

## R&Dは化学企業の生命線

専務取締役

吉田 重雄  
YOSHIDA Shigeo

化学業界は、「もっともグローバル化された製品群である」「企業統合、開発国での大型投資などでシェアの移動が激しい」「住宅、自動車、家電、包装材料など限定市場への依存度が大きい」「大きな環境問題を抱えている」など厳しい環境下にある。この中で世界中の企業は競って

- ・市場トップの自社コア事業への集中
- ・事業再構築(不採算部門の整理)とグローバル化による多角化
- ・地球環境問題への積極的対応

を経営戦略として取り上げており、欧米では既にリストラ完了を発表した企業も見られる。当社においても基本的には同様の方針に基づき企業改革を進めているが、この推進のためにはいうまでもなく技術部門の役割が非常に大きい。

### 1. 短期:既存技術のブラッシュアップによるシェアアップ

既存技術を研ぎすまし、製品品質の細部への配慮と技術サービスの強化により高品質・低価格という顧客満足に応えようとするもので、不況時期に速効果を期待するものである。

### 2. 中期:市場の構造を変える様な新製品、新プロセスの開発

かつての合成繊維、繊維樹脂加工、合成皮革のように既存の産業構造を変え得るもので、ユーザーの企業戦略に協力者として積極的に参画することが肝要である。

### 3. 長期:新規物質、新機構による新市場の創出

社会現象とか、人間の欲望をも含めたマーケティングが必要であり、あわせ社内に技術・販売のノウハウを持っている事が重要である。無ければアライアンスも考えなければならない。

そしてこれら全体の共通項として、開発製品には、個性的な製品であること、環境問題に対応していること、特許性を有することが求められる。物まね製品や、環境問題を内蔵する製品では、もはや市場は創れない。

技術開発は企業成長の生命線である。技術による変革が止まった時、企業の成長は止まる。

「20世紀の偉業は製造業における肉体労働の生産性を50倍に上げたことである。続く21世紀に期待される偉業は、知識労働の生産性を同じように大幅に上げることである」(P.F.Drucker「明日を支配する者」ダイヤモンド社 1999.3.18)というように、次の時代、知識生産性向上を目指して技術への期待は大きい。

これまでではかなり自由に開発が出来たが、これからは環境負荷、資源枯渇、コスト、リサイクルなど制約事項が多くなり、自由度がどんどん減っていくと思う。先日古い書籍を整理していたら、1961年の千谷利三先生の随筆が見つかった。「総ての科学は我々のゼイタク心を満足させるために発展してきた、ゼイタク心のない所には科学は発展しない」しかし、「ここで考えなければならないことは宗教、及び道徳との関係あるいは一般にいて人間性との関係をいかに調整していくかということであって、これは今後に残された問題としてその方面の専門家のご意見を伺えれば幸いである」(科学随筆全集一6「化学の四季」学生社 1962年)欲望の満足と倫理的な制約、今も大変新鮮に開発の方向が感じられる先人の言葉である。

# 顔料表面の化学的性質と分散安定性評価

石森 元和

## Chemical Properties of Pigment Surface and Dispersion Stability

ISHIMORI Motokazu

The pigment-dispersing process consists of three main steps, which are wetting, milling and stabilization of pigment particles. Stabilization is the most important step among the three steps and mainly depends on the chemical properties of the pigment surface. In this article, some of the chemical properties are explained. In addition, the relationship between the stabilization and the evaluated values or parameters of the pigment surface is also explained.

### 1 緒言

顔料を最適分散させるとは、(1) 顔料を分散媒体でぬらし [ぬれ]、(2) 剪断力等を加えて目的の大きさに細かくし [微細化]、(3) その状態を保つ [分散安定化] こと、とすることが出来る。実際には、これらの過程はそれぞれ別々に起きているわけではなく、例えば、顔料と媒体とを分散機中に入れて分散を行った場合、顔料が媒体にぬれると同時に、微細化が始まり、さらに、微細化した顔料粒子が凝集し、凝集した粒子がさらに微細化するというような複雑な過程をとっていると考えられる (Fig.1)。

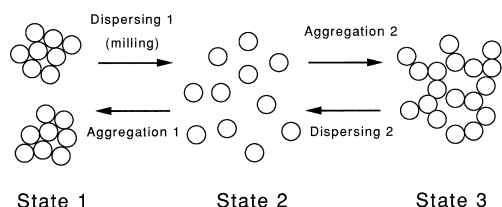


Fig.1 Image of dispersion and aggregation of particles.

媒体がプラスチックのような常温で固体の場合は、プラスチックを溶融状態で顔料分散し、その後、冷却することによって分散状態を保持することができるために、媒体が液体の場合に比べて、[分散安定化]をそれほど考慮しなくても良いと考えがちである。しかしながら、顔料粒子を目的の大きさとするためには、分散機により一旦微細化した顔料粒子が、分散機のエネルギーにより [微細化] の最中に再凝集して粗大化することを防ぐこと、すなわち [分散安定化] が必要であり、この場合も [分散安定化] が重要であることがわかる。

上記の三つの過程のうち、[ぬれ] は顔料 媒体間の界面自由エネルギー変化を負にすることによって、[微細化] は顔料粒子間の凝集エネルギーを小さくすることによって、さらに [分散安定化] は、顔料粒子間に反

発力を生じる工夫をすることによって達成される。

このうち、分散安定化の機構としては、顔料粒子の静電反発力を利用する考え方と、樹脂吸着による立体障害を利用する考え方がある。

静電反発力についての DLVO 理論によれば分散安定化のためには  $V_{max}/kT > 15$  であることが必要である。Table 1 に示すように、分散安定化に必要な表面電荷は目的とする分散粒子径により異なるが、インキ、塗料などの顔料分散系では、目的とする顔料の粒子径はサブミクロンのオーダーであり、静電反発力を利用して分散安定化を図るには、顔料表面電荷が 100mV 以上であることが必要になる<sup>1)</sup>。しかしながら、現実的には、顔料表面電荷を 100mV 以上にすることは極めて困難であり、分散安定化を図るためには樹脂吸着による立体障害を利用することが必要となる。

Table 1 Relation between  $\zeta$ -potential and  $V_{max}/kT$  for Various Particle Radius ( $r$ )<sup>1)</sup>

$\zeta$ -potential (mV)	$V_{max}/kT$		
	$r=1\mu\text{m}$	$r=0.1\mu\text{m}$	$r=0.01\mu\text{m}$
25	13	-	-
35	26	1	-
50	62	4	-
75	152	11	-
100	286	20	-
150	662	54	4

分散安定化はもとより、上記の目的を達成するために、様々な顔料表面処理を行っているが、これは主として顔料表面の化学的性質を変えていることが多い。

顔料表面の化学的性質を表すために種々の測定量が提案され、また、色々なパラメーターが使用されている。パラメーターとしては HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) や溶解性パラメーター (SP) が代表的なもの

であるが、一つのパラメーターが複数の性質を表していることがあるので注意する必要がある。例えば、以下で説明する SP は、本来、分散力 ( $\delta_d$ ) と極性力 ( $\delta_p$ ) を示す指標であったが、これに加えて水素結合力 ( $\delta_h$ ) を成分とする考え方が提案され<sup>2)</sup>、さらには酸塩基性と関連させた報告も出されている<sup>3)</sup>。逆に言うならば、一つのパラメーターが意味する性質には複数の化学的性質が関係していることがあることを理解しておく必要がある。顔料分散に関係する測定量およびパラメーターと二つの重要な化学的性質 (親水性・疎水性、酸性・塩基性) との関係性を Table 2 にまとめた。以下、顔料表面の各測定量およびパラメーターと分散安定性との関係を説明する。

Table 2 Relation between Chemical Properties and Measured Values or Parameters of Pigment Surface

Measured Value Parameter	Chemical Property	
	Hydrophilic /Hydrophobic	Acidic /Basic
HLB		×
SP		×
Amounts of resin adsorption		
Titration value of acid or base	×	
Amounts of acid or base adsorption	×	
Isoelectric point	×	
Heat of acid or base adsorption	×	
Ka, Kb	×	

: relate      : partly relate      × : not relate

## 2 パラメーター

### 2.1 HLB

HLB は界面活性剤の親水性と疎水性とのバランスを示す指標であり、(1) 式にしたがって計算される。HLB が大きいほど親水性であり、最大値は 20 である。

$$\text{活性剤の HLB} = (W_p/W_s) \cdot 20 \quad (1)$$

$W_p$ : 親水性部分の分子量     $W_s$ : 活性剤の分子量

(例)  $W_s = 1000, W_p = 600$        $HLB = 12$

Pascal ら<sup>4)</sup>は、種々の HLB の活性剤溶液中で顔料を分散して塗料を作成し、その塗膜の色濃度から、HLB と顔料分散度とを関係づけ、個々の顔料は特定の HLB 範囲で分散が良いとしている (Table 3)。ただし、絶対的な分散度は活性剤の構造の影響を受けるために、HLB 範囲を決めた後に、その範囲の構造の異なる数種の活性剤を選んで、最適な活性剤を選択する必要がある。

### 2.2 溶解性パラメーター (SP)

SP は溶質と溶媒との混合前後でのエネルギー変化から、ある溶質がある溶媒に溶解するかどうかを判定するパラメーターとして考えられたものであり、両者の SP が近い値ほど、混合前後でのエネルギーが小さくなり溶解するというものである。物理的には、ある分子を気化する際に要するエネルギー ( $\Delta E$ ) とその分子の分子容 ( $V_m$ ) との比を凝集エネルギー密度とよび、その平方根が SP である。

顔料分散と SP との関係については、Hansen が系統的な研究を行っている<sup>2,5)</sup>。まず、SP を分散力成分 ( $\delta_d$ )、極性成分 ( $\delta_p$ ) および水素結合成分 ( $\delta_h$ ) の 3 成分に表示することを提案し、70 種余りの溶媒についてそれぞれの値の計算結果を示した (Table 4)。次に、これらの溶媒に対する溶解性から 33 種のポリマー (樹脂) の各成分の値についての計算結果を示すと共に、溶解度体積と作用半径の提案をしている (Table 5)。また、顔料を 53 種の溶媒中で分散し、顔料の沈降状態から SP の各成分を計算した (Table 6)。最終的に、顔料 / 樹脂 / 溶剤が次の関係にある場合、樹脂が顔料に吸着し分散が良好であるとしている。

- ①樹脂と顔料との SP の相互作用領域が重なり合うこと。
- ②樹脂の SP の中心が、顔料の SP の中心と溶剤の SP の中心との間にあること。

竹原らは SP の異なる 42 種類の溶媒中で顔料の分散試験を行い、分散粒度から分散等高線図を作成した。分散等高線図から最良分散点を求め顔料の SP 値を決定している<sup>6)</sup>。須原らは SP の異なる 31 種類の溶媒中で顔料分散を行い、吸光度から分散安定性を評価した。分散三角図を作成し、この場合も最良分散点で顔料の SP 値を決定している<sup>7)</sup>。その他、Shareef らも同様な観点から、顔料の SP 値を決定している<sup>8)</sup>。

一方、藤谷らは 15 種類の溶媒で、溶媒の顔料への浸透速度を測定し、付着張力パラメーターを求めた<sup>3)</sup>。SP の 3 成分 ( $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ ) と付着張力パラメーターとの関係から顔料を塩基性顔料、中性顔料、両性顔料の 3 タイプに分類している。

2.1 で述べた HLB は親水性・疎水性の指標であるが、HLB 以外にも SP を親水性・疎水性の指標として顔料分散と関係づけたものがある。小林らは、樹脂のアセトン溶液への水およびヘキサンによる濁度滴定から樹脂の溶解性パラメーター SP を決定する一方、顔料の水分散系へのアセトン滴下による沈降状態から顔料の SP を決定した。求めた樹脂の SP と顔料分散速度および分散安定性との関係を評価し、樹脂の疎水性

Table 3 Required HLB Values - Pigment Colors<sup>4)</sup>

Pigments	Required HLB
-Organics-	
BON red dark	6 - 8
Toluidine red medium	8 - 10
Toluidine yellow	9 - 11
Phthalocyanine green (yellow shade)	12 - 14
Phthalocyanine green (blue shade)	10 - 12
Phthalocyanine blue (red shade)	11 - 13
Phthalocyanine blue (intermediate shade)	14 - 16
Phthalocyanine blue (intermediate shade)	14 - 16
Phthalocyanine blue (green shade)	14 - 16
"Green-Gold"	11 - 13
Quinacridone violet	11 - 13
Quinacridone red	12 - 14
High strength azo yellow	13 - 15
-Inorganics-	
Lampblack	10 - 12
Red iron oxide	13 - 15
Molybdate orange	16 - 18
Rutile titanium dioxide	17 - 20
Chrome yellow medium	18 - 20
Yellow iron oxide	20+

Table 4 Components of the Solubility Parameter for Solvents<sup>2)</sup>

Solvents	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
15 m-Cresol	8.82	3.0	6.1
22A Methylcellosolve	7.9	4.5	7.9
29 Acetone	7.58	5.7	2.0
35 Ethyl acetate	7.44	4.6	2.5
45 Dimethyl formamide	8.52	6.7	5.5
58 Toluene	8.67	1.0	2.0

Table 5 Characteristic Parameters for Polymers and Resins<sup>5)</sup>

Polymers	$\delta_o$	$\delta_{do}$	$\delta_{po}$	$\delta_{ho}$	$\delta_{ao}$	$R_{Ao}$
B	11.3	9.2	5.0	4.2	6.5	4.0
C	11.5	8.5	5.5	5.5	7.8	4.7
D	9.4	8.5	2.5	3.0	3.9	5.3
E	11.2	9.4	3.2	5.1	6.0	5.0
G	9.8	8.6	3.0	2.0	3.6	3.5
J	10.8	7.0	7.0	4.3	8.2	5.5

[Polymer]

B : Poly(methy methacrylate)

C : Epikote 1001-epoxy

D : Plexal P65-66% oil length alkyd

E : Pentalyn 830-alcohol soluble rosin resin

G : Polystyrene LG

J : 1/2 Sec. Nitrocellulose-H 23

が大きい (SP が低い) ほど分散速度が大きく、分散安定性が良好になることを示している<sup>9)</sup>。

さらに、顔料への水の湿潤熱から顔料と水との親和性を決定し、この場合でも樹脂の疎水性が大きい (SP が低い) ほど分散速度が大きく、分散安定性が良好に

Table 6 Characteristic Parameters for Various Pigments<sup>5)</sup>

Pigments	$\delta_o$	$\delta_{do}$	$\delta_{po}$	$\delta_{ho}$	$\delta_{ao}$	$R_{Ao}$
1	16.8	11.8	7.3	9.5	12.0	8.4
3	10.0	8.7	3.5	3.5	5.0	2.5
7	10.5	9.6	3.0	3.2	4.4	3.9
10	12.0	10.8	3.5	4.0	5.3	5.2
11	12.0	10.0	4.8	4.5	6.6	4.8
14	11.5	9.6	5.2	3.6	6.3	4.4
25	9.1	9.0	2.7	2.3	3.6	2.5

[Pigment]

1 : TiO<sub>2</sub> 3 : C.I.pigment red 48 (Mn)

7 : C.I.pigment red 57 (Ca) 10 : C.I.pigment blue 15

11 : C.I.pigment green 7 14 : C.I.pigment violet 23

25 : C.I.pigment yellow 12

なること、顔料には適切な親水性度の範囲があることを示している<sup>10)</sup>。

### 3 酸塩基性

顔料表面を酸塩基性で特性化する試みも古くから行われており、その手法も多岐にわたっている。酸塩基性を表す方法としては、古くは Arrhenius の定義や Broensted-Lowry の定義さらには Lewis の定義などが知られているが、顔料の表面の特性化や顔料分散との関係を表現する場合、ドナーナンバー ( $D_N$ ) およびアクセプターナンバー ( $A_N$ ) で示したり<sup>11)</sup>、Drago の式で示される静電結合 ( $E_A, E_B$ ) と共有結合 ( $C_A, C_B$ ) とに分けて考えている場合もある<sup>12)</sup>。

### 3.1 定性的表現法

定性的であるが、酸塩基性と顔料分散との関係をうまく説明した考え方として Sorensen が発表した「酸塩基概念」がある<sup>13)</sup>。Sorensen は Lewis の酸塩基の定義をもとに定性的な顔料 / 樹脂 / 溶剤の類型化を試みた。基本的な考え方は、顔料 / 樹脂 / 溶剤の組み合わせが互いに反対の性質の場合に溶解性・分散性が良くなるというものである。まず、Lewis の酸塩基の定義をもとに電子受容性を示すクロロホルムを酸、電子供与性であるケトン、エステルを塩基と定義した。次に、これらの溶剤への溶解性から、樹脂の酸塩基分類を行った。すなわち、塩基性溶剤に可溶なビニルポリマーを酸に、酸性の溶剤に可溶なポリアミドを塩基に分類した。このように分類された樹脂を用いて顔料の分散を行い、ポリアミドで分散が良く、ビニルポリマーで分散不良な顔料は酸性顔料に、ビニルポリマーで分散良好な顔料は塩基性顔料にそれぞれ分類した。最後に、これらの顔料を用いて他の樹脂中で分散試験を行い、酸性顔料の分散が良好な樹脂を塩基性樹脂に、塩基性顔料の分散が良好な樹脂を酸性樹脂にそれぞれ分類した (Table 7)。同じポリウレタン樹脂に属する樹脂でも、酸性に分類されるもの、塩基性に分類されるもの、両性に分類されるものがある。

### 3.2 定量的表現法

顔料表面の酸塩基性を定量的に特性化する方法は数多く行われており、それぞれに特徴を持った方法であるが、実際に利用する場合は、その測定量の意味するところを理解し目的とする系にふさわしい方法を選択する必要がある。

以下、評価方法別に説明する。

#### 3.2.1 樹脂吸着量

分散安定化には顔料への樹脂吸着が重要であることを述べたが、Fowkes らは、(2) 式で示される Drago の式による  $E_A, E_B$  及び  $C_A, C_B$  を用いてポリマー及び溶媒の酸塩基性を判定し、顔料 / 樹脂 / 溶媒の酸塩基性と顔料への樹脂吸着について考察している<sup>12)</sup>。吸着樹脂として PMMA を選び、PMMA はエステル基を含有していることから塩基性ポリマーであるとした ( $E_B = 3.56, C_B = 1.99$ )。PMMA の顔料への吸着量を測定し、中性溶媒中では、塩基性表面である炭酸カルシウムに比べて、シリカの酸性サイトに 50 倍も多く吸着することを示している。

さらに、酸性溶媒はポリマーの塩基性基を中和するように作用し、溶媒の酸性度が顔料の酸性度よりも大きな場合、樹脂吸着を妨げるとしている。同様に、塩基性溶媒も顔料の酸性サイトを中和するように作用し、ポリマーのエステル基よりも溶媒の塩基性度が大きな場合、樹脂吸着を妨げるとしている。この性質を利用し、種々の溶媒中での顔料の樹脂吸着挙動を評価すれば、溶媒の酸塩基性度が顔料及びポリマーの酸塩基性の尺度となるとしている。

$$-\Delta H_{AB} = E_A E_B + C_A C_B \quad (2)$$

#### 3.2.2 酸塩基滴定量

滴定法は酸塩基性を評価する最も一般的な方法であるが、顔料は着色したものが多く、指示薬による滴定が難しいので電位差滴定が一般に行われている。

小林らは、逆滴定法、例えば、塩基性試薬である水酸化テトラブチルアンモニウム消費量により顔料の酸量を求めている<sup>14)</sup>。この方法により酸塩基に分類した顔料を用いて、塩基度および塩基量の異なるアルキ

Table 7 Evaluation of Binders<sup>13)</sup>

Type	Commercial Name	Basic	Acid	Amphoteric	Neutral
CELLULOSICS					
Cellulose esters	CAB		*		
ACRYLICS					
MMA	Elvacite 2013		*		
EMA	Elvacite 2043		*		
Polyacrylate	Parloid B72		*		
	Synedol 2263 XB		*		
POLYAMIDES					
Alcohol soluble	Versamid 758	***			
POLYURETHANES					
	Estane 5707 IF	*			
Polyisocyanate	Desmodur N			*	
Polyisocyanate	Desmodur L		*		

ド樹脂中での分散性を評価し、酸性顔料は樹脂の塩基性が大きくなるにしたがって分散が良くなるのに対して、塩基性顔料ではこれとは逆の傾向があることを示した。滴定法では、滴定に使用する酸塩基の強度の影響が大きく、分散に使用する樹脂の酸塩基強度と同程度の強度を持つ滴定試薬を使用した場合、顔料分散との関係がうまく説明できる<sup>15)</sup>。

### 3.2.3 酸塩基吸着量

着色顔料での指示薬による滴定法の不都合を解消した方法として、ピリジン吸着を利用した方法が報告されている。高田らは、28種類の化粧品用原料粉体について、*n*-ブチルアミン滴定法でその酸性度を決定すると共に、ピリジン吸着量を求めた。その結果、両者には高い相関性があり、ピリジン吸着量から酸性度が評価できるとしている<sup>16)</sup>。

### 3.2.4 等電点

この方法は、顔料の表面電位（実際に測定するのはゼータ電位）が、媒体の酸塩基度により変化する性質を利用した方法である。媒体の酸性度が顔料表面よりも大きな場合、媒体中のプロトンが顔料表面に吸着し、顔料表面は正の電荷を帯びる。逆に、媒体の塩基度が顔料表面よりも大きな場合、顔料表面からプロトンが媒体中へ放出され、顔料表面は負の電荷を帯びる<sup>17)</sup>。顔料の酸塩基度と媒体の酸塩基度が丁度等しくなった時、顔料表面の電荷はゼロとなる（等電点：IEP）。この等電点をもって顔料の酸塩基度を示そうというものが等電点法である。

著者らは、pHの異なる水性媒体中で種々のフタロシアニン顔料のゼータ電位を測定し、これらの顔料の等電点を求めて顔料の酸塩基度を分類した (Fig.2)<sup>18)</sup>。

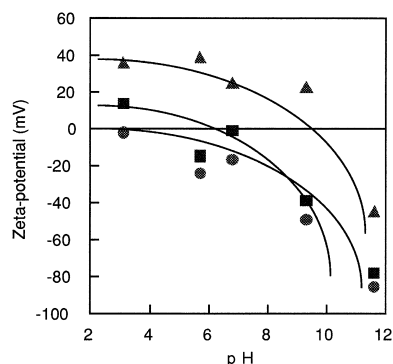


Fig.2 Zeta-potentials of some pigments in various pH values.<sup>18)</sup>

T-1:non treated T-2:acid treated T-4:base treated

pHの異なる媒体中で測定したゼータ電位の測定点を結ぶ線が、電位ゼロの線と交わった点が等電点であり、等電点のpHを各顔料の酸塩基性の指標とした。

表面無処理の顔料 (T-1) に比べて、酸性処理剤で処理した顔料 (T-2) の等電点は酸性側に、塩基性処理剤で処理した顔料 (T-4) の等電点は塩基性側にそれぞれ移動している。

さらに酸性樹脂、塩基性樹脂および両性樹脂中での分散挙動を流動性 (TI 値) から評価し、酸性樹脂中では等電点が塩基性側の顔料の分散が良好であるのに対して、塩基性樹脂中では等電点が酸性側に大きな顔料の分散が良く、両性樹脂中では、等電点が酸性側または塩基性側に大きな顔料の両方で分散が良好であることを示した (Fig.3)。TI 値が 1 に近いほど、分散粒子の凝集が小さいことを表しており、酸性樹脂中では、IEP の大きな (より塩基性である) 顔料の TI 値が 1 に近く、分散性が良いことを示している。塩基性樹脂中では、IEP の小さな (より酸性である) 顔料の分散性が良く、両性樹脂中では IEP の小さな顔料と大きな顔料の両方で分散性が良くなっていることがわかる。

Labib らは塩基度 ( $D_N$ ) の異なる 9 種の有機溶媒中で、11 種の無機粒子のゼータ電位を測定し、等電点での有機溶媒の  $D_N$  の値から無機粒子の塩基性を決定している (Table 8)<sup>11)</sup>。

### 3.2.5 酸塩基吸着熱

この方法は、顔料の吸着熱の大小から酸塩基性を評価する方法であり、酸吸着熱の大きなものが塩基性が大きく、逆に、塩基の吸着熱が大きなものが酸性が大きいと判断される。著者らは、*n*-ヘプタン中で酢酸およびトリエチルアミンの種々のフタロシアニン顔料への吸着熱を測定した。酸性基をもつ誘導体で表面処理した顔料はトリエチルアミンの吸着熱が、塩基性基をもつ誘導体で表面処理した顔料では酢酸の吸着熱が大きくなっており、誘導体の官能基構造から予想される方向に吸着熱が大きくなることが示唆された<sup>18)</sup>。さらに、酸性樹脂、塩基性樹脂および両性樹脂中での分散挙動を流動性 (TI 値) から評価し、酸性樹脂中では酢酸の吸着熱の大きな顔料ほど分散が良くなる傾向が見られるのに対して、塩基性樹脂中では、トリエチルアミンの吸着熱の大きな顔料が分散が良好であることを見いだした。

### 3.2.6 酸塩基パラメーター (Ka, Kb)

Schreiber は Inverse Gas Chromatography (IGC) により顔料およびポリマーの酸塩基パラメーター (Ka, Kb) を求め、非水系での顔料分散安定性との関係を説明した<sup>19)</sup>。この方法は、固体試料 (顔料) をカラムに

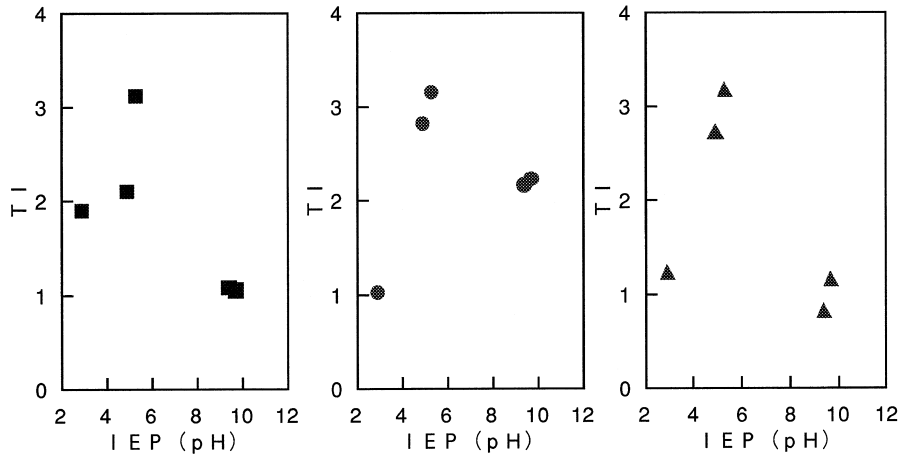


Fig.3 Relation of isoelectric points of phthalocyanine pigments and TI values in acidic, basic and amphoteric resins.<sup>18)</sup>

□ : acidic resin    ○ : basic resin    ▲ : amphoteric resin

固定し、キャリアーガス流通下、分散力成分の評価として複数の直鎖アルカン、極性評価としてアセトン、クロロホルム、酢酸エチル等のリテンションタイムを測定することにより、酸パラメーター (Ka)、塩基パラメーター (Kb) を求めるものである<sup>20)</sup>。(3) 式で示される酸塩基相互作用 (Isp) が特定の範囲 (0.5 < Isp < 3) で分散安定性が保たれることを示している (Table 9)。これは、顔料とポリマーとの酸塩基相互作用が適度な場合、顔料に吸着したポリマー層の厚さが立体障害に必要な厚さになるためとしている。

IGC を用いた顔料の特性化は新井らによっても行われ、4 種のカーボンブラックについて Ka, Kb を求めている<sup>21)</sup>。

$$Isp = (Ka)_1(Kb)_2 + (Ka)_2(Kb)_1 - (Ka)_1(Ka)_2 - (Kb)_1(Kb)_2 \quad (3)$$

Table 9 Illustrative Values of Sedimentation Time, Isp and Adsorbed Layer Thickness<sup>19)</sup>

System	t <sub>1/2</sub> (d)	Isp	Thickness (nm)
PC/BP/chx	4.5	14.6	11
PVB/BP/chx	11.5	-0.6	17
PAc/BP/chx	>30	1.4	35
PC/BP/tol	12.5	5.2	27
PC/R/chx	0.8	-13.7	9
SVP/R/tol	19	0.8	23

PC=polycarbonate; PVB=polyvinyl butyral; PAc=polyacrylic; SVP=styrene-4-vinyl pyridine; BP=phthalocyanine; R=rutile; chx=cyclohexanone; tol=toluene

#### 4 結言

顔料表面の化学的性質について主として酸塩基性を中心に述べてきたが、このほかにも色々な測定評価法がある。例えば、顔料試験方法の JIS 規格 (JIS K

Table 8 Zeta-potential of Solid Particles in Various Solvents after Correcting for f<sub>1</sub> (Ka) and K<sup>11)</sup>

Solid	D <sub>N</sub> (kcal/mole)								
	0.00	2.7	4.4	10.5	17.1	20.0	27.8	29.8	55.0
	DCE	NM	NB	AA	EA	THF	DMA	DMSO	EDA
CaCO <sub>3</sub>	+59	-104	-71	-	-92	-	-17	-	-22
TiO <sub>2</sub>	+48	-58	-	-77	-44	-	-10	-34	-
Diamond	+53	-9	-	-42	-47	-	-70	-44	-17
ZnS	+61	-53	-	-	-92	-	-43	-45	-45
Gold	+172	+126	-	-133	-94	-	-100	-136	-205
Mica	+28	-52	-	-78	-40	-	-45	-	-
Mica* <sup>1</sup>	+39	+61	-	-	+59	-63	-23	-23	-
CaO	-72	-	-	-	-	-	-27	-	-

\*<sup>1</sup>heated at 250°C for 18 hr

DCE:1,2-Dichloroethane    NM:Nitromethane    NB:Nitrobenzene    AA:Acetic anhydride  
EA:Ethyl acetate    THF:Tetrahydrofuran    DMA:Dimethylacetamide    DMSO:Dimethyl sulfoxide  
EDA:Ethylene diamine

5101) として, 5g の顔料を 100ml の水に分散させたものの上澄みまたは口液の pH を測定する方法が記載されている。同様に欧州では, 顔料の 10 重量%水分散体の pH を測定する方法が DIN/ISO787 規格としてある。ただし, Schroeder は, 本来, このような値は顔料表面濃度を一定として評価されるべきであり, 前記の規格はこのような観点に触れていないことから, 顔料表面の酸塩基性を示すラフな一点評価方法であるとしている<sup>22)</sup>。

したがって, 顔料表面の化学的性質を顔料分散と関係づけて議論する場合には, その測定量またはパラメーターの意味するところを理解し, 目的とする系の状態(水系 非水系, 無機系 有機系など)に応じて最も適切な評価法を選択することが重要である。

本稿は「顔料分散技術」(株)技術情報協会, 1999年2月)に掲載されたものをもとに加筆修正したものである。

## 引用文献

- 1) 藤谷俊英: “第7回顔料物性講座テキスト”, p. 31, 色材協会 (1982).
- 2) C. M. Hansen, J. Paint Technol., 39, (505),104 (1967).
- 3) 藤谷俊英, 佐藤忠明: 色材, 55,459(1982).
- 4) R. H. Pascal, F. L. Reig, Official Digest, 36,839 (1964).
- 5) C. M. Hansen, J. Paint Technol., 39, (511),505 (1967).
- 6) 竹原佑爾, 浅田 勉, 谷 常保, 山本晃夫, 田原幸夫, 末沢正明: 色材, 47,412(1974).
- 7) 須原常夫, 福井寛, 山口道広: 色材, 67,489(1994).
- 8) K. M. A. Shareef, M. Yaseen, M. Mahmood. Ali, P. J. Reddy, J. Coatings Technol., 58, (733),35 (1986).
- 9) 小林敏勝, 寺田 剛, 池田承治: 色材, 62,524(1989).
- 10) 小林敏勝, 景山洋行, 池田承治: 色材, 63,744(1990).
- 11) M. E. Labib, R. Williams, J. Colloid Interface Sci., 97, (2),356(1984).
- 12) F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17, (1),3(1978).
- 13) P. Sorensen, J. Paint Technol., 47(602),31(1975).
- 14) 小林敏勝, 筒井晃一, 池田承治: 色材, 61,692(1988).
- 15) 国吉 隆, 小林敏勝: 色材, 67,547(1994).
- 16) 高田 晋, 福島正二, 田中宗男: 色材, 52,306(1979).
- 17) F. M. Fowkes, Dis.Faraday Soc., 42,246(1966).
- 18) 石森元和, 浅田匡彦, 保坂正喜: 色材, 65,155(1992).
- 19) H. P. Schreiber,70th Anniversary Conference on Colour Materials, Oct.22-24, Tokyo,2C-2V, (1997).
- 20) U. Panzer, H. P. Schreiber, Macromolecules, 25, (14),3633(1992).
- 21) 新井啓哲, 味噌野伸司, 東満日出夫: 1994年度色材研究発表会, 大阪,10B-07(1994).
- 22) J. Schroeder, Prog.Org.Coatings, 19,227(1991).



顔料・合成技術本部  
顔料研究開発グループ  
主任研究員  
石森 元和  
ISHIMORI Motokazu





# 色彩計測の技術動向

中塚 毅

## Technical Trends of Color Measurement

NAKATSUKA Takeshi

Color measurement is an indispensable technology for quality control and quality estimation in color industry. In this report, we describe a summary and technical trends which include physical methods for color measurement, optical system of colorimetry and spectrophotometry, color system, and color difference formula for non-luminous objects. We also describe technical trends of the method using goniospectrophotometry which is effective for measuring metallic and pearl colors.

### 1 はじめに

日常生活の中で周囲に目を向ければ目にとまる家具、家電製品、雑貨、食器、自動車、建築物等ありとあらゆる工業製品には色がついている。それらはその用途に応じた基本機能の他に、色についても付加価値を高めたり、周りから際立たせたり、環境に同化させたり、接する人をくつろがせたり、快適感や清潔感を与えたりする等の重要な役割を担っている。

工業製品の色の原料の色材を製造する場合に、指定された色に合わせるための調色即ち色材の配合設計、一度決定された色を繰り返し製造する際の色の品質管理や新しい色材の研究に色彩の計測は欠かせない重要な技術となっている。

しかし同じ色でも、照明や角度等見る状況や人により、異なった色として知覚される。従って色を工業的に扱う場合は、見る環境を標準化することが必要となる。色を計測するとは、照明の条件を決めて、対象とする物体からの反射光もしくは透過光を測定し、標準的な目の感度による色刺激関数から色空間のアドレスを決めることである。

ここでは色を計測する方法としてどのような方式があり、どのような測定条件が標準化されているか、目の感度の標準とはなにか、測色器がどのように変遷してきたか、色を表す色空間即ち表色系はどのようなものがありどのように利用されているかについて述べる。さらに最近、自動車をはじめ家電製品等に良く使われているメタリック色やパール色のように見る角度によって大きく違って見える物体色の計測には変角測色法が有効であるが、今後益々この方法の利用が広がることも予想されるので、その動向について述べる。

### 2 測色

#### 2.1 物体の反射光の光学特性

物体から反射する光の空間分布は、表面の凹凸の影響を受ける光沢によって均等拡散からずれた分布をしていることが多い。Fig.1は光沢に差のある塗装面の反射光の空間分布を示している。(a)は高光沢の白色塗装面、(b)は中光沢の灰色塗装面、(c)は低光沢の灰色塗装面の反射光分布で、光沢の違いによって正反射光の強度と拡散反射光の空間分布が変化することが知られている<sup>1)</sup>。

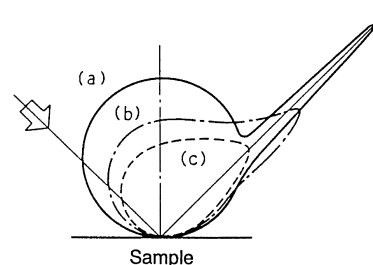


Fig.1 Reflectance factor curve of reflective surface.(a): high gloss (b):semi-gloss (c):mat

#### 2.2 照明および受光の幾何学条件

物体の光学特性は複雑であるが、工業的に多くの物体色を再現性よく測定するために、限られた幾何学条件が規定されている。

反射物体の測定については JIS Z8722「色の測定方法-反射及び透過物体色」ASTM, ISO および CIE (国際照明委員会) 勧告でも次のように規定されている (Fig.2)<sup>1-4)</sup>。

- (a) 試料面の法線に対し 45°の角度から照明し、法線方向で受光する。
- (b) 試料面の法線方向から照明し、試料面の法線との

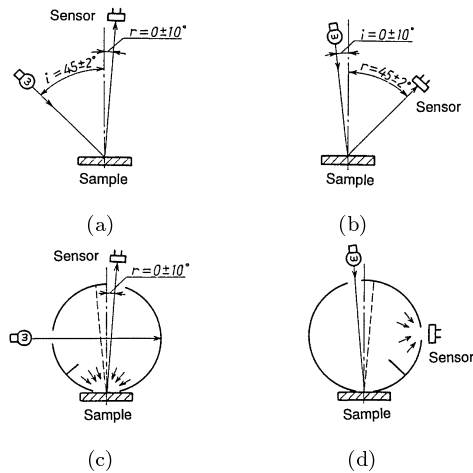


Fig.2 Geometric condition for measurement of reflection property of materials.

なす角度が 45 °方向で受光する。

- (c) 試料をあらゆる方向から均等に照明し、試料面の法線方向で受光する。
- (d) 試料面の法線方向から照明し、あらゆる方向へ反射する光を集積して受光する。

透過物体の測定については JIS 及び CIE 勧告では次のように規定している (Fig.3)<sup>1,4)</sup>。

- (e) 試料面の法線方向から照明し、透過する光を法線方向で受光する。
- (f) 試料面の法線方向から照明し、すべての方向に透過する光を集積して受光する。
- (g) 試料をあらゆる方向から均等に照明し、試料面の法線方向に透過する光を受光する。
- (h) 試料をあらゆる方向から均等に照明し、あらゆる方向に透過する光を集積して受光する。

反射物体、透過物体ともに 4 つの幾何学条件があるが、反射光の光学特性からも分かるようにその条件の相違によって異なる測定値が得られることが予想できる。従って物体色を測色するには、その物体の光学特性を事前によく把握した上、どのような目的で行うのか考慮して最適な幾何学条件を選択し、その条件で製作された測色器を用いることが重要である。

### 2.3 測色環境の標準と基本表色系

照明する光で物体の色が異なるので、CIE は標準の光として A, C, D65 の 3 種類他に、補助標準の光として D50, D55, D75 および B の 4 種を加えた 7 種を規定している<sup>5)</sup>。Fig.4<sup>6)</sup> は標準の光の相対エネルギーの分光分布を示す。

標準の光 A は色温度が 2856K で白熱電球を代表し、C は色温度が 6774K で平均的な昼光の可視波長域の特

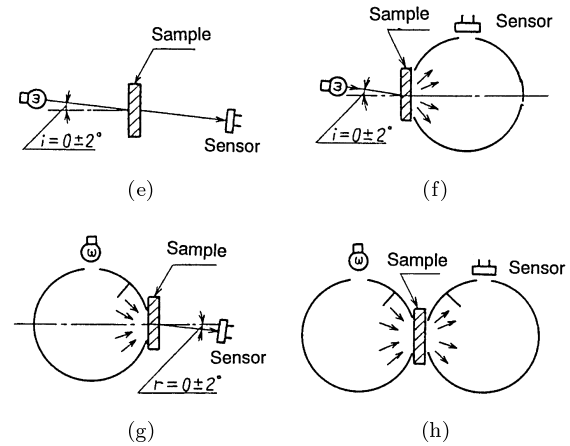


Fig.3 Geometric condition for measurement of transmission property of materials.

性を代表し、D65 は色温度が 6504K で昼光の可視および紫外波長域を代表する。補助標準の光 D50, D55, D75 は色温度がそれぞれ 5003K, 5503K, 7504K に近似する昼光である。補助標準の光 B は色温度が 4874K の直射太陽光に近似した可視波長域の特性を持つ<sup>7)</sup>。

CIE は、1931 年に色覚正常被験者から視野角 2 度の標準観測者の等色関数と色を表す物差しとして式 (2) の XYZ 表色系を、1964 年には大視野用として視野角 10 度の標準観測者の等色関数を規定した (Fig.5)<sup>6,8)</sup>。

反射物体の色を測定する時の比較に用いるものに標準白色面がある。古くは反射率の 1 次基準面として酸化マグネシウムの煙着面を用いその反射率を 1 と定義していた。しかし製作が難しいため絶対反射率測定方法により値付けされた標準白色面を用いるようになった。この標準白色面について古くから種々提案され、測定されているが、現在では硫酸バリウムの粉末を成型したものが良いと判断され用いられている。しかし、この標準白色面は汚れやすいことから、日常の測定には耐久性があり、均等拡散反射面に近い反射特性を有

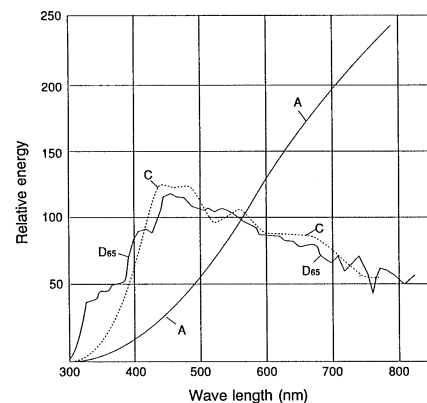


Fig.4 Spectral distribution of CIE standard illuminants.

