 ----- (株)ドリームス、新潟大学)
 新潟大学での基礎実験をもとにスケールアップ装置 (パイロットプラント) を設置した。
 生産性向上、作業性向上などに留意した生産方法、機械装置とした。
 3か年の開発で考案した LDH-Cap 製造方法などを表 2.2.1 に記載する。

表 2.2.1 試験プラントでの LDH-Cap 製造状況 (塗料化まで)

No.	製造工程	製造概況	No.	製造工程	製造概況
1	特殊グローブボックスでのカプサイシンの計量		6	ろ液からロータリーエバポレータで再抽出(回収)	
2	ドラフトチャンバー内でスターラーによる攪拌		7	ろ過生成物をフリーズドライ装置で凍結乾燥	
3	バス式反応装置への原料投入		8	凍結乾燥した生成物を顆粒製造装置で顆粒化	
4	反応装置内で合成反応		9	完成した顆粒状 LDH-Cap	
5	合成後の生成物を加圧型ろ過装置でろ過		10	自転式真空キサーで LDH-Cap を塗料に混ぜ込む	

2-3 カプサイシンをインターカレートした層状複水酸化物を配合した各種樹脂の成形加工方法と成形物の物性評価、及び塗料化の検討

(1) 成形加工方法の検討 ----- (新潟大学)

1) 実験方法

図 2.3.1 に成形加工に使用した小型成形機を示す。ポリマー（ポリスチレン：PS、ポリプロピレン：PP）および顆粒化した LDH-Cap をそれぞれ成形機のホッパーから流し込み、成形を行った。

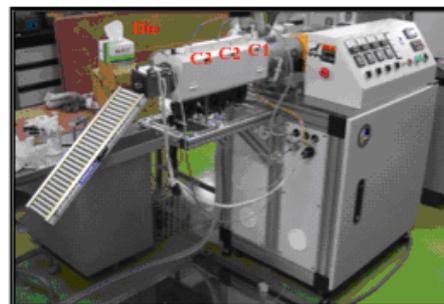


図 2.3.1 顆粒化 LDH-Cap を配合した樹脂成形用小型成形機

2) 結果と考察

a. 顆粒化 LDH-Cap と樹脂との複合化

図 2.3.2 にポリスチレン (PS) 及び、顆粒化した LDH-Cap を添加した PS、及び LDH-Cap を 1 wt% 添加した PS の複合膜の外観とデジタルマイクロスコープ高性能 Z レンズを用いた複合体中への分散性解析 (拡大撮影) の結果について示す。

顆粒化した LDH-Cap で作製した PS 複合膜において、LDH-Cap 粒子が全体によく分散していることが確認できた。このことから、LDH-Cap を顆粒化しても PS 中に均一に分散することが分かった。

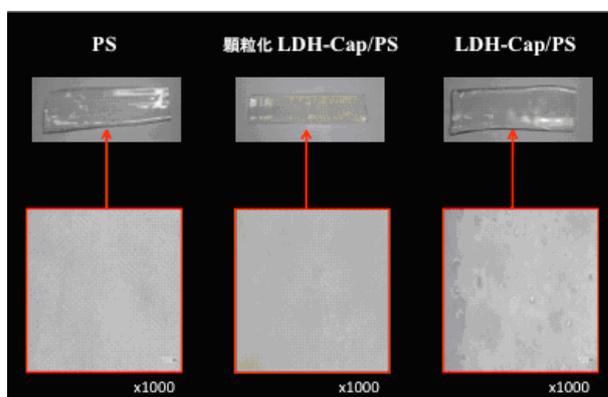


図 2.3.2 顆粒化 LDH-Cap とポリスチレン複合体の概観とデジタルマイクロスコープ写真

b. LDH-Cap を複合化した PS 及び PP 成形物の物性評価

LDH-Cap を複合化した PS 及び PP 成形物の物性について、それらのガラス転移温度から評価した。表 2.3.1 には LDH-Cap を複合化 (10wt%) した PS 及び PP 成形物のガラス転移温度を測定した結果を示した。

表 2.3.1 LDH-Cap を複合化した PS 及び PP 成形物のガラス転移温度

樹脂	充填剤	ガラス転移温度 (°C)
PS	なし	90.0
	LDH-Cap	87.6
PP	なし	168
	LDH-Cap	169

表 2.3.1 の結果から、遊離のカプサイシン (LDH に固定化された量と同量) を PS や PP に添加すると、それぞれのガラス転移温度が低下することが知られているのに対して、LDH-Cap を添加してもガラス転移温度の低下はほとんど起こらないという優れた特徴があることが分かった。

(2) 塗料化の検討 ----- (新潟大学)

1) 塗料の作製

自転公転型遠心ミキサー (図 2.3.3) を用いて、LDH-Cap を配合したシリコン系塗料とアクリル系塗料、及びエポキシ系塗料を作製した。塗料の作製条件を表 2.3.2~表 2.3.5 に示す。