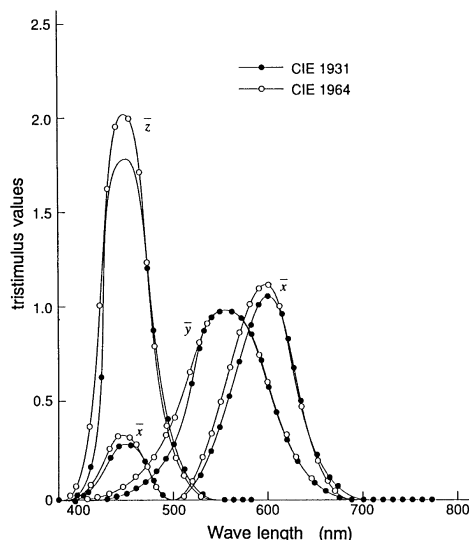


Fig.5 Color matching functions of CIE1931 standard colorimetric observer and CIE1964 supplementary standard observer.

し、分光立体角反射率がほぼ 0.9 以上を満足するような、不透明な磁器質の常用標準白色面が用いられている<sup>1)</sup>。

人間の網膜には視細胞として明るさを感じる桿体と色を感じる錐体がある。錐体には赤、緑、青に感度特性を持った 3 種の細胞が存在していることから、CIE はこの原刺激 R (赤), G (緑), B (青) 単位量とする RGB 表色系を決めた。しかしこの表色系の等色関数が負の値を示す波長域があり不都合なため、座標変換して正の値で扱えるより合理的で利用しやすい原刺激 XYZ を単位量とする XYZ 表色系を 1931 年に採択した。

## 2.4 測色方法

物体色を測色する方法としては、刺激値直読方法と分光測色方法がある。刺激値直読法は反射光を分光せずに XYZ 表色系の三刺激値 (Tristimulus Values) が受光器の出力から直読できるものである。光電色彩計とよばれその分光感度が下記のルータ条件を満たすような分光分布を持つ 3 枚のガラスフィルターが用いら

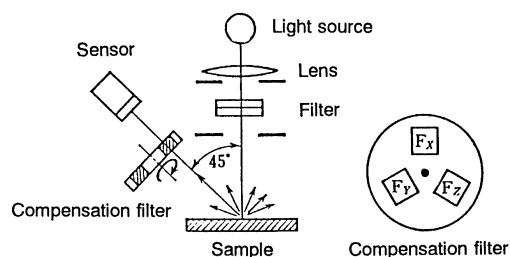


Fig.6 Optical system of photoelectric colorimeter.

れ三刺激値が出力される (Fig.6)<sup>7)</sup>。測色時間も短く、取り扱いが簡単であるため、現在では色材の品質管理に広く使われている。

$$\begin{aligned} S(\lambda)x(\lambda) &= k_x P(\lambda) T_x(\lambda) \gamma(\lambda) \\ S(\lambda)y(\lambda) &= k_y P(\lambda) T_y(\lambda) \gamma(\lambda) \\ S(\lambda)z(\lambda) &= k_z P(\lambda) T_z(\lambda) \gamma(\lambda) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで

$S(\lambda)$ : 標準の光の相対分光分布

$P(\lambda)$ : 測色器で使用の光源の相対分光分布

$T_x(\lambda), T_y(\lambda), T_z(\lambda)$ : 分光感度補正用フィルターの分光透過率

$x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda)$ : 標準観測者の等色関数

$\gamma(\lambda)$ : 受光器の分光応答度

$k_x, k_y, k_z$ : 定数

光電色彩計ではルータ条件とのずれによる測色誤差が生ずるが、近似した分光反射率を持つ試料間の色差を測定するような場合の工業用計器として利用されている。

分光測色方法は物体の反射光を分光器を用い、可視光領域の波長範囲での分光分布を測定し、観測する照明光の分光分布と標準観測者の等色関数から三刺激値を求める方法である。

$$\begin{aligned} X &= k \sum S(\lambda)x(\lambda)R(\lambda)\Delta\lambda \\ Y &= k \sum S(\lambda)y(\lambda)R(\lambda)\Delta\lambda \\ Z &= k \sum S(\lambda)z(\lambda)R(\lambda)\Delta\lambda \\ k &= 100 / \sum S(\lambda)y(\lambda)\Delta\lambda \end{aligned} \quad (2)$$

$X, Y, Z$ : 三刺激値

$R(\lambda)$ : 物体の分光反射率

$\lambda$ : 波長, 積分範囲は 380nm から 780nm

Fig.7<sup>6)</sup>は第一種の分光光度計の光学系, Fig.8<sup>6)</sup>は第二種分光光度計の光学系の例を示す。

## 2.5 蛍光物体色の測色法

蛍光を含まない物体色の測色法は前節で記述したが、蛍光を含む物体色の測定は工夫が必要となる。蛍光物体からの反射光はそのもの自体の反射光と蛍光とからなり、反射光成分は測定器照射光の分光分布によらず測定できるが、蛍光成分は照射光の分光分布によって分布も強度も変化するからである。従って標準の光のもとでの蛍光物体色を正確に測定するには、標準の光そのもので照射するか、標準の光のもとでの分光分布をなんらかの方法で予測することになる。

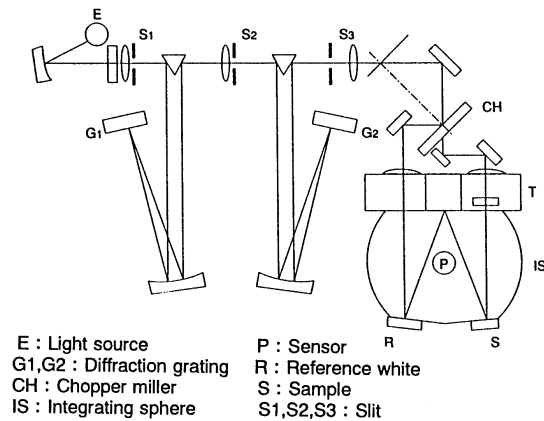


Fig.7 Optical system of the first kind of spectrophotometer.

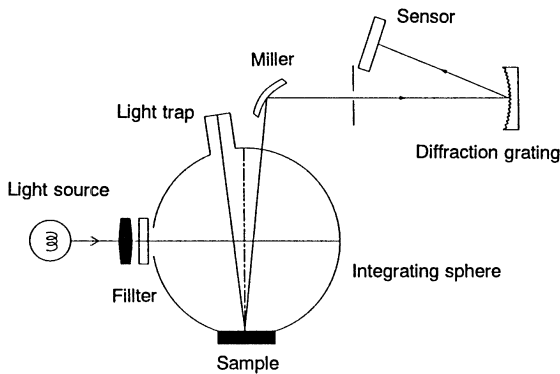


Fig.8 Optical system of the second kind of spectrophotometer.

蛍光物体色の測定方法としては、基本的な方法として照射光を分光して試料を照明し、その反射光をさらに分光して受光する二分分光器法がある (Fig.9)。

第一分光器の波長を固定し、第二分光器の波長を走査し、第一分光器の波長と第二分光器の波長が等しいときは反射光成分が、異なるときは蛍光成分が測定される。第一分光器の波長を近紫外波長域から可視波長範囲まで繰り返すことにより全波長域の測定ができる。しかしこの二分分光器法は構造が複雑となることから、一般的に一分分光器法が用いられている。蛍光物体を単色光と白色光でそれぞれ照明し、2つの分光分布から反射光成分と蛍光成分を予測する方法である<sup>9)</sup>。

## 2.6 測色器の変遷

刺激値直読法による測色器としては 1937 年、R. S. Hunter が Multi-purpose Reflectometer を発表したのに始まる。この光電色彩計は照明・受光の幾何学条件に Fig.2(b) を、受光器に光電池を用いていた。その後、積分球を用いたもの、受光器も光電管、光電子増倍管、フィルターとセレンやシリコンの光電池の

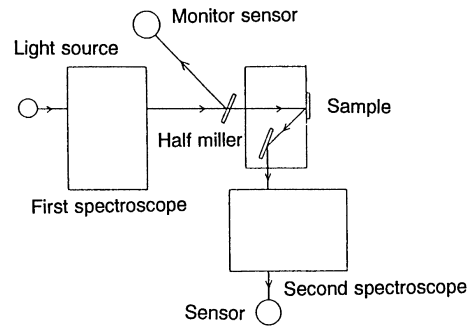


Fig.9 Optical system of two spectroscopes method.

組合せ等を用いたもの、光源にタングステンからキセノンを用いた物や、機器を小型化しハンディタイプとしたり、データ処理の簡便化高速化を図ったものが開発されてきている。

分光測色方法による測色器としては歴史的にはベックマン型や GE 型が有名である<sup>10,11)</sup>。分光器としては波長間隔毎にフィルターを用いたもの、回折格子やくさび状連続干渉フィルターを用いたもの、受光器としては光電子増倍管からシリコンダイオードアレイを用いたもの、光源についてもタングステンからキセノンを用いたものが開発されてきている。1970 年代の測色器は分光器にフィルターを用いて順次フィルターを機械的に交換しながら測定するものや、回折格子で単色光に分光し光電子増倍管で受光するタイプで、機器も大きく重量があり、測色時間も数十秒から 1 分程度を要するものが主であった。分光測色式は三刺激値直読式と違い分光反射率が 10nm や 20nm 間隔毎に測定できるので、これを色材の配合設計に用いるコンピュータカラーマッチング (CCM) の測色計として、染料、塗料、印刷インキ、樹脂着色材等の分野で広く用いられている。分光反射率があればどのような光源や視野角でも三刺激値が計算でき、どのような色空間や色差式でも色度が計算できることもあり、色材の品質管理にも多用されるようになってきている。

## 2.7 色の表示と色差式

色を表示するための色空間が歴史的に多くの研究者や機関により種々発表されてきたが、ここでは代表的なものについて述べる。色空間は物理計測の面からと人の色知覚に基づき研究されたものに分類される。物理計測の面からは Hunter が 1948 年に標準の光 C における三刺激値から Lab 空間を関係づけた<sup>12)</sup>。

$$\begin{aligned} L &= 10Y^{1/2} \\ a &= 17.5(1.02X - Y)/Y^{1/2} \\ b &= 7.0(Y - 0.847)/Y^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

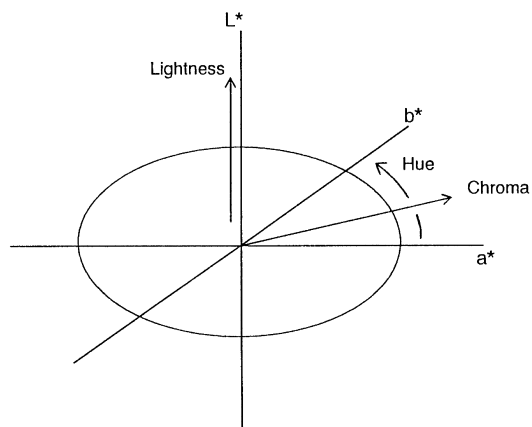


Fig.10 Outline of CIELAB color system.

CIE は 1964 年に均等色空間として  $U^*V^*W^*$  を提案したが一部欠点が指摘されていた。そこで CIE は 1976 年  $U^*V^*W^*$  空間を修正した  $L^*u^*v^*$  空間を提案した<sup>13)</sup>。

$$\begin{aligned} L^* &= 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \\ u^* &= 13L^*(u' - u'_n) \\ v^* &= 13L^*(v' - v'_n) \end{aligned} \quad (4)$$

ただし,

$$\begin{aligned} u' &= 4X/(X + 15Y + 3Z) \\ v' &= 9Y/(X + 15Y + 3Z) \\ u'_n &= 4X_n/(X_n + 15Y_n + 3Z_n) \\ v'_n &= 9Y_n/(X_n + 15Y_n + 3Z_n) \end{aligned}$$

ここで  $X_n, Y_n, Z_n$  は標準の光の 3 刺激値である。

さらに CIE は 1976 年にどの色領域でも知覚的な色差と対応するような均等色空間として  $L^*a^*b^*$  空間 (CIELAB) を提案した (Fig.10)<sup>13)</sup>。

$$\begin{aligned} L^* &= 116(Y / Y_n)^{1/3} - 16 \\ a^* &= 500[(X / X_n)^{1/3} - (Y / Y_n)^{1/3}] \\ b^* &= 200[(Y / Y_n)^{1/3} - (Z / Z_n)^{1/3}] \end{aligned} \quad (5)$$

現在, 塗料業界では Hunter の Lab 空間の C 光源下の数値がよく用いられている。印刷業界では 1976 年 CIELAB 空間での D50 光源下の数値が, プラスチック業界や繊維業界では 1976 年 CIELAB 空間での C 光源もしくは D65 光源下での数値がよく用いられている。

色知覚に基づく色空間としてはアメリカの画家であり, 色彩教育者であった Munsell が色感覚の 3 属性である色相, 明度, 彩度に基づき視覚的に等間隔になる

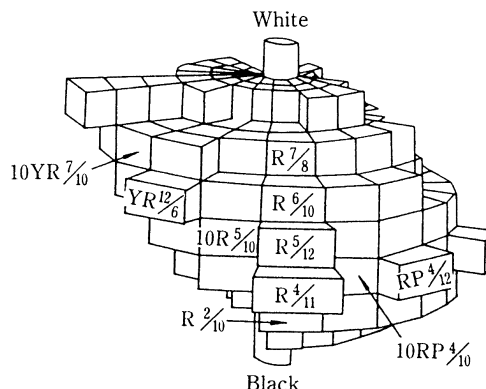


Fig.11 Outline of Munsell color system.

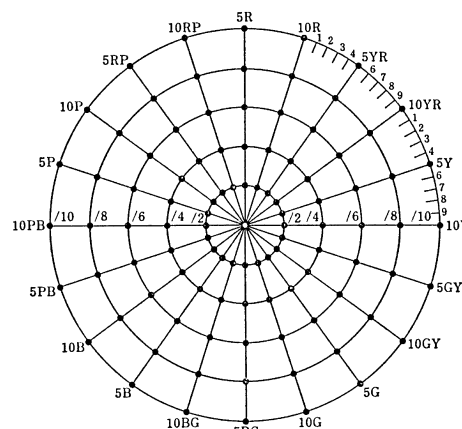


Fig.12 Hue and chroma of Munsell color system.

ように, 多くの色票を作成, 配列して色表示の体系を作った。無彩軸を明度で等分し, その周りに基本色相として赤 (R), 黄 (Y), 緑 (G), 青 (B), 紫 (P) の 5 色相を等分した色相環を円周上に割付け, 同心円上に中心から外に広がるにしたがって彩度 (鮮やかさ) が増すような色空間である。色票集が 1915 年に “Munsell Atlas of Color” として発行され, 1929 年には “Munsell Book of Color” として 20 色相を含む初版が 1942 年には 40 色相を含む第 2 版が出版された。

その後視覚的にほぼ等間隔にできている Munsell 色空間と物理的な計測値との関係を明らかにするための研究がなされ, さらに均等色差性を高めた新しい修正 Munsell 色空間に改正され, XYZ 表色系と相互に変換でき関連付けられるようになった<sup>14)</sup>。Munsell の 3 属性による色の表示方法は JIS<sup>14)</sup> に規定され, 修正 Munsell をもとにした JIS 標準色票が発行されている。Munsell の色立体の外観を Fig.11 に色相 (Hue) と彩度 (Chroma) を Fig.12<sup>15)</sup> に示す。(p. i 参照)

2 つの試料の色の視覚的な差すなわち色差を定量的に表すことができれば実用上便利であるので, 色差を計算するための色差式が導入されている。現在の色差式の原形は 1939 年に米国の Judd が三角形の

UCS(Uniform Chromaticity Scale) 色度図を作り色度座標と視感反射率と呼ばれる Y 値から色差を定義したことに端を発している。

Scofield は Lab 空間での色差を

$$\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2} \quad (6)$$

と定義し<sup>16)</sup>、CIE では  $L^*u^*v^*$ 空間の色差を

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta u^*)^2 + (\Delta v^*)^2\}^{1/2} \quad (7)$$

と定義し、同様に  $L^*a^*b^*$ 空間の色差を

$$\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (8)$$

と定義した<sup>13)</sup>。即ち Lab 空間、 $L^*u^*v^*$ 空間および  $L^*a^*b^*$ 空間での色差を 2 つの試料の空間的な位置間の距離としている。

現在これらの色差式がよく使われているが、 $L^*a^*b^*$ 空間については、視感による色差が明度差、色相差、彩度差にどのように依存しているか等の研究がなされ、CIELAB の非等色差性を補正したいいくつかの色差式が提案されてきている。

#### (1) CMC(l:c) 色差式

イギリスの Society of Dyers and Colourists の測色委員会が 1984 年に提案したもので染料試料の色差実験に基づき開発されたことから繊維では使われている<sup>17)</sup>。

$$\Delta E = [(\Delta L^*/l \times S_L)^2 + (\Delta C^*/c \times S_C)^2 + (\Delta H^*/S_H)^2]^{1/2} \quad (9)$$

$\Delta L^*$  : 2 つの試料の明度差

$\Delta C^*$  : 2 つの試料の彩度差

$\Delta H^*$  : 2 つの試料の色相差

$S_L, S_C$  : それぞれ明度、彩度から計算される補正係数

$S_H$  : 色相と彩度から計算される補正係数

$l, c$  : 対象試料よっての重み修正係数

#### (2) CIE1994 色差式

CIE は物体色の色差実験から 1994 年に色差式を報告している<sup>18)</sup>。

$$\Delta E = [(\Delta H^*/(1 + 0.015C^*))^2 + (\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*/(1 + 0.045C^*))^2]^{1/2} \quad (10)$$

その他にも染料の実験からの BFD(l : c) 色差式<sup>19)</sup>、塗料の実験からの MLAB<sup>20)</sup> 色差式や Munsell 表色系に対して最適化した SVF<sup>21)</sup> 色差式等が開発されている。

このように色を表示する色空間も、試料間の色の知覚的な差を表す色差式も多数あるため、その特徴をつかみ対象とする物体色に応じて使い分けが必要である。

### 3 変角測色方法

身の回りの生活空間に目を向けるとオーディオ機器、冷蔵庫や洗濯機等の家電製品や家具や自動車等ありとあらゆる物には色があるが、それらの色には顔料とビヒクルからなるソリッド色の他にメタリック色、パール色も数多く見受けられる。

ソリッド色は見る角度を変えても明度も色相もあまり変わらないが、メタリック色やパール色は見る角度により明度も色相も変わる。特にメタリック色は明度が、パール色は色相が大きく変化する。この現象は物体を照明したときの反射光の空間分布が、観察方向によって光の強度、分光分布が異なることによる。メタリック色は扁平なアルミ粉をビヒクル中に分散させたものでアルミ粉の粒径、形状、表面状態やビヒクル中の配向によって層内の高輝材の効果に伴う拡散反射光成分が上乘せされる。パール色はパールマイカ顔料として扁平なマイカ粉に酸化チタンの薄膜をコートしたもので薄膜の厚さによって種々の干渉色を呈する。この薄膜に光が入射したときその入射角が変われば光学的膜厚が変化するので干渉色も変わるのである。従ってソリッド色と違いメタリック色やパール色については照明角、受光角を変化させて測定できる変角測色器が必要となる。

#### 3.1 技術動向

1935 年に Packard Moter Company がメタルフレーク顔料を含む塗料を用いたのがメタリック色の始まりであり、その後、色彩研究者によってメタリック色の色見えに関する用語、表記法、測色機器の原理等についての提案や、測色器等の開発が行われてきた。1966 年に McCamy が変角測色の幾何学的構造や測色法等の提案をした<sup>22)</sup>。1967 年に James Davidson が研究用の変角分光光度計を組立てメタリック塗料パネルについて測色をした。商業的には 1968 年に Kollmogen Color Systems (現在の Macbeth) が開発したのが始まりであるが普及しなかった。その後 Billmeyer, Hemmendinger と Johnston は 2 次元のメタリック色、馬場は 3 次元のメタリック色の挙動について報告<sup>23-25)</sup>し、企業や機関からも測定の幾何学条件についての提案もされてきたが、ソリッド色のような標準条件を決めるには至っていない<sup>26)</sup>。

測色器については比較的簡単な構造となる 2 次元の変角方式で、照明角を 3 ないし 4 角度とし、受光角を 1 角度に固定して測色するタイプのものから、2 次元で照明角と受光角を可変にできるもの、さらに試料の煽り角を変化させて 3 次元の測色ができるタイプのも

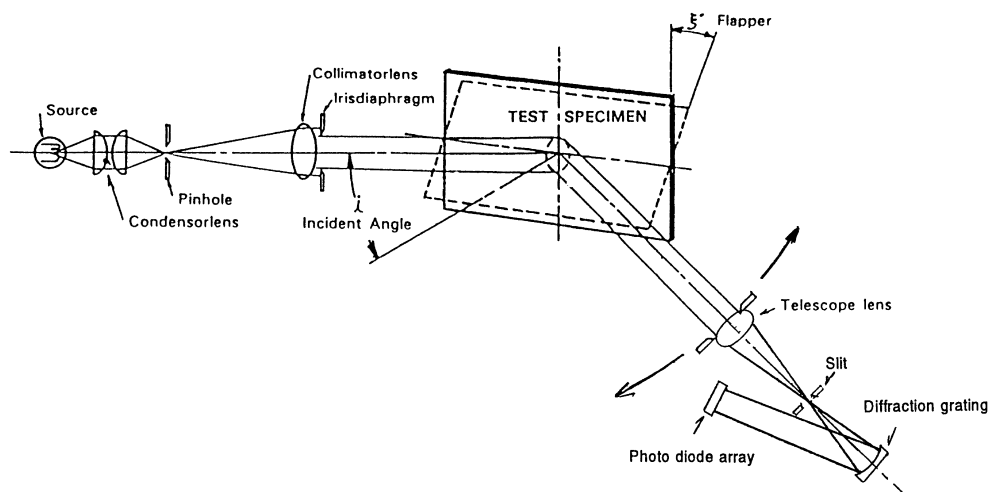


Fig.13 Optical system of goniospectrophotometer.

のが逐次開発されてきた。Fig.13には3次元変角測色法として、試料面に対し任意の入射・方位角度で白色光照明し、任意の受光・方位角で受光し分光できる光学系を示す。2次元変角測色法はこの方法で試料の煽りがない場合である。3ないし4の照明角で、1受光角の測色器の光学系は、それぞれの照明角の位置に光源があり、時間差を付け順次光源を点灯し1受光角の位置の検知器で受光する方式である。

### 3.2 立体角反射特性と分光立体角反射率

近年、塗料を対象にしたメタリック色やパール色についての変角測色法による報告がよくされている<sup>27-29)</sup>。ここではPP樹脂を用いて成型したプラスチックプレー

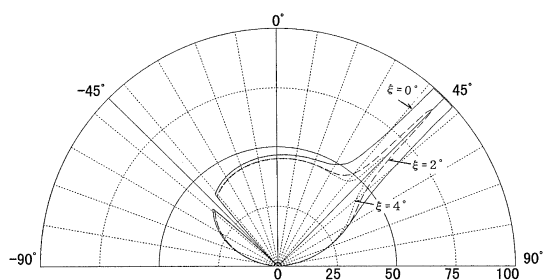


Fig.14 Reflectance factor of solid green color under flapping angle of 0, 2 and 4 degree.

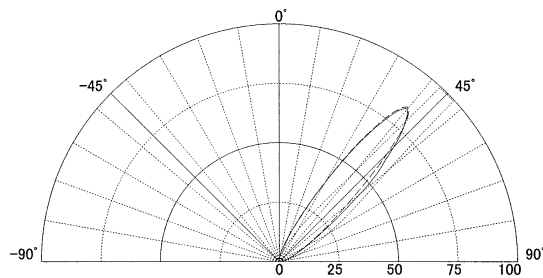


Fig.15 Reflectance factor of silver metallic color under flapping angle of 0 degree.

トサンプルを対象に変角測色法による測定結果について述べる。緑のソリッド色の反射光空間分布は正反射光を除けば均等拡散に近い分布を示す (Fig.14) のに対し、シルバーのメタリック色は受光角が正反射光の角度から離れるにしたがって反射率が顕著に低下する (Fig.15)。パール色はソリッド色とメタリック色のほぼ中間的な挙動を示すことが確かめられている。緑のソリッド色の分光反射率は受光角を変化させても Fig.16 に示すように類似した曲線であり、色度も殆ど変化はしない。一方特に変化が大きいと予想されるパール色について受光角を変化させての分光反射率は Fig.17 に示すように、角度変化にともない反射率が顕著に変化し、その反射率から計算される色度は Fig.18 に示すように、色相と彩度が大きく変化する。

このようにメタリック色やパール色はソリッド色とは著しく異なる傾向を示す。

### 4 おわりに

色彩学の進歩とともに色を観測する条件の標準化や、色を表示する表色系が体系化され工業への応用が進む

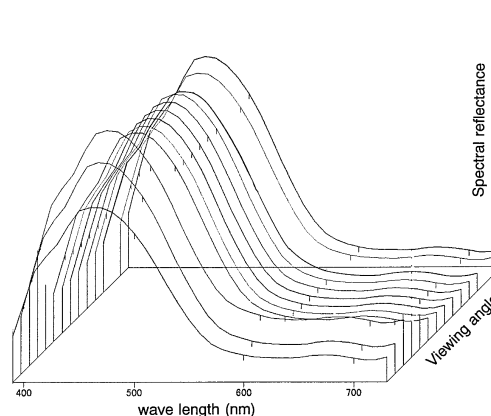


Fig.16 Spectral reflectance of solid green color.



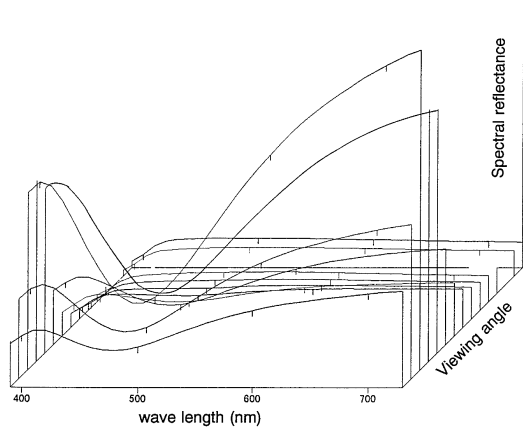


Fig.17 Spectral reflectance of silver metallic color.

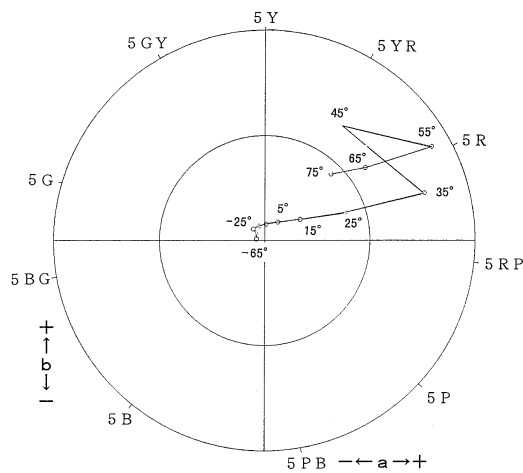


Fig.18 Hue variation of pearl color.

につれて、測色機器も漸次発達してきた。測色の幾何学条件が固定されている直読式と分光方式の機器から幾何学条件を変化できる変角分光方式のものまで数多くの機器が市販されている。色彩計測の応用分野は極めて広い範囲に及ぶものであり、計測の目的やその対象物により適した幾何学条件、操作性や性能等で測色器を選ぶのは重要である。色彩がパーソナルカラー化する現在、メタリック色やパール色のような意匠性に富むカラーの浸透も進むにつれ、色彩計測は益々その重要性を増してきており、新たな機器の開発やコスト低減化によりさらなる普及と、計測値をもとにした色彩の評価技術の発展が予想される。

以上色彩計測について分光反射率等の物理的計測等のハード面と色の表示や色差式等のソフト面から論じてみた。少しでも参考にして頂けたら幸いである。

### 引用文献

- 1) JIS Z 8722, p29-34 (1994)
- 2) ASTM E1164, Standard Practice for Obtaining Spectrophotometric Data for Object-Color Evaluation (1994)

- 3) ISO 7724-1, Paints and varnishes - Colorimetry - Part1: Principles (1984)
- 4) CIE, Colorimetry, 2nd ed., Publ. CIE No.15.2, (1986)
- 5) ISO/CIE 10526, CIE colorimetric illuminants (1991)
- 6) 川村耕太郎 “カラーコーディネーター検定 2 級” p. 39, 49, 50, 東京商工会議所 (1996)
- 7) 川上元郎他編 “色彩の辞典”, p42-47, 68-70 (1987)
- 8) JIS Z 8701, p19-21 (1995)
- 9) 日本色彩学会編 “新編色彩科学ハンドブック”, P232-233 東京大学出版会 (1998)
- 10) 馬場護郎, 塗装技術, 20, p89 (1981)
- 11) 馬場護郎, 照明学会誌, 62(12)p634-636 (1978)
- 12) Hunter, R. S., J. Opt.Soc.Am., 48, p985-995 (1948)
- 13) CIE, Recommendations on Uniform Color Spaces, Publ. CIE No.15 (1978)
- 14) JIS Z 8721, p1-2 (1993)
- 15) 池田光男著 “色彩工学の基礎”, p. 7, 朝倉書店 (1991)
- 16) Scofield, F., Assoc.Sci.Ser.Circ., 664, p183-189 (1943)
- 17) Clarke, F. J. J., J. Soc.Dyers Colourists, 100, p128 (1984)
- 18) CIE, Industrial Colour-Difference Evaluation, CIE Technical Report, 116 (1995)
- 19) Luo, M. R. and Rigg, B., J. Soc.Dyers Colourists, 103, p86 (1987)
- 20) 小松原仁, 色彩研究, 30(1), p8 (1983)
- 21) Seim, T. and Valberg, A., Color Res. Appl., 11, p11 (1986)
- 22) McCamy, C. S., Photogr.Sci. and Eng., 10, p. 314-325 (1966)
- 23) Fred W. Billmeyer, AIC1969, p500-505 (1969)
- 24) Henry Hemmendinger and Ruth M. Johnston, AIC1969, p509-516 (1969)
- 25) Gorow Baba, AIC1969, p517-530 (1969)
- 26) McCamy, C. S., Color Res. Appl. 6, p362-372 (1998)
- 27) 服部寛, 第 9 回色彩工学コンファレンス論文集, p11-14 (1992)
- 28) 中島毅彦, 日本色彩学会誌, 16(1)p. 69-70 (1992)
- 29) 馬場護郎, カラーフォーラム JAPAN'96 論文集, p. 71-74 (1996)



総合研究所  
研究推進室  
主席研究員  
中塚 毅

NAKATSUKA Takeshi

# STN-LCD 用アジン系液晶の開発

根岸 真, 小川 真治, 大沢 政志, 竹内 清文, 竹原 貞夫, 梅津 安男,  
川上正太郎, 高津 晴義

## Development of Liquid Crystalline Azines for STN-LCD

NEGISHI Makoto, OGAWA Shinji, OSAWA Masashi, TAKEUCHI Kiyofumi,  
TAKEHARA Sadao, UMEZU Yasuo, KAWAKAMI Shotaro and TAKATSU Haruyoshi

A new series of nematic azines have been synthesized using improved procedures. Their physical and electro-optical properties were measured and compared with those of nematic tolans. The nematic azines with long conjugation in a molecule have high nematic-isotropic transition temperatures ( $T_{NI}$ ) and large birefringence ( $\Delta n$ ) as a liquid crystal compound of two-ring systems, which are the preferable properties for quick response. The properties of nematic mixtures consisting of the azines were evaluated, and the stability to UV light, heat and moisture are also discussed. Furthermore, the nematic mixtures containing the azines with useful display performance for STN(Super Twisted Nematic)-LCD have been achieved.

### 1 緒言

現在, 液晶表示装置 (LCD) は省スペース, 省エネルギーなどの特徴により, 電卓からノートパソコンまで, さまざまな分野で利用されるようになった。近年, 特にノートパソコン及びデスクトップパソコンモニター用の大型 STN(Super Twisted Nematic)-LCD 及び TFT(Thin Film Transistor)-LCD が注目されている。パソコン用ディスプレイには, 高コントラスト, 高速応答, 表示の均一性等が要求される。現行のブラウン管ディスプレイと比較した場合, 動画表示において改良の余地が残っており, 特に STN-LCD では高速応答化が最も重要な課題となっている。液晶材料の開発の立場からは, 高速応答の要求を満たすためには, 低粘度の化合物(減粘剤)を添加し液晶組成物の粘度を下げる方法と屈折率の異方性 ( $\Delta n$ ) を大きくして, セル厚を薄くし高速応答化する方法がある。しかし通常, 粘度を下げることで,  $\Delta n$  を増大させること及びネマチック相上限温度 ( $T_{NI}$ ) を上昇させることはトレードオフの関係にあり, 減粘剤の添加は,  $\Delta n$  を減少させ,  $T_{NI}$  を低下させてしまう場合が多い。このため現状の液晶材料では更なる応答の高速化に対応することが難しくなっている。また温度による表示ムラの対策として広いネマチック相温度域を持つことも要求される。このため更に応答時間を改善する液晶材料として, 低粘度であり大きな  $\Delta n$  及び高い  $T_{NI}$  をもつ材料の開発が求められている。 $\pi$  電子が広範囲に共役している化合物は大きな  $\Delta n$  を持つことが知られており, シッフ塩基やアゾベンゼン誘導体はこの要求を満たす

が, 安定性に問題があり実用には至っていない。そこで分子内に長い  $\pi$  電子の共役系を持ち, 安定性を兼ね備えたトランが開発され実用された<sup>1)</sup>。さらに特性を改良するため, 共役系が伸びた構造を持つ化合物に注目したが, 光による異性化など問題があった。本研究では STN-LCD の高速応答化を可能とする液晶材料として, 結合基に窒素原子を有し広範囲に  $\pi$  電子が共役しており高い  $T_{NI}$  をもつアジン系液晶<sup>2)</sup>に注目し, その電気光学特性を測定し, さらに新規のアジン系液晶を開発した。またその合成法の改良及びその安定性に関して検討を行い, ノートパソコン用 STN-LCD への応用を検討した。

### 2 合成

アジン系液晶には報告例がある。その合成は基本的にはアルデヒドとヒドラジンの脱水縮合によるが, 左右異なる置換基を持つ非対称アジンの場合, 副生成物である左右同じ置換基を持つ対称アジンが生成するため選択的に合成することは必ずしも容易なことではない。Mailier<sup>2)</sup>はエタノール溶媒中, ヒドラジンとベンズアルデヒドよりヒドラジンを合成し, その後ヒドラジンを単離し直ちに異なるベンズアルデヒドを作用させるという単純な方法により非対称アジンの合成を試みているが, 対称アジンが 20%程度生成し単離は困難である。また Kadry<sup>3)</sup>は N-エチルサッカリンを用い高収率で選択的に非対称アジンの合成を行っているが工程数が長く実用的ではない。

アジン化合物の合成はベンズアルデヒドとヒドラジ

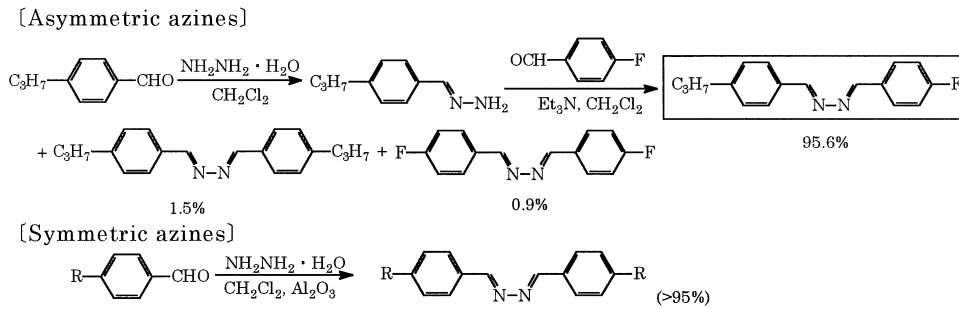


Fig.1 Synthesis of azine derivatives.

ンの縮合による方法が短工程でコスト的に有利であり、その改良を行った。その合成法を Fig. 1 に示す。中間体であるヒドラゾンが酸性条件で不安定であるためトリエチルアミンを加え反応系を常に塩基性とすることで対称アジンの生成をそれぞれ 2% 以内に抑えることが出来た。しかし塩基性条件下ではヒドラゾンとアルデヒドの脱水縮合の進行は非常に遅くなり実用的ではない。このため脱水剤として塩基性アルミナを共存させたところ、反応時間は短縮され目的物を容易に高収率で得ることが可能となった。また対称アジンの合成は、脱水剤としてシリカゲルを用いると短時間で目的物が得られることがわかった。

### 3 結果と考察

新規に合成したアジン系液晶の転移温度、 $\Delta n$  及び誘電率異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) を Table 1 に示す。

比較のため例示したトラン系化合物は液晶相を持た

ないが、アジン系化合物は広い温度範囲で液晶相を持つことがわかる。ブテニル基を両側鎖に持つ A-8 は  $T_{NI}$  が  $116^\circ\text{C}$  と非常に高く、約  $60^\circ\text{C}$  という広い温度範囲で N 相を示す。分子内のフッ素置換数が増加すると、ネマチック相 (N 相) を示す温度範囲は狭くなり、液晶性は低下してしまう。このため一般に 2 環系トリフルオロ化合物は液晶相を示さないことが多いが、アジン系化合物 A-4 では温度範囲こそ狭いものの N 相を示している。このようにアジン系化合物は 2 環系化合物としては極めて優れた液晶性を示す。アジン系液晶 A-1 の  $\Delta n$  は 0.355 で同じ末端基を有するトラン系液晶 T-1 の  $\Delta n$  の 0.255 よりはるかに大きい。同じ 3,4-ジフルオロフェニル基を有するアジン系液晶 A-3 の  $\Delta n$  (0.275) もトラン系液晶 T-2 の  $\Delta n$  (0.180) より顕著に大きい。A-1, -6, -8 の  $\Delta n$  はいずれも 0.350 前後であり、現在液晶材料として使用されている液晶化合物の中でも群を抜いて大きい。また  $\Delta\epsilon$  はフルオロ基

Table 1 Physical and Optical Properties of Nematic Azines

No.	R	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	Transition temp. ( $^\circ\text{C}$ )		$\Delta n^*$	$\Delta\epsilon^*$
					C-N	N-I		
A-1	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	70.5	103	0.355	—
A-2	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	F	H	70.5	96.5	0.305	4.8
A-3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	F	F	H	50	59.5	0.275	9.3
A-4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	F	F	F	44	51	0.250	16
A-5	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	OCF <sub>3</sub>	H	C 93 S <sub>X</sub> 95 S <sub>A</sub>	98 N 105 I	0.275	8.0
A-6		H	CH <sub>3</sub>	H	82	103	0.360	—
A-7		H	F	H	66	99	0.230	3.7
A-8		H		H	57	116	0.340	—
T-1	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>				C 63.5 I		0.255	—
T-2	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>				C 50 I		0.180	8.3

\*: Extrapolated values

の効果によって大きくなっている。

アジン系液晶は優れた特性を有していることが判明したものの、その基本骨格は安定性の問題から現在ほとんど使用されなくなった Schiff 塩基と構造が類似しているため、特に UV に対する安定性に不安があった。このためアジン系化合物を含む液晶組成物の安定性を Schiff 塩基及び現在使用されているトラン系化合物をそれぞれ含む液晶組成物と比較検討した。それぞれの化合物をホスト液晶に 11wt% 添加した液晶組成物を、テストセルに注入して、耐 UV 安定性 (Fig. 2) と耐熱安定性 (Fig. 3) を電流値の経時変化により評価した。

耐 UV 安定性では Schiff 塩基では電流値の増大が見られるが、アジン系化合物を含む液晶組成物の電流値はほとんど変化せず、トラン系化合物と同等以上の安定性を有しているといえる。また耐熱性においてもアジン系液晶は実用に耐えられるという結果が得られた。

以上よりアジン系液晶は、液晶性に優れた広い温度範

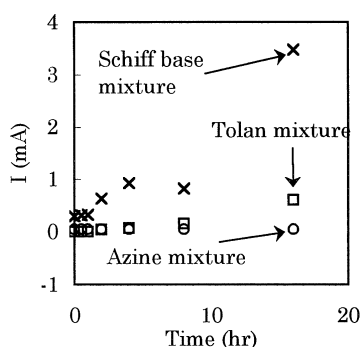


Fig.2 Stability to UV irradiation (1200 mW/m<sup>2</sup>).

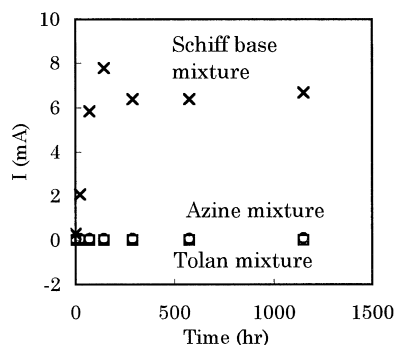


Fig.3 Stability to heating (80°C).