図 2.3.3 自転公転型ミキサー

表 2.3.2 シリコン系塗料 (1液硬化型) : 塗料 A

LDH-Cap 含有量	塗料	LDH-Cap	硬化剤	添加剤	溶剤	硬化条件
0 wt%	10 g	×	×	×	×	25 °C 24 h
10 wt%	10 g	1.1 g	×	×	×	25 °C 24 h
30 wt%	10 g	4.3 g	×	×	×	25 °C 24 h

表 2.3.3 アクリル系塗料 B (2液硬化型) : 塗料 B

LDH-Cap 含有量	塗料	LDH-Cap	硬化剤	添加剤	溶剤	硬化条件
0 wt%	8.0 g	×	1.2 g	×	×	80 °C 60 min
10 wt%	8.0 g	1.0 g	1.2 g	×	MEK	80 °C 60 min
30 wt%	8.0 g	3.9 g	1.2 g	×	MEK	80 °C 60 min

表 2.3.4 アクリル系塗料 E (1液硬化型) : 塗料 C

LDH-Cap 含有量	塗料	LDH-Cap	硬化剤	添加剤	溶剤	硬化条件
0 wt%	10 g	×	×	×	×	25 °C 24 h
10 wt%	10 g	1.1 g	×	×	×	25 °C 24 h
30 wt%	10 g	4.3 g	×	×	×	25 °C 24 h

表 2.3.5 エポキシ系塗料 (2液硬化型) : 塗料 D

LDH-Cap 含有量	塗料	LDH-Cap	硬化剤	添加剤	溶剤	硬化条件
0 wt%	10 g	×	3.0 g	0.2 g	×	80 °C 60 min
10 wt%	10 g	1.5 g	3.0 g	0.2 g	MEK	80 °C 60 min
30 wt%	10 g	5.7 g	3.0 g	0.2 g	MEK	80 °C 60 min

2) 塗料の評価

図 2.3.4、図 2.3.5 にはステンレス板を基板に、LDH-Cap を含まない塗料と、LDH-Cap を分散させた塗料を塗布したものを比較して示す。これから分かるように、いずれの塗料においても、塗料中へ LDH-Cap が均一に分散し、なめらかな塗膜が得られることが分かった。

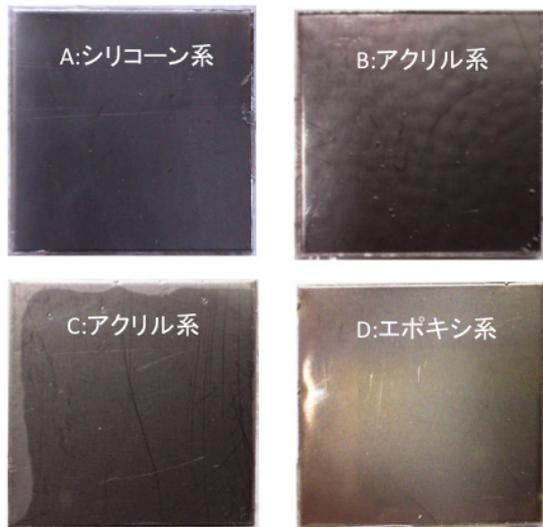


図 2.3.4 ステンレス板に塗布した各種塗料 (LDH-Cap を含まない)

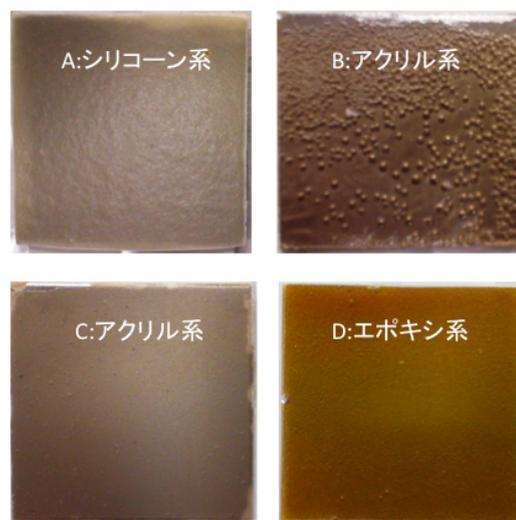


図 2.3.5 LDH-Cap を複合化した塗料を塗布したステンレス板

2-4 生物忌避性の評価

(1) 昆虫に対する評価 ----- (東京農業大学)

1) 平成 21 年度の成果

LDH-Cap を処理したろ紙、木材について、シロアリに対する忌避性と殺蟻性を検討した。明確な忌避性は観察されなかった。供試した濃度では、殺蟻性も低く、より高濃度における試験が必要であった。

2) 平成 22 年度の成果

LDH-Cap を処理した土壌と LDH-Cap を練り込んだ EVA シート^{脚注)} (エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂) について、その防蟻効果を検討した。

処理土壌では、防蟻効果は低く、忌避性、殺蟻性も観察されなかったが、シロアリの活性や処理土壌への穿孔に若干影響を与えていた。

練り込んだ EVA シートでは、シロアリがシートを移動してしまい、試験装置の改良が必要であった。

3) 平成 23 年度の成果

平成 22 年度より高濃度で処理した土壌と LDH-Cap を練り込んだ EVA シートについて、その防蟻効果を検討した。

LDH-Cap を処理した土壌ではその防蟻効果は無く、殺蟻効果、忌避効果も低い。LDH-Cap 懸濁液にシロアリを浸漬し、水分調節したろ紙上で飼育した結果、全数が死亡した結果から、LDH-Cap から水に溶出したカプサイシンは高濃度ではシロアリの活性や行動などに影響があることが分かった。



図 2.4.1 シロアリ土壌試験装置

LDH-Cap を練り込んだ LDH-Cap 処理 EVA シートについて、シートを目盛り付きガラス管中央部に挟むように改良した試験装置により室内防蟻試験を行った。



目盛り付きガラス管の中央部にシートを挟み込めるように改良した試験装置

図 2.4.2 LDH-Cap 処理 EVA シートの試験状況

脚注) EVA : Ethylene-Vinyl Acetate (エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂) の略。ポリエチレンよりも柔らかく弾力があり、軽量・無公害の素材。環境にやさしく、温もりと弾力があり、軽量、耐久性もある。EVA 樹脂シートは、現在、木造住宅(の床下)に、防湿シート(厚さ約 0.1mm)として施工されている。このシートに殺蟻剤を練り込んだ防湿防蟻シートも販売されている。

この結果では、処理シートでもシロアリが貫通するシートと貫通しないシートがあり、無処理のシートは何れも貫通しなかった結果から、LDH-Cap を練り込んだシートは堅さなどその物性が変化していると考えられる。

4) まとめ

- LDH-Cap のシロアリに対する忌避性を検討した結果、明確な忌避性は確認できなかった。シロアリと近縁な昆虫であるゴキブリに対しても同様に忌避性を示さなかった結果から、カプサイシンは節足動物門昆虫網には忌避性が低いと考えられる。
- LDH-Capsaicin 処理した土壌では、防蟻効果、殺蟻効果、忌避性も低い。LDH-Cap 懸濁液にシロアリを浸漬し、水分調節したろ紙上で飼育した結果、全数が死亡した結果から、LDH-Cap から水に溶出したカプサイシンは高濃度ではシロアリの活性や行動などに影響があると考察された。
- LDH-Cap を練り込んだ EVA 樹脂シートについて、シートを中間に挟むように改良した試験装置により室内防蟻試験を行った。この結果では、シロアリにより貫通するシートと貫通しないシートがあり、無処理のシートは何れも貫通しなかった結果から、練り込んだシートは堅さなどその物性が変化しているとも考えられる。このことから、EVA 樹脂に、シートの物性を変化させず、高濃度に、均一に、LDH-Cap を練り込む技術改良が必要である。

(2) 海洋生物に対する評価 ----- (東京海洋大学)

1) 研究の目的

本研究は、カプサイシンをインターカレートした層状複水化合物（以下、LDH-Cap と略）を配合したプラスチック樹脂・塗料の、海洋生物に対する忌避性を評価するために実施した。

2) 研究の概要

評価法が確立しているフジツボのキプリス幼生^{脚注)}を供試生物に用いてカプサイシンの影響を調べる基礎試験と、LDH-Cap を添加した試験片を海中に設置して海洋生物の付着状況を調べる浸漬試験を行い、カプサイシンの忌避性を検討した。試験片の素材と LDH-Cap 濃度を表 2.4.1 にまとめた。



図 2.4.2 キプリス幼生

表 2.4.1 試験片素材の種類と LDH-Cap 添加濃度

試験年度	試験片素材	LDH-Cap 添加濃度 (W/W)
平成 21 年	シリコーン樹脂	第 1 回 : 1%, 5%, 10%
		第 2 回 : 0%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1%, 5%
平成 22 年	硬質シリコーン樹脂	0%, 10%
	エポキシ系塗料 アクリル系塗料	0%, 10%, 20%
平成 23 年	シリコーン系船底塗料 アクリル系船底塗料-B アクリル系船底塗料-E エポキシ系船底塗料	0%, 10%, 30%

3) 基礎試験

a. 試験方法

試験は 340cc の抗菌タッパウエアーに 150ml のろ過海水を入れ、内湾性タテジマフジツボのキプリス幼生を 20~30 個体添加して行った (図 2.4.3)。

また、海水中でのカプサイシンの溶出を考慮し、平成 22 年度からはろ過した流海水中で 1~2 ヶ月暴露処理をした試験片 (図 2.4.4) を用いた。

忌避性の評価は、キプリス幼生を接種してから 15 日間、実体顕微鏡下でキプリス幼生が幼フジツボに変態するまでの過程を観察・記録し、遊泳個体や付着個体の割合などから判定した。