囲で N 相を示し、従来の液晶材料と比較し非常に大きな  $\Delta n$  を有しており、さらに実用上十分な安定性も有していることがわかった。

さらに Table 2 に示すアジン系化合物を用いた組成物の STN-LCD (240° ツイスト) 特性を測定した。LCD では、干渉縞が出ないようにセルギャップ (d) と  $\Delta n$  の積を特定の値に設定する必要がある<sup>5)</sup>。このため組成物はすべて  $\Delta n$  の値を 0.166 に合わせた。また  $T_{NI}$  は 2 環系化合物及び 3 環系化合物の含有量を調整し 100°C 前後としている。なお  $T_{\sim N}$  はネマチック相の下限温度を示す。アジン系化合物の  $T_{NI}$  はトラン系化合物よりも高いので、トラン系化合物を用いた液晶組成物よりも、 $T_{NI}$  を上昇させる効果のある 3 環系化合物の含量を少なくしても同等の  $T_{NI}$  が得られている。一般に、LCD の高速応答化は前述のように減粘剤の添加等によって行うが、減粘剤の添加は  $T_{NI}$  を低下させてしまう。しかしアジン系化合物を液晶組成物に添加すると、 $T_{NI}$  が高いという特徴を活かした組成設計により、更なる高速応答化が達成できる可能性がある。さらにトラン系化合物を含む組成物と比較すると急峻性 ( $\gamma$ ) が若干悪化している (コントラストと関係し 1 に近い方がコントラストが大きくなる) が、応答時間 ( $\tau$ ) は 10% 程度改善されていることがわかる。また、Fig. 4 に  $\gamma$  と  $\tau$  の関係を示す。 $\gamma$  と  $\tau$  はトレードオフの関係にあるが、アジン化合物を含む組成物のトレードオフラインはトラン系化合物と比較して改善されていることがわかる。すなわち、高速応答と高コントラストの両立性が改善されている。

アジン系液晶を含む STN-LCD 用液晶組成物はすでに実用化されており、この組成物と既存の液晶組成物との比較を Fig. 5 に示す。ここでもアジン化合物が高い  $T_{NI}$  を持つという特徴を活かし、組成設計を行った。 $T_{NI}$  を 100°C としたアジン系組成物 A (100°C) の  $\gamma$  と  $\tau$  とのトレードオフラインは  $T_{NI}$  を 100°C とした従来系組成物 C-1, C-2 及び C-3 より改善されていることがわかる。さらに  $T_{NI}$  を 110°C としたアジン系組成物 A (110°C) でも  $T_{NI}$  が 100°C の従来系組成物

Table 2 The STN-LCD Characteristics Filled with Mixtures Containing the Azines

Additive	Host L.C.		$T_{NI}$ (°C)	$T_{\sim N}$ (°C)	$\gamma$	$\tau$ (ms)
	2 ring	3 ring				
A-1	48	41	102.7	-20	1.091	110
A-2	48	41	98.8	-24	1.091	112
A-6	50	39	99.1	-27	1.086	112
A-7	50	39	95.7	-31	1.086	113
A-8	50	39	100.1	-27	1.081	114
T-1	43	46	98.8	-40	1.079	126

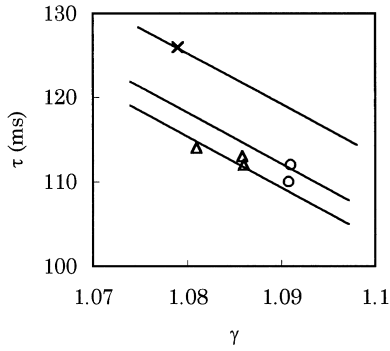


Fig.4 Trade-off line between response time  $\tau$  and steepness  $\gamma$  of azine mixture.

: Azine mixture (alkyl),  $\Delta$ : Azine mixture (alkenyl),  $\times$ : Current mixture containing tolan in use

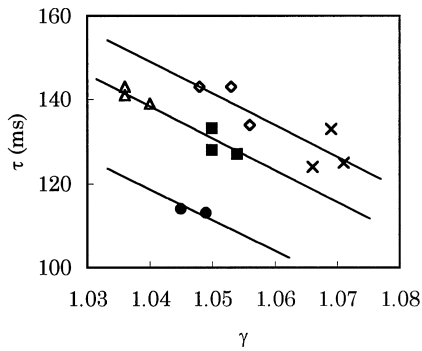


Fig.5 Trade-off line between response time  $\tau$  and steepness  $\gamma$  of azine mixtures and current mixture in use.

: A(100°C), : A(110°C),  $\Delta$ : C-1, : C-2,  $\times$ : C-3

のトレードオフライン上となった。すなわちこの組成物 A(110°C) は従来と同等の特性を持ち、熱による表示ムラに対し優れた改善効果を示す。

#### 4 結論

アジン系化合物は大きな屈折率異方性及び高い  $T_{NI}$  を持ち、また実用上十分な耐 UV 性や耐熱性を持つことがわかった。この特性を利用してノートパソコン用 STN-LCD の更なる高速応答化を達成した。またその合成法の検討により、汎用原料から高収率に得ることが可能となった。

#### 引用文献

- 1) 高津晴義, 日化協月報, **2**, 14 (1997)
- 2) H. Mailer, US Pat. 4196975 (1980)
- 3) M. Kadryet, *Sulfur Lett.*, **9** (5), 227 (1989)
- 4) H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **141**, 179 (1986)
- 5) G. Bauer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **63**, 45 (1981)



液晶材料技術本部  
液晶材料開発グループ  
根岸 真  
NEGISHI Makoto



液晶材料技術本部  
液晶材料特許担当  
小川 真治  
OGAWA Shinji



液晶材料技術本部  
液晶材料開発グループ  
研究主任  
大沢 政志  
OSAWA Masashi



液晶材料技術本部  
液晶材料開発グループ  
主任研究員  
竹内 清文  
TAKEUCHI Kiyofumi



液晶材料技術本部  
液晶材料開発グループ  
グループマネージャー  
竹原 貞夫  
TAKEHARA Sadao



液晶材料技術本部  
液晶材料技術グループ  
梅津 安男  
UMEZU Yasuo



液晶材料技術本部  
液晶材料技術グループ  
主任研究員  
川上正太郎  
KAWAKAMI Shotaro



液晶材料技術本部  
本部長  
高津 晴義  
TAKATSU Haruyoshi

# 半導体封止材に用いられる新規高性能結晶性エポキシ樹脂の開発

小椋 一郎, 今田 知之

## Novel High-performance Crystalline Epoxy Resin Used for Semiconductor Molding Compound

OGURA Ichiro and IMADA Tomoyuki

This paper presents a systematic approach based on the Rosenstoch theory to the development of a high-performance novel crystalline epoxy resin used for JEDEC Level-1 grade semiconductor epoxy molding compounds (EMC). A new manufacturing process using epichlorohydrin and  $\beta$ -methylepichlorohydrin as epoxidation reagents was studied to improve the solubility to the process solvent and too high-melting point for EMC application. 1,5-Dihydroxynaphthalene type crystalline epoxy resin obtained by this new process provides excellent curing properties and heat resistance.

## 1 緒言

### 1.1 開発の背景と目的

半導体分野では表面実装方式の急速な普及に伴って、優れた耐ハンダクラック性をもつ半導体パッケージ材料が求められている。そのなかで耐ハンダクラック性の国際規格 JEDEC の最高位になる Level-1 グレードに適合できる封止材用エポキシ樹脂への要求が高まってきた<sup>1-3)</sup>。

一般的な半導体パッケージの構造と封止材組成を Fig.1 と Fig.2 に、また表面実装工程時のクラック発生機構を Fig.3 に示す。従来、この分野では Fig.4 の化学構造をもつクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (ECN) が寡占的に使用されてきたが、最近では、JEDEC Level-1 に適合できるビフェニル型エポキシ樹脂 (Fig.5) が注目されている。

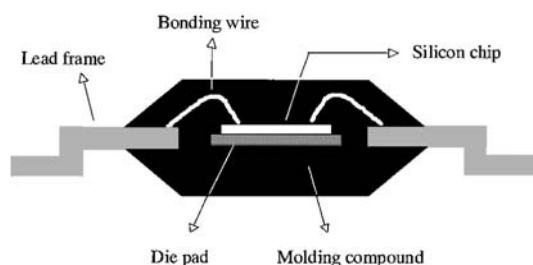


Fig.1 Typical structure of semiconductor device packaged by epoxy molding compound (EMC).

著者らもきわめて低い吸湿率を硬化物に付与できるジシクロペンタジエン (DCPD) 型エポキシ樹脂 (Fig.6) を開発したが、それは Level-1 を充分満足できるものではなかった<sup>4-24)</sup>。

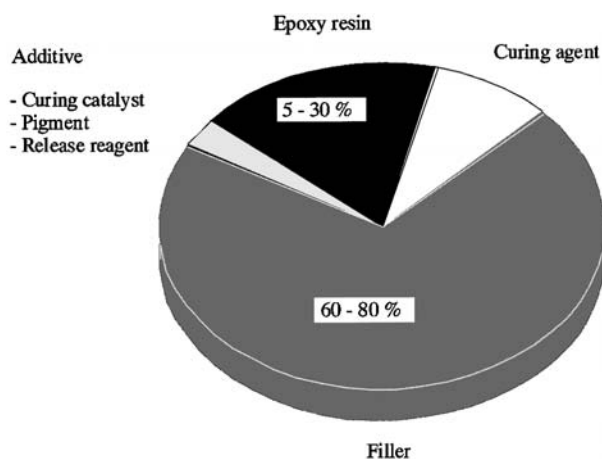


Fig.2 Typical composition of epoxy molding compound (EMC).

ビフェニル型は常温で結晶性状をもつ特異なエポキシ樹脂である。結晶性エポキシ樹脂の最大の特徴は、固形樹脂でありながらも、熔融時には液状樹脂並みの低粘度になることである。そのため封止材に使用した場合、シリカを高充填化(90重量%程度)しても優れた流動性を保つことができる。

シリカ高充填パッケージは、相対的に有機成分含有率が低くなるため、吸湿率と線膨張係数が低い。このようなパッケージは優れた耐ハンダクラック性をもつ。ビフェニル型を用いた封止材は JEDEC Level-1 適合品として高く評価され、使用量が増加傾向にある。しかしながら最近ではビフェニル型よりもさらに優れた硬化性や耐熱性をもつエポキシ樹脂が強く求められている。

著者らの開発目標は、耐ハンダクラック性はもちろ

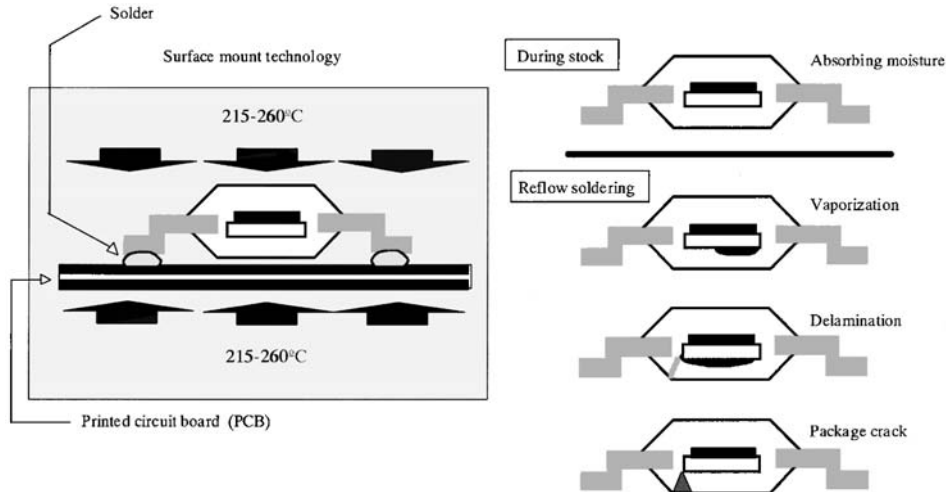


Fig.3 The solder crack mechanism at surface mounting process (SMT).

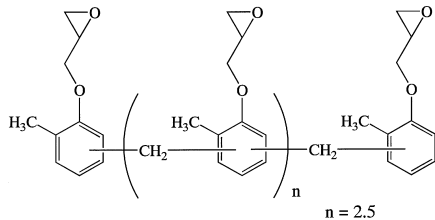


Fig.4 Chemical structure of cresol novolac type epoxy resin (ECN), EPICLONE N-665-EXP-S.

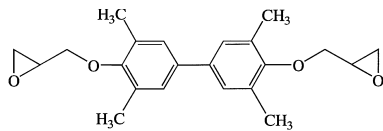


Fig.5 Chemical structure of biphenyl type epoxy resin (Biphenyl).

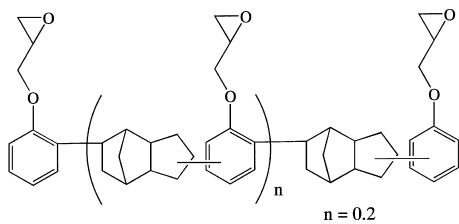


Fig.6 Chemical structure of cresol dicyclopentadiene type epoxy resin (DCPD), EPICLONE HP-7200L.

んのこと、従来兼備することが難しかった速硬化性や高耐熱性も付与できる新規の高性能結晶性エポキシ樹脂を開発することである。

これまでの研究の過程で、優れた硬化性や耐熱性が予見される化学構造、つまり剛直骨格や高対称性をもつ多価フェノール化合物をベースとする結晶性エポキシ樹脂には、

- ①エポキシ化反応時の溶剤溶解性不良
  - ②実用領域を超える高融点（130°C以上）
- の2つの問題点が存在するケースが多かった。

柔軟骨格や非対称性構造を分子構造へ導入して、これらの問題の解決を試みたが、結晶性の消失、融点の大幅な低下、硬化性や耐熱性の低下に陥ってしまった。

そこで著者らは、これらの問題点を解決するための新規のエポキシ化製造プロセスを考案し、その効果を検討することにした。

### 1.2 溶剤溶解性改良と融点低下の方法

一般的に結晶性エポキシ樹脂は剛直で対称性が高い分子構造をもつ。そのような化合物は溶媒中での相対活動度が低く、溶剤溶解性がよくない。

ところで溶剤溶解性に関しては、溶解に基づく溶解エントロピー、溶解熱、ギブスエネルギー変化が溶解度を支配する重要な因子であり、溶解度式は次式で表されることが知られている。

$$\ln a = \ln X + V\phi^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT$$

ここで a は溶液中の溶質の相対活動度、X はモル分率で表した溶解度、V は溶質のモル容量、 $\phi$  は溶媒の容積分率、 $\delta_1, \delta_2$  は溶媒及び溶質の溶解パラメーターである<sup>25,26</sup>。

したがって、ある物質の溶解度を高めるためには、溶媒種の因子を無視した場合（エポキシ樹脂製造に用いられる溶媒には工業的な種々の制約があるため）、溶質の相対活動度を大きくすればよいことになる。つまり結晶性物質の融点を下げれば、溶質の活動度と過冷却状態での溶媒の活動度との差を小さくでき、溶解性を高めることができる。その具体的手段としては、別種の化合物を共存させる（不純物添加による凝固点

降下)方法が挙げられる。

しかしながら、優れた特性が予見されるような化学構造(剛直骨格と高対称性)をもつ化合物に対して、不純物添加法を単に適用するだけでは、結晶化を防ぐことはできなかった。

溶剤溶解性が悪く、かつ170°C以上もの高い融点をもつエポキシ樹脂を誘導する1,5-ジヒドロキシナフタレン(1,5-DHN)のエポキシ化反応を例にとると、溶剤溶解性改良と融点低下を図るために、ビスフェノールAやビスフェノールF、或いは1,6-ジヒドロキシナフタレン(1,6-DHN)や2,7-ジヒドロキシナフタレン(2,7-DHN)を不純物としてエポキシ化反応時に共存させた場合でも、著しい改良効果は認められなかった。また大きな効果を得るまで、不純物の含有率を大幅に上げると、結晶性が消失し、一般的なエポキシ樹脂同様に無定形状になった(Fig.7)。

ところで結晶の融点には分子間相互作用が深くかかっている。Rosenstochらによると、共結晶中の各成分の分子内振動が共鳴を起こすことによって、融点降下が起きることがわかっている<sup>27,28)</sup>。このとき各成分の振動方向と振動波数が近いほど共鳴効果は高まる。大きな融点降下は、溶媒と溶質の相対活動度を高

めて、溶剤溶解性の向上をもたらす。つまりこの共鳴効果を活用することによって、溶剤溶解性の改良と融点低下を果たすことができることになる。

そこで前述した3種類のジヒドロキシナフタレン(エポキシ基置換位置異性体)混合系の振動方向と振動波数をコンピューター計算で求めた。その結果、Table 1に示したように、この混合系を構成する3物質は一見互いによく似た化学構造をもつが、振動方向と振動波数は全く異なっていた。つまりこの混合系では大きな共鳴効果は起きていなかった。1,6-DHNと2,7-DHNはの振動方向はナフタレン環に対して垂直方向が主体であったが、1,5-DHNはナフタレン環の平面方向の伸縮運動が主で垂直方向の振動は活発でない(Fig.8)。このようにエポキシ基置換位置異性体を混合しても、大きな共鳴効果を得ることはできないことが確認で

Table 1 Vibration Dimension and Wave Number of 1,5-DHN, 1,6-DHN and 2,7-DHN

	Vibration dimension			Vibration wave number cm <sup>-1</sup>
	x	y	z	
1,5-DHN	40	-18	0	1421.4
1,6-DHN	2	1	40	731.9
2,7-DHN	2	0	-36	373.2

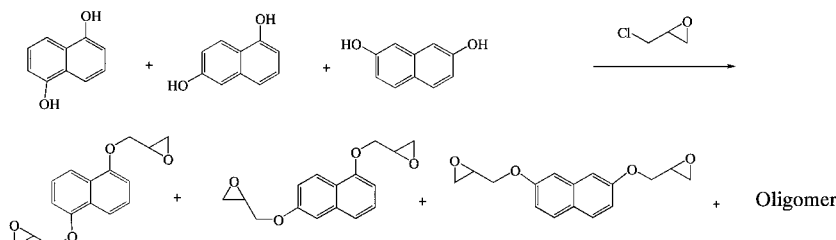


Fig.7 Epoxidation reaction of the mixture of 1,5-DHN, 1,6-DHN and 2,7-DHN with epichlorohydrin.

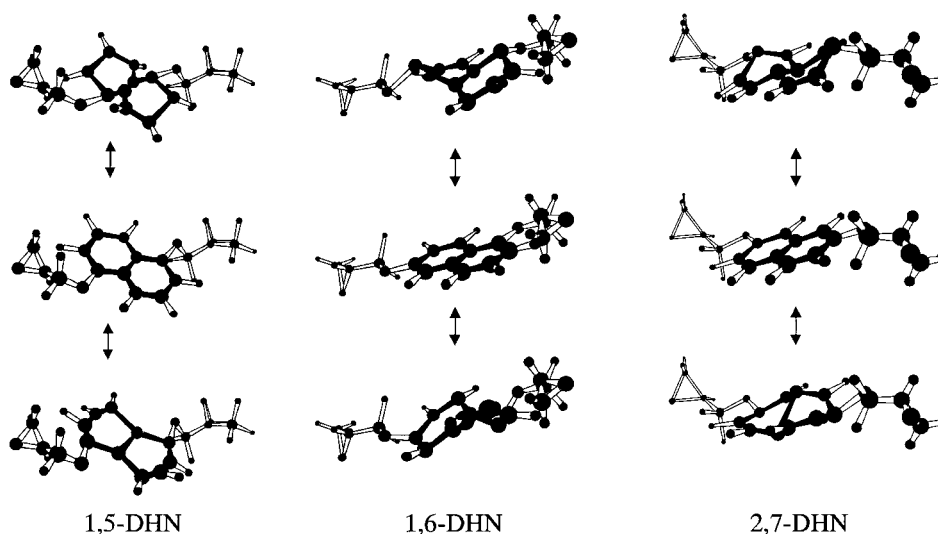


Fig.8 Molecular vibrations of 1,5-DHN, 1,6-DHN and 2,7-DHN type epoxy resins.



きた。

次に大きな共鳴効果を得るための手段として、置換位置が同じ(1位と5位)でエポキシ基構造が若干異なる類似構造物で構成される混合物系を発売した。この混合系は Fig.9 に示されるように、エポキシ基とβ位置換基エポキシ基をもつ3種類のエポキシ樹脂を構成成分とするものである。

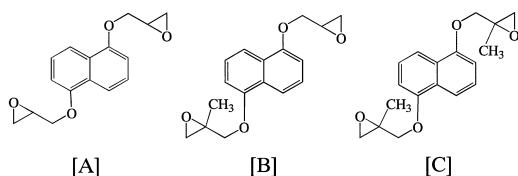


Fig.9 Three kinds of epoxy resins with different epoxy groups based on 1,5-DHN.

この3種類の構成成分について、同様に分子動力学計算をおこない振動方向と振動波数を計算した。その結果は Table 2 に示したように、この混合系においては前述の1,5-DHN, 1,6-DHN, 2,7-DHNの混合系と異なり、3種類の構成成分の振動方向と振動波数は非常によく一致した。いずれもナフタレン環の平面方向に大きく伸縮運動しており、垂直方向への振動は活発でなかった。またいずれも  $1420\text{cm}^{-1}$  付近の振動波数をもつものであった。この結果からこの混合系では期待したとおり、大きな共鳴効果が発現していることが推測され、溶剤溶解性改良と融点低下に大きな期待をもった。

Table 2 Vibration Dimension and Wave Number of Three Kind of Epoxy Resins with Different Epoxy Group

	Vibration dimension			Vibration wave number $\text{cm}^{-1}$
	x	y	z	
[A]	40	-18	0	1421.4
[B]	33	-13	0	1421.4
[C]	35	-11	0	1416.7

そのためこの混合系を実際に合成することにしたが、これを効率よく得るためには、新たなエポキシ化製造プロセスを開発する必要があった。一般的にエポキシ

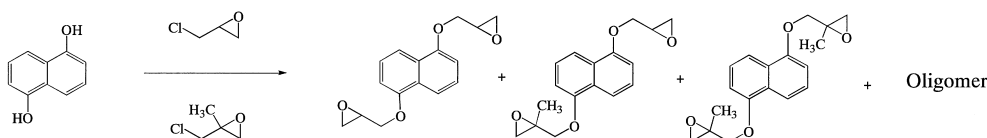


Fig.10 Novel epoxidation process using the mixture of ECH and β-MECH as epoxidation reagents.

樹脂はエポキシ化剤としてエピクロルヒドリン (ECH) を用いて製造されるが、今回エピクロルヒドリンとβ-メチルエピクロルヒドリン (β-MECH) の混合剤をエポキシ化剤として使用する方法(以下、ECH/β-MECH併用法とする)を考えた (Fig.10)。

その製法の検討と、得られた結晶性エポキシ樹脂の基礎物性と封止材用応用物性を評価した。比較にはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(以下 ECN, 大日本インキ化学工業(株)製 EPICLON N-665-EXP-S), ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(以下 DCPD 型, 大日本インキ化学工業(株)製 EPICLON HP-7200L), ビフェニル型エポキシ樹脂(以下ビフェニル型, 市販品)を用いた。

## 2 実験

### 2.1 混合物系の結晶性エポキシ樹脂の合成

原料フェノール化合物としては1,5-DHNを用いた。エピクロルヒドリン (ECH), β-メチルエピクロルヒドリン (β-MECH), 及びそれらの混合物をエポキシ化剤として用いて、公知のエポキシ化製法に従って合成した。ECHとβ-MECHの混合比率と溶剤溶解性、融点の関係を調べるために、ECH/β-MECH = 100/0, 70/30, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80(モル比率)の5種類の混合比率で合成した。

ところでエポキシ樹脂は Fig.11 に示したように、  
[1] 開環付加反応工程(クロロヒドリン化反応工程)  
[2] 閉環反応工程(脱塩酸反応工程)  
[3] 精製反応工程(未反応クロロヒドリン基の閉環反応工程)

の3段階を順に経て合成される。最終段階の精製反応工程では未閉環の微量残存クロロヒドリン基がアルカリ処理(閉環)されるが、水洗操作があるために油水分離性のよい疎水性有機溶媒が用いられる。今回の実験では疎水性有機溶媒としてメチルイソブチルケトン (MIBK) を用いた。

また ECH およびβ-MECH 単独系で反応した場合に反応初期段階で結晶化したが、参考のためその析出物を単離精製して融点を測定した。

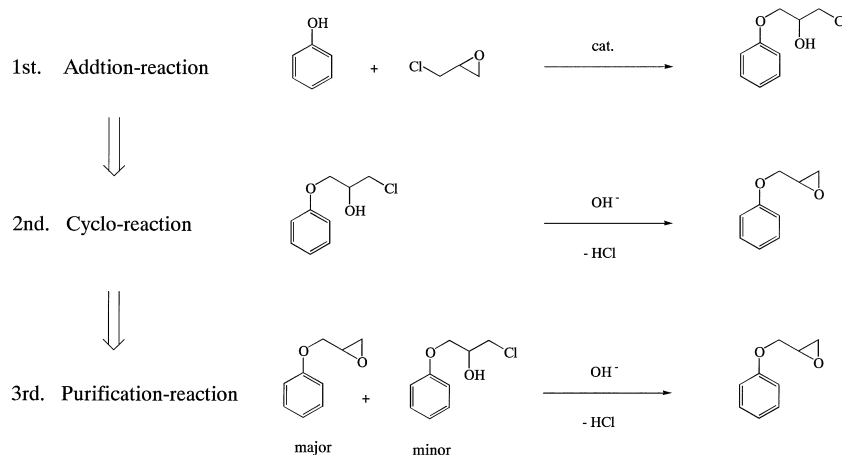


Fig.11 Epoxidation process, 1st step: Addition-reaction, 2nd step: Cyclo-reaction, 3rd step: Purification-reaction.

## 2.2 反応生成物の物理性状および構造解析

### (1) エポキシ樹脂の物理性状値

エポキシ当量：過塩素酸法で測定

融点：示差熱走査熱量計 (DSC) で測定 (装置；セイコー電子工業 (株) 製 DSC-200, 昇温速度 3°C/分)

溶融粘度：コーンプレート型粘度計を用いて測定 (装置；Research equipment LTD. 製 ICI CONE & PLATE VISCOMETER)

分子量分布：ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定 (装置；東ソー (株) 製ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) カラム G4, 3, 2, 2HXL)

(2) エポキシ樹脂の構造解析：<sup>13</sup>C-NMR を用いて検討した (装置；日本電子 (株) 製 JNM FX-200 型, 溶媒；d<sub>6</sub>-DMSO)

### 2.3 樹脂配合物の調整

エポキシ樹脂と硬化剤をエポキシ基/水酸基=1/1 (当量比) になるように当量配合した溶融混合物に、硬化触媒としてトリフェニルフォスフィンを混合物に対して 1 重量% 添加して攪拌して均一の硬化物試験片作成用の配合物を調整した。硬化剤にはフェノールノボラック樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製 Phenolite TD-2131, 水酸基当量 104 g/eq., 軟化点 80°C) を用いた。

### 2.4 シリカ充填系配合物の調整

2.3 で得られた樹脂配合物の粉砕物と所定量のシリカをドライブレンドし、それを二軸ロールで 110°C で 5 分間混練することによってシリカ充填系配合物を得た。シリカには球状シリカ (株) マイクロン製 HALMIC S-COL, 平均粒径 10μm) を用いた。

## 2.5 硬化性の評価

### 2.5.1 ゲルタイム

175°C に加熱したキュアプレート上で 2.3 で得られた樹脂配合物を攪拌し、タック性が失われるまでの時間を測定してゲルタイムとした。

### 2.5.2 硬化挙動

樹脂配合物の 175°C における硬化挙動を誘電体特性分析装置で測定した (装置；Micromet Instrument 社製 ICAM-2000 Cure Analyzer)

### 2.6 配合物の T<sub>g</sub> 測定法

2.3 で得られた樹脂配合物を用いて 2.2 と同じ条件で DSC を用いて測定した。

### 2.7 シリカ充填系配合物の溶融粘度の測定

2.4 で得られたシリカ充填系配合物の 175°C での溶融粘度を高化式粘度計で測定した (装置；島津製作所 (株) 製フローテスター CFT-500D, 測定温度 175°C)

### 2.8 硬化物試験片の作成法

2.3 で得られた樹脂配合物を脱泡孔付き型枠内で 175°C で 10 分間のプレス成形し、さらに 175°C で 5 時間の後硬化させた。得られた硬化物を次のサイズに切り出して評価用試験片とした。粘弾性 (DMA) 測定用：3.0mm×5.0mm×54.0mm, 熱機械分析用 (TMA)：3.0mm×5.0mm×5.0mm, 吸湿率測定用：3.0mm×25.0mm×75.0mm, 曲げ強度測定用：3.0mm×25.0mm×75.0mm。

### 2.9 硬化物物性の測定方法

#### 2.9.1 粘弾性挙動

2.7 で得られた硬化物試験片のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>), 架橋密度, 貯蔵弾性率測定を粘弾性測定装置 (DMA)

を用いて測定した(装置;レオメトリック(株)製 固体粘弾性測定装置:RSA(株),二重カンチレバー法周波数 1Hz,昇温速度 3°C/分)

### 2.9.2 熱機械分析

線膨張係数を熱機械分析装置(TMA)を用いて測定した(装置;セイコー電子(株)製 TMA-120,昇温速度 3°C/分)

### 2.9.3 吸湿率測定

試験片を 60°C で 1 時間乾燥した後,温度 85°C/相対湿度 85%の環境下で 300 時間放置して,吸湿前後の重量変化から吸湿率を求めた。

## 2.10 分子動力学計算

Gaussian94(Gaussian社)とMolStudio R1(NEC)を計算ソフトに用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 ECH/ $\beta$ -MECH 併用法による 1,5-DHN のエポキシ化

エポキシ化剤として ECH 及び  $\beta$ -MECH をそれぞれ単独で使用方法, 1,5-DHN のエポキシ化物は

Table 3 に示したように, 溶剤溶解性が悪く反応工程中に激しく結晶化して不溶化した。析出物を単離精製して得られた結晶物の融点は ECH 単独系で 172°C,  $\beta$ -MECH 単独系で 174°C と高く, 封止材分野では使用できないものであった。

それに対して, ECH/ $\beta$ -MECH 併用法を用いることによって溶剤溶解性は大幅に改良された。なかでも ECH/ $\beta$ -MECH=30/70(モル比率)の混合比率においては全反応工程において, 結晶化は観察されなかった。得られたエポキシ樹脂(以下, DHN 型)の<sup>13</sup>C-NMR を Fig.12 に示すが, それはもちろん結晶性状を有しており, 融点もピフェニル型と同等であった。127°C の融点は封止材分野への適用が可能な範囲内である。Table 4 に DHN 型と他の比較に用いたエポキシ樹脂の物理性状値の比較を記す。また DHN 型は Fig.13 に示したような分子量分布を有しており, エポキシ基構造およびその組み合わせが異なる 3 種類のエポキシ化合物([A],[B],[C])の重量比率は, [A]/[B]/[C]=22/50/28(重量比率)であった。このことから正規分布的な存在比が溶剤溶解性に有利であることがわかった。

ECH/ $\beta$ -MECH=30/70(モル比率)の割合で正規分

Table 3 Solubility and Melting Point of Epoxy Resins Derived from 1,5-DHN and the Mixture of ECH and  $\beta$ -MECH in MIBK

	Epoxidation process	ECH / $\beta$ -MECH mol ratio						
		100 / 0	70 / 30	50 / 50	40 / 60	30 / 70	20 / 80	0 / 100
Solubility	Addition-reaction	insoluble	insoluble	soluble	soluble	soluble	soluble	insoluble
	Cyclo-reaction	-	-	insoluble	soluble	soluble	soluble	-
	Purification-reaction	-	-	-	insoluble	soluble	insoluble	-
Melting point of epoxy resin		172°C	-	-	-	127°C	-	174°C

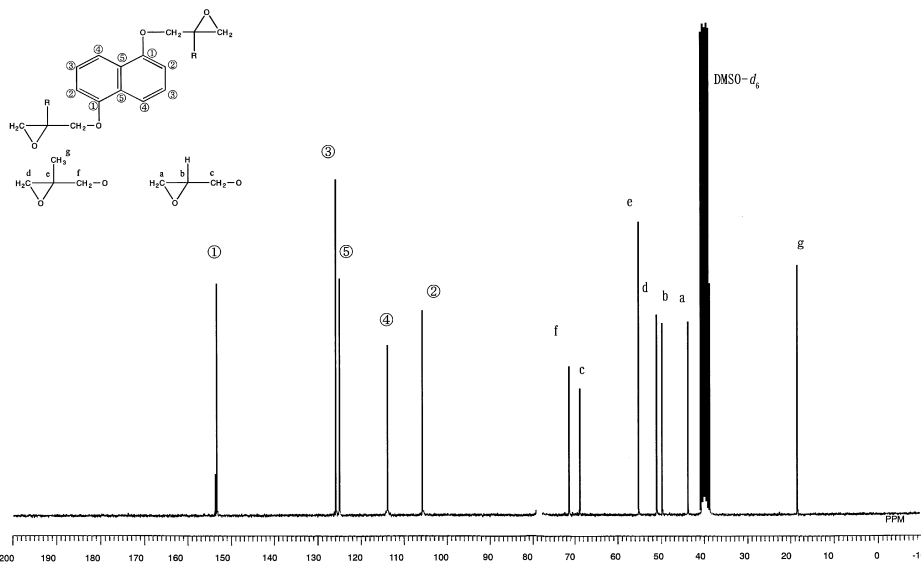


Fig.12 <sup>13</sup>C spectra of the mixture of three kinds of epoxy resins derived from 1,5-DHN and the mixture of ECH and  $\beta$ -MECH.

Table 4 Characteristics of DHN Type and Control Epoxy Resins

	unit	DHN	Biphenyl	DCPD	ECN
Appearance		crystalline	crystalline	amorphous	amorphous
Epoxy equivalent per weight	g/eq.	160	190	245	204
Melting point	°C	127	105	57	67
Melt viscosity 150 °C	mPa·s	5	10	40	310

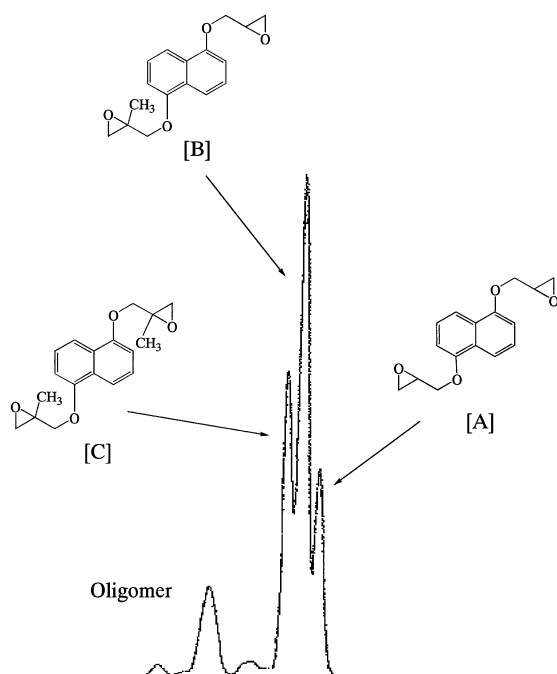


Fig.13 Molecular distribution of the mixture of three kinds of epoxy resins: [A]/[B]/[C]=22/50/28 (wt. ratio).

布的な存在比になることは、 $\beta$ -MECHの芳香族性水酸基との付加反応速度が、ECHのそれの約半分であることをあらわしている。実際、フェノールモノマーを用いたモデル反応実験（ガスクロマトグラフィー反応追跡法）からも、そのことを実証する結果が得られている（ $\beta$ -MECHは $\beta$ 位メチル基の立体障害のため芳香族性水酸基との付加反応速度がECHよりも遅くなる）。

### 3.2 基礎物性（ニートレジン系）評価

シリカを充填しないニートレジン系の物性評価を行った。その結果を Table 5 に示す。

Table 5 Physical Properties of Unfilled Cured Resins of DHN Type and the Control Epoxy Resins

	unit	DHN	Biphenyl	DCPD	ECN
Tg of compound	°C	21	14	25	25
Gel time	175°C sec.	40	54	47	34
Tg	DMA °C	162	147	154	182
Moisture absorption	300hr wt. %	1.68	1.32	0.95	1.78
Elastic modulus	50°C MPa	2800	2500	2700	2700
	215°C MPa	25	19	7	70
Cross-linking density	DMA mmol/ml	2.0	1.6	0.9	5.7
Coefficient of thermal expansion	below Tg ppm	55	69	60	65

#### 3.2.1 樹脂配合物のガラス転移温度と溶融粘度

DHN 型の配合物は無定形タイプの ECN や DCPD 型のそれに近いガラス転移温度と、ビフェニル型と同等の溶融粘度をもっていた。このことは DHN 型が優れた流動性、作業性、保存安定性を備えた封止材を提供できるエポキシ樹脂であることを示唆している。

#### 3.2.2 硬化性

DHN 型は ECN に次ぐ優れた硬化性を示した。DHN 型と ECN の増粘カーブ（イオン粘度変位）は良く似ており硬化反応の立ち上がりが鋭いことがわかる（Fig.14）。DHN 型のエポキシ基の約 50%は $\beta$ -メチル基置換物（立体障害が大きい）で占められているので、硬化性不良が危惧された。しかし $\beta$ -メチル基の阻害効果を凌駕するほどに立体障害が小さいナフタレン骨格の影響が大きく、DHN 型の硬化性は意外にもたいへん優れていた。

#### 3.2.3 耐熱性

DHN 型は ECN に次ぐガラス転移温度を示した。DHN 型は 2 官能型エポキシ樹脂であり、ECN などの多官能型エポキシ樹脂と比べて架橋密度が低い。しかし分子構造中に剛直なナフタレン骨格をもっているために、低架橋密度でありながら高いガラス転移温度を硬化物に付与できる。このように DHN 型は従来の結晶性エポキシ樹脂の欠点（硬化性と耐熱性）を克服した結晶化エポキシ樹脂であると言える。

#### 3.2.4 吸湿率

DHN 型の吸湿率は ECN よりは低いが、ビフェニル型のそれよりも 20%程度高かった。

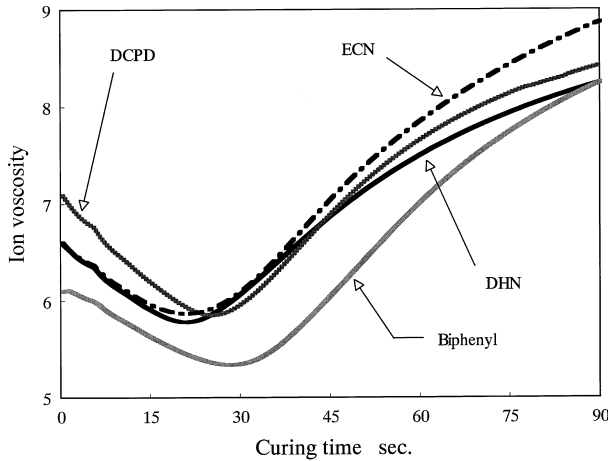


Fig.14 Curing behavior of the compounds containing DHN type and the control epoxy resins. Curing temperature: 175°C.

### 3.3 応用物性 (シリカ充填系) 評価

#### 3.3.1 シリカ充填率と溶融粘度の関係

シリカ充填率を変えた配合物の溶融粘度 (175°C) を測定して、シリカ充填率と溶融粘度の関係を検討した。その結果を Fig.15 にプロットした。DHN 型は最も低溶融粘度であった。したがって DHN 型は流動性を損なうことなくシリカを高充填化できるエポキシ樹脂であると言える。

#### 3.3.2 溶融粘度を一定に合わせるシリカ充填率

3.4.1 の結果を踏まえて、配合物の溶融粘度を一律 40,000 mPa·s (成形温度における一般的な封止材の溶融粘度) に合わせたシリカ充填系の硬化物物性を評価した。DHN 型では 88 重量%のシリカを充填することができた。一方ビフェニル型では 87 重量%, DCPD 型では 85 重量%, ECN では 82 重量%しか充填できなかった。Table 6 に硬化物の物性評価結果を示す。

#### 3.3.3 吸湿率

DHN 型の吸湿率はビフェニル型や DCPD 型のそれと同程度であった。つまり DHN 型はニートレジン系では比較的高い吸湿率を示したが、シリカを高充填率化できるため、ビフェニル型に匹敵する低吸湿率パッ

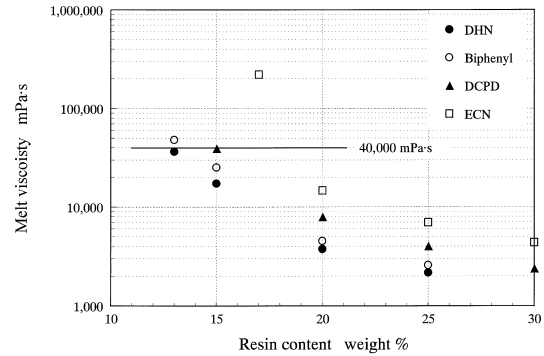


Fig.15 Relation between resin content in silica filled compound and melt viscosity at 175°C.