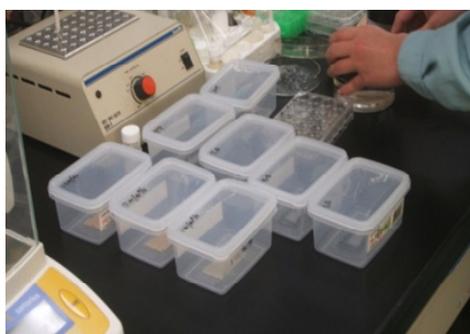


図 2.4.3 基礎試験の方法

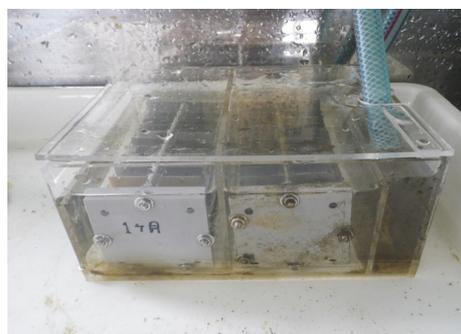


図 2.4.4 試験片の暴露処理

脚注) キプリス幼生は付着場所を探すことに特化した幼生で、大きさは約 0.5mm、貝殻様の殻をもつ。第 1 触角を手の様にして付着場所を探索し、適地と判断すると体の中のセメント腺から分泌される接着物質で体を固定、殻を脱ぎ捨てて幼フジツボへ変態する。

b. 試験結果

キプリス幼生による基礎試験では、以下のことが明らかになった。

- ① 試験素材であるプラスチック樹脂や塗料の種類でカプサイシンの溶出速度は異なっていた（表2.4.2）。

表2.4.2 試験片素材の種類と溶出速度

試験年度	溶出速度〔速い〕	溶出速度〔遅い〕
平成21年	シリコーン樹脂	
平成22年	硬質シリコーン樹脂 アクリル系塗料	エポキシ系塗料
平成23年	シリコーン系船底塗料 アクリル系船底塗料-E	アクリル系船底塗料-B エポキシ系船底塗料

- ② 溶出速度の速い素材では、試験開始直後からキプリス幼生はカプサイシンの影響を受け、横転や無反応など異常個体の比率が高かった。また、暴露処理を行うとカプサイシンの溶出による影響は減少し、付着する幼フジツボの数も増加した（図2.4.5）。

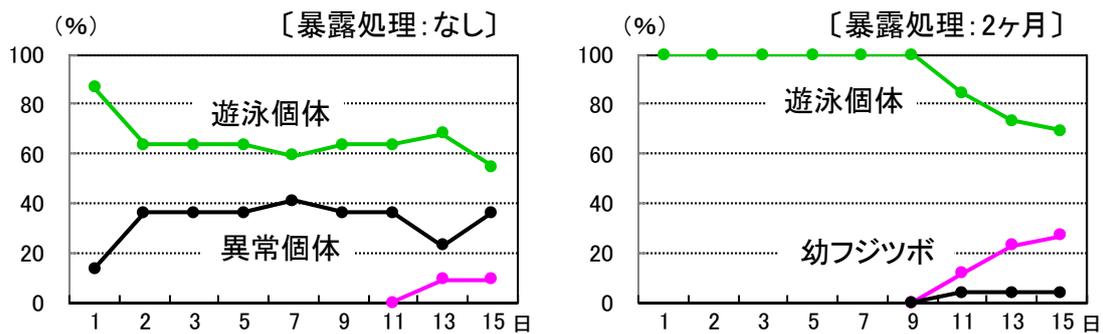


図2.4.5アクリル系船底塗料-E（LDH-Cap10%添加）の試験結果

- ③ 溶出速度の遅い素材では、キプリス幼生に与えるカプサイシンの影響は小さかった。一方、暴露処理を2ヶ月間実施した試験区では幼フジツボは確認されず、残存したカプサイシンによる付着防止効果であろうと推察された（図2.4.6）。

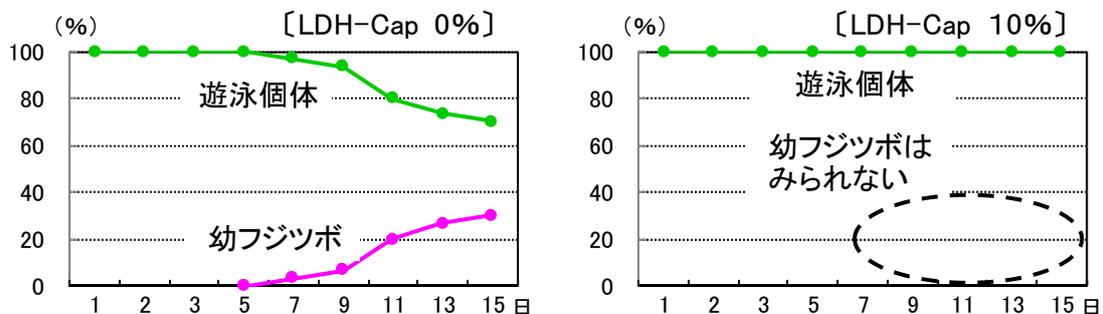


図2.4.6アクリル系船底塗料-B（暴露処理2ヶ月）の試験結果

4) 浸漬試験

a. 試験方法

試験場所は東京海洋大学青海実験サイト(江東区青海二丁目地先中央防波堤内側)で、平均水面下 60cm に試験片を取り付け (図 2.4.7、図 2.4.8)、1~3 ヶ月後に回収して付着する生物を観察・記録した。



図 2.4.7 浸漬試験場所

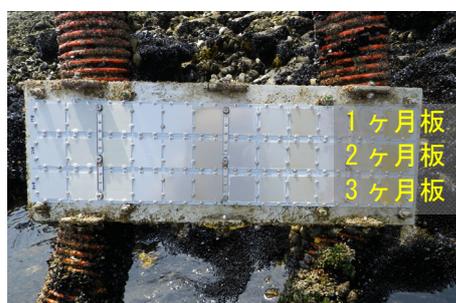


図 2.4.8 浸漬試験方法

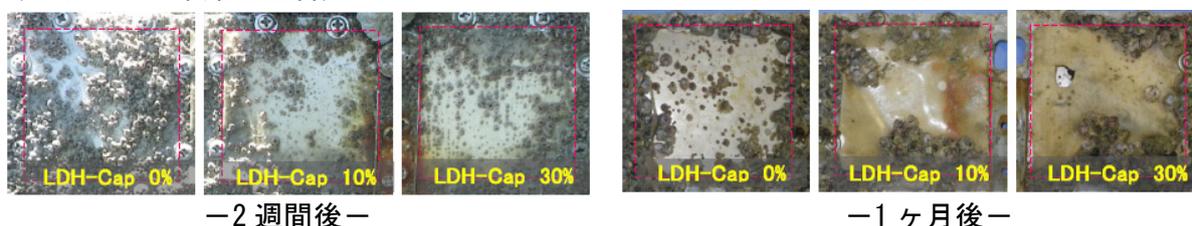
b. 試験結果

一般に海洋生物の付着盛期は、5~7 月の春季と 9~11 月の秋季である。フジツボを例にとると、東京湾内湾部では海水温が 15℃以上の時期に繁殖期を迎え、付着最盛期は海水温が 20℃以上になる 6月~10月と言われている。

平成 22 年度は、試験開始が年明けの 1 月にずれ込み、フジツボの付着がほとんど見られなかった。23 年度は 7 月上旬からのスタートで、試験片には十分な量のフジツボが付着した。

浸漬試験では、試験を開始して 2 週間が経つと殆どの試験片で付着生物の被度は 100%に達した(図 2.4.9)。その後、船底塗料のもつ剥離効果や、付着生物の死亡や新たな付着が加わり、カプサイシンの忌避効果を明らかにすることは出来なかった。

[シリコン系船底塗料]



[アクリル系船底塗料-B]

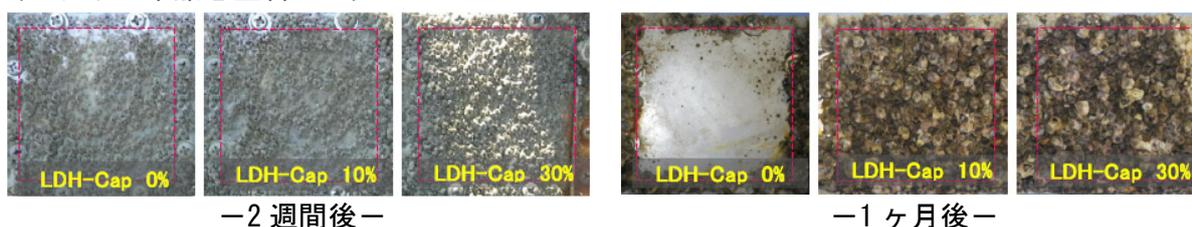


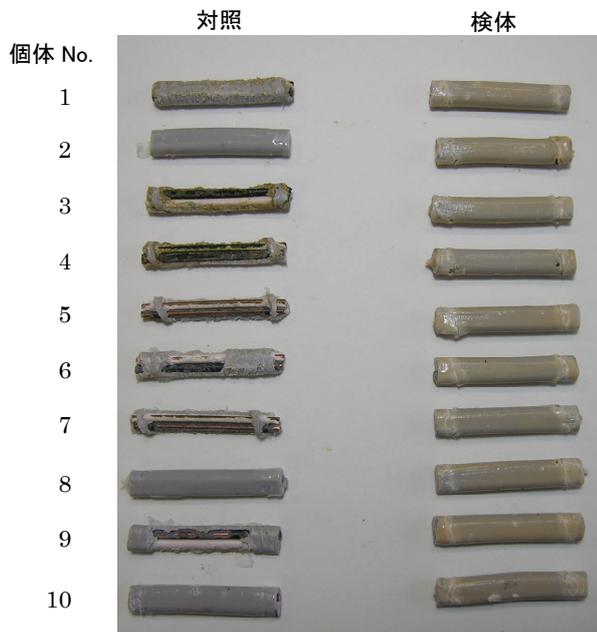
図 2.4.9 浸漬試験 2 週間後と 1 ヶ月後の比較 (平成 23 年度)