ケージを提供できる。

#### 3.3.4 耐熱性

ニートレジン系と同様な結果が得られ、DHN 型は ECN に次ぐ高いガラス転移温度を硬化物に付与できることが確認された。

#### 3.3.5 ハンダ浴温度での熱時強度

ハンダ浴温度での強度は耐ハンダクラック性に影響を与える重要な因子である。DHN 型の 250°C における曲げ強度は ECN に次いで高く、熱時強度保持率が高い。

#### 3.3.6 線膨張係数

線膨張係数はパッケージ材料とシリコンチップやリードフレームとの界面に発生する残留応力 (内部応力) を決定する特性の一つである。線膨張係数 (ガラス状領域) が低いものは、密着力や耐ヒートサイクル性が優れる。封止材の線膨張係数に最も大きな影響を与える因子はシリカ充填率である。DHN 型はシリカを高充填化できるため、線膨張係数も低い。DCPD 型は吸湿率が低いが、高充填化できないために線膨張係数を低めることが難しい。

## 4 結論

従来、優れた硬化性や耐熱性が予見される剛直骨格や高対称性構造をもった結晶性エポキシ樹脂は、溶剤溶解性不良と高融点のために実用化が難しかった。こ

Table 6 Physical Properties of Cured Resins (Filled) of DHN Type and the Control Epoxy Resins

		unit	DHN	Biphenyl	DCPD	ECN
Silica content		wt.%	88	87	85	82
Melt viscosity	175°C	mPa·s	40,000	40,000	40,000	40,000
Tg	DMA	°C	164	149	155	181
Moisture absorption	300hr	wt.%	0.28	0.29	0.28	0.38
Elastic modulus	50°C	MPa	14,200	14,100	11,300	12,500
	250°C	MPa	1,200	1,150	400	1,650
Coefficient of thermal expansion	below Tg	ppm	6	6	9	11
Flexural strength	250°C	Pa	15	12	7	19

の問題を解決するために、Rosenstock の理論を活用し、共鳴効果が大きい異種構造エポキシ樹脂の混合系を提案した。それを実現するため、ECH/ $\beta$ -MECH 併用法を考案し、1,5-DHN をベースとしたエポキシ樹脂への適用を試み、得られた結晶性エポキシ樹脂の性能を評価した。得られた結果は以下のとおりである。

- ①分子動力学計算の結果、ECH/ $\beta$ -MECH 併用法で得られた混合系の構成成分は、振動方向と振動波数がよく一致しており、大きな共鳴効果が働いていることが確認された。
- ②実際に ECH/ $\beta$ -MECH 併用法によって、溶剤溶解性は大きく改良され、また約 50°C もの融点降下が得られた。
- ③この結晶性エポキシ樹脂は熔融粘度が低く、シリカの高充填率が可能であった。
- ④硬化性と耐熱性が優れており、従来の結晶性エポキシ樹脂の欠点を克服したものであった。
- ⑤エポキシ系では吸湿率が高いが、シリカを高充填化できるため封止材としては低吸湿率が可能であり、線膨張係数も低くできる。
- ⑥ハンダ浴温度域での熱時機械強度が高い。

これらの特徴から判断して、DHN 型は現在の半導体封止材分野で要求されている全ての特性（低熔融粘度、速硬化性、高耐熱性、低吸湿率、低線膨張係数、高熱時強度）を具備しており、JEDEC Level-1 にも適合できるバランスが優れた封止材を提供可能なエポキシ樹脂であると期待された<sup>29,30)</sup>。

## 引用文献

- 1) K. Ito, Y. Nakamura, IEEE Electrical Insulation Magazine, 6(4)(1990)
- 2) 田端晴夫, Electronic Packaging Technology, 8(5), 85(1992)
- 3) 原田正臣, 月刊 Semiconductor World, 199(1992)
- 4) 小椋一郎, ネットワークポリマー, Vol.17, No.2, 7(1996)
- 5) 小椋一郎, DIC Technical Review, No.3, 10(1997)
- 6) Shell Oil, USP-3536734(1971)
- 7) 特開平 06-263845(1994)
- 8) 特開平 06-263839(1994)
- 9) 特開平 06-329754(1994)
- 10) 特開平 07-150013(1995)
- 11) 特開平 07-157538(1995)
- 12) 特開平 07-206995(1995)
- 13) 特開平 07-247409(1995)
- 14) 特開平 08-27250(1996)
- 15) 特開平 08-113628(1996)
- 16) 特開平 08-134184(1996)
- 17) 特開平 09-31156(1997)
- 18) 特開平 09-48839(1997)
- 19) 特開平 09-59344(1997)
- 20) 特開平 09-129787(1997)
- 21) 特開平 10-7889(1998)
- 22) 特開平 10-36637(1998)
- 23) 特開平 10-81731(1998)
- 24) 特開平 10-130370(1998)
- 25) 篠田耕三, 溶液と溶解度, 丸善, 東京 (1974)
- 26) 藤代亮一, 黒岩章晃, 現在物理学講座 7「溶液の性質 I」, 東京化学同人, 東京 (1966)
- 27) Y. Yamamura, K. Saito, Netsu Sokutei, 25, 33(1998)
- 28) H. B. Rosenstock, C. C. Klick, Phys.Rev., 119, 1198(1960)
- 29) 特開平 08-283379
- 30) 特開平 10-182789



ファインケミカル技術本部  
エポキシ技術グループ  
研究主任  
小椋 一郎  
OGURA Ichiro



ファインケミカル技術本部  
エポキシ技術グループ  
今田 知之  
IMADA Tomoyuki



# フェノール類とジビニルベンゼンを反応して得られる フェノール樹脂

森 邦夫, 井上 唯之, 池田 尚志

## New Phenolic Resins by the Reaction between Phenols and Divinylbenzene

MORI Kunio, INOUE Tadashi and IKEDA Takashi

A phenolic resin with a new structure was synthesized by reacting phenols and divinylbenzene ("DVB"), a compound with two vinyl groups in its molecule, using the electrophilic substitution reaction of the vinyl group to the nuclear phenol. DVB purity, phenol types, and catalysts together with reaction mechanism, structural analysis and evaluation as epoxy hardener are discussed. DVB selectively reacts with various phenols without self-polymerizing, by the electrophilic substitution reaction of a cation, which forms on the  $\alpha$  carbon of the vinyl group, to the high-electron-density site of the nuclear phenol. Compounds formed due to this mechanism were detected by  $^{13}\text{C}$ -NMR and GC/MS. Also, the molecular weight distribution was controlled by adjusting the molecular ratio, catalyst, and temperature of the reaction. An epoxy resin cured by this resin has low water absorption, and BPA-DVB resins were also enhanced in heat resistance. It also has features of low heat expansion, therefore, it is expected to withstand thermal strains and exhibit good oxidation resistance which is attributed to the low heat weight decrease caused by the low oxygen content. With these features, a wide range of applications in new fields is expected.

### 1 緒言

不飽和化合物とフェノール類の反応を検討した中で芳香族ビニル基含有化合物が特異的にフェノール核に反応する事実に着目し, その反応性を利用することにより新規構造のフェノール系樹脂の合成に成功した。スチレンやイソブチレンをフェノール核に結合させて酸化防止剤等に利用する技術<sup>1)</sup>は従来から考案されて実施されている。本研究ではスチレンのような一官能の化合物ではなく, ビニル基を分子中に二個有するジビニルベンゼン(以下, DVBと略記)を使用して, フェノール核間をその二個のビニル基の反応により架橋させる技術を確立した<sup>2,3)</sup>。Fig.1 にフェノールとDVBのモデル反応式を記す。本報告にて, その基礎検討結果及び, 応用としてエポキシ硬化剤としての性能を評価した結果をまとめる。

### 2 実験

#### 2.1 フェノール類とDVBの反応

①フェノールとDVBをモル比  $\text{DVB/P} = 0.7$  一定で各種カチオン触媒<sup>4)</sup>にて反応して, 触媒による影響を比較検討した。②フェノールとDVBをモル比  $\text{DVB/P} = 0.5 \sim 0.8$  の間でパラトルエンスルホン酸触媒下に反応させて反応モル比による差を検討した。③フェノールとDVBをモル比  $\text{DVB/P} = 0.7$  一定で,

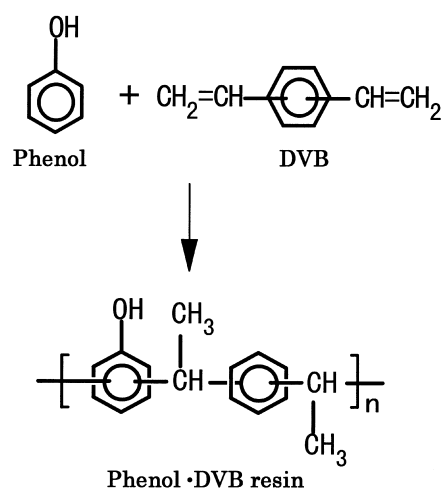


Fig.1 The model reaction scheme of phenol-DVB resin.

パラトルエンスルホン酸触媒下, 純度の異なるDVBを使用して反応させて, DVBの純度による影響を比較検討した。以上の反応は, すべてフェノールに触媒を添加した後,  $130^\circ\text{C}$  に升温して  $130^\circ\text{C}$  にてDVBを発熱を制御しながら2時間かけて滴下し, さらに  $130^\circ\text{C}$  にて1時間保持して反応させた。さらに  $190^\circ\text{C}$  まで升温して, 減圧下にフェノールモノマー等の低分子を除去した後, 熔融状態の樹脂を取り出し, 冷却して固形の樹脂を得た。



## 2.2 各種フェノール類と DVB の反応

さらに各種フェノール誘導体と DVB を同様に反応させて樹脂を合成した。原料が固形の場合はメチルエチルケトンに溶解させてから反応を行った。

## 2.3 樹脂の構造解析

反応機構及び樹脂の構造解析は DSC による反応追跡の他、 $^{13}\text{C}$ -NMR による解析と GC/MS 分析の併用によって行った。

## 2.4 エポキシ硬化剤としての性能評価

2.1 と 2.2 で合成したフェノール・DVB 樹脂の各グレード、クレゾール・DVB 樹脂、BPA・DVB 樹脂等を用いて、エポキシ樹脂硬化剤としての性能評価をすべく樹脂単独の注形板を作製し性能評価を行った。エポキシ樹脂としてはエピクロン 850 (大日本インキ化学 (株) 製、BPA 型、液状、エポキシ当量：190) を使

用した。また比較のエポキシ樹脂硬化剤として、フェノライト KH-130 と KH-150 (大日本インキ化学 (株) 製、BPA ノボラック) を使用した。硬化剤である固形のフェノール樹脂を熱溶解させ硬化促進剤としてイミダゾール (2E4MZ：2 エチル 4 メチルイミダゾール) を配合するエポキシ樹脂に対して 0.1% を加える。これを予め加温して減粘したエポキシ樹脂に当量付近の条件を振って配合して 150°C にて 2 時間、さらに 180°C にて 5 時間硬化させたものに関して性能評価を実施した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 合成検討結果

フェノールと DVB を種々の比率、各種カチオン触媒で反応させて樹脂を合成した結果を Table 1 にまとめる。

当然ながら、反応モル比 (DVB/P) が低い程、軟化

Table 1 Reaction Conditions of Synthesis of Phenol-DVB Resin

Exp.No	Molar ratio (DVB/P)	Purity of DVB(%)	Solvent	Catalyst	Reaction	Treatment	
P-01	0.7	65	—	PTSA	1wt%/P	130°C × 3Hrs.	190°C, Vac. dist.
P-02			—	A <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1wt%/P		
P-03			—	AlCl <sub>3</sub>	1wt%/P		
P-04			—	Oxa. acid	1wt%/P	130°C × 3Hrs.	-----> not reacted
P-05	0.5	81	—	PTSA	1wt%/P	130°C × 3Hrs.	190°C, Vac. dist
P-06	0.6		—				
P-07	0.7		—				
P-08	0.8		—				
P-09	0.7	55	—	PTSA	1wt%/P	130°C × 3Hrs.	190°C, Vac. dist
P-01		65	—				
P-07		81	—				
P-10		96	—				
P-11	0.7	81	—	PTSA	0.2wt%/P	130°C × 3Hrs.	190°C, Vac. dist
P-12			—		0.5wt%/P		
P-07			—		1wt%/P		
P-13			—		2wt%/P		

Table 2 Reaction Conditions of Synthesis of Phenol Derivative-DVB Resin

Exp.No	Molar ratio (DVB/Pd)	Purity of DVB(%)	Solvent	Catalyst	Reaction	Treatment	
B-01 (BPA base)	0.5	81	MIBK*	PTSA	1wt%/P	130°C × 3Hrs.	90°C, Vac. dist.
C-01 (Cresol case)	0.6		—				
N-01 (β-Naph base)	0.5		MIBK*				
D-01 (2,7-DON base)	0.5		MIBK*				

\*MIBK/Phenolics=50wt%

点, 溶液粘度, 平均分子量が低いものとなる。DVBの成分でモル比を決定しているために, 同モル比で種々の純度の DVB を使用した場合, 純度の低い DVB を使用すると, 不純物のエチルステン(以下 ES と略記)もフェノール核と反応し, 側鎖として結合するために平均分子量は高くなる。ES がフェノールモノマーと反応しただけの ES フェノール付加体も樹脂中に存在する。これはエポキシ樹脂硬化剤として使用する場合, 単官能の物質であるためにできるかぎり減少させるべきものである。そのためには純度の高い DVB を使用するほうが良好となる。また, 触媒量が多い程, 分子量分布がシャープとなり, 平均分子量が低めとなることを認めた。

Table 2 に各種フェノールと DVB を反応させた合成条件を記す。また各種フェノール樹脂の構造式を Fig.2 に列記する。Table 3 に 2.1 と 2.2 で合成した樹脂の性状値をまとめる。原料として, フェノールを始め, クレゾール, BPA,  $\beta$ -ナフトール, 2,7-ジヒドロキシナフタレン, 2,6-キシレノール, 等, どのようなフェノール系モノマーでも上記条件下にて, DVB との反応により容易に新規構造のフェノール系樹脂が合成できることを見いだした。

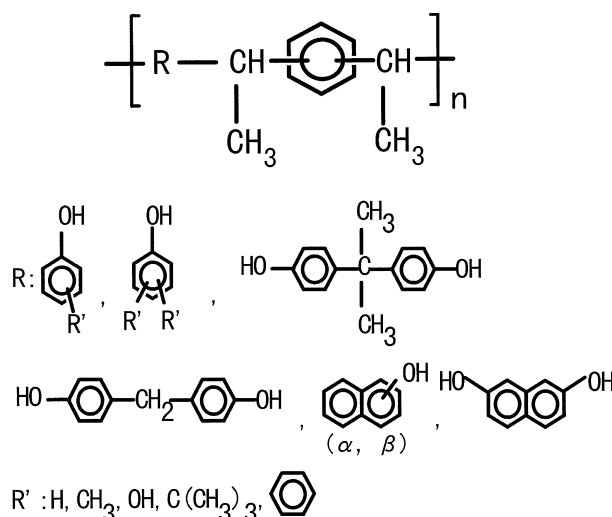


Fig.2 Chemical structure of the series of phenol-DVB resin.

### 3.2 反応機構と構造解析

DVB 自体の重合はフェノールが重合禁止剤となることより, ラジカル重合は起き難いが, カチオン重合が起きる可能性はある。酸による DVB のカチオン重合は DSC によって測定 (Fig.3) すると 160°C 以上で起こることが確認される。本研究の合成条件下に於いては, 選択的にビニル基のフェノール核への付加が起

Table 3 Fundamental Property of Phenols-DVB Resin

Exp.No	Appearance	SP(°C) <sup>*1</sup>	Vis <sup>*2</sup>	Mn <sup>*3</sup>	Mw <sup>*3</sup>	ES-P <sup>*4</sup>	o-/p- <sup>*5</sup>
P-01	Yellow solid	90	G	981	2970	5.5	1.18
P-02		88	G	986	2558	5.7	1.28
P-03		85	F	931	2339	5.3	1.41
P-05	Yellow solid	63	A	654	1207	4.5	
P-06		74	B-C	793	1543	3.5	
P-07		83	D	881	2328	2.9	
P-08		108	S-T	1640	10668	2.4	
P-09	Yellow solid	96	K	1009	3307	5.8	
P-01		90	G	981	2970	5.5	
P-07		83	D	881	2328	2.9	
P-10		80	B	649	936	1.5	
P-11	Yellow solid	87	F	923	2762	3.3	
P-12		85	E	890	2589	3.0	
P-07		83	D	881	2328	2.9	
P-13		82	D	852	1956	2.5	
B-01	Yellow solid	85	C-D	705	1120		
C-01		77	B-C	720	1046		
N-01	Brown solid	83	C	382	812	16.8 ( $\beta$ -Naph)	
D-01		86	E	421	887	14.5 (2,7-DON)	
KH-130	Yellow solid	87	—	580	730	44 (BPA)	
KH-150		92	—	620	820	39 (BPA)	

\*1—Ball & Ring method

\*2—Gardner Vis.(50% n-BuOH soln.)

\*3—Molecular weight measured by GPC

\*4—Contents of Ethylstyrene-Phenol adduct(wt%)

\*5—measured by NMR

こる。Fig.4 に示すように、 $^{13}\text{C}$ -NMR による解析でも重合している部分は見あらず、また GC/MS 分析による分析結果 (Fig.5) に於いてもフェノールに DVB またはエチルスチレンが付加した分子が分別された。得られたピークの各分子量に相当する物質の帰属を Table 4 にまとめる。

反応機構は、Fig.6 の様に DVB のフェノール核への求電子置換反応である。酸により DVB のビニル基

の $\alpha$ 位炭素上にカルボカチオンが生成し、そのカルボカチオンがフェノール核の電子密度の高いオルソ (o-) 位とパラ (p-) 位に攻撃して、求電子置換反応によりフェノール核間に DVB が架橋した構造をとる。ビニル基の $\beta$ 位での付加は認められず、DVB の重合物も生成していないことを確認した。

o- / p- 配向性は触媒に影響を受け、範囲は o- / p- = 1.1~1.5 であった。NMR にて分析した結果、塩化ア

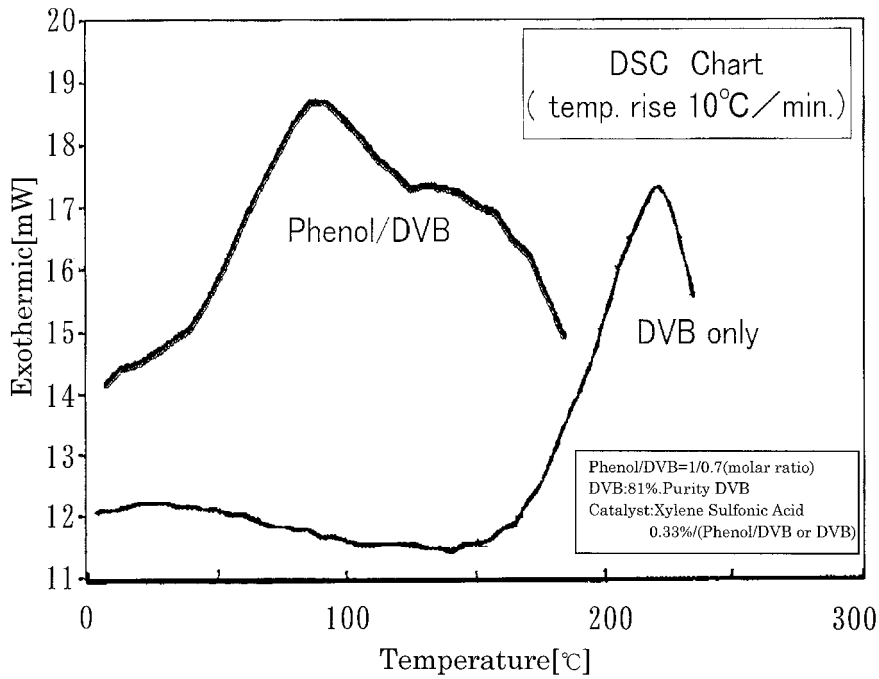


Fig.3 Comparison of DSC chart.

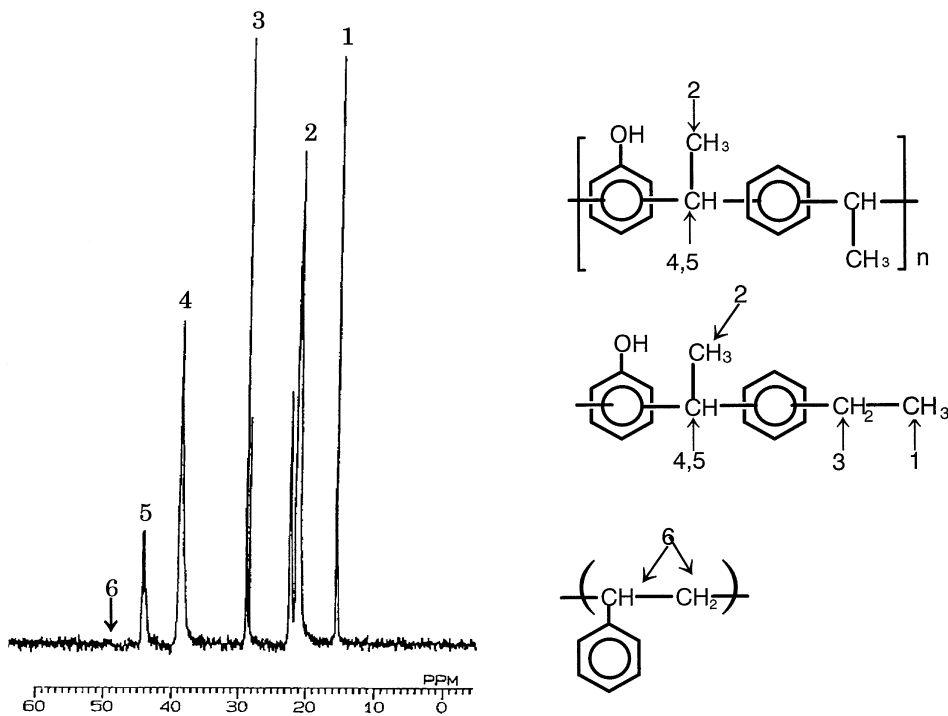


Fig.4 Assignment of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of phenol-DVB resin.

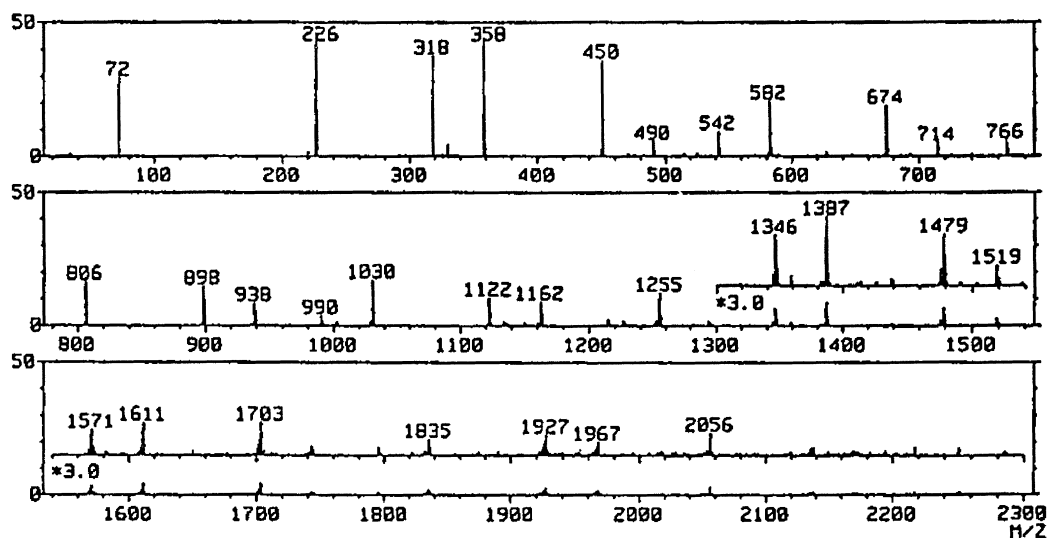


Fig.5 MASS spectrum of phenol-DVB resin.

Table 4 Assignment of GC/MS

MW	Phenol	DVB	Eth.Sty
226	1		1
318	2	1	
358	1		2
450	2	1	1
490	1		3
542	3	2	
582	2	1	2
674	3	2	1
714	2	1	3
766	4	3	
806	3	2	2
898	4	3	1
938	3	2	3
990	5	4	
1030	4	3	2
1122	5	4	1
1162	4	3	3
1255	5	4	2
1346	6	5	1
1387	5	4	3
1479	6	5	2
1519	5	4	4
1571	7	6	1
1611	6	5	3
1703	7	6	2
1835	7	6	3
1927	8	7	2
1967	7	6	4
2056	8	8	2

ルミニウムを触媒として用いた場合が最も  $\alpha$ -配向性が高く、分子量分布が揃ったものになることを認めた。

合成された一連の樹脂は、*p*-キシリレンジメチルエーテルとフェノールの反応によって得られるフェノールアラルキル樹脂<sup>5)</sup>に構造が類似するものである。その構造を Fig.7 にて比較する。

$\beta$ -ナフトールと DVB との反応では、ナフトール骨格の 1 の位置と 3 の位置と DVB が反応することを確認した (Fig.8, Fig.9)。結合する位置の比率はナフトール骨格の 1 位 / 3 位が 8 / 2 の割合であった。ま

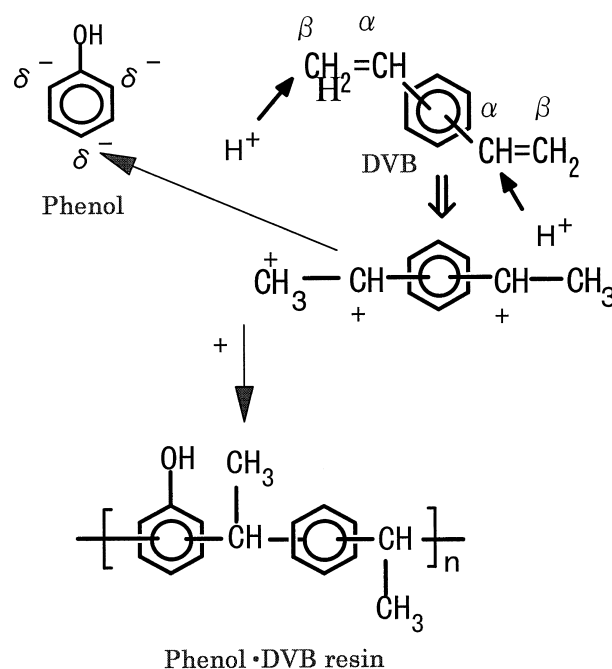


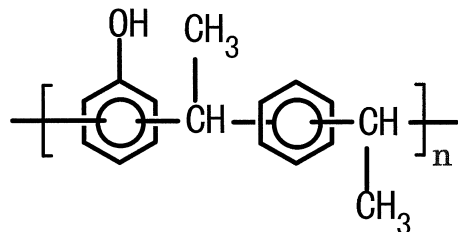
Fig.6 Reaction mechanism of phenol-DVB resin.

た、2,7-ジヒドロキシナフトレンと DVB との反応では、ナフトール骨格の 1, 8 の位置と 3, 6 の位置と DVB が反応することを確認した。その比率は 1 + 8 位 / 3 + 6 位が 8 / 2 の割合であった。

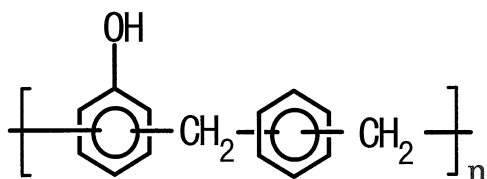
### 3.3 エポキシ樹脂硬化剤としての性能評価

Table 5 に 2.1 と 2.2 で合成したフェノール・DVB 樹脂の各グレード、クレゾール・DVB 樹脂、BPA・DVB 樹脂等を用いて、エポキシ樹脂硬化剤としての性能評価結果をまとめる。表から、本研究にて得られたフェノール・DVB 系樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合、総じて通常のノボラックに比較

して硬化物は低吸水性を示す。特に煮沸下での吸水率が低い(約 5~7 割)特性を有するものであった。吸水率は樹脂原料中の DVB の比率が高い程, 低く良好となる。熱膨張率が低い特徴も示し, 成形時や熱履歴



Phenol-DVB Resin



Phenol Aralkyl Resin

Fig.7 Chemical model structure of phenol-DVB resin and phenol aralkyl resin.

を受けたときの歪みが少ないと考えられる。さらに分子中の酸素濃度が低いために, 耐酸化劣化性に優れるものとなり熱減量率が低い特徴を有する。

一般には高分子化したものの方が耐熱性良好となるが同系樹脂に関しては高分子のもの程原料として DVB を多く使用するために耐熱性が悪くなる傾向があるこ

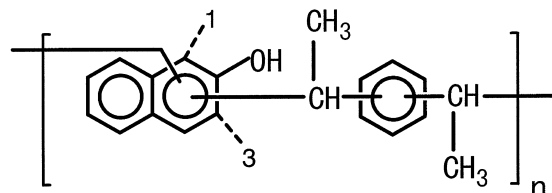


Fig.8 Chemical structure of  $\beta$ -naphthol-DVB resin.

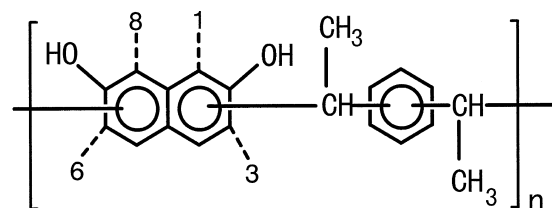


Fig.9 Chemical structure of 2,7-dihydroxy naphtharene-DVB resin

Table 5 Evaluation on Performance of Hardened Epoxy Resins Using Phenols-DVB Resins as Hardner for Epoxy Resin

Phenolics No.		BPA	Novolac	Phe-DVB				BPA-DVB	Cre-DVB
		KH130	KH150	P-06	P-07	P-08	P-10	B-01	C-01
EPOXY RESIN		Epi-850		Epi-850				Epi-850	Epi-850
Flexural Str. (MPa)	RT	120	121	99	116	100	125	115	62
	100°C	27	42	7	01	01	14	51	7
HDT (°C)		101	105	93	86	82	97	105	92
Water Absorp. (%)	1Day	0.14	0.15	0.11	0.08	0.08	0.07	0.12	0.07
	7Day	0.41	0.43	0.34	0.23	0.22	0.19	0.36	0.18
	(BOIL) 1Hr	0.47	0.43	0.35	0.31	0.29	0.24	0.33	0.21
	2Hr	0.56	0.49	0.39	0.35	0.33	0.28	0.39	0.29
	4Hr	0.73	0.65	0.43	0.41	0.40	0.38	0.43	0.40
Insulation Resist. ( $\Omega \times 10^{10}$ )	Anb.	6.0	7.5	3.0	A4.0	5.0	4.3	4.3	5.0
	Boil,2hr	5.0	1.6	5.0	4.9	5.8	7.8	2.9	2.9
Tg(TMA) (°C)	1st scn	116.6	120.4	111.5	105.8	102.1	114.4	122.8	116.9
	2nd scn	115.6	117.6	111.6	102.5	92.4	115.0	123.1	103.4
Tg(DMA) (°C)		131	139	124	119	116	126	140	130
E'(Pa)	50°C	1.8E9	3.2E6	2.4E9	2.1E9	2.3E9	1.9E9	2.0E9	2.2E9
	Tg+40°C	1.8E9	6.6E6	4.0E6	3.5E6	2.7E6	4.6E6	5.7E6	3.2E6
Tan $\delta$ Max		1.41	1.15	1.61	1.86	1.64	1.62	1.36	1.73
Therm.Expansion (E-5/°C)	L	0.41	0.43	0.34	0.23	0.22	0.19	0.36	0.18
	M	0.47	0.43	0.35	0.31	0.29	0.24	0.33	0.21
	H	0.56	0.49	0.39	0.35	0.33	0.28	0.39	0.29
Weight Loss by TGA (%)	400°C	44.2	41.0	29.3	29.2	31.8	34.4	38.7	30.7
	500°C	71.5	71.9	58.7	59.5	59.2	62.5	70.7	64.9
DTA Max Temp. (°C)		521	505	514	526	528	504	521	517

とを確認した。同系樹脂を比較すると、BPA・DVB樹脂が最も耐熱性が高く（従来品より高い）性能バランスが良好であり、エポキシ樹脂硬化剤として期待できるものとする。

### 3.4 エポキシ樹脂硬化剤としての最適配合量

フェノール・DVB系樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤として用いる場合の最適配合量を検討した実験例をFig.10に示す。

Fig.10でも見られるように、最適配合量はエポキシ樹脂のエポキシ基に対してBPA・DVB樹脂のフェノール性水酸基の当量ではなく2割程フェノール性水酸基が多めの配合である。これはDVBがフェノール核に付加した際、側鎖としてメチル基が出るため、特にo-位に付加した場合には、立体障害を生じるために、エポキシ樹脂と反応しにくいフェノール性水酸基が存在することとなるためであると解釈する。

## 4 結論

- ①各種フェノール類とDVBの反応により容易に新規構造のフェノール系樹脂が合成できることを見いだした。
- ②合成された一連の樹脂はフェノールアラール樹脂に構造が類似するものである。
- ③DVB中に不純物として含まれるESもフェノール

核と反応し、側鎖として結合するために平均分子量は高くなる。エポキシ樹脂硬化剤として性能不良の原因となるES・フェノール付加体を低減するためには、純度の高いDVBを使用すべきである。

- ④反応機構は、DVBのフェノール核への求電子置換反応である。DVBのビニル基の $\alpha$ 位炭素上にカチオンが生成し、フェノール核の電子密度の高いo-位とp-位に求電子付加をする。
- ⑤DVB自体の重合はフェノールが重合禁止剤となることより、ラジカル重合は起き難いが、カチオン重合が起きる可能性はある。しかし、 $^{13}\text{C}$ -NMRによる解析では重合している部分は見あたらず、またGC/MS分析による分析に於いてもDVBまたはESが付加した分子が分別された。
- ⑥酸によるDVBのカチオン重合はDSCによって測定すると $160^\circ\text{C}$ 以上で起こることが確認される。本研究の合成条件下に於いては、選択的にDVBのフェノール核への付加が起こる。
- ⑦本研究にて得られたフェノール系樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤ばかりでなく、エポキシ樹脂の中間原料としても使用可能で、期待が持てる<sup>2,3)</sup>。本研究にて得られたフェノール化合物とDVBとの反応をベースに、DVBのフェノール樹脂に対する付加反応を利用した硬化システムを考案した<sup>6,7)</sup>。

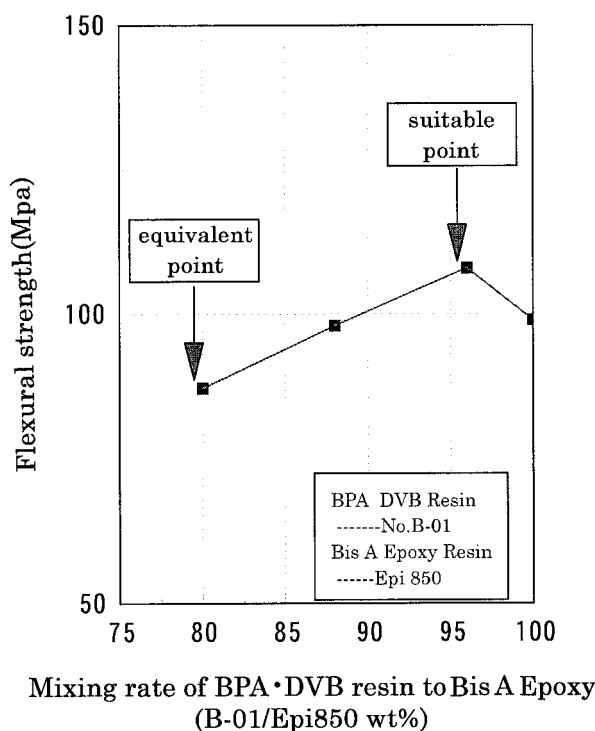


Fig.10 Bending strength in phenol-DVB resin and BPA epoxy.

本報は合成樹脂工業協会「ネットワークポリマー」  
Vol.19 No.1(1998)に掲載された同名の報文を加筆修  
正したものである。

## 引用文献

- 1) Y. A. Knop, L. A. Pilato: "Chemistry and Appli-  
cation of Phenolic Resins", プラスチック・エージ  
P. 244(1980)
- 2) 大日本インキ化学工業, US Patent 5270403(1993)
- 3) 大日本インキ化学工業, European Patent 0506080  
(1997)
- 4) 古川淳二, "高分子合成", (株) 化学同人, P. 50(1986),
- 5) 山根武, 山田浩人, 森本義雄, 工業材料,30, (9), P47-51
- 6) 森邦夫, 三輪広治, 第 42 回熱硬化性樹脂講演討論会要  
旨集,41(1992)
- 7) 森邦夫, 三輪広治, 高分子学会 92 年ポリマー材料フォー  
ラム講演要旨集,2E07, P228-229(1992)



樹脂第一技術本部

フェノール樹脂技術グループフェノール樹脂技術グループ

主任研究員

森 邦夫

MORI Kunio



樹脂第一技術本部

研究主任

井上 唯之

INOUE Tadashi



樹脂第一技術本部

フェノール樹脂技術グループ

池田 尚志

IKEDA Takashi

# LPA の分散粒子径と均一着色性の相関性

野中 眞一, 濱田 健一, 殿谷 秀二, 山田 寿一

## The Relationship between the Diameter of Dispersed LPA Particles and Color Uniformity

NONAKA Shin-ichi, HAMADA Ken-ichi, TONOGAI Shuji and YAMADA Hirokazu

One of the common defects in bulk molding compound (BMC) parts is mottling, which makes it difficult to mold deep-colored BMC parts. However, the detailed cause of the defect is still unknown. In this paper, the relationship between color uniformity in BMC parts and the dispersed particle size of the Low Profile Additive (LPA) was studied. Mottling of cast parts, which were composed of unsaturated polyester resin (UP), LPA, deep-color pigment and catalyst, were observed with an electron microscope. It was observed that there were large LPA particles containing large voids in light-color parts and small LPA particles with small voids in deep-colored parts. It was assumed that the control of the dispersed particle size of LPA and formed voids could allow BMC parts of deep uniform color. Addition of a lightly cross-linked polystyrene (LCPSt), with a particle size of 5-30 micrometer ( $\mu\text{m}$ ), reduced the dispersed particle size of LPA and narrowed the distribution of the LPA particle size. Consequently, the color uniformity improved. By controlling the dispersed particle size of LPA, mottling in BMC parts could be reduced, and the applications and market of BMC and SMC expanded.