5) 今後の課題

LDH-Cap を防汚剤として海洋で使用する場合、素材となるプラスチック樹脂や塗料の選択、忌避効果が得られる LDH-Cap 添加濃度と徐放性制御の研究、素材の特性や材料強度を損なわない LDH-Cap 添加技術の確立などがこれからの課題であろう。また、3 箇年の経験を生かし、生物忌避性を判定しやすい試験方法の開発なども大事な検討事項である。

(3) 陸上小動物に対する評価 ----- (株)ナフタック)

市販の塩ビ電線ケーブルに対し、LDH-Cap 30%を混練したシリコン塗料を塗布したケーブルでの比較試験を実施した（マウスのかじり試験）。図 2.4.10 から分かるように明確な効果があることが分かった。



- 供試動物：マウス *Mus musculus albino* (ICR系)、9週齢。
- 供試材：市販塩ビケーブルにLDH-Cap30%を配合したシリコン系塗料を塗布・乾燥。
- 1週間の予備試験で市販ケーブルをかじったマウス10匹を対象に本試験を実施。
- 本試験は2011/10/11～10/18（7日間）。

判定基準	スコア	評価項目	塩ビケーブル	検体ケーブル	対照ケーブル
全くかじらず	0	平均かじり量(g)	0.53	0.00	0.73
少し歯形あり	1	平均かじり率(%)	11.7	0.0	15.5
少しかじる	2	かじりの程度(平均スコア)	2.7	0.2 ^{注)}	3.0
ケーブルを半分ぐらいかじる	3				
ケーブルの全面を激しくかじる	4				

注) 平均かじり量、かじり率とも“0”にも関わらず、かじりの程度が“0”でないのは、かじりの程度“1”(少し歯形あり)が1検体あったため。

図 2.4.10 マウスの電線ケーブルかじり試験結果

2-5 カプサイシンをインターカレートした層状複水酸化物を配合した樹脂の耐久性、
カプサイシンの揮発性、安全性の評価 ----- (新潟大学)

(1) 溶出試験

1) 実験方法

LDH-Cap 複合塗料およびカプサイシン複合塗料からのカプサイシンの溶出試験を行い塗膜の耐久性について検討した。

LDH-Cap 複合塗料およびカプサイシン複合塗料により、 $2 \times 3 \times 0.1 \text{ cm}^3$ の膜を作製し、50 ml の海水に浸漬させた。海水は、一日おきに交換しそれぞれ UV-vis を用い吸光度から濃度を求め、溶出量を算出した。溶出量は、式 (2.5.1)、式 (2.5.2) を用い 2 パターン求めた。

$$\bullet \text{ 溶出量 (mg/cm}^2 \cdot \text{dl)} = \frac{\text{溶出量 (mg)}}{\text{表面積 (cm}^2) \times \text{海水の量 (dl)} \times \alpha} \quad (2.5.1)$$

ここで、

α : カプサイシン含有量補正值 (詳細は以下の文章を参照)

$$\bullet \text{ 溶出量 (\%)} = \frac{\text{溶出量 (mg)}}{\text{塗料中のカプサイシン量 (mg)}} \times 100 \quad (2.5.2)$$

一試料ずつ縦、横、厚さを測定し表面積とした。なお、塗料中の LDH-Cap の含有量を 1.0 wt % としたが、塗料を正確に測りとるのが困難なため、各複合塗料でカプサイシンの濃度が異なった。したがって、含有量の補正值として、 α を計算式に加えた。ここで、 α は塗料中の LDH-Cap の含有量 1.0 wt% からのずれを示す (例えば、LDH-Cap 含有量が 1.2 wt% の場合、 $\alpha = 1.2$ とした)。なお、塗料には、以下の 4 種類のものを用いた。また、今回用いた LDH-Cap は、0.69 wt% のカプサイシンを含む (元素分析による) ものを使用した。これらの塗料の硬化条件は前記の表 2.3.2~表 2.3.5 に示した。。

- A : シリコン系塗料 (1 液硬化型)、B : アクリル系塗料 B (2 液硬化型)
C : アクリル系塗料 E (1 液硬化型)、D : エポキシ系塗料 (2 液硬化型)

2) 実験結果

カプサイシンあるいは LDH-Cap を添加した各種塗料を人工海水中へ浸漬したときの、人工海水中へのカプサイシンの溶出量を調べた結果を図 2.5.1~図 2.5.2 に示した。