### 1 緒言

低収縮化剤 (LPA) は BMC (Bulk Molding Compound) の寸法安定性を維持する上で必要不可欠である。しかし、現在、一般的に用いられている LPA の中には Table 1<sup>1)</sup> に示すように、低収縮化効果と、特に濃色領域の着色性を両立させるものは見つからない。M. C. Kastl ら<sup>2)</sup> や K. E. Atkins ら<sup>3)</sup> は低収縮化効果の高いポリ酢酸ビニル (PVAc) の着色性改良を報告しているが、色ムラについての考慮はされていない。

色ムラの発現要因としては、顔料の分散性、不飽和ポリエステル樹脂 (UP) の種類、LPA との組み合わせなどがあり、不確定要素が多くなり煩雑となる。本研究では、UP, LPA, 顔料, 硬化剤を固定して検討し、色ムラの原因解明, LPA 分散粒子径と色ムラの関係性を明確化するとともに、成形材料のための新たな LPA 分散技術を提案する。

Table 1 Properties of Conventional LPAs

	PMMA	PSt	PVAc	PB*
Shrinkage	Good	Fair	Excellent	Poor
Pigmentability	Fair	Good	Poor	Fair
Paintabilities	Fair	Poor	Good	Good
Physical Properties	Good	Fair	Poor	Fair
Water Resistance	Fair	Fair	Poor	Good

\*Polybutadiene

### 2 実験

#### 2.1 色ムラ確認のための注型板作成

UP (無水マレイン酸/プロピレングリコール) 80g に対し、低収縮化剤としてポリスチレン (PSt) の 51% スチレン溶液 20g, 青顔料を 3g, tert-ブチルパーベンゾエート (TBPB) を硬化剤として 1g 添加し、1 分間混合攪拌し、1333 Pa 下、1 分間減圧脱泡し、直径 20cm の円盤型に注ぐ。120°C にて 2 時間で硬化させる。

低架橋ポリスチレン (LCPSt) 添加系も、該粉末を Table 2 に従い配合し、同条件下で硬化させる。

#### 2.2 色ムラ確認のための BMC 作成およびその成形方法

Table 3 の配合に従い、順に添加、混合する。得られた混合物を 45°C で 24 時間熟成し、粘着性のない

Table 2 Casting Formulation for Measurement of Non-uniform Coloration

	Casting-1	Casting-2	Casting-3
UP	80	80	80
LCPSt		5	20
PSt (51% in SM)	20	20	20
Pigment (Blue)	0.5	0.5	0.5
TBPB	1	1	1

Unit: phr



Table 3 Formulation of BMC

	BMC-1	BMC-2	BMC-3	BMC-4
UP	80	80	80	80
Inhibitor	0.8	0.8	0.8	0.8
LCPSSt				20
PSt (51% in SM)			20	20
PMMA (40% in SM)		20		
Pigment (Blue)	1	1	1	1
TBPB	1	1	1	1
Filler	250	250	250	250
Additive	2	2	2	2
Thickner	1	1	1	1
Glass Fiber	20	20	20	20

Unit: phr

コンパウンドとする。成形条件は 140°C で 5 分、成形圧力は 4.9 MPa とした。

### 2.3 注型板中のポイド観察

2.1 の方法によって得られた成形板の淡色部と濃色部をそれぞれ走査型電子顕微鏡 (Topcon 製 ABT55) を用いて 200 倍で観察した。

### 2.4 LPA 分散粒子径の測定 (モルフォロジー観察)

UP (無水マレイン酸/プロピレングリコール) 8g に、PSt の 51% スチレン溶液を 2g、TBPB を硬化剤として 0.1g 添加し、攪拌混合後プレパラートに挟み込む。プレパラートを 30°C より 120°C まで、昇温速度 20°C / min. で加熱していき、120°C で 30 分ホールドする。200 倍で撮影した写真より、画像解析装置 (PIAS 製 LA500) にて LPA 分散粒子径および発生ポイドの等価円直径およびその標準偏差を算出した。

尚、LCPSSt 添加による LPA 分散粒子径変化も、上記配合に LCPSSt を添加する以外は、同様の方法で測定した。配合は Table 4 に示す。

### 2.5 色ムラの評価方法

上記注型板および BMC 成形板の表面の任意直線上で、色差計 (日本電色工業製カラーマシン Σ80) を用いて 1cm 間隔で 12 点以上、L 値を測定。成形板ごとに L 値の平均値 ( $L_{av.}$ ) を算出し、それを標準として L 値のばらつき (標準偏差) を算出し、色ムラの指標とした。a 値、b 値により、実在する色ムラを数値化する試みも実施したが、色ムラを数値化できなかった。L 値は、目視による色ムラと一致することから、色ムラの評価方法に採用した。

Table 4 Morphological Measurement of Diameter (dispersed LPA particles)

	Past-1	Past-2	Past-3
UP	8	8	8
LCPSSt			2
PSt (51% in SM)	2		2
PMMA (40% in SM)		2	
TBPB	0.1	0.1	0.1

Unit: phr

## 2.6 成形品線収縮率の測定

Table 3 によって作成した BMC を JIS K-6911 に従い測定した。成形温度は 140°C とした。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 色ムラとポイドの関係

#### 3.1.1 LPA としての PSt と PMMA の均一着色性に関する比較

三谷ら<sup>4)</sup>が報告しているように、LPA の種類によりモルフォロジー挙動が異なる。PSt や PMMA は PVAc の場合と異なり、マトリックス中に油滴として分散する。油滴として分散した PSt あるいは PMMA は、硬化時に油滴内部にポイドあるいは微細クラックを生じ、それらによって低収縮効果を発現するものである。濃色においては、色ムラはいずれの LPA を用いた場合でも発生し得る。色ムラとは成形品表面に濃色部と淡色部が生じる現象である。PSt および PMMA を LPA として用いた場合の注型板表面に発生する色ムラの各部位 (濃色部、淡色部) を電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。その結果を Fig.1 (PSt 淡色部)、Fig.2 (PSt 濃色部)、Fig.3 (PMMA 淡色部) および Fig.4 (PMMA 濃色部) に示す。今回、LPA の状態を明確に観察するために、フィラー、増粘剤や内部離型剤などの添加剤、およびガラス繊維を含まない注型板を使用した。

両者とも淡色部には比較的小さなポイドとともに大きなポイドも見られ、ポイド径の分布が広い。一方、濃色部では、ポイド径が相対的に小さく、かつその分布も狭い。従って、色ムラを改善するためには、ポイド径を均一にすることが重要であると推測される。

次に、そのポイドの発生状態を確認するため、PSt を LPA として用いた場合と、PMMA を LPA として用いた場合のモルフォロジー観察を 2.4 に従って行った。PSt の場合、発生するポイドの直径は平均 21.5 $\mu$ m であり、そのばらつき (標準偏差) は 25.4 であった。それに対し、PMMA の場合、ポイド径は 33.3 $\mu$ m で、

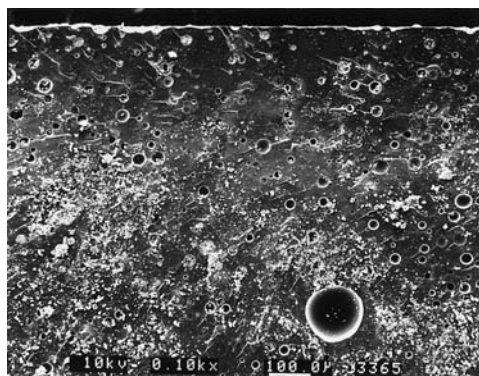


Fig.1 Micrograph of light color area of Casting-1(PSt).

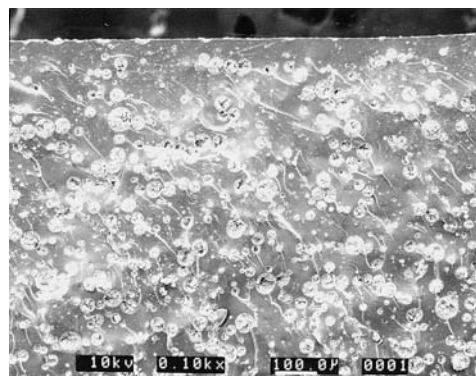


Fig.3 Micrograph of light color area of Casting-2(PMMA).

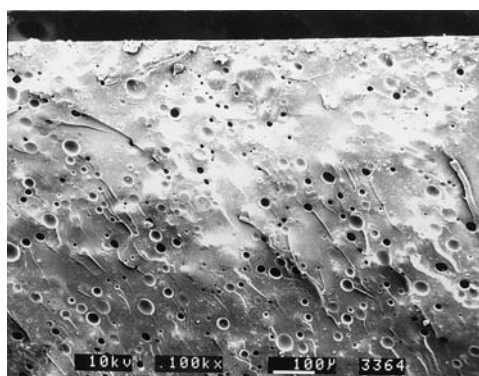


Fig.2 Micrograph of deep color area of Casting-1(PSt).

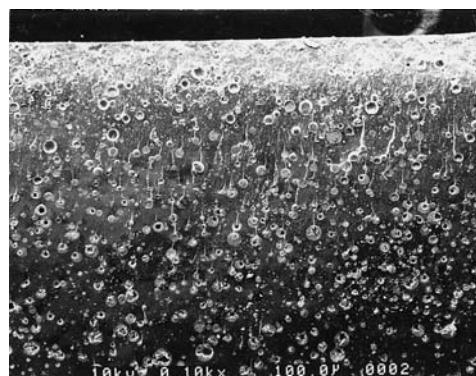


Fig.4 Micrograph of deep color area of Casting-2(PMMA).

そのばらつきは39であった。PStとPMMAの結果を比較すると、ポイド径およびそのばらつきの関係は、PMMA>PStである。一方、PStとPMMAをLPAとして使用した場合の注型板の色ムラを評価した。その結果、PStの場合は色ムラ(L値の標準偏差)が1.53であったのに対し、PMMAでは2.95であった。さらに、BMCの色ムラの評価も行った。注型板の場合と同様に、PStの場合には0.26、PMMAの場合は1.60と明らかに着色均一性はPMMAが劣っている。

### 3.1.2 低架橋ポリスチレン(LCPSt)添加系でのポイド径と色ムラの関係

PStおよびPMMAについて行った評価と同様、LCPStをPSt系に添加した場合のモルフォロジーによるポイド径測定、注型板およびBMCでの色ムラ評価をそれぞれTable 4, 2, 3に従い配合したものについて行った。

モルフォロジー観察によるポイド径は7.30、そのばらつきは0.92とPStやPMMAの場合に比べて非常に小さい。さらに注型板およびBMCからの成形板の色ムラは、それぞれ0.58, 0.15と、やはり、これらも低い値であることが確認された。

以上の結果をTable 5にまとめる。この結果から明

らかなように、色ムラはポイド径の大小と、そのばらつきが原因であると結論できる。これは、成形品中のポイドにおいて、透過光および反射光の乱れを招き、均一着色性を阻害しているためだと考えられる。

Table 5 Relationship between Void Diameter and Color Uniformity

LPA	Morphological Measurement		Casting	BMC
	Average Void diameter ( $\mu\text{m}$ )	Void diameter Standard Deviation	Standard Deviation of L-value	Standard Deviation of L-value
LCPSt/PSt	7.30	0.92	0.58	0.15
PSt	21.5	25.4	1.53	0.26
PMMA	33.3	39.0	2.95	1.61

## 3.2 ポイド径を制御する要因

### 3.2.1 LPA種によるポイド発生状態

色ムラの原因であるポイド径の大小、およびそのばらつきを制御する要因を解明するため、LPAとしてPStのみ、PMMAのみ、およびPSt + LCPStの場合について、それぞれ攪拌混合直後、60°C、100°C、そしてポイドの発生する硬化後までをモルフォロジー観

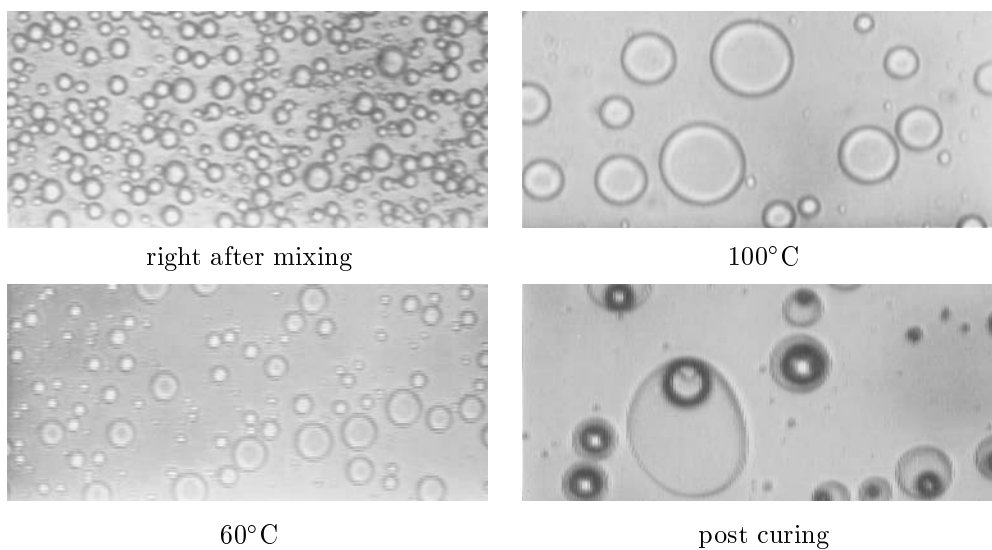


Fig.5 Micrograph of Resin Paste-1(PSt) during cure.

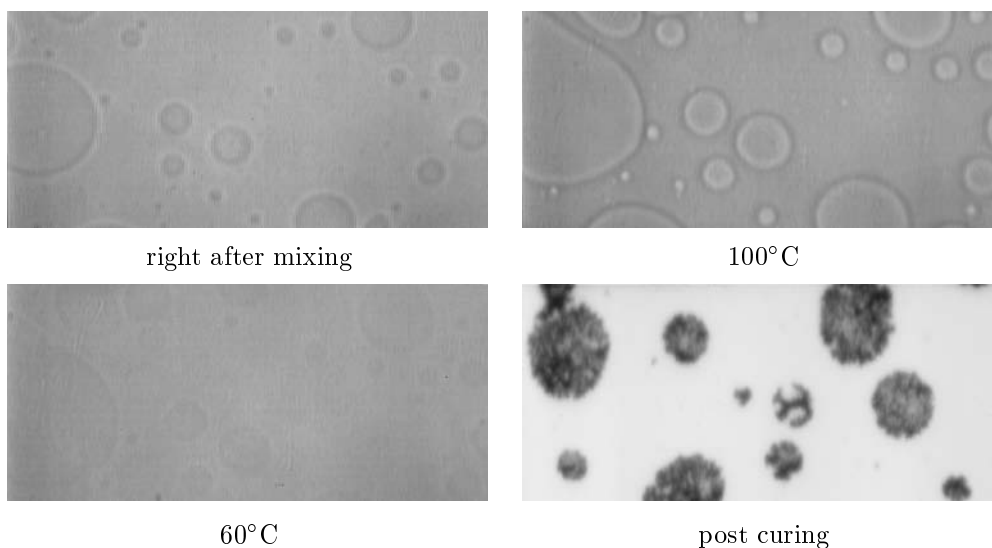


Fig.6 Micrograph of Resin Paste-2(PMMA) during cure.

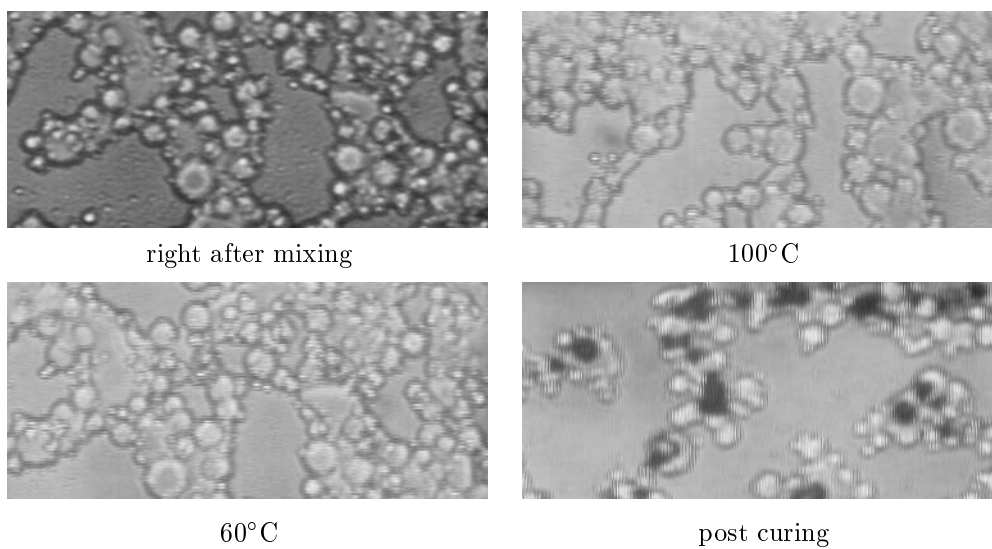


Fig.7 Micrograph of Resin Paste-3(LCPSt/PSt) during cure.

察した ( Fig.5 は PSt , Fig.6 は PMMA , Fig.7 は PSt + LCPSt )

PSt の場合、攪拌混合直後は平均  $11\mu\text{m}$  程度であるが、加熱によって次第に粒子が凝集し、最終的に平均  $35.9\mu\text{m}$  まで増大した分散粒子の中に、 $21.5\mu\text{m}$  のポイドが発生することが分かる。また、PMMA の場合は、攪拌混合直後の分散粒子径が平均  $24.2\mu\text{m}$  で、PSt の場合と同様、加熱によって次第に粒子が凝集し、最終的に分散粒子径は平均  $40.2\mu\text{m}$  となり、その中に  $33.3\mu\text{m}$  のポイドが発生する。

これらに対し、PSt + LCPSt 系では、PSt の分散粒子径が攪拌混合直後で平均  $11\mu\text{m}$ 、硬化時にも  $12.7\mu\text{m}$  とほぼ変化なく、その中に平均  $7.3\mu\text{m}$  のポイドが発生することが確認できた。PSt + LCPSt 系で分散粒子径が変化しないのは、PSt のみでは加熱に伴って PSt 油滴のブラウン運動が激しくなり凝集するのに対し、LCPSt を添加した系は、PSt 油滴表面が LCPSt により被覆され、PSt 油滴間の凝集を防いでいるためと考えられる。

比較として、高粘度の UP を使用し、PSt のみを LPA として用いた場合の分散粒子径を観察しても、高温時に  $30\mu\text{m}$  まで凝集することが確認され、系の粘度要因ではなく、PSt 油滴への LCPSt の付着分散力が大きな要因であることが分かる。

### 3.2.2 LCPSt 添加量によるポイド径変化と色ムラ

Table 6 の配合で LCPSt の添加量を変化させ、モルフロジー観察を行った。その結果を Fig.8 に示す。

発生するポイドの直径とそのばらつきは、LCPSt の添加量を多くするにつれ、 $20.3\mu\text{m}$  から  $12.0 \rightarrow 9.2 \rightarrow 7.3\mu\text{m}$  と減少し、さらにそのばらつきも  $7.3$  から  $0.9$  まで減少させることができる。

これに相当する配合での注型板を作成し、L 値のばらつきを測定した。Fig.9 に LCPSt 添加量と色ムラの関係を示す。この注型板中のポイド発生挙動とモルフロジー観察でのポイド発生挙動が同一であるとすれば、ポイド径と色ムラの関係は Fig.10 に示すように良い相関関係 ( 相関係数  $0.9914$  ) を持っている。以

Table 6 Morphological measurement of Diameter with LCPSt

	Resin Past-1	Resin Past-2	Resin Past-3	Resin Past-4
UP	8	8	8	8
LCPSt		0.5	1	2
PSt (51%in SM)	2	2	2	2
TBPB	0.1	0.1	0.1	0.1

Unit: phr

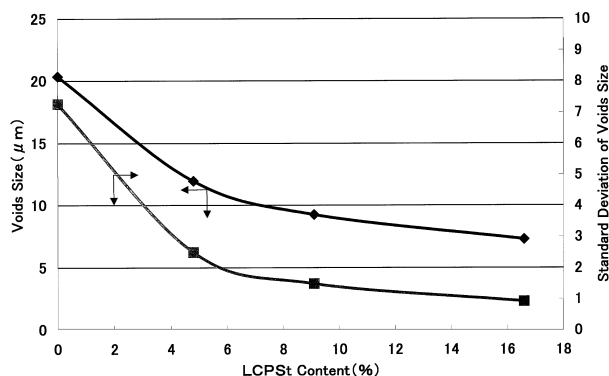


Fig.8 LCPSt content versus voids size.

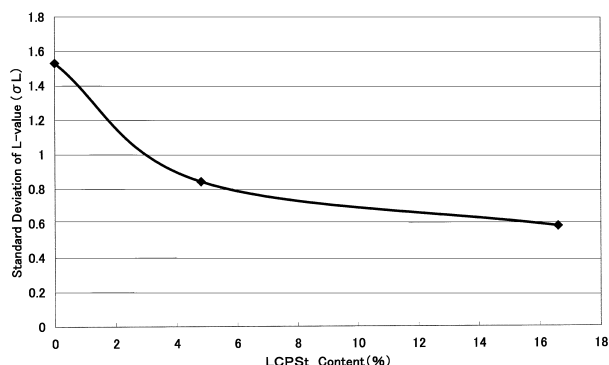


Fig.9 LCPSt content versus standard deviation of L-value.

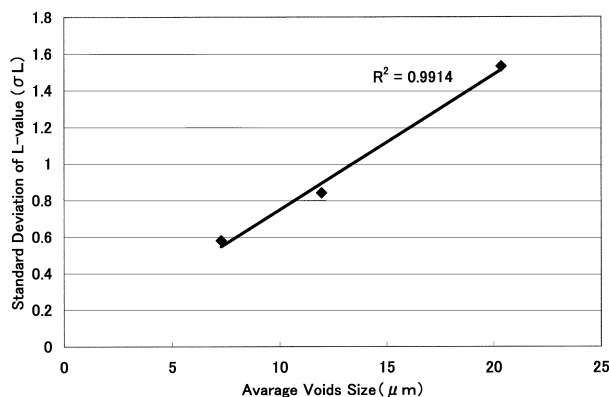


Fig.10 Void size versus standard deviation of L-value.

上の結果もまた、色ムラの制御要因はポイド径であることを裏付けている。

最後に、LPA として低収縮効果を損なっていないかを PSt + LCPSt 系で BMC を作成し、線収縮率を測定した。Fig.11 に示すように、LCPSt の添加によって低収縮効果は損なわれていないことが分かる。また、色ムラについては、LPA を添加しない BMC の場合に匹敵する低さを示している。

以上の結果から、LCPSt の添加によって、低収縮効果を損なうことなく色ムラを改善することができたとと言える。それは、LCPSt によりポイド径を小さく、

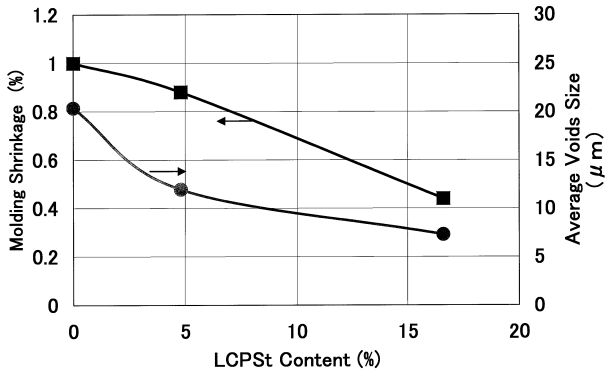


Fig.11 LCPSt content versus molding shrinkage and void size.



Fig.12 Bath Tub molded with LCPSt system BMC.

かつそのばらつきを小さくすることができたためである。本配合を用いて、実験作成した BMC を用い、900×700mm の実浴槽成形においても、その均一着色性の効果を確認した。Fig.12 に示したような濃色バスタブを色ムラなく成形できた ( p. ii 参照 )

#### 4 結果

- (1) PSt の分散粒子径と色ムラは非常に良い相関関係にある。
- (2) LCPSt の添加によって、色ムラを改良できる。
- (3) LCPSt の添加によって、PSt の分散粒子径を小さく、分散度も小さくできる。

#### 5 結論

- (1) 色ムラの原因はポイド径の大小とそのばらつきにある。
- (2) PSt の分散粒子径を小さくすることにより、ポイド径のばらつきを小さくし、その結果、色ムラを解消し、濃色成形品を得ることができる。

本報は International Composites EXPO'98-ICE'98, January 19-21, (1998) および第 43 回 FRP CON-EX'98 in SHONAN (1998) 講演会での発表内容に加筆修正したもので、同内容について (社) 強化プラスチック協会誌「強化プラスチック」に掲載予定 ( Vol.45, No.6 平成 11 年 6 月号以降 ) である。

#### 引用文献

- 1) Y. Ogasawara, 1989. Reinforced Plastics Molding Material, p. 8
- 2) M. C. Kastl, J. A. Petersen, 47th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. Session 7F. February 3-6, 1992.
- 3) K. E. Atkins, G. C. Rex, C. G. Reid, R. C. Gandy, R. L. Seats, 47th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. Session 7D. February 3-6, 1992.
- 4) T. Mitani, H. Shiraishi, K. Honda, G. E. Owen. Jr. 44TH Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. Session 12F. February 6-9, 1989.



樹脂第二技術本部  
ポリエステル合成開発  
技術グループ  
野中 眞一  
NONAKA Shin-ichi



樹脂第二技術本部  
ポリエステル樹脂  
技術グループ  
濱田 健一  
HAMADA Ken-ichi



樹脂第二技術本部  
ポリエステル樹脂  
技術グループ  
殿谷 秀二  
TONOGAI Shuji



樹脂第二技術本部  
ポリエステル樹脂  
技術グループ  
グループマネージャー  
山田 寿一  
YAMADA Hirokazu

# 有機顔料の酸素 / 紫外線処理による表面改質

保坂 正喜, 浅田 匡彦, 石森 元和

## Modification of Organic Pigments Using UV Radiation under Oxygen Atmosphere

HOSAKA Masaki, ASADA Masahiko and ISHIMORI Motokazu

Generally, organic pigments have poor dispersibility in vehicles such as paint, ink, etc. because organic pigments are non-polar at the surface of their particles. Consequently, in order to overcome this disadvantage, it is necessary to polarize the surface of organic pigment particles. The authors investigated the modification of organic pigments using UV irradiation in a flow of oxygen gas at atmospheric pressure by our self-made apparatus. This modification consists of following two mechanisms: ablation of the pigment surfaces and interaction of the activated oxygen gas such as the oxygen radical and ozone by UV radiation. By measuring the contact angle with water and the zeta-potential in water, it was found that the modified organic pigments increased hydrophilicity and acidity. From XPS analytical results, it was suggested that new functional groups, including oxygen atoms, formed on the surfaces of the pigments. Moreover, they exhibited the good appearance of basic acrylic resin paint films. According to the results, this modification is effective to polarize the surface of organic pigments. In addition, through the model experiments of two mechanisms, ablation of the pigment surfaces and interaction of activated oxygen gas, each mechanism is necessary to modify organic pigment surfaces.

### 1 緒言

一般的に有機顔料は顔料表面の極性が小さいため、塗料やインキ中においてマトリックス樹脂との親和性が乏しく、良好な分散安定性を得ることが困難である。これを改善するために、様々な分散剤が使用されている。これら分散剤は、アンカー部と呼ばれる顔料親和性部分と、テイル部と呼ばれる樹脂親和性部分から設計されているものが多く、各親和部がそれぞれ機能して分散安定性を改善する。しかし、必ずしも各親和性部分が有効に作用するとは限らず、塗膜形成時の硬化性に影響を与え、硬化後に十分な塗膜硬度が得られなかったり、塗膜の耐候性が悪くなるなどの現象を生じる分散剤も多い。そこで、分散剤を使用せずに分散安定化を図るために、顔料表面に対して直接樹脂親和性部分を導入する様々な表面改質法が行われている。

これまでに報告されている顔料の表面改質法としては、マトリックス樹脂と親和性の高い樹脂を、グラフト重合により顔料表面に直接導入する方法<sup>1)</sup>や、種々のプラズマガス中で処理を行い、顔料表面に直接官能基を導入する方法<sup>2)</sup>などがある。しかし、これらの方法で表面改質を行うためには、装置上の制約や、処理効率の問題、また、処理に伴い発生する排水などの廃棄物の問題など、改善点が多く存在する。

そこで、本研究では、大気圧下で大量の処理が可能

であり、排水や有毒ガスなどの廃棄物を発生することのないクリーンなエネルギーである光エネルギーを利用した、酸素流通下での紫外線による顔料表面改質方法について検討を行った。

### 2 紫外線による顔料表面改質機構

紫外線の各波長におけるエネルギーは次式により与えられる。

$$E=hc/\lambda \quad h: \text{プランク定数}, c: \text{光速}, \lambda: \text{波長}$$

上式から代表的な紫外線である 185nm, 254nm, 365nm 光のエネルギーを計算すると Table 1 のようになる。有機化合物の結合エネルギーは様々であるが、その結合エネルギーが照射される光のエネルギーよりも低い場合、分子内の結合が解離する可能性を生じる。Table 2 に顔料分子中に存在する化学結合の結合エネルギーを示した。この表から、185nm 光の持つエネルギーよりも低いものがかなり多いことがわかる。従って、185nm 光を顔料表面に照射することにより、表面分子の一部の結合が切断されラジカル活性点が発生

Table 1 Photon Energy of UV Rays

Wavelength (nm)	Photon energy	
	(kJ/mol)	(eV)
185	647.0	6.7
254	471.5	4.9
365	327.7	3.4

Table 2 Bond Energy of Pigment Molecules

Chemical bond	Bond energy (kJ/mol)	Chemical bond	Bond energy (kJ/mol)
C-H	413.6	C-F	441.2
C=C	607.0	C-N	291.8
C≡C	828.8	C≡N	791.2
N-N	160.7	C-O	351.6
O-O	139.0	C=O	724.2
O=O	490.6	O-H	463.0

し、顔料表面と処理ガスとが反応して顔料表面に官能基が生成することが期待できる。

一方、酸素分子は、185nm, 254nm 光により解離、結合を繰り返し、酸素ラジカルやオゾンが発生することが知られている。発生した酸素ラジカルやオзонは、非常に活性が高く、顔料表面に直接作用し、酸性基を生成することが期待される。

従って、酸素ガス雰囲気中で顔料表面に紫外線を照射することにより、前記二通りの反応が生じ、顔料表面に酸素含有官能基、すなわち酸性官能基の導入が期待できる。

### 3 顔料表面紫外線処理装置の開発

粉体である顔料に対して紫外線を照射する際に問題となるのは、いかに効率よく未処理粉体表面を紫外線照射下に露出させるかという点である。そこで、本研究を始めるにあたり、効率よく紫外線照射を行うための紫外線処理装置の開発を行った<sup>3)</sup>。Fig. 1 に開発した紫外線処理装置を示した。この装置は、筒井理化学器械(株)製音波式振動ふるい機 SWA-30AT 型を改良したもので、ふるいのメッシュ部分を 0.2mm ステンレス膜に張り替えた処理室を有し、処理容器中の顔料に対して、(1) モーターによる機械的な振動による水平方向の振動と、(2) スピーカーの音波振動による

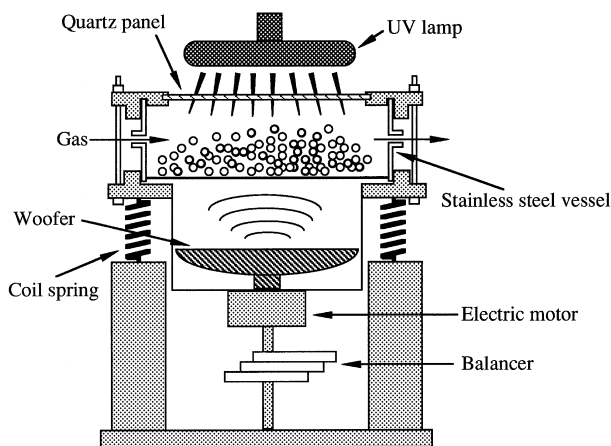


Fig.1 Apparatus of UV irradiation for pigment surfaces.

垂直方向の振動を同時に与えることで、沸き上がるように均一な攪拌状態を形成する。その結果、効率よく顔料の未処理表面が紫外線照射下に露出し、顔料表面に対して均一な紫外線照射を行うことが可能となる。

処理容器の蓋には、短波長の紫外光が透過するように、合成石英板を使用し、紫外線照射光源としては、短波長の紫外線を効率よく放射し、且つ広い面積に対して均一な照射が行われるように、渦巻き状に設計した 200W の低圧水銀ランプを使用した。

## 4 有機顔料表面の酸素 / 紫外線処理

### 4.1 酸素 / 紫外線処理

開発した紫外線処理装置を用いて、Fig.2 に示した骨格の異なる有機顔料 4 種に対して、20ml/min の酸素ガス流通下で低圧水銀ランプにより 60 分間表面改質を行った。

### 4.2 表面物性測定および表面分析

#### 4.2.1 水中でのゼータ電位測定

処理顔料を 0.01mol/L-塩化カリウム水溶液中に超音波分散し、Pen Kem 社製 LASER ZEE Model 501 により水中でのゼータ電位測定を行った。

#### 4.2.2 接触角測定

IR 錠剤成型器を使用して処理顔料ペレットを作製し、協和界面科学(株)製接触角計 CA-X 型により水の接触角の測定を行った。

#### 4.2.3 XPS による表面分析

処理顔料を PET フィルムにはさんでプレスした測定用試料を作製し、XPS による表面分析を行った。また、この試料作製方法では、処理された顔料表面が破

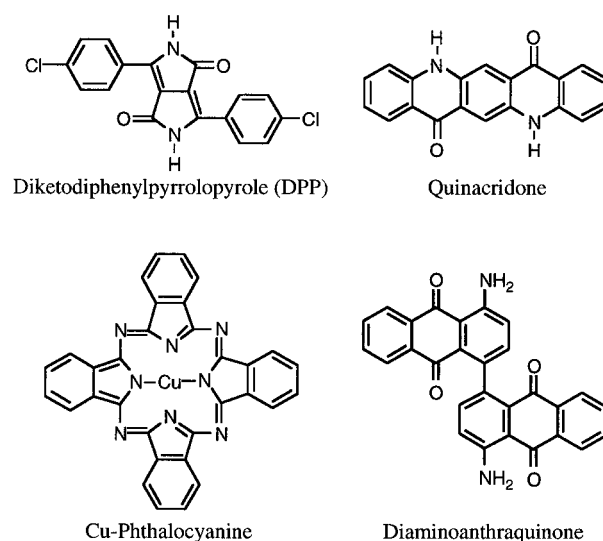


Fig.2 Chemical structures of pigment.

壊され、未処理顔料により表面の情報が希釈されると考え、未処理顔料をプレス処理した後、紫外線照射を行ったサンプルについても XPS 測定を行った。

#### 4.3 塩基性アクリル塗料試験

常法により合成した平均分子量約 3000 の塩基性アクリル樹脂を用いて、アクリル - メラミン塗料を作製し、BYKGardner 社製 haze-gross meter により焼き付け塗膜の光沢測定を行った。

#### 4.4 結果および考察

Fig.3, Fig.4 にゼータ電位測定結果、接触角測定結果をそれぞれ示した。ゼータ電位では全ての顔料で未処理顔料に比べて電位の減少が確認できる。これは顔料表面に酸性基が導入された結果、電位が減少したものと考えられ、酸素 / 紫外線処理により顔料の表面改質が行われたことを示唆する。また、水の接触角も一様に減少傾向にあり、極性基の導入が示唆される。特に、キナクリドン顔料ではペレット上の水滴が瞬時に浸透してしまうほど親水性が高くなっていることがわかった。

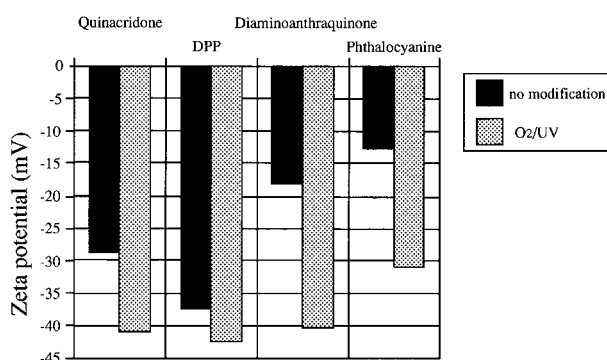


Fig.3 Effect of UV irradiation at O<sub>2</sub> atmosphere on zeta potential of pigments.

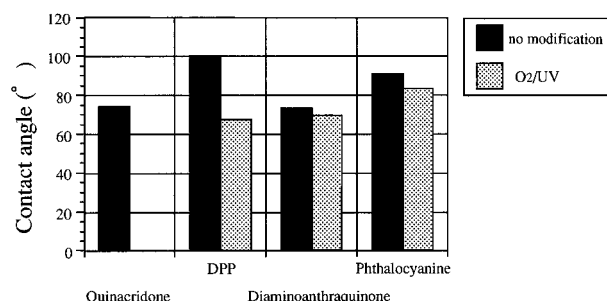


Fig.4 Effect of UV irradiation at O<sub>2</sub> atmosphere on contact angle with water of pigments. A droplet of water penetrated rapidly, therefore contact angle of a modified Quinacridone tablet was not measurable.

また、Fig.5 に示したように、処理顔料を使用した焼き付け塗膜の光沢では、キナクリドン顔料、ジアミノアントラキノン顔料で非常に高い光沢を示し、酸素 / 紫外線処理が有効に作用することが確認された。これら 2 種の顔料の XPS 分析結果 (Table 3) では高い酸素 / 炭素比を示したことから、顔料表面に多くの酸素含有官能基が生成しているものと考えられる。

#### 5 酸素 / 紫外線処理条件の検討

酸素 / 紫外線処理では紫外線照射により、顔料表面に活性種を生成させたり、発生した処理ガスのラジカル種を直接作用させ処理を行っている。これは、すなわち、顔料表面に存在する顔料分子を破壊している事に他ならない。従って、多量の紫外線処理を行った場合、逆効果を生む可能性があり、処理条件に適正範囲が存在するものと考えられる。そこで、前記紫外線処理において高い改質効果の見られたキナクリドン顔料を用いて、酸素ガス流量、処理時間、酸素分圧を変えた酸素 / 紫外線処理を行い、処理条件の検討を行った。処理顔料の評価は、水中でのゼータ電位測定と塩基性アクリル塗膜の光沢測定により行った。

##### 5.1 酸素ガス流量・処理時間の検討

酸素ガス流量を 20, 50, 100 ml/min の 3 水準、処理時間を 30, 60, 120 分の 3 水準として酸素 / 紫外線処理を行った。

各酸素ガス流量における紫外線照射時間とゼータ電

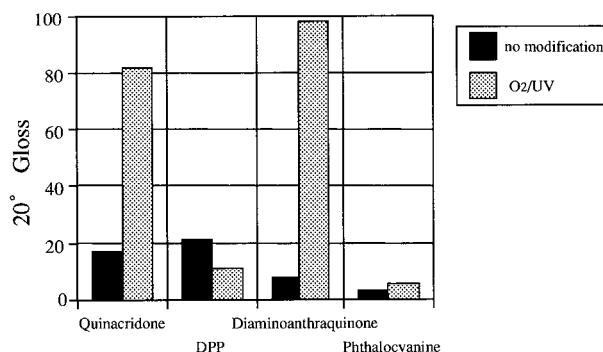


Fig.5 Effect of UV irradiation at O<sub>2</sub> atmosphere on appearance of basic acrylic paint film of pigments.

Table 3 XPS Analysis of Modified Quinacridone and Diaminoanthraquinone

	O/C value	
	Quinacridone	Diaminoanthraquinone
No modification	0.08	0.11
After modification	0.12	0.13
After modification*	0.47	0.33

\*; Irradiated UV ray after shaping tablets



位の関係、アクリル塗料硬化塗膜の20度光沢との関係をそれぞれ Fig.6, Fig.7 に示した。何れのグラフからも、照射時間が短い場合は酸素流量の多い方が改質の程度が高いものの、120分の紫外線照射でほぼ改質の飽和を迎える事がわかった。

### 5.2 酸素分圧の検討

酸素 / 窒素系において、酸素ガス流量を100ml/min、紫外線照射時間を30分に固定し、酸素分圧100, 80, 50, 20, 0%における各分圧での紫外線処理を行い、各酸素分圧での処理効果の違いについて検討を行った。

ゼータ電位測定、20°光沢測定結果を Fig.8, Fig.9 に示した。ゼータ電位の減少と光沢の増加が、ともに酸素分圧とほぼ直線関係にあり、何れの結果も、酸

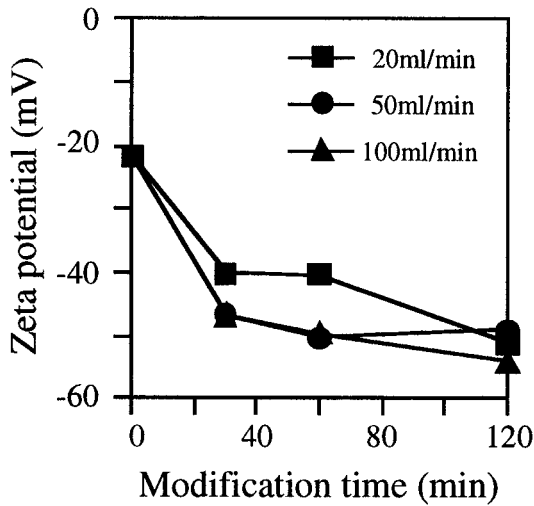


Fig.6 Dependence of modification time in various flow rates of oxygen gas on zeta potential.

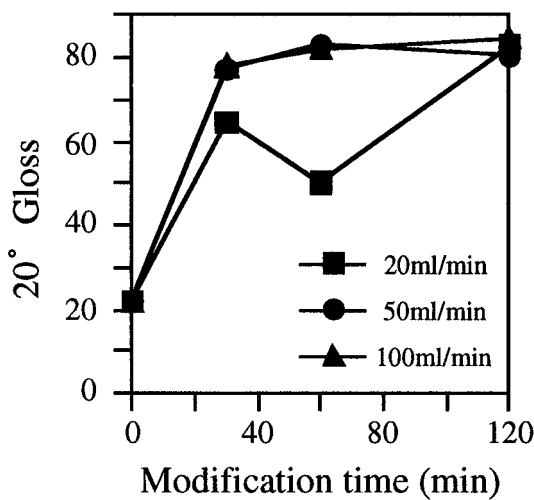


Fig.7 Dependence of modification time in various flow rates of oxygen gas on paint film appearance.

素分圧100%の時が最も処理効率が高くなる事がわかった。

### 6 酸素 / 紫外線処理改質機構

酸素 / 紫外線処理は、2章で述べた通り、(1) 紫外線により顔料分子内の結合が解離を生じた結果顔料表面が活性化される、いわゆる「アブレーション効果」即ち顔料表面の活性化による場合と、(2) 紫外線により活性化した酸素ガスが顔料表面を攻撃する「活性酸素ガス処理効果」すなわちガスの活性化の場合の二つの効果が期待される。そこで、各モデル処理として、室

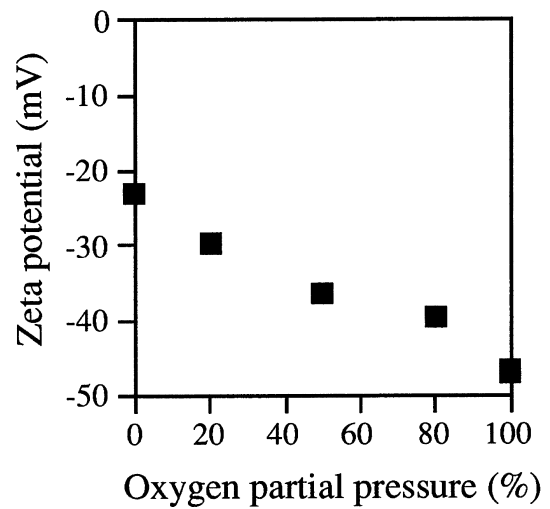


Fig.8 The relationship between oxygen partial pressure and zeta potential.  
oxygen flow rate; 100ml/min  
modification time; 30min

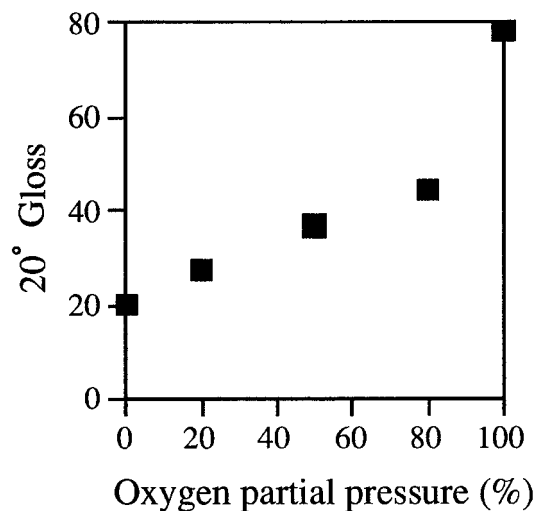


Fig.9 The relationship between oxygen partial pressure and paint film appearance.  
oxygen flow rate; 100ml/min  
modification time; 30min

素ガス流通下での紫外線処理による(1)アブレーション処理と、処理容器を二段に重ね、上部容器中で紫外線により活性化した酸素ガスを、攪拌下にある下部容器中の顔料に導入する(2)活性酸素ガス処理を、各処理ガス流量 20ml/min, 処理時間 60 分で行い、何れの処理が有効に働くかの検証を行った。さらに、(1)でアブレーションが行われた後、酸素ガスと有効に作用するように、窒素/紫外線処理後にコックを切り替えて酸素ガスを流通させる(3)アブレーション+酸素ガス処理についても検討を行った。処理顔料には5節同様キナクリドン顔料を用いた。何れの場合も水中でのゼータ電位、塩基性アクリル塗料硬化塗膜の光沢で評価を行った。

### 6.1 各処理後の改質効果

各処理後のゼータ電位と塗膜光沢の結果を同条件の酸素/紫外線処理の結果と共に Table 4 に示した。

しかし、今回の窒素/紫外線処理、活性酸素ガス処理では何れの場合もゼータ電位、塗膜光沢ともに未処理顔料との差は認められなかった。

合成樹脂フィルムなどでは、接着性を高める目的で、不活性ガスプラズマ処理が行われているが、このような処理では、処理後のフィルムを大気中に解放した瞬間に空気中の酸素や二酸化炭素、水などと、フィルム表面に残存したフリーのラジカルとが反応してフィルム表面が親水化するとされている<sup>4)</sup>。窒素/紫外線処理後の酸素流通処理では、紫外線処理後すぐに酸素ガスを流入させていることから、窒素/紫外線処理により顔料表面に生じたラジカルと酸素ガスが反応し、効率よく酸素含有官能基の導入が行われることが期待されたが、ゼータ電位の変化はなく、硬化塗膜の光沢が若干上昇したものの、酸素/紫外線処理の改質効果にははるかに及ばないことがわかる。

すなわち、有機顔料に対する酸素/紫外線処理において、顔料表面、酸素ガスのいずれか一方が活性化されただけでは、効果的な表面改質は行われず、紫外線により活性化した顔料表面に対して、活性化された酸素ラジカルやオゾンが作用することで、高い改質効果が得られることがわかった。

## 7 結論

4種の骨格の異なる有機顔料に対する酸素/紫外線処理を行った結果、いずれの顔料においても処理後の水中でのゼータ電位が減少し、顔料表面が酸性化されていることが示唆され、XPSによる表面分析の結果、酸素の導入が確認された。また、塩基性アクリル塗料の硬化塗膜光沢の上昇が観察されたことから、酸素/紫外線処理による顔料表面改質の有効性が実証された。

最も処理効果の高かったキナクリドン顔料を使用し、処理条件の検討を行ったところ、照射時間が短い場合は酸素流量の多い方が改質の程度が高いものの、120分の紫外線照射でほぼ改質の飽和を迎える事がわかった。また、ゼータ電位の減少と光沢の増加が、ともに酸素分圧とほぼ直線関係にあり、酸素分圧 100%の時が最も処理効率が高くなることがわかった。

さらに、処理機構の推定において、顔料表面、酸素ガスのいずれか一方が活性化されただけでは、効果的な表面改質は行われず、紫外線により活性化した顔料表面に対して、活性化された酸素ラジカルやオゾンが作用することで、高い改質効果が得られることがわかった。

本報は 1998 年度色材研究発表会での発表内容をもとに加筆修正したもので、現在「色材協会誌」に投稿中である。

## 引用文献

- 1) 上野浩, 小笠原誠昭, 小林真人, 飯田高三, 坪川紀夫, 色材, **69**, 743(1996).
- 2) K. Tsutsui, K. Nishizawa, S. Ikeda, *J. Coat. Technol.*, **60**[765], 107(1988).
- 3) 大日本インキ化学, 特開平 9-150049 (1997).
- 4) 黒崎和夫, 機能材料, **6**, 58(1987).

Table 4 Effect of Various Modification

	No modification	N <sub>2</sub> /UV	Activated O <sub>2</sub> gas	O <sub>2</sub> /UV	N <sub>2</sub> /UV + O <sub>2</sub> gas
Zeta potential (mV)	-30	-26	-24	-41	-24
20 °gloss	16.9	18.8	22.1	80.8	29.1



総合研究所  
ファインケミカル研究室  
保坂 正喜  
HOSAKA Masaki



総合研究所  
研究推進室  
主任研究員  
浅田 匡彦  
ASADA Masahiko



顔料・合成技術本部  
顔料研究開発グループ  
主任研究員  
石森 元和  
ISHIMORI Motokazu

# コバルト・アミン複合ドライヤーの電子状態と硬化性能

松永 茂樹

## The Relationship of Electron State and Curing Performance of Cobalt-amine Complex Dryer

MATSUNAGA Shigeki

Metal-carboxylates are used as dryers for paints and printing inks. The combination of cobalt and lead dryer is widely used. However recently, environmental pollution regulations have been issued. The customer's needs for non-lead-type dryer are increasing. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-bipyridyl are well-known as effective promoters to shorten the drying time of paint. We tested the curing performance of various kinds of amines in combination with a cobalt dryer. It is apparent from the data of ultraviolet-visible absorbance that the combination of cobalt dryer with amine forms a chelate. It is assumed that the drying performance of the cobalt dryer is governed by the spin-state of cobalt.

### 1 緒言

油性塗料やアルキッド樹脂塗料に代表されるような酸化重合型塗料には、ドライヤー（硬化促進剤）と呼ばれる金属石鹸を使用する。これまで、塗料用ドライヤーとしてはコバルト石鹸（コバルトドライヤー）と鉛石鹸（鉛ドライヤー）の併用系が最も広く用いられてきた。一方、近年の世界的な環境規制に伴い、塗料の脱鉛化、水性化、ハイソリッド化等が進んでいる。塗料の脱鉛化に関しては、コバルト石鹸と鉛石鹸の併用系と同等以上の硬化性能を有する非鉛系ドライヤーの要望が高まってきている。

ドライヤーの性能はその配位子に影響され、例えば、ピピリジルやフェナントロリンのような特殊なアミン系配位子がドライヤーの活性を高めることが知られており<sup>1,2)</sup>、マンガンドライヤーとの併用系が実用化されている。塗料の硬化過程では金属ドライヤーの金属イオンが酸化還元を繰り返しながら触媒作用を示す。これらの特殊な配位子を有する金属ドライヤーでは、金属イオンの酸化還元電位が変化し、酸化還元がより起こりやすくなり、硬化速度が増大するものと考えら

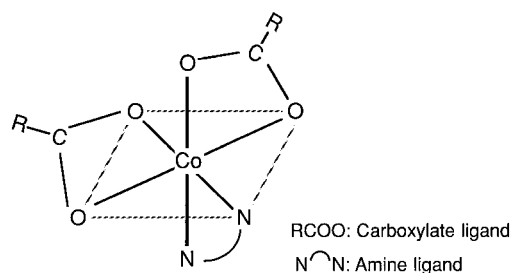


Fig.1 Model structure of Co-carboxylate-amine complex.

れている。しかしこれまで、金属イオンの電子状態と硬化時間に関する研究例は見当たらない。

本報では、種々のコバルト・アミン複合ドライヤー中のコバルトの電子状態（スピン状態）を紫外・可視吸収スペクトルから推定し、硬化性能との関係について考察した。

### 2 実験

#### 2.1 コバルト・アミン複合ドライヤーと塗料の調整

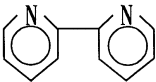
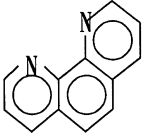

ナフテン酸コバルト（Co-NAPHTHENATE 6%：大日本インキ化学工業（株）製）と、コバルト金属に対して 0.5 又は 1.0 モル当量の Table 1 に示すアミン（以下略記号で示す）を室温下にて混合し、コバルト・アミン複合ドライヤーを得た。なお、2,2'-ピピリジルはあらかじめシクロヘキサノン・ブチルセロソルブ混合溶媒（1/1（重量比））の 35 重量%溶液とし、1,10-フェナントロリンは n-ブタノール 35 重量%溶液とし実験に用いた。

さらに、アルキッド樹脂（ベッコゾール P-470-70：大日本インキ化学工業（株）製）と酸化チタン（タイペーク R-820：石原産業（株）製）を用いて顔料分 35 重量%の白塗料を作成し、白塗料中の樹脂分に対してコバルト金属量が 0.05 重量%になるようにコバルト・アミン複合ドライヤーを添加し、供試塗料とした。

#### 2.2 硬化時間の測定

供試塗料をガラス板上に 76 $\mu$ m のアプリケーターを用いて塗布し、25 $^{\circ}$ C、50%RH の恒温恒湿室内でドラ

Table 1 Chemical Name and Structure of Amine

Amine	Abbr.	Formula
<i>Aromatic amine</i> ( <i>Multidentate ligand</i> )		
2,2'-Bipyridyl	(BPY)	
1,10-Phenanthroline	(PHEN)	
<i>(Monodentate ligand)</i>		
Pyridine	(PY)	
<i>Aliphatic amino-alcohol</i> ( <i>Multidentate ligand</i> )		
Monoethanolamine	(MEA)	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Diethanolamine	(DEA)	HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
Diethylethanolamine	(DEEA)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Methyldiethanolamine	(MDEA)	H <sub>3</sub> CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
Butyldiethanolamine	(BDEA)	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
<i>Aliphatic amine</i> ( <i>Monodentate ligand</i> )		
Diethylamine	(DETA)	HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
Triethylamine	(TETA)	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
n-Butylamine	(NBTA)	H <sub>2</sub> NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

イングレコーダーを用いて測定した。

## 2.3 物性評価

### 2.3.1 紫外・可視吸収スペクトル

コバルト・アミン複合ドライヤーをミネラルスピリットで希釈し、分光光度計 (UV-1600 : (株) 島津製作所製) を用いて 350~700nm の吸光度を測定した。測定した吸光度は Lambert-Beer 式 (1) によりモル吸光係数に換算した。

$$\varepsilon = \frac{A}{Cl} \quad (1)$$

(A : 吸光度, C : 溶液の濃度 (mol/l), l : セルの長さ (cm))

### 2.3.2 サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリー測定装置 (HAG-5001 : 北斗電工 (株) 製) を用いて測定を行った。溶媒として蒸留脱気したアセトニトリルを用い、電解質としては、ヘキサフルオロリン酸テトラ n-ブチルアンモニウム (TBAPF<sub>6</sub>) をメタノールで再結晶し使用した。試料濃度は 1mM とし、作用極及び対極としては白金電極、参照極としては飽和カロメル電極 (SCE) を用い、掃引速度 50mV/s で測定を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 コバルト・アミン複合ドライヤーの硬化性能

コバルト・アミン複合ドライヤーを添加した塗料の硬化時間を Table 2 に示す。コバルト石鹼に BPY 及び PHEN が配位したコバルト・アミン複合ドライヤー

は最も硬化が速く、効果的であり、次いでアミノアルコールが配位したものが効果的で、PY や DEEA のような一配位のアミンが配位したものは効果がないことがわかる。

Table 2 Drying Time of Paint Containing Co-carboxylate-amine Complex Dryer

Amine(Ligand)	molar ratio*	Drying time(hr)
BPY	1.0	5.6
	0.5	6.8
PHEN	1.0	6.8
PY	1.0	13.7
MEA	1.0	13.6
DEA	1.0	9.5
	0.5	12.5
DEEA	1.0	10.2
MDEA	1.0	13.2
BDEA	1.0	9.2
DETA	1.0	12.7
TETA	1.0	12.1
NBTA	1.0	13.1
None	-	14.9

\*molar ratio:amine/cobalt

Test condition : 25°C 50%RH

Wet film thickness : 76μm

Resin : Alkyd resin(Beckosol P-470-70)

Pigment : Titanium dioxide(Tipaque R-820)

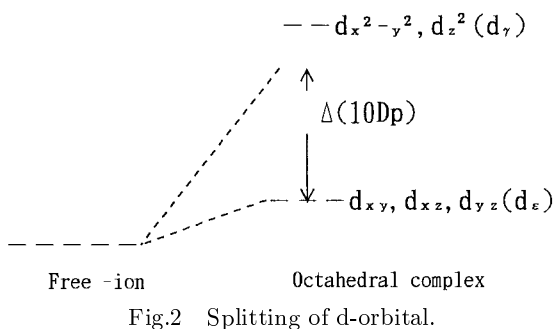
### 3.2 コバルト・アミン複合ドライヤーの紫外・可視吸収スペクトルとコバルトイオンのスピン状態

コバルト錯体が正 8 面体構造を形成する場合、コバルトの d 軌道電子は負電荷を持った配位子と静電反発を生じ、縮退していた d 軌道は 2 つのエネルギーレベルに分裂する。この場合、配位子が結合する方向の d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, d<sub>z<sup>2</sup></sub>(d<sub>γ</sub>) 軌道のエネルギー準位は d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>(d<sub>ε</sub>) 軌道のエネルギー準位より高くなる (Fig.2)。

2 つの軌道のエネルギー差を Δ(10Dp) とすると、コバルト錯体中のコバルトの d 電子配列はこの Δ によって異なり、Δ が大きいとエネルギーの高い d<sub>γ</sub> 軌道に入るより d<sub>ε</sub> 軌道に入った方が有利で、低スピン型となる。逆に Δ が小さいと高スピン型となる (Table 3)。また Δ が大きいと、d<sub>ε</sub> → d<sub>γ</sub> 遷移に起因する吸収スペクトルは短波長シフトする<sup>3)</sup>。

従って、コバルト・アミン複合ドライヤーの紫外・可視吸収スペクトルを測定することにより、コバルトのスピン状態を推定することが出来る。

コバルト石鹼および代表的なコバルト・アミン複合



d-electron		High spin (n) complex	Low spin (n) complex
7	$d_{\gamma}$	$\uparrow \uparrow$ (3)	$\uparrow$ (1)
	$d_{\epsilon}$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$

n:Unpaired electron

ドライヤーの紫外・可視吸収スペクトルを Fig.3 に示す。この吸収はコバルトの  $d \rightarrow d$  遷移に起因することは公知である。また、種々のコバルト・アミン複合ドライヤーの最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) と分子吸光係数を Table 4 に示す。コバルト石鹸にアミンが配位したコバルト・アミン複合ドライヤーの  $\lambda_{max}$  は低波長側にシフトしていることがわかる。そのシフトは、BPY および PHEN の場合が最も大きく、アミノアルコールでもシフトがみられた。しかし、PY や DETA 等の一座配位アミンの場合、シフトは認められなかった。すなわち、アミン配位子の種類により  $\lambda_{max}$  は異なり、二座配位が可能な芳香族アミンが配位した場合は他のアミン類に比べかなり低波長側に  $\lambda_{max}$  があることが

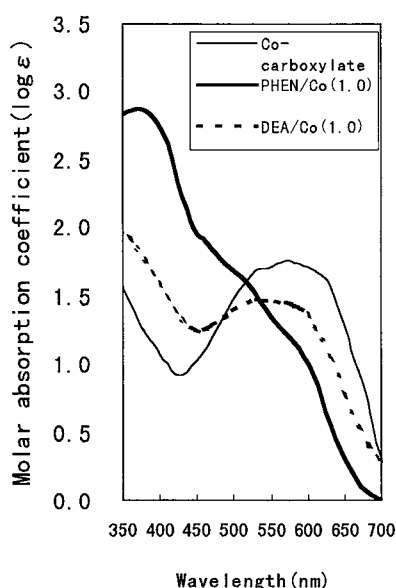


Fig.3 Ultraviolet-visible absorption spectrum of Co-carboxylate-amine complex..

Table 4 Wavelength of  $\lambda_{max}$  and Molar Absorption of Co-carboxylate-amine Complex Dryer

Ligand(amine)	molar ratio*	$\lambda_{max}$ (nm)	$\log \epsilon$
BPY	1.0	388	2.68
	0.5	363	2.52
PHEN	1.0	376	2.88
PY	1.0	567	1.70
MEA	1.0	561	1.76
DEA	1.0	529	1.47
	0.5	528	1.42
DEEA	1.0	536	1.45
MDEA	1.0	525	1.33
BDEA	1.0	525	1.26
DETA	1.0	572	1.97
TETA	1.0	569	1.86
NBTA	1.0	570	1.80
None	-	573	1.76

\*molar ratio:amine/cobalt

わかる。

このことより、多座配位のアミンが配位したコバルト・アミン複合ドライヤーのコバルトは、コバルト石鹸の場合に比べ低スピン状態にあると推定できる。

### 3.3 d-d 遷移吸収と硬化性能の関係

コバルト・アミン複合ドライヤーの  $d-d$  遷移吸収と、塗料の硬化時間の関係を Fig.4 に示すが、 $d-d$  遷移吸収が短波長になるほど、塗料の硬化時間が早くなる傾向にあった。

### 3.4 酸化還元電位の測定と硬化速度の関係

サイクリックボルタンメトリーを用いて測定したコバルト・アミン複合ドライヤーの酸化還元電位を Table 5 に示す。従来のコバルト石鹸に比べ、アミン・コバルト複合ドライヤーは酸化電位が低く、酸化反応 ( $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ ) を起こしやすくなり、硬化速度が向上したと考えられる。また、還元電位は不検出であったが、その原因としては、強制酸化によりコバルト石鹸が完全に酸化され不溶化されたため還元反応が起こらなくなったものと推測する。

### 3.5 樹脂の硬化メカニズムとコバルトの電子状態との相関

塗料の酸化重合は、①誘導期②過酸化物の生成③過酸化物の分解④連鎖反応⑤重合反応により進行するとされており<sup>4)</sup>、例えばコバルトドライヤーでは、コバルトが酸化還元を繰り返す ( $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$ ) ながら、過酸化物の生成、分解を促進し、樹脂の重合を加速す

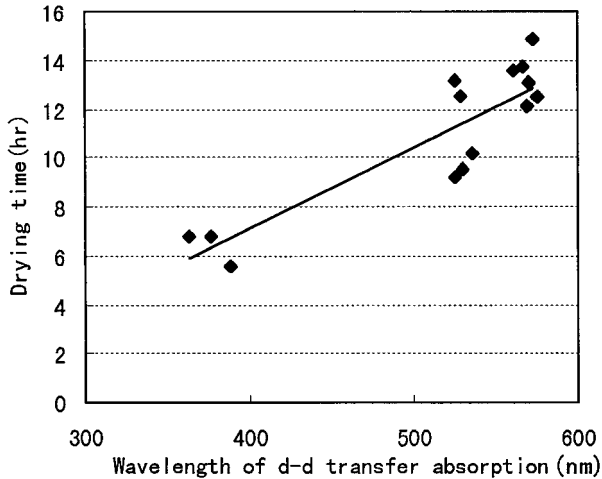


Fig.4 Relation of d-d transfer absorption and drying time of Co-carboxylate-amine complex dryer.

Table 5 Oxidation-reduction potential of Co-carboxylate-amine Complex Dryer (V vs SCE)

Ligand(amine)	molar ratio*	Epa	Epc
None	-	1.522	N.D.
BPY	1.0	1.443	N.D.
BDEA	1.0	1.310	N.D.

\*molar ratio:amine/cobalt

Epa:Peak-potential of oxidation

Epc:Peak-potential of reduction

る。即ち Co(II)-Co(III) 系の電子交換反応が速い程、樹脂の重合速度が速くなるといえる。

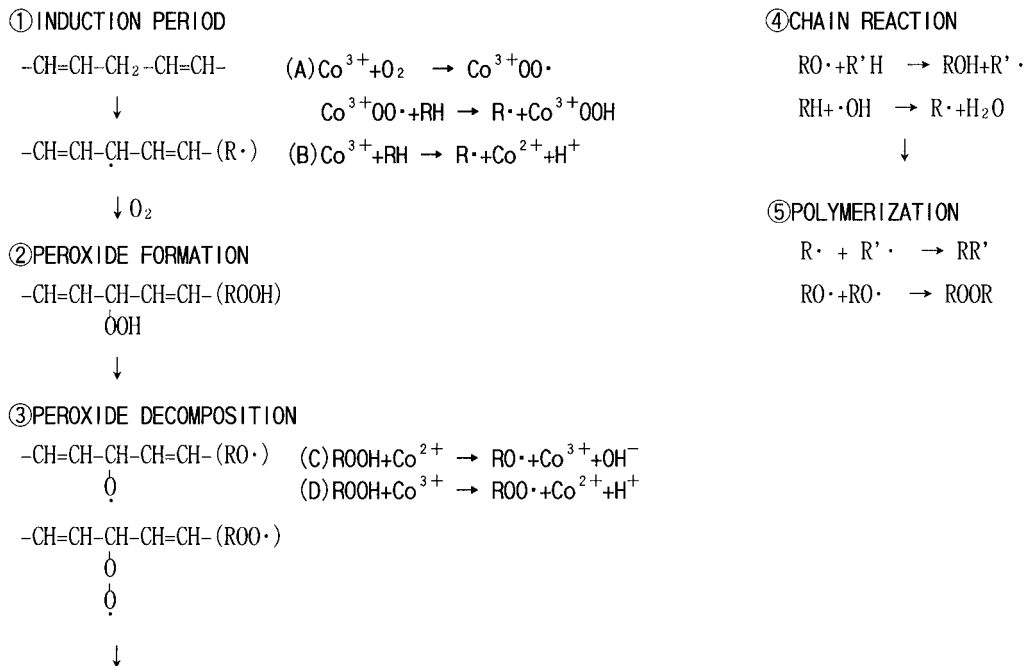
樹脂の硬化メカニズムとコバルトドライヤーの役割を Scheme 1 に示す。

一方、錯イオン間の電子交換反応は、同種スピン状態間の方が、異種スピン状態間よりも速い。これは、異種スピン状態間の電子交換反応では、d 電子の再配列が必要になるためである<sup>5)</sup>。Co(III) 錯体は d 電子軌道のエネルギー差 ( $\Delta$ ) が大きいため、一般に低スピンをとる。これまでの結果から、コバルト石鹼のコバルトに比べアミン化合物が配位したコバルト・アミン複合ドライヤーのコバルトは低スピン状態の方向にあり、Co(III) 錯体との電子交換反応が容易になり、硬化速度が向上したものと推定できる。

#### 4 まとめ

種々のコバルト・アミン錯体のドライヤー性能を評価し、コバルトのスピン状態からその硬化メカニズムを推定した。その結果以下の事がわかった。

- (1) コバルト石鹼にアミン化合物を配合することにより硬化時間が短縮された。その効果は、BPY や PHEN のような芳香族系多座配位子の場合が最も高く、アミノアルコール (脂肪族多座配位子) でも効果が認められた。しかし、PY や DETA のような一座配位子では効果がないことがわかった。
- (2) コバルト錯体のコバルトの d 電子は、2 つのエネルギーレベルに分かれているが、そのエネルギー差は配位子によって異なり、BPY や PHEN が配位した場



Scheme 1 Process of resin curing and effect of cobalt dryer.

合が最もエネルギー差が大きく、低スピン状態をとることが紫外・可視吸収スペクトルから確認出来た。

(3) アミン配位による紫外・可視吸収 ( $d-d$  遷移吸収) のシフトと、塗料の硬化時間はほぼ比例関係にあることがわかった。

(4) 塗料の硬化においてコバルト金属石鹸は、酸化還元を繰り返し ( $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$ ) ながら、過酸化物の生成、分解を促進し、樹脂の重合を加速する。Co(III) は通常低スピン状態をとり、配位子により低スピン化された Co(II) 錯体との電子交換反応が有利になり、樹脂の硬化時間が短縮すると推定した。

当社では、コバルト-アミン複合体を応用した新規脱鉛ドライヤー [DICNATE<sup>®</sup> 1000 シリーズ] を既に上市している。硬化性能が向上するほか、光沢・付着性などの塗膜物性も向上し、興味を集めている。今後、鉛化合物の使用規制等により、鉛代替ドライヤーとして需要が拡大するものと考ええる。また、塗料の VOC 規制に伴い塗料のハイソリッド化や水系化が進んでおり、速乾性ドライヤーや水系ドライヤーとしての需要も期待される。

## 引用文献

- 1) R. T. Vanderbilt, US Pat.2565897 (1951)
- 2) 大日本インキ化学工業, 特開平 6-172689 (1994)
- 3) R. Tsuchida, Bull.Chem.Soc.Jpn.,13,388,436,471 (1938)
- 4) P. C. Powers, Ind.Eng.Chem.,41,304 (1949)
- 5) B. R. Baler, F. Basolo, H. M. Neumann, J. Phys.Chem.,63,371 (1959)



顔料・合成技術本部

合成技術グループ

研究主任

松永 茂樹

MATSUNAGA Shigeki





# 半透明塗膜の光学濃度解析による新調色理論の確立 PCM の半透明調色システムへの応用

木須田 勲, 澤口登美子

## Establishment of New Color-Match Prediction Theory for Incomplete Opacity by Analyzing Optical Density

KISUDA Isao and SAWAGUCHI Tomiko

In three layer coating for Pre-Coated Metal (PCM), spectral reflectance at top coating layer, of incomplete opacity, is influenced by its middle layer. This makes it difficult to design the color combination of the top coating. To solve the difficulty, two coating layers of incomplete opacity (top and middle) are assumed to be a single coating layer of complete opacity. This technique is applied to the Computer Color Matching (CCM) system for PCM, to show the sufficient result.

### 1 緒言

PCM(pre-coated metal) 塗料には, 2層加工型(上塗り, プライマー)と3層加工型(上塗り, 中塗り, プライマー)があり, 2層加工型は上塗り層の膜厚が厚く不透明であるため, 従来より高い精度のCCM(Computer Color Matching)が確立されている。一方, 3層加工型については上塗り層の膜厚が薄く半透明であるため, 上塗り層の分光反射率は中塗り層の影響を受け, 既存のCCMによる上塗り層の配合予測の精度は低く, 高精度システムの開発が望まれていた。本報では, 新たな仮説に基づき構築したCCMシステムとその検証結果について報告する。

### 2 CCMの調色理論

CCMの調色理論はKubelkaとMunk<sup>1)</sup>による光学濃度(塗膜の吸収係数Kと散乱係数S)と無限大厚さの塗膜反射率 $R_\infty$ との関係式(1)とDuncan<sup>2)</sup>による混合色の吸収係数と散乱係数の比が色材の吸収係数の和と散乱係数の和の比に等しいという式(2)が基本になっている。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1)$$

$$\frac{K}{S} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i K_i}{\sum_{i=1}^n C_i S_i} \quad (2)$$

(1)式で $R_\infty$ とは隠蔽率98%以上となる膜厚の反射率をいう。(2)式でCは色材濃度, iは色材番号である。 $K_i, S_i$ は色材の吸収係数, 散乱係数をあらわす。

$R_\infty$ はFig.1の様に不透明の場合は分光光度計で測定した反射率RからSaunderson<sup>3)</sup>による式(3)によ

り, 半透明の場合はWendlantら<sup>4)</sup>による白バック上の反射率 $R_W$ , 黒バック上の反射率 $R_B$ と白バックの反射率 $R_G$ から式(4)(5)より求める。

(3)式でK1はフレネル係数, K2は内部拡散係数で

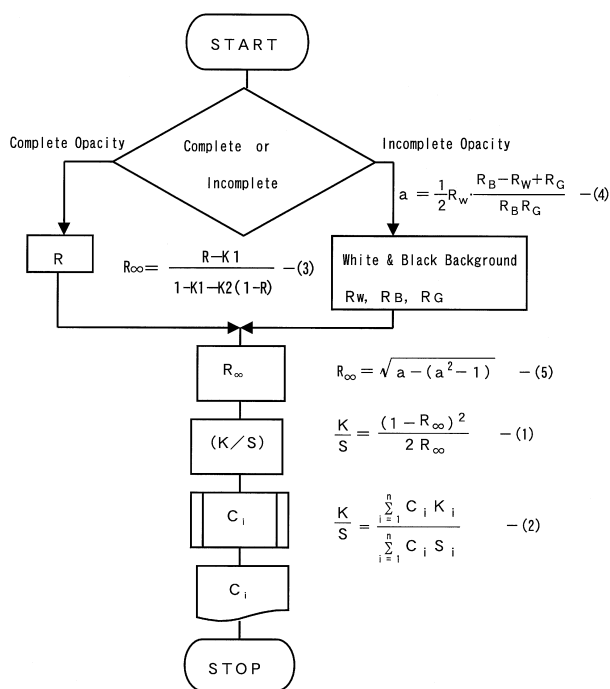


Fig.1 Flow chart of color-match calculation for complete and incomplete opacity.

- K1 Fresnel Coefficient
- K2 Diffuse Internal Reflection Coefficient
- $R_W$  Reflectance over White Background
- $R_B$  Reflectance over Black Background
- $R_G$  Reflectance of White Background
- R Measured Reflectance of Complete Opacity Film
- $R_\infty$  Corrected Reflectance at Complete Opacity

ある。尚、半透明とは隠蔽率 80~95%をいう(文献により多少異なる)。また隠蔽率 95~98%の領域は不透明にも半透明にも属さない領域となるが一般には不透明として取り扱われている。

いずれの場合も  $R_{\infty}$  が求められれば式 (1)(2) より色材濃度  $C_i$  が求められる。不透明の塗料やプラスチックの CCM では高い精度が得られており、半透明でもプラスチック着色剤では式 (4)(5) より色材の濃度が正確に求められる事を著者らも経験している。

一方、3層加工型 PCM においては、上塗り層は半透明で中塗り層の影響を受ける上、中塗り、下地が指定されるため、Fig.1 の Incomplete Opacity の様に  $R_W, R_B, R_G$  を得られず、式 (4)(5) を使う事ができなかった。

### 3 本研究の理論

#### 3.1 光学モデルの立案

本研究の対象となる塗膜の断面構造は、従来の理論が対象とした不透明塗膜とは図の様に異なる (Fig.2, Fig.3)。

Fig.2 は、プライマー下地上塗り層を隠蔽率 95%以上となるように塗装した断面構造である。このような塗膜においては、上塗り層の膜厚を無限大として扱う事ができる。この時の隠蔽率は 100%である。

一方、Fig.3 は、3層加工型塗膜の断面図である。一般に Fig.3 に示す上塗り層の膜厚  $X_a$  は、Fig.2 の膜厚  $X$  に比べて薄くなるため、隠蔽率が 95%以下である。したがって、このような塗膜を観察すると、上塗り層の色相成分の他に中塗り層の色相が含まれている。この時は上塗り層と中塗り層をあわせて隠蔽率が 100%となる。

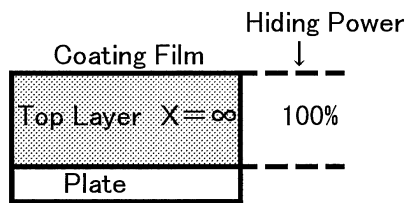


Fig.2 Model for complete opacity.  
X: Film thickness

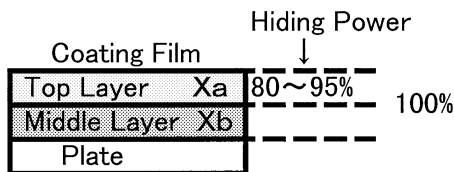


Fig.3 Model for incomplete opacity.  
X: Film thickness

#### 3.2 光学モデル理論式の検討

そこで、次の様なモデル及びモデル成立条件を考えた。

##### (1) 半透明光学モデル

(上塗り + 中塗り) の分光反射率と、上塗り層の膜厚  $X_a$  が判れば、上塗り層の配合値  $C_i$  が算出できるものを半透明モデルとした。

##### (2) モデル成立のための条件

成立条件 1 : 2層塗膜の色材を 1層の混色理論で扱う事ができる。

Fig.4 で  $\alpha$  は中塗り層が光学的に影響を受ける割合で、各色ベース・上塗りの膜厚に依存する係数である。本報告では、膜厚係数と定義する。言い換えるならば、 $1-\alpha$  は隠蔽率に相当する。 $i$  は上塗り層の色材番号で通常 3~7 色である。 $j$  は中塗り層の色材で数種類の中から 1 色を指定する。

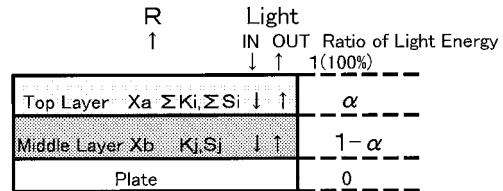


Fig.4 Model for incomplete opacity

- R Reflectance,
- X Film thickness,
- a Coefficient for film thickness,
- i Suffix for number of colorant of top layer (Plural),
- j Suffix for number of colorant of middle layer (Single)

この成立条件を式で表わすと次の様になる。

$$\frac{K}{S} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i K_i + \sum_{i=1}^n C_i \alpha_{ijx_a} K_j}{\sum_{i=1}^n C_i S_i + \sum_{i=1}^n C_i \alpha_{ijx_a} S_j} \quad (6)$$

即ち、上塗り層の色材の光学濃度  $K_i, S_i$  と中塗り層の色材の光学濃度  $K_j, S_j$  は、あたかも一つの層の色材で、中塗り層の色材のみ光のエネルギーが  $\alpha$  だけ減少したかの様に考えて (2) 式に代入すれば (6) 式を得る。

成立条件 2 : 条件 1 成立のもとで上塗り層の色材濃度  $C_i$  が算出できる。

式 (6) で膜厚係数  $\alpha_{ijx_a}$  は、上塗り層の色材濃度  $C_i$  と膜厚  $X$  によって決まる係数である。ところが未知試料では、 $X_a$  が指定されるが  $C_i$  が未知であるので、 $\alpha_{ijx_a}$  は決まらず、式 (6) より  $C_i$  を求めることができ

ない。そこで仮に不透明と仮定すれば式 (2)' より  $C_i'$  が求められる。

$$\frac{K}{S} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i' K_i}{\sum_{i=1}^n C_i' S_i} \quad (2)'$$

$C_i$  と  $C_i'$  は勿論等しくないが大差のない値である。両者の差の範囲内において膜厚係数は一定と仮定すれば  $C_i'$  より  $\alpha_{ijx_a}$  は膜厚係数ファイル (膜厚係数を膜厚毎, 色材毎に登録したファイル) より求められ, 式 (6) より  $C_i$  が求められる。

### 3.3 計算処理

以上より半透明 CCM 計算の流れを示すと Fig.5 のようになる。

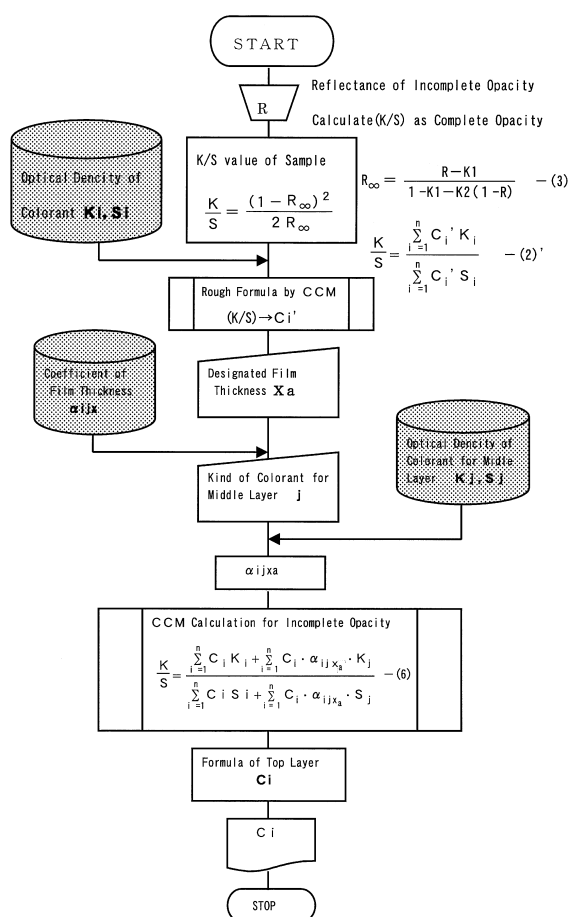


Fig.5 Flow chart of CCM calculation for incomplete opacity.