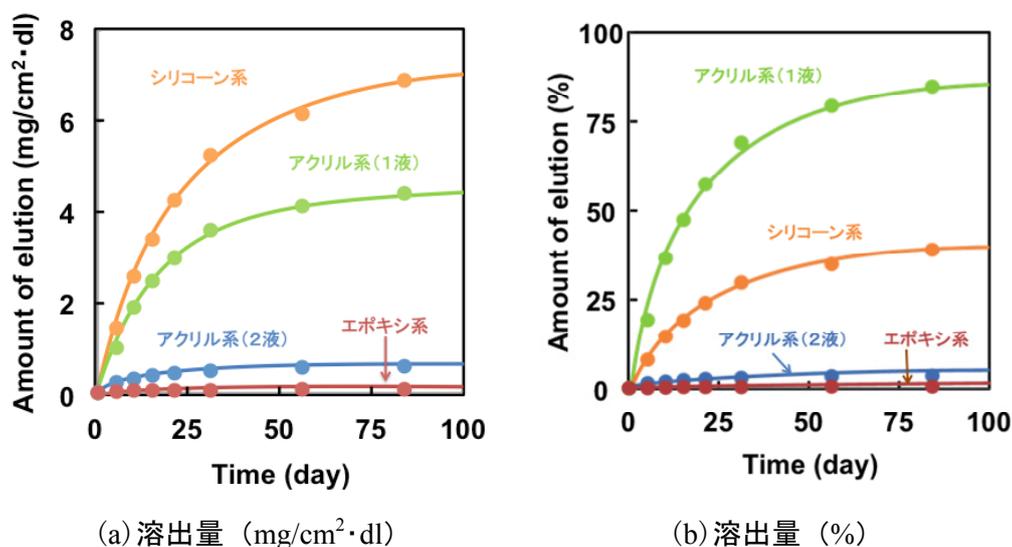
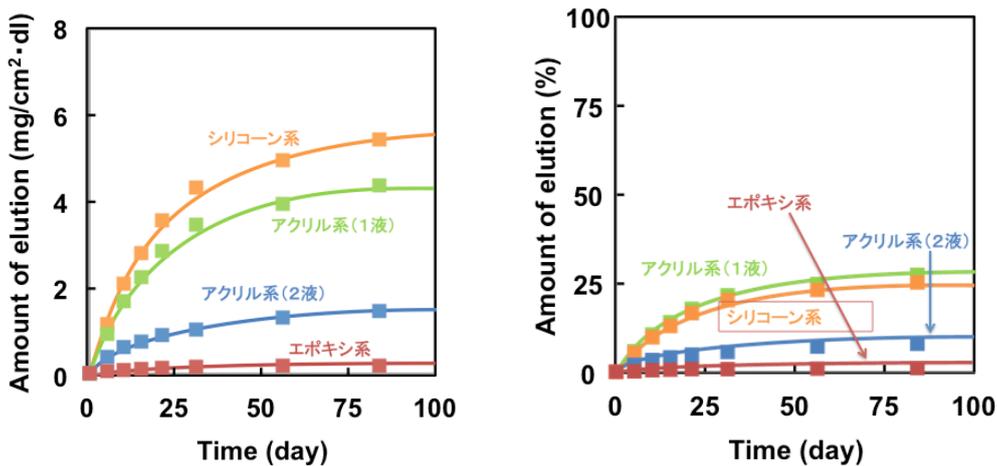


図 2.5.1 カプサイシンを添加した各種塗料から人工海水中へのカプサイシンの溶出量



(a) 溶出量 (mg/cm²·dl)

(b) 溶出量 (%)

図 2.5.2 LDH-Cap を添加した各種塗料から人工海水中へのカプサイシンの溶出量

3) 考察

- ①樹脂によりカプサイシンの放出速度が著しく異なることが分かった。放出速度はシリコーン樹脂が大きくエポキシ樹脂では非常に遅いことが分かった。
- ②放出速度には塗料の網目密度が関係している可能性がある。
- ③LDH-Cap 複合樹脂はカプサイシン複合樹脂より溶出が小さく、カプサイシンの徐放性があることも分かった。

(2) 海水掛け流し後の塗料からのカプサイシンの溶出試験

1) 実験方法

2.5×2.5 cm² のステンレス板に LDH-Cap を 30 wt% 添加した塗料を塗布した試料を作製した。その試料を、海水を 1 カ月および 2 カ月掛け流した。この試料を、30 ml の人工海水に浸漬させ UV-vis を用い吸光度からカプサイシンの溶出量を算出した。なお、溶出させる海水は 30 ml で、7 日目、15 日目、16 日目に海水を交換した。

2) 結果

海水を 1 ヶ月間あるいは掛け流した後の LDH-Cap を添加した各種塗料から人工海水中へのカプサイシンの溶出量ときの、カプサイシンの溶出量を調べた結果を図 2.5.3 と図 2.5.4 に示した。