- i) 分光光度計により, 色見本の分光反射率 R を得る。
- ii) 式 (1) により, 混合色材の吸収係数と散乱係数の比である K/S を求める。
- iii) 予め色材単独の K と S を格納した CCM 基礎データファイルから, 式 (2)' より概略配合  $C_i'$  を算出

する。

- iv) 次に, 上塗り層の膜厚  $X_a$  と, 中塗り層の色材 j を指定する。
- v) 指定中塗り色材別に色材毎の膜厚係数値を登録した膜厚係数ファイルから, 概略配合の半透明度  $\alpha_{ijx_a}$  を求める。
- vi) 以上得られた値を, 式 (6) に代入し, 上塗り層の配合  $C_i$  を得る。

## 4 光学モデルの検証

### 4.1 モデル成立条件 1 の検証

このモデルが, どの範囲で成立するかを実験計画法を用いて検証を行った。

適用範囲を広範囲で評価するにあたり i) 中塗り下地の色相, ii) 上塗り塗料の色相更に, iii) 上塗りの塗膜厚の 3 因子を取り上げて,  $L_8(2^7)$  を使って実験を行なった。上塗り層の明度に応じて使用される中塗り塗料の配合が大きく変わる事から, ①中~低明度領域, ②中~高明度領域に分けて実験の割り付けを実施した。

(実験条件)

検証用塗料 6 色

R960 (白), BLACK #1 (黒), B49 (茶), Y28 (黄), G5 (緑), BL3 (青)

中塗り塗料 3 種

FC45A (グレー), FC50A (白), FC49A (黒)

見本配合

カラー塗料; B49/Y28 = 25/75, G5/Y28 = 50/50,  
BL3/Y28 = 75/25, G5/B49 = 25/75,  
BL3/B49 = 50/50, G5/BL3 = 75/25

白希釈塗料; カラー塗料 / R960 = 30/70

黒希釈塗料; カラー塗料 / BLACK #1 = 80/20

(解析手順)

- 1) 検証用塗料 6 色の無限大膜厚の K, S 値を (1) (2) 式より求める。
- 2) 中塗り塗料 3 色の K, S 値を (1)(2) 式より求める。
- 3) 検証用塗料 6 色の 10 $\mu$ m, 13 $\mu$ m における膜厚係数値を膜厚係数ファイルから求める。
- 4) 実験の割付表に従って, 見本を作成する。
- 5) (6) 式を用いて半透明 CCM 計算を行ない, 色だしを行なう。
- 6) 見本との色差を求める。
- 7) 分散分析を行う。
- 8) 判定は, 色差を大きくする様な因子はないとの帰無仮説により行う。

①中～低明度領域の検証

第 1 水準                      第 2 水準  
 因子 A : 中塗り下地 A1( FC45A グレイ ) A2( FC49A 黒 )  
 因子 B : 膜厚                B1( 10 $\mu$ m )                B2( 13 $\mu$ m )  
 因子 C : 黒希釈%        C1( 0% )                      C2( 20% )

効果及び技術的に考えられる交互作用は

A, C, A×B, B×C

他の因子は影響が小さいので誤差項に含めた。割付表は Table 1, 結果は Table 2 のとおりである。

Table 1 Assignment Table

Experiment No.	1	2	3	4	5	6	7	Combination of Level
1	1	1	1	1	1	1	1	A1B1C1
2	1	1	1	2	2	2	2	A1B1C2
3	1	2	2	1	1	2	1	A1B2C1
4	1	2	2	2	2	1	2	A1B2C2
5	2	1	2	1	2	1	1	A2B1C1
6	2	1	2	2	1	2	2	A2B1C2
7	2	2	1	1	2	2	1	A2B2C1
8	2	2	1	2	1	1	2	A2B2C2
Component	a	b	ab	c	ac	bc	abc	
Assignment	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	

Table 2 Result of Inspection in Low to Middle Light Area

Factor	S	$\phi$	V	F
A	38.588	1	38.588	2.659
C	67.106	1	67.106	4.624
A×B	39.917	1	39.917	2.750
B×C	32.603	1	32.603	2.246
e	43.539	3	14.513	
Total	221.753	7		

(F(1,3;0.05)=10.1)

S Sum of Square,                      V Unbiased Variance,  
 $\phi$  Degrees of Freedom                F F-Value

②中～高明度領域の検証

第 1 水準                      第 2 水準  
 因子 A : 中塗り下地 A1( FC45A グレイ ) A2( FC50A 白 )  
 因子 B : 膜厚                B1( 10 $\mu$ m )                B2( 13 $\mu$ m )  
 因子 C : 白希釈%        C1( 0% )                      C2( 70% )

主効果及び技術的に考えられる交互作用は

A, C, A×C

他の因子は影響が小さいので誤差項に含めた。割付表は Table 1, 結果は Table 3 のとおりである。

検証の結果, F 値がいずれも有意水準 5% で有意差が認められなかった。従って光学モデルの精度に中～低明度・中～高明度領域共に有意となる要因がなかった。

よって, 今回の実験条件の範囲においてモデル成立条件 1 を棄却する根拠は得られなかった。

4.2 モデル成立条件 2 の検証

モデル成立条件 2 が成り立つためには, 前記した様に概略配合 Ci' と初回配合 Ci 半透明の度合いがほ

Table 3 Result of Inspection in Middle to High Light Area

Factor	S	$\phi$	V	F
A	383.369	1	383.368	4.372
C	511.040	1	511.041	5.828
A×C	336.442	1	336.442	3.837
e	350.765	4	87.891	
Total	1581.615	7		

( F(1,4;0.05)=7.71 )

S: Sum of Square                      V: Unbiased Variance  
 $\phi$ : Degrees of Freedom                F: F-Value

ぼ等しくなければならない。即ち多少配合がが変わっても半透明度は変わらないことが必要である。そこで, 上塗り層の配合を Ci とした時と不透明な 1 層塗膜と仮定して求めた配合 Ci' との半透明度を比較し,  $\sum Ci'\alpha = \sum Ci\alpha$  が 5% の誤差率で成立するか, 検証を行なった。

ここで,

既知見本の半透明度の混合結果 :  $\sum Ci'\alpha$

既知見本の半透明 CCM の計算結果 :  $\sum Ci\alpha$

を示す。

( 実験条件 )

見本配合 18 色

カラー塗料 ; B49/Y28 = 25/75, G5/Y28 = 50/50,

BL3/Y28 = 75/25, G5/B49 = 25/75,

BL3/B49 = 50/50, G5/BL3 = 75/25

中塗り層 ; FC45A( グレイ ), 膜厚 Xb = 10 $\mu$ m

上塗り層 ; 上記カラー塗料配合,

膜厚 Xa = 9 ~ 13 $\mu$ m, 膜厚差 2 $\mu$ m 以上,

2 点塗装

概略配合 Ci は, 上記見本について, 不透明 CCM 計算を行い, 求めた。

見本配合 Ci の半透明度  $\Delta Ci\alpha_i$

(  $\lambda = 400\sim 700$ , 20nm 間隔 16 波長 )

概略配合 Ci' の半透明度  $\Delta Ci'\alpha_i$

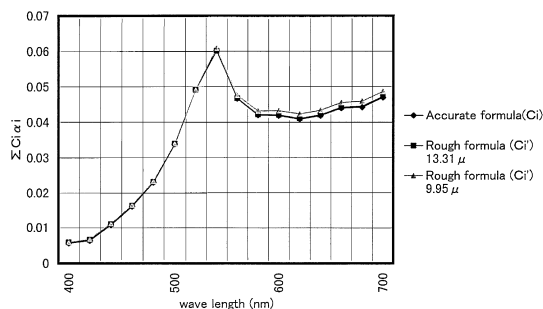
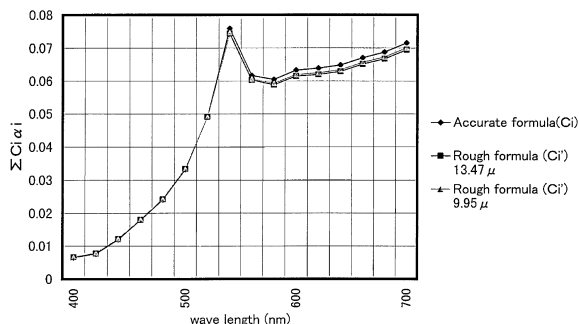
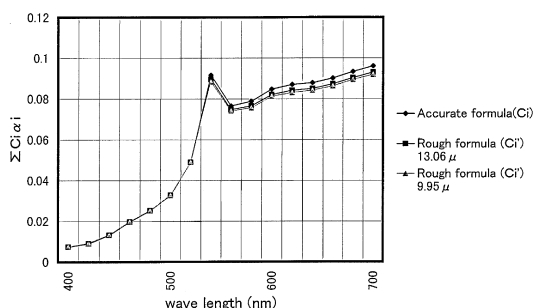
(  $\lambda = 400\sim 700$ , 20nm 間隔 16 波長 )

結果を Fig.6~8 に示す。

解析の結果, 両者の値は, 誤差率 5% 未満で一致しており, 見本の半透明度と概略配合の半透明度が一致している事が確認できた。

よって, モデル成立条件 2 が成立することが判かった。

以上の結果, 仮説は立証されたため, 次に実用レベル上での精度評価を行った。

Fig.6 Y28/G5=1/3  $\Sigma C_i \alpha_i$ Fig.7 Y28/G5=1/1  $\Sigma C_i \alpha_i$ Fig.8 Y28/G5=3/1  $\Sigma C_i \alpha_i$ 

## 5 実用レベルでの精度評価

使用カラー；DICFLCS（フッ素系塗料）12色

1. R960
2. BLACK #1
3. BROWN #12
4. BROWN #49
5. 140M（赤）
6. 180M（赤）
7. YELLOW #28
8. HY100（黄）
9. GREEM #5
10. GNM（緑）
11. BLUE #3
12. BLUE #9

見本は24色とし、日本塗料工業会色見本帳・DICカラーガイドからカラーチップを選択し、不透明 CCM 配合を計算した。膜厚 10~12 $\mu\text{m}$  で、指定中塗り下地

Table 4 Accuracy of CCM

Sample Number	Coating Film of Middle Layer	Film Thickness of Middle Layer	Color Difference $\Delta E$	
			Traditional (1)	Incomplete Opacity(2)
1	FC45A (Gray)	10.74	0.88	0.47
2	FC45A (Gray)	10.64	0.87	0.60
3	FC45A (Gray)	11.17	1.60	1.43
4	FC45A (Gray)	11.01	1.07	0.95
5	FC45A (Gray)	10.94	1.36	0.47
6	FC45A (Gray)	10.40	2.32	1.05
7	FC45A (Gray)	12.00	1.68	1.18
8	FC45A (Gray)	11.74	2.35	2.34
9	FC45A (Gray)	11.00	0.99	0.48
10	FC45A (Gray)	11.49	2.27	1.17
11	FC45A (Gray)	10.98	1.39	1.45
12	FC45A (Gray)	10.10	0.75	0.88
13	FC45A (Gray)	10.62	0.76	0.86
14	FC45A (Gray)	12.00	3.34	1.12
15	FC45A (Gray)	10.65	1.96	1.32
16	FC45A (Gray)	10.60	1.59	1.17
17	FC45A (Gray)	10.91	2.26	1.15
18	FC45A (Gray)	10.26	2.60	1.06
19	FC49A (Black)	11.00	1.52	1.02
20	FC49A (Black)	10.68	1.69	0.67
21	FC49A (Black)	9.67	1.19	0.36
22	FC49A (Black)	11.15	2.12	0.89
23	FC49A (Black)	10.99	1.88	0.83
24	FC49A (Black)	11.71	1.68	1.55
Average			1.66	1.02

(1) Traditional: Traditional CCM by Complete Opacity Model  
(2) Incomplete Opacity: CCM by Incomplete Opacity Model

Table 5 Distribution of Color Difference

$\Delta E$	Traditional Model	Opacity Model
0~1.0	5(21%)	11(46%)
1.0~1.5	4(17)	11(46)
1.5~2.0	8(33)	1(4)
2.0~	7(29)	1(4)
Total	24	24

の上に塗装し、塗装板見本を作成した。

精度検証結果 ( $\Delta E$ ) を Table 4 にまとめた。Table 5 の色差分布に示す通り、色差 2 以下が 96% と実用レベル上での精度は良好といえる。

## 6 結論

2層の半透明塗膜の色材を両層あわせて一つの不透明塗膜のなかの色剤の混合と考え、両層の色材の光学濃度の加成性が成り立ち上塗り層の色材の正確な配合が求められるとの仮説のもとで検討を行い以下の事項を確認した。

- (1) 2層の色材を一層の混色理論で扱う事ができる。
- (2) (上塗り + 中塗り) 塗膜の分光反射率から上塗り層の色材配合が求められる。
- (3) PCM 塗料の CCM システムに仮説の内容を加え精度検証を行なったところ高い精度である。

## 引用文献

- 1) P. Kubelka, F. Munk, Ztech.Physik., 12, 593(1931)
- 2) D. R. Duncan, J. Oil.Colour.Chem.Assoc, 45, 300(1962)
- 3) Saunderson, J. L., J. Opt.Soc.Am., 32, 727(1942)

- 4) Wendlant, W. W. , H. G. Hecht, Reflectance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York



インキ技術統轄本部  
インキ研究推進室  
主任研究員  
木須田 勲  
KISUDA Isao



インキ技術統轄本部  
インキ研究推進室  
澤口登美子  
SAWAGUCHI Tomiko

# PMMA / 会合性ポリマー系サスペンションのレオロジー

堀米 操, 矢田 真, 磯田 武信

## Rheological Behavior of PMMA Powder/Associating Polymer Suspensions

HORIGOME Misao, YADA Makoto and ISODA Takenobu

Rheological behavior of PMMA powder/ associating polymer solution was examined regarding the use of it as a water-borne coating emulsion. Hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) was used for the associating polymer. The suspensions exhibited non-Newtonian flow at lower HEUR concentration. Flocculation and sedimentation of PMMA powder were induced by the addition of HEUR polymer in this concentration range. This means that associating thickeners will also behave as flocculants. Suspensions showed Newtonian flow at higher HEUR concentrations. In this concentration range, aqueous solutions of HEUR exhibited linear viscoelastic behavior which was caused by networks of hydrophobically associated HEUR polymers. Frequency dependency of storage modulus and loss modulus of HEUR solutions and PMMA/HEUR suspensions showed almost straight lines whose slopes were 2 and 1, respectively. The relaxation time of HEUR aqueous solutions estimated from master curves was independent of the polymer concentrations. The relaxation time of PMMA/HEUR suspensions was almost the same as that of HEUR aqueous solutions. These results implied that the dispersed particle does not affect the lifetime of the intermolecular junction. That temperature dependence of the viscosity and relaxation time of HEUR aqueous solutions showed Arrhenius-type behavior, but they did not obey Arrhenius-type over a certain critical temperature. Flow curves of the suspensions changed from Newtonian to non-Newtonian, and the frequency dependency of the moduli yielded a shoulder at this critical temperature even in the higher HEUR concentration range. It is deduced that the association of hydrophobic groups was destroyed by increasing temperature and resulted in the flocculation of the particles. This temperature-induced flocculation was thermoreversible, because the shoulder in the frequency dependency of the moduli disappeared with decreasing temperature.

### 1 緒言

近年, 地球環境保全の観点から有機溶剤排出量を削減すべく溶剤系塗料から水系塗料への転換が求められている。しかしながら, 塗料の主流は依然として溶剤系であり, 完全な転換は未だに出来ないのが現状である。一つには水系塗料の方が価格面で不利であること, そしてもう一つには水系塗料が性能面で溶剤系塗料に追いついていない点にある。水溶性樹脂を用いた塗料は塗布適性の面では従来の溶剤系塗料とほぼ同等の性能を得ることが可能であるものの, 用いる樹脂がかなり限定されてしまうために塗膜として要求される性能を十分満足することが出来ない場合が多い。ラテックスに代表されるような水分散型の樹脂を用いることにより使用可能な樹脂の種類が増え, 塗膜性能の向上が図れる。従って水系塗料の中でも今後は水分散型の樹脂を用いた塗料が増えるものと予想される。

水分散型樹脂を用いた場合の問題は, 塗料のレオロジー特性が分散系特有の複雑な挙動を示すこと, そしてこれにより塗布の際にトラブルを生じやすくなるこ

とである。水分散型塗料の開発設計にあたっては, そのレオロジー特性を把握することがこれまでの溶剤系以上に重要なポイントとなる。水分散型塗料の場合は分散媒である水が低粘度であるためにシックナー(増粘剤)等のレオロジーコントロール剤が用いられることが多い。中でもそのユニークな特性ゆえに近年注目を集めているのが会合性ポリマーである。会合性ポリマーのシックナーとしての特徴は, 疎水基の分子間会合によるネットワーク構造が生じることにより系の粘度が上昇し, 粘弾性的な性質も付与することが可能である点, なおかつ非ニュートン性をあまり示さない点, 分散粒子とポリマーの疎水基との会合も生じてサスペンションを安定化させる点にあると言われている。

会合性ポリマーに関してはこれまでも多くの研究がなされている。特に主鎖が親水性で両末端に疎水基を有するタイプのポリマーに関しては, ピレン等をプローブとした蛍光スペクトルによる会合状態の研究や<sup>1,2)</sup>, 会合性ポリマー水溶液の流動挙動や粘弾性挙動に関する研究<sup>3,4)</sup>がある。また, transient network theory に



基づく理論的検討が田中らによってなされ<sup>5-7)</sup>, 粘弾性挙動と理論との対応については Annable らの報告が詳しい<sup>8)</sup>。また, 最近は会合状態に界面活性剤が与える影響についての研究<sup>9,10)</sup>等がある。

側鎖に疎水基を有するポリマーの自己組織化に関しても, NMR の緩和時間からの運動性の変化の観測や<sup>11,12)</sup>, 種々のラベル化を行って ESR スペクトル<sup>13)</sup> や蛍光スペクトル<sup>14)</sup> を観測した微視的な運動性の評価などがなされている。巨視的な視点からの検討については, 光散乱を用いたもの<sup>12)</sup>, レオロジー的な手法を用いたもの<sup>15)</sup>等がある。

著者らは, 水分散型樹脂のモデルとしてポリメチルメタクリレート (PMMA) 微粒子を用い, これと会合性ポリマーからなる分散系のレオロジーについての検討を行った。会合性ポリマーは, 水溶性のポリエチレンオキシドの両末端を疎水基でエンドキャップした hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) polymer を用いた。本報告では PMMA/HEUR 系サスペンションについて, ポリマー濃度や温度がレオロジー特性に与える影響について報告する。

## 2 実験

会合性ポリマー (HEUR) は Rohm and Haas 社の Primal RM-825 を用いた。RM-825 は前述したように両末端に疎水基を有するテレケリックポリマーのひとつである。その骨格を Fig.1 に示した。

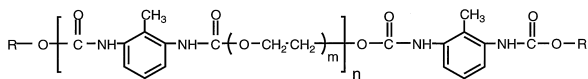


Fig.1 Molecular formula of HEUR.

重量平均分子量は約 2.5 万であり, 末端のアルキル鎖長は炭素数 10 程度である。RM-825 は固形分 (HEUR)25wt% のブチルカルビトール / 水=25/75 の水溶液の状態 で供給されており, 今回はこれをシックナーとしてそのまま用いた。水分散型樹脂のモデル物質としては綜研化学製の平均粒径 250nm のポリメチルメタクリレート微粒子 MP-1450 を用いた。

PMMA 粒子を高速ミキサーを用いて水に分散させ (628rad/s, 5min), さらに超音波分散を 15 分間行った後に減圧脱泡した。PMMA 粒子の濃度は 10 および 20 vol% である。この分散液に分散媒中の HEUR 濃度が 1.1, 3.3 および 5.5wt% になるように RM-825 を添加し試料とした。レオロジー測定は試料調整 1 日後に行った。また, 別途 HEUR 濃度 1.1, 3.3 および 5.5wt% の HEUR 水溶液を調製しサスペンションと同

様の測定を行った。

調製したサスペンションの粒度分布は動的光散乱法により測定した。用いた装置は日機装 (株) 製の MICROTRAC UPA-150 である。

粘弾性測定は Rheometrics 社製の RFS-II を用い, Couette 型のジオメトリーで, また流動挙動の測定は Carri-Med 社製の CSL-100 を用い, コーンプレート型のジオメトリーで行った。温度を 1~85°C の範囲で変化させて粘弾性挙動と流動挙動の変化を観察した。粘弾性測定にあたってはサンプルが線形性を示す領域のひずみ (10~100%) を用い, 常にオシロスコープあるいはレコーダーでリサージュ図形を確認しながら測定を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 HEUR 濃度の影響

#### 3.1.1 HEUR 濃度が流動挙動に与える影響

Fig.2 に PMMA 濃度 10vol% のサスペンションの粒径分布を示した。数平均粒径が 280nm で体積平均粒径 / 数平均粒径が 1.09 と平均粒径が一次粒子の粒径に近く, 粒径分布も狭いことから非常に良好な分散状態が得られていることが判る。PMMA 濃度 20vol% の場合にも体積平均粒径 / 数平均粒径が 1.26 と若干分布はブロードになるものの比較的良好的な分散状態のサスペンションが得られた。これらのサスペンションに HEUR を添加してその濃度の影響をみた。

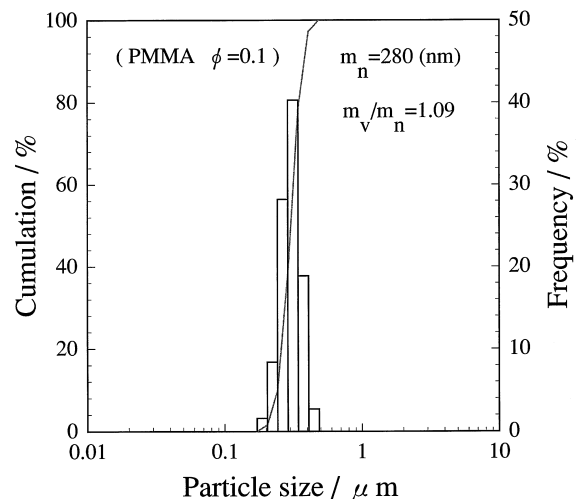


Fig.2 Particle size distribution of PMMA 10 vol% suspension.

Fig.3 に PMMA 濃度 10vol% のサスペンションに HEUR を添加した系の流動挙動を示した。HEUR を添加しない系と HEUR 濃度 3.3wt% および 5.5wt% の系ではほとんど剪断速度依存性を示していない。それ

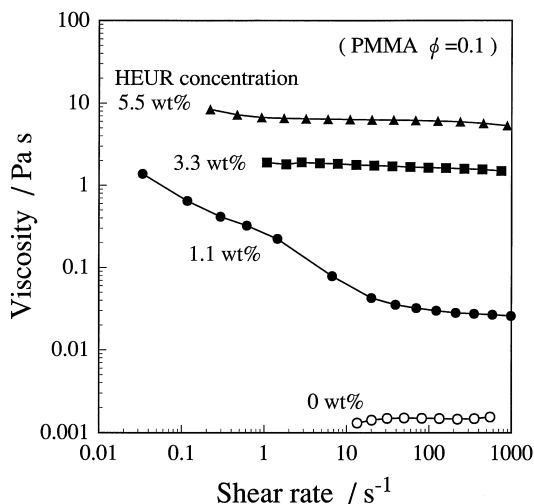


Fig.3 Effect of HEUR concentration on flow curve of PMMA/HEUR suspensions. PMMA concentration is 10 vol%.

に対して HEUR 濃度 1.1wt%の系では比較的強い剪断速度依存性を示している。また HEUR を添加しない系と HEUR 濃度 3.3wt%および 5.5wt%の系は安定した分散状態を保っていたが、HEUR 濃度 1.1wt%の系は数日程度で PMMA 粒子が凝集して沈降が起きた。PMMA 濃度を 20vol%にするとこの傾向はさらに顕著になり、HEUR の添加濃度 1.1wt%においてポリマー添加後数分で凝集沈降が起きた。Fig.4 に PMMA 濃度 10vol%、HEUR 濃度 1.1wt%の系の粒径分布を示した。HEUR 無添加のサスペンションに比較して、 $0.4\mu\text{m}$  付近の分布がブロードになり、さらに  $2\mu\text{m}$  以上の大きな凝集構造体が形成されている。HEUR 添加により形成された凝集構造体が流動挙動に影響を与

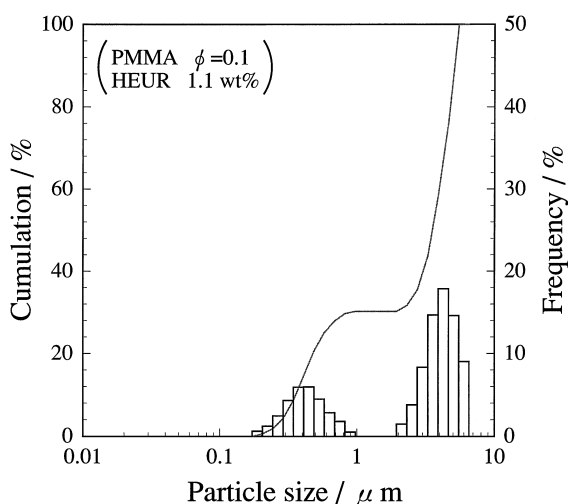


Fig.4 Particle size distribution of PMMA/HEUR suspension. Concentration of PMMA and HEUR are 10 vol% and 1.1 wt% respectively.

えていることが判る。いったん形成された凝集構造体は超音波分散等を再度行っても再分散が難しく、強い相互作用による凝集構造であることが示唆される。

### 3.1.2 HEUR 濃度が粘弾性挙動に与える影響

Fig.5 に HEUR 水溶液の動的粘弾性に与えるポリマー濃度の影響を示した。HEUR 濃度は 1.1, 3.3 および 5.5wt%である。1~25°C の範囲における周波数分散のデータから 25°C を基準として得たマスターカーブである。なお、本報告中のマスターカーブは全て時間軸方向にのみシフトすることで得られたものである。田中らにより、テレケリックポリマーの場合には Maxwell モデルに従うような単一緩和の粘弾性を示し、その緩和時間は会合寿命を、そして緩和強度は弾性に有効に寄与する鎖の数を表すことが示されている。高周波数側の観測が不十分なために Fig.5 の結果では loss modulus  $G''$  のピークが観測出来ないが、低周波数領域において storage modulus  $G'$  は傾き 2、 $G''$  は傾き 1 の直線を示しており、実線で示した Maxwell モデルを測定データにカーブフィットした結果と良く一致している。本来であれば  $G''$  にピークを生じ、 $G'$  が平坦になる領域まで観測した後、これにカーブフィットすることにより得られた Maxwell モデルの緩和時間  $\tau_m$ 、およびその強度  $G$  で議論すべきであろう。しかしながら装置上の測定周波数の制約や水系であることゆえの測定可能温度範囲の制約等から、これ以上の高周波数領域での測定は現状では不可能である。低周波数領域の  $G'$  および  $G''$  から平均緩和時間および定常状態コンプライアンスを求めると  $\tau_m$  および  $G$  の逆数と一致するが、サスペンションの場合に

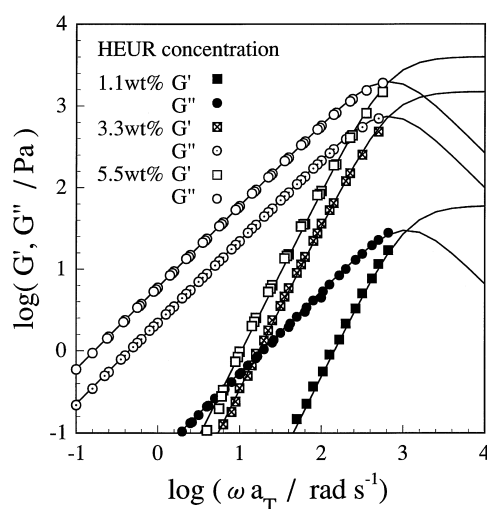


Fig.5 Master curves of HEUR aqueous solutions.  $T_r=25^\circ\text{C}$ . Solid lines are best fit to Maxwell model.

低周波数側で  $G'$  および  $G''$  が直線からずれるケースがあるため決定が難しくなる。そこで本報告ではデータにカーブフィットして得られた  $\tau_m$ ,  $G$  を用いることにする。ただし、今回報告する粘弾性データのみでこの系が単一緩和であるとみなしているわけではなく、測定可能だった範囲内に存在する、ある一つの特定の緩和機構についての情報とみなして議論をする。

Fig.5 から求めた  $\tau_m$  は HEUR 濃度 1.1, 3.3, 5.5wt% について、それぞれ 0.9, 1.5, 1.5 ms とほとんど 1ms 程度の値を取っている。田中らの理論によれば、これが疎水基による会合の寿命になる。 $\tau_m$  が変化しないのに対し  $G$  はそれぞれ 60, 1500, 4000 Pa であり HEUR 濃度 1.1wt% の場合、他の 2 つの濃度に比較して非常に小さな値となっている。この理由は以下のように考えることができる。疎水基の会合は分子内、分子間いずれにおいても形成しうるが、ポリマー濃度が低い場合は主に分子内の会合の比率が多く、ネットワーク構造が十分に発達しないことが予想される。この場合は系の緩和強度は小さいものとなり、 $G'$ ,  $G''$  は小さい値しか示さない。HEUR 濃度 1.1wt% の水溶液中においては、ポリマー濃度が低いためにネットワーク構造が十分に形成されていないことが考えられる。

ここまでの HEUR 水溶液の動的粘弾性の結果と、前項のサスペンションの流動挙動や粒径分布に与える HEUR 濃度の影響とを考慮すると、HEUR 添加時にサスペンションが安定した状態を保つには、疎水基の分子間会合によるネットワークが十分に発達しうる濃度以上の添加量が必要であることが判る。会合性ポリマーをシックナーとして用いる際にポリマー添加量が不足すると凝集構造を形成してしまうケースが有るといことは工業的には大きな問題となる可能性があり、凝集構造形成のメカニズムの解明が重要である。凝集構造が形成される原因は不明であるが、HEUR 無添加の系が安定な分散状態を保っていることや HEUR 添加濃度が低い際に凝集が形成されること、形成する凝集構造が強固なものであること等から、HEUR が一種の高分子凝集剤としても機能することが考えられる。今後、この凝集構造形成のメカニズムの解明のためにはポリマーの疎水基間の相互作用のみならず、ポリマーの疎水基-分散粒子間の相互作用まで考慮に含め、サスペンション中における HEUR の会合状態や粒子表面への吸着状態についての検討が必要である。

次いで、PMMA 微粒子 / HEUR 溶液系サスペンションについて動的粘弾性を調べた。PMMA 濃度 10vol% に調製したサスペンションに対して HEUR を添加した結果を Fig.6 に示す。分散媒中の HEUR 濃度

は 3.3wt% あるいは 5.5wt% である。いずれも、5~25°C の範囲における周波数分散のデータから 25°C を基準として求めたマスターカーブであり、プロットが測定データで実線は Maxwell モデルにカーブフィットした結果である。なお、HEUR 添加濃度 1.1wt% のサスペンションは凝集構造形成による非線形性が著しく、リサージュ図形が楕円にならなかったため考察から除外した。いずれの濃度においても HEUR 水溶液の場合と同様に、低周波数領域において  $G'$  は傾き 2,  $G''$  は傾き 1 の直線を示し、実線で示した Maxwell モデルを測定データにカーブフィットした結果と良く一致している。カーブフィットより求めた  $\tau_m$  は HEUR 濃度 3.3wt%, 5.5wt% についてそれぞれ 1.0, 1.2ms であり、 $G$  はそれぞれ 1800, 3800 Pa である。これらの値はいずれも分散媒である HEUR 水溶液の値と大差無い。すなわち、この程度の粒子濃度ではサスペンションの状態でも疎水基の会合寿命には変化がなく、弾性に有効に寄与するポリマー鎖の数も大きく変化しないことが判る。ただし、今回求めた  $\tau_m$  を会合寿命とみなして良いかどうかは、今後さらに高周波数側での測定を行って HEUR 水溶液や HEUR を用いたサスペンションが Maxwell モデルに従うことの確認や、NMR 等の他の手段からの検証が必要となる。

### 3.2 温度の影響

温度によるポリマーの会合状態の変化と、この変化がサスペンションのレオロジー的性質にどう影響するかを調べた。最初に HEUR 水溶液について温度の影響を確認した。Fig.7,8 はそれぞれ HEUR 濃度 3.3,

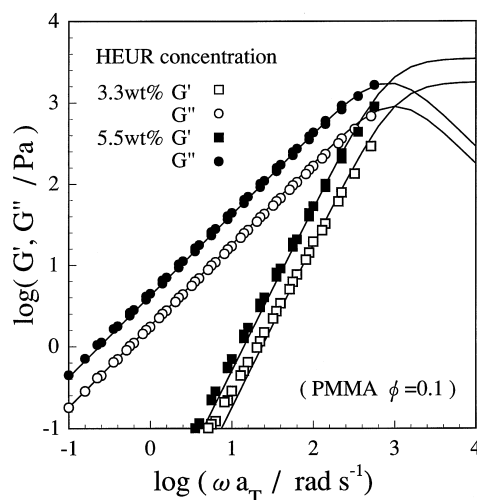


Fig.6 Master curves of PMMA/HEUR suspensions.  $T_r=25^\circ\text{C}$ . Concentration of PMMA is 10 vol%. Solid lines are best fit to Maxwell model.

5.5wt%についての結果である。高温側の測定時に  $G'$  が小さくてほとんど検出不可能になるため、ここでは complex viscosity  $\eta^*$  を示した。HEUR 濃度 5.5wt% では 5~65°C の範囲で、3.3wt% では 5~55°C の範囲で  $\eta^*$  は周波数によらないほぼ一定の値を示し、温度とともに Arrhenius 型の変化を示す。それ以上の温度になるといずれの HEUR 濃度でも  $\eta^*$  の周波数依存性が乱れ、かつ温度依存が Arrhenius 型に従わなくなる。これは、ポリマーの熱運動が活発になり疎水基による会合を保てなくなったことによると思われる。会合が切れる温度が濃度によって異なるのは、会合の周囲のポリマーの濃度が異なるためであろう。

次いで PMMA 微粒子 / HEUR 溶液系サスペンションの粘弾性に与える温度の影響をみた。温度範囲 25~65°C における  $G''$  の周波数依存性を Fig.9, 10 に

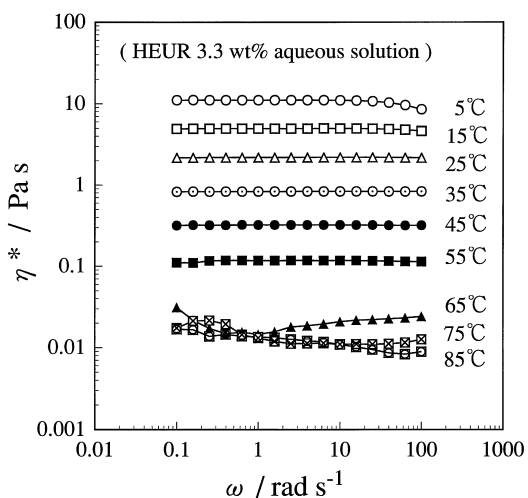


Fig.7 Effect of temperature on complex viscosity of HEUR 3.3wt% aqueous solution.

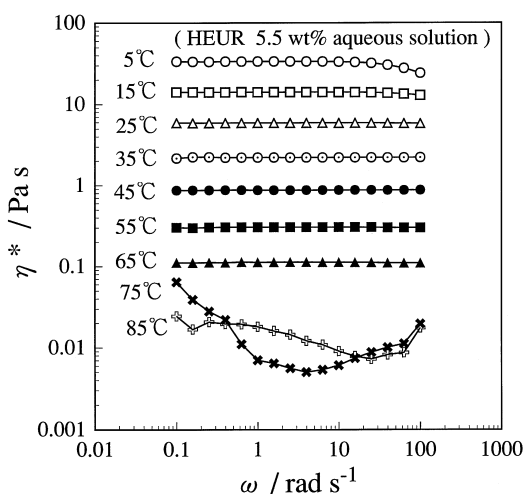


Fig.8 Effect of temperature on complex viscosity of HEUR 5.5wt% aqueous solution.

示した。HEUR 濃度 3.3wt% の場合は 25~55°C の範囲において、HEUR 濃度 5.5wt% の場合は 25~65°C の範囲において  $G''$  は傾き 1 の直線となり、その温度変化も Arrhenius 型を示す。さらに温度を上げ、それぞれの分散媒である HEUR 水溶液の周波数依存性に乱れが生じ、Arrhenius 型に従わなくなる温度領域になると  $G'$ 、 $G''$  とともに、それらの周波数依存性曲線が直線からずれるようになり、高温ほど高い弾性率を示すようになる (Fig.11, 12)。同様の変化は流動挙動においても観察される。Fig.13 に PMMA 濃度 10vol%、HEUR 濃度 5.5wt% のサスペンションの流動曲線に対する温度の影響を示した。低温域ではほとんどニュ-

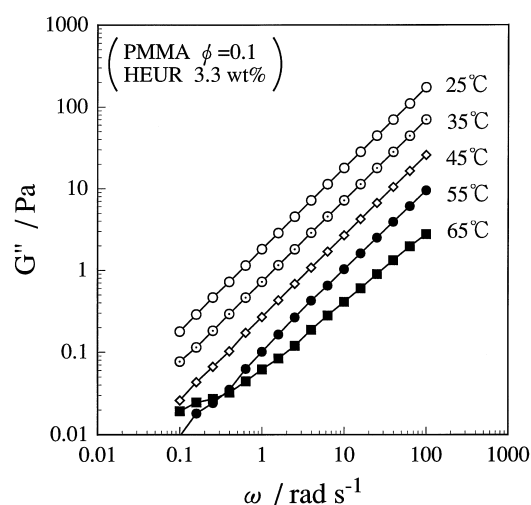


Fig.9 Effect of temperature on loss modulus  $G''$  of PMMA/HEUR suspension in the range from 25 to 65°C. Concentration of PMMA and HEUR are 10 vol% and 3.3 wt% respectively.

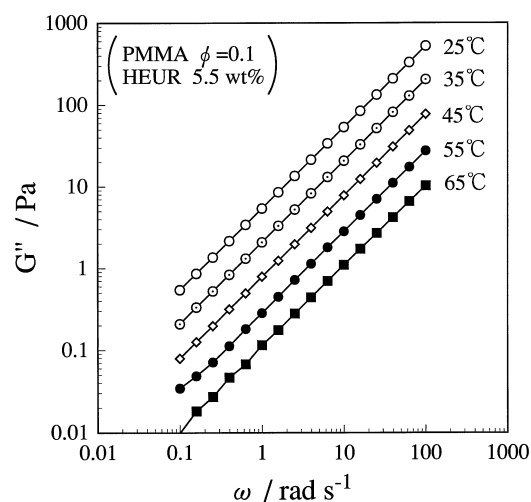


Fig.10 Effect of temperature on loss modulus  $G''$  of PMMA/HEUR suspension in the range from 25 to 65°C. Concentration of PMMA and HEUR are 10 vol% and 5.5 wt% respectively.

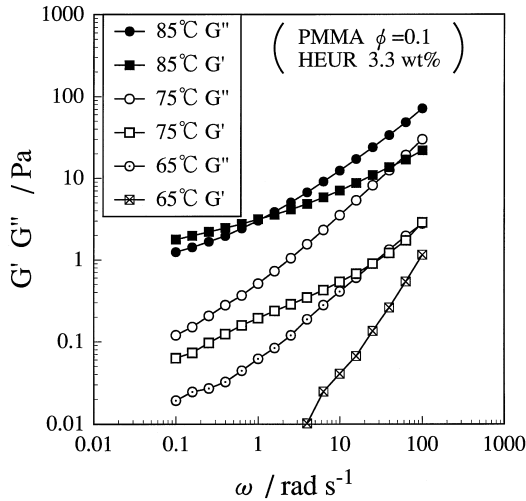


Fig.11 Effect of temperature on loss modulus  $G''$  of PMMA/HEUR suspension in the range from 65 to 85°C. Concentration of PMMA and HEUR are 10 vol% and 3.3 wt% respectively.

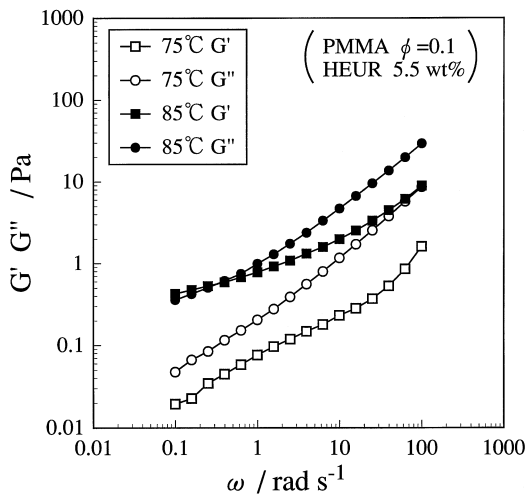


Fig.12 Effect of temperature on loss modulus  $G''$  of PMMA/HEUR suspension in the range from 75 to 85°C. Concentration of PMMA and HEUR are 10 vol% and 5.5 wt% respectively.

トン流動を示しているが、動的粘弾性の場合と同様に 75°C 以上では顕著な非ニュートン性を示すようになる。動的粘弾性および流動挙動の結果より、ポリマーの会合が崩れるような高温領域では PMMA 粒子が凝集構造を形成していると考えられる。

温度による凝集状態の変化が可逆か不可逆かを確認した結果が Fig.14 である。25°C から 85°C まで昇温しながら動的粘弾性の測定を行った後、同じサンプルを 25°C まで降温しながら測定し、昇温時と降温時のデータを比較したものである。昇温時と降温時とで比較的良く一致していることから、凝集 - 分散の変化が可逆的であり、高温領域で凝集した粒子が温度の低下

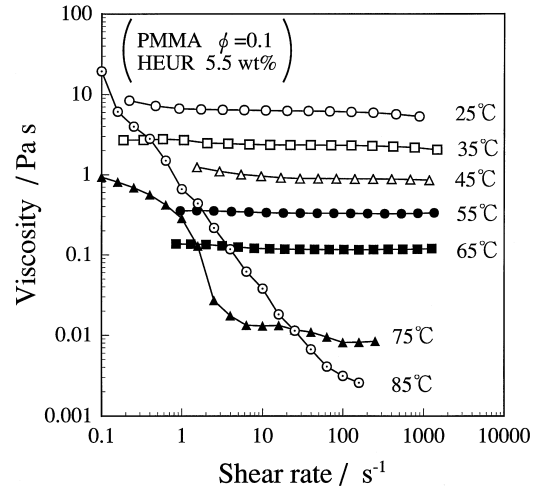


Fig.13 Effect of temperature on flow curves of PMMA/HEUR suspension in the range from 25 to 85°C. Concentration of PMMA and HEUR are 10 vol% and 5.5 wt% respectively.

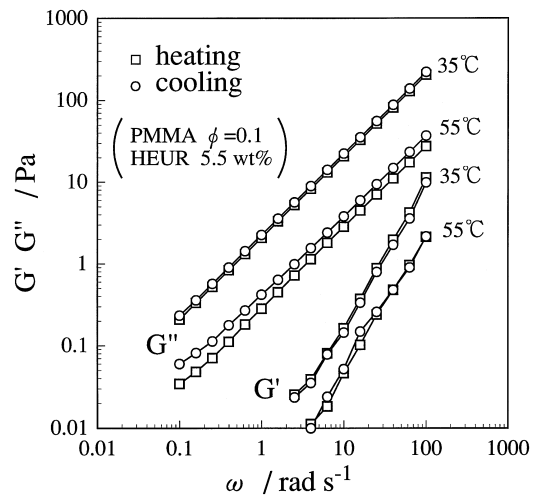


Fig.14 Comparison between the moduli in heating process and moduli in cooling process. Temperature increased from 25 to 85°C, and then decreased to 25°C. Moduli at 35 and 55°C are showed in the figure. Concentration of PMMA and HEUR are 10 vol% and 5.5 wt% respectively.