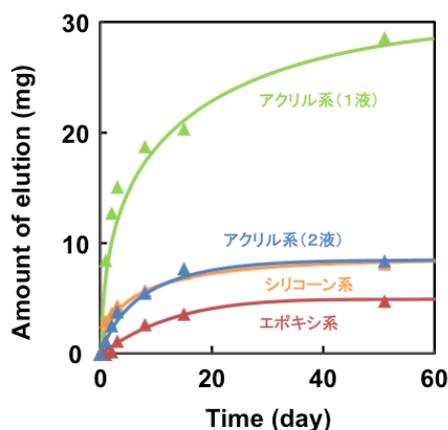


図 2.5.3 海水を 1 ヶ月間掛け流した後の LDH-Cap を添加した各種塗料から人工海水中へのカプサイシンの溶出量

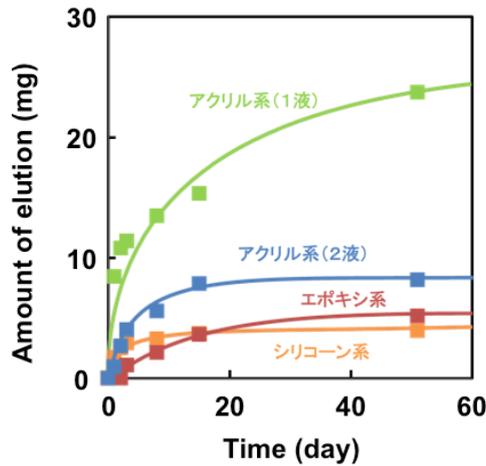


図 2.5.4 海水を2ヶ月間掛け流した後の LDH-Cap を添加した各種塗料から人工海水中へのカプサイシンの溶出量

3) 考察

カプサイシンの溶出量は減少するが、海水を1ヶ月および2ヶ月掛け流した後も、塗料からカプサイシンが放出されることが分かった。

(3) 揮発性試験 ----- (新潟大学)

カプサイシン単体を添加した樹脂と LDH-Cap を添加した樹脂で空気中へのカプサイシンの徐放に違いが出るかを検討した。

1) 実験

カプサイシン、LDH-Cap、LDH-Cap を充填したシリコーン樹脂を試験管に入れ、減圧下、室温および80℃で24時間放置した。その後、試験管を窒素で1気圧に戻し、シリンジで試験管内の気体を抜き取り、エタノールへ溶解させ、GCにて評価した。

2) 結果と考察

カプサイシンを加えた試験管を開くとカプサイシン特有の刺激性があったが、LDH-Cap、LDH-Cap を充填したシリコーン樹脂の場合は全く刺激性が無かった。

また、気化したカプサイシンの定量をGCを用いて検討したが、非常に希薄なため検出できなかった。今後、評価方法を検討する必要がある。

(4) 安全性試験 ----- ((株)ナフタック)

将来の事業化を見据え、加工業者や消費者などへの安全性を担保しておくことを考慮し、食と環境を守る中立・公正な分析試験機関として信頼のある「(財)日本食品分析センター」へ次の安全性試験を委託した。

- ① 雌ラットを用いた急性経口毒性試験
- ② ウサギを用いた皮膚一次刺激性試験
- ③ ウサギを用いた眼刺激性試験

その結果は、③のウサギへの直接点眼試験では危険性が確認されたが、直ちに洗眼すれば安全であることが確かめられた。また、①ラット経口試験や②ウサギ皮膚付着試験では安全性に問題ないことが確かめられ、天然カプサイシンの粉末と比較し、製造・使用上で安全面に大きな問題がないことが確かめられた。

2-6 市場調査・分析 ----- (株)双葉テクニカ)

鼠等の小動物や昆虫等の被害防止では、環境にやさしい忌避剤への要求が多数寄せられた。また、水生生物への忌避剤では、現在、産・学・官での熾烈な研究段階にあることを確認し、早期実用化の必要性をあらためて認識した。

第3章 全体統括

本プロジェクトはカプサイシンという天然由来で強力な生物忌避性を持つ物質を使用し、それを層状複水酸化物へインターカレートすることにより、カプサイシンの放出速度の制御と樹脂中への均一分散を可能にする、耐久性のある環境対応プラスチック忌避剤の開発を目標とした。

大きくは以下の6点を目標に開発を行った。

- ①事業化向けインターカレーション方法の決定
- ②事業化規模製品の生産方法とその装置の開発
- ③忌避剤放出速度制御方法の開発
- ④樹脂への加工方法の開発
- ⑤忌避効果のある生物種の特定とその定量的評価
- ⑥工業化規模大量生産

上記6項目に関し、①、②、④に関しては開発中の改良考案もあり、目標を達成できた。

③に関しては母材樹脂種類の影響が大きいことが分かり、制御方法の確立までには至っていない。

一方、⑤に関しては忌避効果のある生物種を絞り込み始めたが、まだ定量的効果の把握（忌避剤配合割合など）には至っていない。

以上から、試供品提供パイロットプラントまでは構築できたので、今後は企業が主体となり、ユーザを交えた実証試験を繰り返し、実際の使用に当たっての課題を抽出し、それを大学側が後方支援する形で製品化と⑥の工業化規模生産に臨むことを目標とする。