により再分散することがわかる。Fig.7, 8 に示したポリマー水溶液の場合もその挙動が温度によって可逆的に変化することを確認しており、PMMA 粒子の凝集 - 分散の変化はポリマーの会合状態の変化に対応して起きている。疎水基の分子間会合によるネットワーク構造の発達が不十分な時に粒子が凝集を起こすと考えられるが、温度の低下で容易に再分散することから、凝集 - 分散のエネルギー障壁が  $kT$  にほぼ等しいような非常に小さい相互作用による凝集と思われる。Fig.3, 4 で示したように、低い HEUR 濃度においても凝集構

造が形成されるが、この場合の凝集は再分散が困難であったことを考えあわせると、高温領域で生じている凝集と HEUR 濃度が低い際に生じている凝集とでは、凝集構造形成のメカニズムは異なると予測される。

#### 4 結言

会合性ポリマーである HEUR の水溶液、およびこれを分散媒とするサスペンションについてそのレオロジー的性質を調べた。ポリマーが会合状態を保っている場合はサスペンションはニュートン流動を示し、また Maxwell モデルが低周波数領域で示すような動的粘弾性を示す。その一方で HEUR の濃度によっては強固な凝集構造を形成する場合があります、工業的に使用するには注意が必要であることが示された。この凝集構造形成のメカニズムを理解するにはポリマー間の疎水基による相互作用だけでなく、ポリマーと分散粒子間の相互作用についても視野に含めた検討が必要である。

また、温度を上げることによりポリマーの疎水基の会合が切断されると非常に低エネルギーレベルの凝集構造が形成されることが判った。

これらの情報は、会合性ポリマーの分子設計の上で、またシックナーとしてこの種のポリマーを用いる際の指針を見いだす上で非常に重要なものであると考える。

本報は「日本レオロジー学会誌」Vol.26(1998)に掲載された同名の報文を加筆修正したものである。

#### 引用文献

- 1) Y. Wang, M. A. Winnik, *Langmuir*, **6**, 1437 (1990).
- 2) B. Richey, A. B. Kirk, E. K. Einsenhart, S. Fitzwater, J. Hook, *J Coat Technol*, **63**, 31 (1991).
- 3) D. J. Lundberg, J. E. Glass, R. R. Eley, *J Rheol*, **35**, 1255 (1991).
- 4) T. Aubry, M. Moan, *J Rheol*, **38**, 1681 (1994).
- 5) F. Tanaka, S. F. Edwards, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **43**, 247 (1992).
- 6) F. Tanaka, S. F. Edwards, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **43**, 273 (1992).
- 7) F. Tanaka, S. F. Edwards, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **43**, 289 (1992).
- 8) T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, D. Whittlestone, *J Rheol*, **37**, 695 (1993).
- 9) T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, P. Shepherd, D. Whittlestone, *Langmuir*, **10**, 1060 (1994).
- 10) K. Zhang, B. Xu, M. A. Winnik, M. Macdonald, *J Phys Chem*, **100**, 9831 (1996).
- 11) Y. Morishima, Y. Tominaga, M. Kamachi, *Macromolecules*, **25**, 861 (1992).
- 12) M. Seki, Y. Morishima, M. Kamachi, *Macromolecules*, **25**, 6540 (1992).
- 13) F. M. Winnik, M. F. Ottaviani, S. H. Bossmann, M. Garcia-Garibay, N. J. Turro, *Macromolecules*, **25**, 6007 (1992).
- 14) Y. Morishima, M. Tsuji, M. Kamachi, *Macromolecules*, **26**, (1993).
- 15) R. J. English, H. S. Gulati, R. D. Jenkins, S. A. Khan, *J Rheol*, **41**, 427 (1997).



総合研究所  
研究推進室  
主任研究員  
堀米 操

HORIGOME Misao



総合研究所  
研究推進室  
矢田 真

YADA Makoto



(財)川村理化学研究所

常務理事

磯田 武信

ISODA Takenobu



# 蛍光検出器を装備した HPLC 並びに GC/MS による 微量 BPA の定量分析

森川 公雄, 中村 公一, 山木 恒治, 都野 孝, 篠原 敏彦

## Quantitative Microanalysis of BPA by HPLC and GC/MS

MORIKAWA Kimio, NAKAMURA Kimikazu, YAMAKI Tsuneharu, TSUNO Takashi  
and SHINOHARA Toshihiko

Bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane) [BPA] is a basic material for the preparation of many kinds of resins, such as epoxy resins, and polycarbonates, etc. Some researchers suggest that BPA may exhibit estrogenic activities. This circumstance has led us to develop techniques to analyze the concentration of BPA using HPLC and GC/MS methods. The HPLC analysis was performed with fluorescence detection (Ex: 225, Em: 310 nm). On the other hand, the analytical technique using GC/MS was accomplished by the Selected Ion Monitoring Method. Silylation with N, O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide [BSTFA] was applied in order to enhance the separation of the targeted BPA peak from other ones. Bisphenol F [BPF] has been also used to improve analytical precision. As a result of these studies, we achieved the method for analyzing BPA. We also detected the concentration ranges from 0.5 to 27.7 ppb in water extracts.

### 1 緒言

ビスフェノール A (BPA, 分子量 288.29, CAS No.80-05-7; Fig.1) は, アセトンとフェノールを出発原料にして合成される化学物質で, 国内で年間 30 万トン生産されている。エポキシ樹脂のほか, ポリカーボネート樹脂, ポリサルホン樹脂などの原料にも利用されており, さらに, 酸化防止剤, 安定剤としても使用されている<sup>1)</sup>。エストロゲン作用については, スタンフォード大学のチームがポリカーボネート製プラスチックから溶出した BPA が原因で, エストロゲンに反応するヒト乳ガン細胞が増殖したことを見出して, 一気に注目されるようになった<sup>2)</sup>。BPA の活性はエストロゲンの 1/2000 程度であるが, ラットの腹腔内に注入すると子宮の重さが顕著に増えるなどの報告がある。

環境庁は, BPA を含めた 67 種の化学品を内分泌攪乱作用が疑われる物質としてリストアップし, さらに, 1998 年 5 月には「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」

を打ち出して, 基本的な対応方針を発表した。

著者らは, この様な情勢下において, 微量の BPA を定量分析する手法を開発したので, これを報告する。

### 2 実験

#### 2.1 試薬

ビスフェノール A [BPA] (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane): 試薬特級, 関東化学(株)製

ビスフェノール F [BPF] (Bis(4-hydroxyphenyl)methane): 試薬特級, 和光純薬工業(株)製

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン (1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethane): 試薬特級, 和光純薬工業(株)製

ビスフェノール B [BPB] (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butane): 試薬特級, 東京化成工業(株)製

シリル化剤 [BSTFA] (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide): 試薬特級, 東京化成工業(株)製

メタノール: 高速液体クロマトグラフィー用及び試薬一級, 関東化学(株)製

アセトニトリル: 高速液体クロマトグラフィー用及び試薬一級, 関東化学(株)製

ジクロロメタン: 試薬一級, 関東化学(株)製

#### 2.2 精製水

溶出試験の食品疑似溶媒には精製水を使用した。精製水は, AQUARIUS GS-20 (アドバンテック東洋(株))

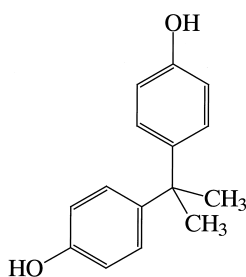


Fig.1 Bisphenol A [BPA].



製)でイオン交換と蒸留を行い、さらに、Milli-QII (Millipore 社製)で精製して調製した。

### 2.3 BPA 及び BPF 標準液の調製

0.100g の BPA をメスフラスコに秤量し、メタノールに溶かして全容を 100ml (1000ppm 溶液)とした。さらに、メタノールで希釈して 2ppm 溶液を調製し、標準液とした。同様の手法で、BPF についても 2ppm メタノール溶液を調製し、標準液とした。

### 2.4 装置

#### 2.4.1 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

ポンプ LC-10ADvp, デガッサ DGU-14A, カラムオープン CTO-10Avp, 蛍光検出器 RF-10Axl, システムコントローラー SCL-10Avp, オートインジェクタ SIL-10ADvp, データ処理装置 CLASS-VP, 以上 (株)島津製作所製

#### 2.4.2 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

ガスクロマトグラフ GC-17A, オートインジェクタ AOC-20I, 質量分析計 GCMS-QP5050A, データ処理装置 CLASS-5000, 以上 (株)島津製作所製

#### 2.4.3 蛍光分光光度計

蛍光分光光度計 FP-770, 日本分光 (株)製

### 2.5 前処理

溶出試験により得られた大量の検水を濃縮する作業に、加熱濃縮法と固相抽出法を利用した。

#### a. 高速自動濃縮装置

検水を加熱濃縮する作業に TurboVap500 ((株)ユニフレックス製)を用いた。装置内部を 90°C に設定し、脱水作業を自動で行わせた。

#### b. 固相カートリッジ

固相抽出の作業には、固相カートリッジ OASIS HLB [60mg/3cc] (Waters 社製)を用いた。

また、液体クロマトグラフ (HPLC) 測定を行う試料は、いずれも 0.50 $\mu$ m のテフロン製フィルター DISMIC-13JP (アドバンテック東洋 (株)製)を使用して、けん濁物 (SS) の除去を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 HPLC による BPA の定量分析

#### 3.1.1 BPA の蛍光スペクトル

蛍光光度法は吸光光度法より低い濃度で測定が可能で、且つ、広い範囲で物質濃度との直線関係が成立する。また、他の物質が共存していても、励起波長および測定波長を選択することにより、対象物質の感度や

選択性を向上させることができる。このため、近年、微量有害物の定量分析において注目されている<sup>3-6)</sup>。紫外 (UV) や示差屈折率 (RI) に代わる BPA の高感度検出器として利用できるかどうかを確認するため、蛍光分光光度計を用いて BPA の蛍光スペクトルを測定した。Fig.2 に BPA のメタノール溶液の蛍光スペクトルを示す。種々の励起波長を用いて測定した結果、励起波長 225nm, 蛍光波長 310nm において、最大強度の蛍光スペクトルを示した。また、蛍光スペクトルの形状は、水分などにも影響されず、安定なスペクトルを示した。このため、BPA の定量分析に蛍光検出器を利用することにした。

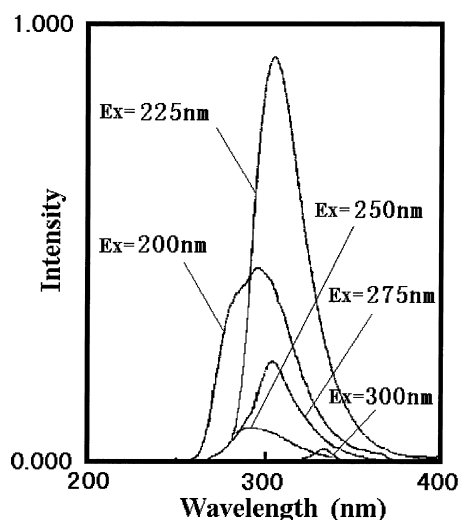


Fig.2 The fluorescence spectra of BPA in methanol.

#### 3.1.2 HPLC 条件の検討

次に HPLC 条件の検討を行った。はじめに、150mm の ODS カラムを用いて分析法の開発を行ったが、後述するエポキシ系塗膜からの溶出量の測定において、共存する他の成分とのピークの重複が観測された。このため、300mm の ODS カラムを利用して分離することにした。また、同じ理由から、BPA の保持時間を可能な限り遅く設定した。最終的に定めた測定条件を Table 1 に示す。種々の同族内標準物質を添加した BPA 標準液のクロマトグラムを Fig.3 に示す。BPA は保持時間 24.5 分に検出され、用意した標準物質はいずれも内標準物質として利用可能であった (Table 2)。本報では、GC/MS 測定によるクロスチェックを実施するため、BPF を内標準物質として利用することにした。

#### 3.1.3 BPA の検量線作成

BPA 及び BPF の 2ppm 標準液を希釈し、BPF を 500ppb 含む、5, 20, 50, 100, 200, 500, 1000ppb の

Table 1 HPLC Conditions for Analysis of BPA

Pump	Shimadzu LC-10ADvp
Autosampler	Shimadzu SIL-10ADvp
Detector	Shimadzu RF-10AxL fluorescence detector
Wavelength	Excitation: 225nm Emission: 310nm
Columns	STR ODS-II C18 5 $\mu$ (150 $\times$ 4.6 mm) $\times$ 2 + STR ODS-II C18 5 $\mu$ (10 $\times$ 4.6 mm) guard column
Mobile phase	50.0% methanol and 50.0% water
Flow rate	1.0 ml/min isocratic, with a 15 min methanol "flush" to remove low polarity materials from the columns between injections.
Column oven temperature	45 $^{\circ}$ C
Injection volume	20 $\mu$ l

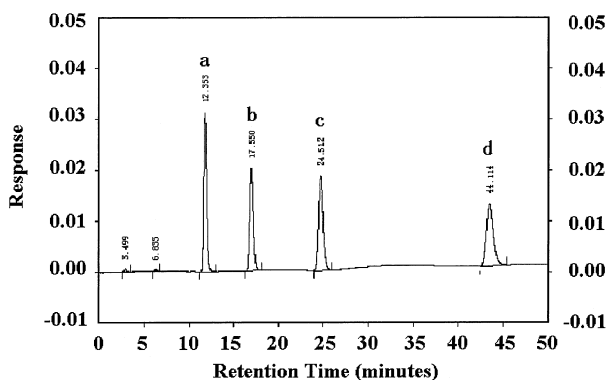


Fig.3 HPLC chromatogram of standard samples.

a: BPF,            b: 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethane,  
c: BPA,            d: BPB

Table 2 Retention Time of Standard Samples

Sample name	Retention time (minutes)
BPF	12.4
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethane	17.6
BPA	24.5
BPB	44.1

BPA 溶液を調製した。これらの溶液を HPLC に注入し、ピーク面積と濃度から検量線を作成した。そのクロマトグラムを Fig.4, 検量線の一例を Fig.5 に示す。絶対検量線法 (AS), 内部標準法 (IS) とともに良好な直線関係 ( $R^2 = 0.999$ ) が得られ、定量の測定限界は 5ppb であった。

### 3.1.4 展開溶媒と定量結果

HPLC 測定には、種々の展開溶媒が利用される。ODS などの逆相系カラムの場合、メタノール以外にアセトニトリルや THF がよく用いられる。本報では、メタノール/水系を展開溶媒に利用したが、アセトニトリル/水系を利用した分析例も多く見受けられるため<sup>4-6)</sup>、比較のために、アセトニトリル/水系を利用した定量分析も試みた。なお、アセトニトリル/水系の測定は、Table 3 に示す条件で行った。Fig.6 に、同一試料をメタノール/水系とアセトニトリル/水系で測定したクロマトグラムを示す。その定量計算値を Table 4 に示す。GC/MS の定量結果と比較すると、ア

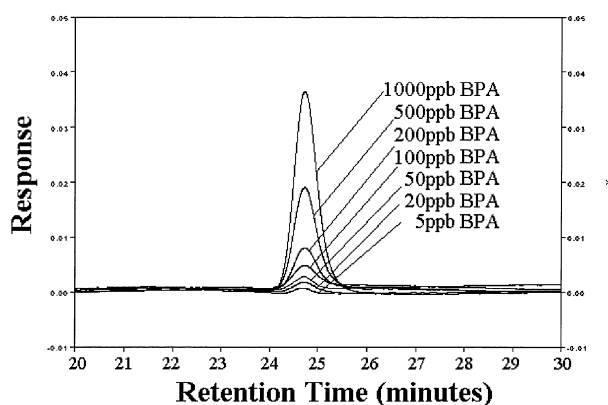


Fig.4 HPLC chromatogram of BPA.

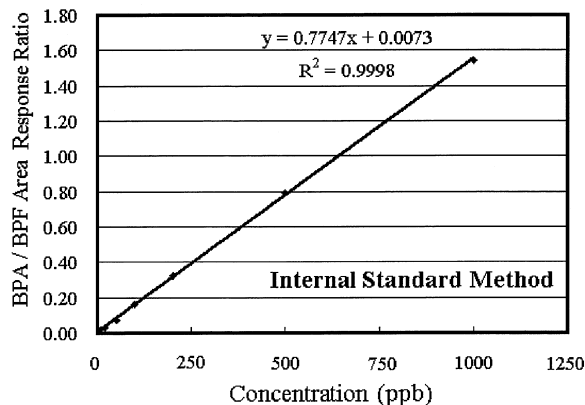
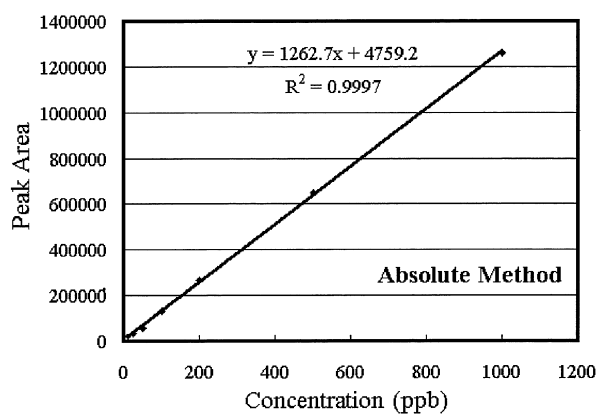


Fig.5 Calibration curves for BPA obtained by HPLC.

Table 3 HPLC Conditions for Analysis of BPA

Pump	Shimadzu LC-10ADvp
Autosampler	Shimadzu SIL-10ADvp
Detector	Shimadzu RF-10AxL fluorescence detector
Wavelength	Excitation: 225nm Emission: 310nm
Columns	STR ODS-II C18 5 $\mu$ (150 $\times$ 4.6 mm) $\times$ 4 + STR ODS-II C18 5 $\mu$ (10 $\times$ 4.6 mm) guard column
Mobile phase	43.0% acetonitrile and 57.0% water
Flow rate	1.0 ml/min isocratic, with a 15 min acetonitrile "flush" to remove low polarity materials from the columns between injections.
Column oven temperature	45 $^{\circ}$ C
Injection volume	20 $\mu$ l

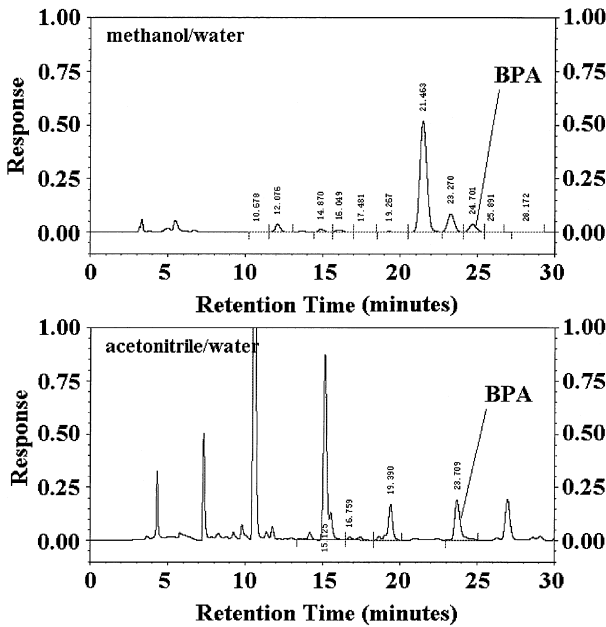


Fig.6 HPLC chromatograms of a sample.  
Upper chromatogram: methanol/water.  
Lower chromatogram: acetonitrile/water.

Table 4 The Concentration of BPA in a Test Extract

HPLC (ppb)		GC/MS (ppb)
Methanol/Water	Acetonitrile/Water	
7.3-8.0	9.2-10.7	8.5

セトニトリル/水系では定量値が高めに得られた。今後、原因については詳しく調査する予定だが、この結果について次のように考える。逆相系カラムの場合、アセトニトリルは、メタノールに比べて溶離力が大きく、極性の低い成分を早い時間帯に溶出させる働きがある。このため、メタノール/水系では観測されなかった遅い溶出成分と BPA ピークが重複していると考えられる。事実、メタノール/水系で検出された BPA 直前の 2 本のピークは、アセトニトリル/水系では、それぞれ 11.5 分と 15 分に現れており、溶離力の違いが結果に反映されている。

### 3.2 GC/MS による BPA の定量分析

#### 3.2.1 GC/MS 条件の検討

HPLC 測定から得られた定量結果の信頼性を確認するため、別法として GC/MS による BPA の定量分析を行った。GC/MS では、BPF を内標準物質にした内標準法を使用した。また、質量分析計の測定モードは、特定のイオンピークのみ観測する SIM モードに設定し、バックグラウンドや共存物質の影響を除去した。

##### a. BPA の直接定量

はじめに、BPA をダイレクトに定量する分析法の

開発を試みた。BPA 及び BPF のマススペクトルを Fig.7, 8 に示す。定量計算には、それぞれ  $m/z$  213 と  $m/z$  107 のフラグメントを利用し<sup>7,8)</sup>、分析を行った。BPA の濃度領域 100~1000ppb において良好な検量線を得たが、実試料の測定において以下の問題を生じた。まず、高濃度の試料を注入した直後の測定にはゴーストが現れ、定量値も大きな値が算出された。また、試料を繰り返し注入し続けると、徐々に大きな定量値が計算される傾向があり、再現性も得られなかった。原因を調査したところ、試料による GC 注入口の汚染とその分解が影響していることが判った。また、BPA は分子内に 2 つ水酸基を持つため気化しにくく、検出感度も低かった。このため、BPA をダイレクトに分析することを断念した。

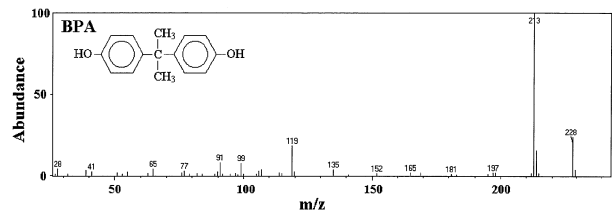


Fig.7 Mass spectrum of BPA.

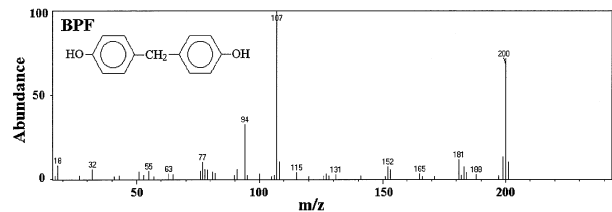


Fig.8 Mass spectrum of BPF.

##### b. シリル化した BPA の定量

BPA の気化を促進するため、また、注入口で分解発生する類似化合物と区別するため、シリル化を検討した。シリル化は、試薬の分解生成物が少ない BSTFA を利用し、Fig.9 のフローに従い行った。得られたシリル化物 BPA(TMS) 及び BPF(TMS) のマススペクトルをそれぞれ Fig.10, 11 に示す。検討の結果、BPA の定量計算には  $m/z$  357 を、一方、BPF の計算には  $m/z$  344 を利用することにした。また、BPA については  $m/z$  372、BPF には  $m/z$  329 イオンを同じく観測し、定量に用いたイオンピークとの強度比を算出して測定の信頼性を確認した。すなわち、BPA の定量ピーク  $m/z$  357 と  $m/z$  372 の強度比は 100 対 12 の関係にあるため、この関係から逸脱した場合は再測定を行うこととした。Table 5 に測定条件を示す。また、Fig.12 にシリル化した BPA 標準液のクロマトグラム

を示す。BPA 近傍に妨害イオンの検出は認められず、分析感度はシリル化により大きく改善した。

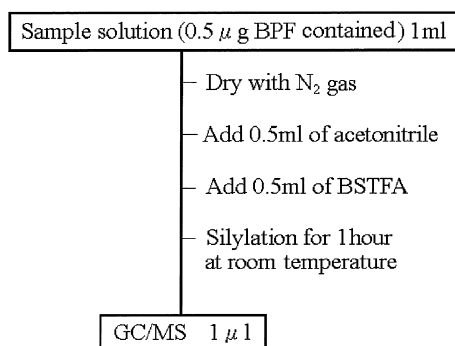


Fig.9 Silylation of a BPA sample solution.

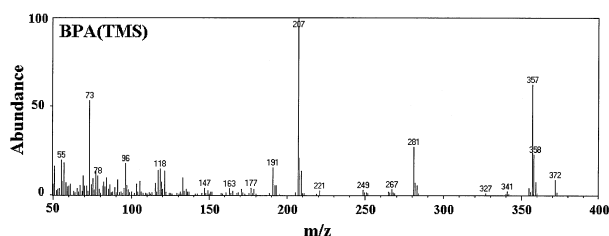


Fig.10 Mass spectrum of BPA(TMS).

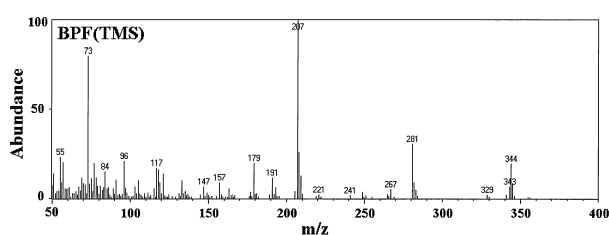


Fig.11 Mass spectrum of BPF(TMS).

Table 5 GC/MS Conditions for Analysis of BPA

Instrument	Shimadzu GC-17A and GCMS-QP5050-A Selective Ion Monitoring
Column	Masses 329 and 344 for internal standard (BPF), and Masses 357 and 372 for BPA
Oven program	0.25mm×60m DB-1
Injector temperature	150°C, 10°Cmin <sup>-1</sup> , 280°C(10min)
Injection line temperature	320°C
Injection mode	300°C
Injection volume	Split 10/1
Column head pressure	1μl
	200kPa

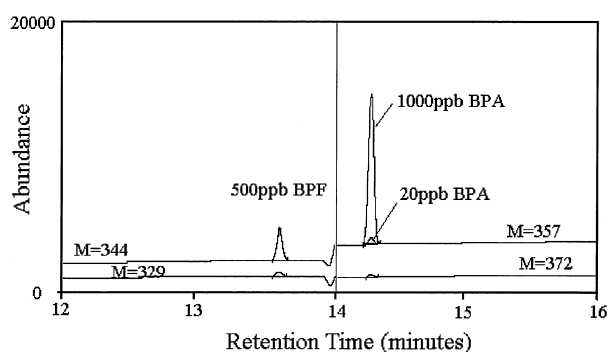


Fig.12 GC/MS chromatogram of BPA(TMS).

### 3.2.2 BPA の検量線作成

HPLC 測定の検量線作成用に調製した各 BPA 溶液 1ml を濃縮乾固し、シリル化後、GC/MS に注入した。検量線は Fig.13 に示す通り、良好な直線関係 ( $R^2 = 0.999$ ) を得た。また、定量の測定限界は 10ppb であった。

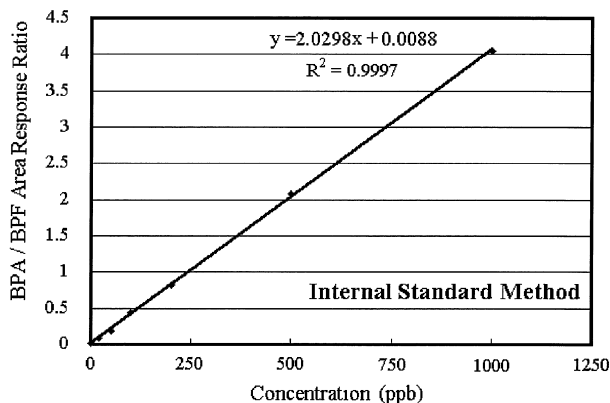


Fig.13 Calibration curve for BPA obtained by GC/MS.

### 3.3 エポキシ系塗膜から熱水に溶出する BPA の定量

#### 3.3.1 溶出試験

以上で確立した分析法を用い、市販されているエポキシ系塗料の硬化塗膜から熱水中に溶出する BPA の定量を試みた。

溶出試験には、精製水を使用し、塗膜面積と精製水の比率は、塗膜面積 500cm<sup>2</sup> に対し精製水 500ml と定めた。所定の条件で金属板に調製した塗膜を、精製水とともに耐熱耐圧釜に封入し、スチームで 125°C30 分間加熱煮沸することで行った。そして、各 500ml の検水を得た。

#### 3.3.2 濃縮操作

検水の濃縮には、加熱脱水法と固相抽出法を利用した。加熱脱水法には TurboVap500 を使用し、検水を 90°C に 5 時間置くことで脱水した。一方、固相抽出法には OASIS HLB カートリッジを使用し、Fig.14 に示すフローに従い濃縮した。いずれも、添加回収実験において 90%以上の回収率を得た。

#### 3.3.3 BPA の溶出量

上記の脱水試料に 500ppb の BPF メタノール溶液 5ml 添加し、よく溶解させた後、HPLC 及び GC/MS 測定を行った。分析結果を Table 6 に示す。塗料タイプ・焼付条件による違いは見られたものの、検水中に 0.5~27.7ppb の BPA が観測された。

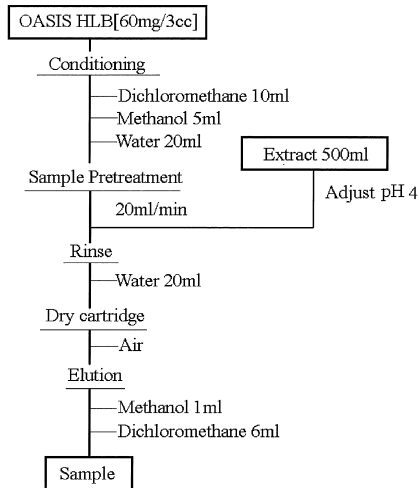


Fig.14 Solid phase extraction for a BPA sample preparation.

Table 6 Concentration of BPA in Water Extracts from Epoxy Resin Varnishes

Type of coatings (wt ratio)	Baking condition	BPA in extracts
Epoxy/Acrylic (85/15)	200°C, 2 min	0.5-0.7 ppb
Epoxy/Phenolic (80/20)	200°C, 10min	2.3 ppb
Epoxy/Phenolic (50/50)	200°C, 10min	27.7 ppb

Film thickness: 5µm, Area of a coating: 500cm<sup>2</sup>,  
Volume of water: 500ml, Extract condition: 125°C, 30min

#### 4 結言

各種の濃縮技術と蛍光検出器を装備した HPLC 並びに GC/MS を用いることにより、低濃度(数十 ppt~)の BPA を定量する分析法を開発することができた。HPLC と GC/MS 測定の定量結果が一致することから、分析の信頼性も高いと考える。ただし、現装置の検出感度から判断すると、装置自身が検出できる限界は 1~2ppb と予測される。今後、さらに測定下限を下げ、低い濃度領域の BPA を測定するためには、共存物質の除去、BPA の単離、濃縮技術などの前処理技術の充実が重要になる。分析技術の向上と充実を図り、今後の製品開発を支援していきたい。

#### 引用文献

- 1) 河村葉子, 小谷野有希, 食衛誌, **39**, 206 (1998).
- 2) A. Krishnan, P. Stathis, S. Permeth, L. Tokes, D. Feldman, *Endocrinology*, **132**, 2279 (1993).
- 3) 植松洋子, 広門雅子, 食衛誌, **39**, 135 (1998).
- 4) R. J. Wingender, P. Niketas, C. K. Switala, *Journal of Coatings Technology*, **70**, 75 (1998).
- 5) S. R. Howe, L. Borodinsky, R. S. Lyon, *Journal of Coatings Technology*, **70**, 69 (1998).
- 6) J. E. Biles, T. P. McNeal, T. H. Begley, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4697 (1997).

- 7) J. A. Brotons, M. F. Olea-Serrano, M. Villalobos, *Environmental Health Perspectives*, **103**, 608 (1995).
- 8) M. D. Olmo, A. Gonzalez-Casado, N. A. Navas, J. L. Vilchez, *Analytica Chimica Acta*, **346**, 87 (1997).



分析センター(東京工場)

森川 公雄

MORIKAWA Kimio



分析センター(東京工場)

中村 公一

NAKAMURA Kimikazu



分析センター(東京工場)

山木 恒治

YAMAKI Tsuneharu



分析センター(東京工場)

主任研究員

都野 孝

TSUNO Takashi



分析センター(東京工場)

主席研究員

篠原 敏彦

SHINOHARA Toshihiko

# 膜型人工肺“MENOX”のガス交換性能の向上

高武 正義, 松田 智昌, 辻浦 祥司

## Improvement of Gas-exchange Performances for the Artificial Lung “MENOX”

KOUTAKE Masayoshi, MATSUDA Toshiaki and TUJIURA Yoshizi

“MENOX” has some excellent characteristics which are (1) small priming volume, (2) low blood flow pressure, and (3) high resistance for plasma leakage. With the recent progress in cardiopulmonary treatment methods and new applications, improving the gas-exchange performances of “MENOX” became essential. We attempted these improvements maintaining the other excellent performances of “MENOX.” First, we investigated gas transfer mechanism in gas-membrane-water system and consequently we determined the optimal gas permeability of the hollow fiber membrane for artificial lungs. Second, we tried to decrease the film resistance of the liquid (blood) side by improving the stir effect of the blood flow and increasing the blood flow shear rate. To accelerate these effects, we tried to fine the diameter of the hollow fibers, fine the threads weaving hollow fibers and increase the density of the hollow fibers composing the hollow-fiber mat. We tested the artificial lung “MENOX” for its gas-exchange performances using the water degas experiment system and the bovine blood according to the AAMI standard.

### 1 緒言

人工肺は生体肺機能の一つである血液中のガス交換，すなわち血液への酸素の供給と血液からの炭酸ガスの除去を一時的に代行する人工臓器である。現在の人工肺の主な用途は，心臓を停止して行う心臓の手術，いわゆる直視下開心術を行う間の生体肺の代行であり (Fig.1)，国内での需要は年間 35000 個程度である。

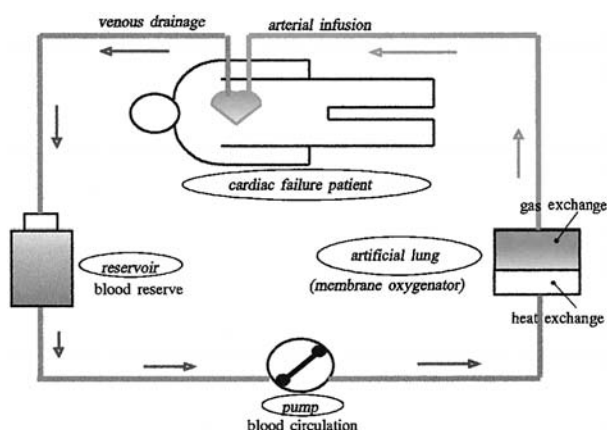


Fig.1 Schematic representation of “Open Heart Surgery.”

人工肺は現在，中空系膜を使用した外部灌流型が主流となっている。膜型人工肺の進歩に伴い，数時間の使用で終わる開心術用としてだけでなく，長時間の使用が必要な急性肺不全や心不全患者に対する呼吸補助装置 (ECMO；extracorporeal membrane oxygena-

tion) 及び経皮的心肺補助装置 (PCPS；percutaneous cardiopulmonary support) としての利用が進み，近年救急医療現場への適用も検討されつつある。

MENOX は耐血漿リーク特性に優れた当社独自開発のポリ (4-メチルペンテン-1) を素材とする中空系膜<sup>1,2)</sup>を適用しており，鎖編みにより形成した中空系膜を積層した構造を有している。血流を簾積層面と直交 (クロスフロー) させることにより高効率のガス交換能を実現している (Fig.2)。

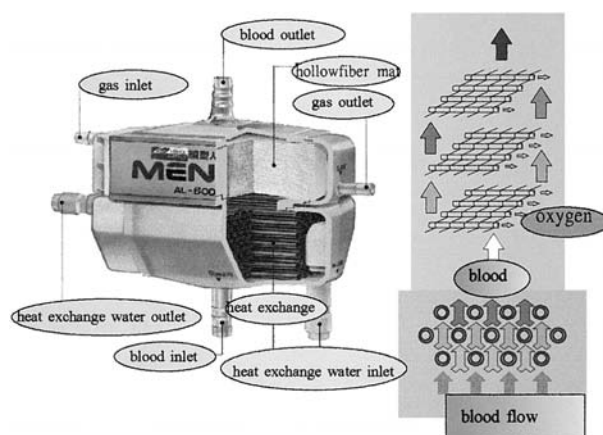


Fig.2 Schematic structure of “MENOX.”

MENOX は (1) モジュールがコンパクトで血液充填量が少ない，(2) 血圧損が低い，(3) 耐血漿リーク性に優れ長期使用が可能である等の優れた特徴を有しているものの上市当初より全銘柄についてガス交換能力

の不足が指摘されていた。また近年の開心術における「常温体外循環法」の普及にともない、MENOX のモジュールとしてのガス交換性能の向上改善が最も重要な開発課題となっていた。

(株)クラレより継承した人工肺事業の事業性を早急に確立するためには、生産現場の構築と平行して本改良を実施する必要がある。著者らは、1) MENOX が有する優れた特徴を保持する事、2) 同一製造プロセスでの生産が可能である事、の2点を前提とした場合の最良の方法として中空系膜特性及び簾の最適化を検討した。

人工肺用として要求される膜のガス透過特性を明かにするために酸素及び二酸化炭素の気相 - 膜 - 液相系のガス移動挙動の定量的な解析を試みた。さらに、液体(血液)側のガス移動境膜を破壊するための有効な手段として血流の攪拌の促進と血流ズリ速度の向上に着目し、(1) 中空系外径の細径化、(2) 簾の単位長さ当たりの中空系打ち込み本数の向上、(3) PET 縦系の細径化を検討した。

中空系膜特性及び簾の最適化の検討を進めるに当たり、水を使用した独自の脱気系の代用実験システムを構築し、気体 - 膜 - 液体の系のガス移動機構を単純化することにより、各要因の明確化を図った。人工肺モジュール MENOX のガス交換性能の向上の in vitro による検証は AAMI 基準 (Association for the Advancement of Medical Instrument)<sup>3)</sup> に準じて牛血を使用して実施した。

## 2 理論 (水脱気系)

人工肺として要求されるガス交換性能を発現させる為には膜のガス透過抵抗が液側の境膜抵抗に比較し無視できるよう膜特性を調整する必要がある。気相 - 膜 - 液相系のガスの透過速度は液相側の境膜抵抗により気相 - 膜 - 気相系のガス透過速度より遅くなる。また酸素と二酸化炭素では水への溶解度及び拡散速度が大きく異なり、従ってガスの透過挙動も異なることが推定される。

Fig.3 に脱気系の気相 - 膜 - 液相系のガス透過機構の模式図を示す。液相中の酸素または二酸化炭は液相側境膜を拡散し、膜を透過し、気相側境膜を拡散する。液体中に溶存しているガスの移動流束  $N$  [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}$ ] は液相、膜、気相のガス分圧 ( $P, P_1, P_2, P_g$ ) 及び液相側境膜のガス透過速度  $Q_w$ 、膜のガス透過速度  $Q_m$ 、及び気相側境膜のガス透過速度  $Q_g$  を用いて次のように表される。

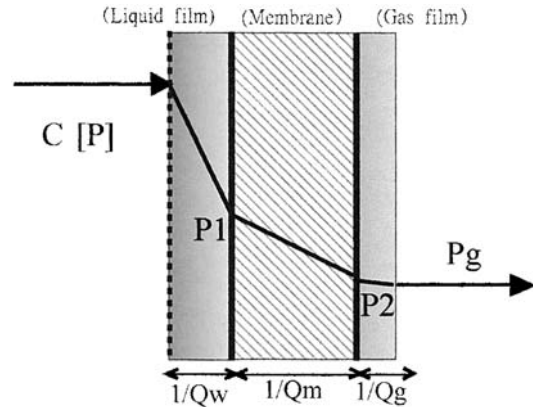


Fig.3 Mass transfer model on two films theory.

$$N = Q_w(P - P_1) \quad (1)$$

$$N = Q_m(P_1 - P_2) \quad (2)$$

$$N = Q_g(P_2 - P_g) \quad (3)$$

(1), (2), (3) 式より

$$N = \frac{P - P_g}{1/Q_w + 1/Q_m + 1/Q_g} \quad (4)$$

ここで、ヘンリーの法則により液中ガス濃度  $C$  [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{水})$ ] は次式で表される。

$$C = kP \quad (5)$$

$k$ : ヘンリー定数 [ $\text{cm}^3(\text{STP ガス}) / \text{cm}^3(\text{水}) / \text{cmHg}$ ]

総括ガス透過度  $Q_t$  [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2/\text{s}/\text{cmHg}$ ] は以下の式で表される<sup>4)</sup>。

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_w} + \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_g} \quad (6)$$

従って (4) 式は以下の式で表される。

$$N = \frac{C - kP_g}{k/Q_t} \quad (7)$$

ここで、気相側を十分に減圧にした条件では気相側のガス分圧  $[P_g]$  を無視することができ (7) 式は以下のよう示すことができる。

$$N = \frac{C}{k/Q_t} \quad (8)$$

Fig.4 に中空系簾積層体のモデル図を示す。Fig.4 中、簾の積層厚  $\Delta h$  で示される微小領域での物質収支をとると、

$$\begin{aligned} C[h] \cdot u \cdot S \cdot L - C[h + \Delta h] \cdot u \cdot S \cdot L \\ = N[h] \cdot S \cdot L \cdot a \cdot \Delta h \quad (9) \end{aligned}$$

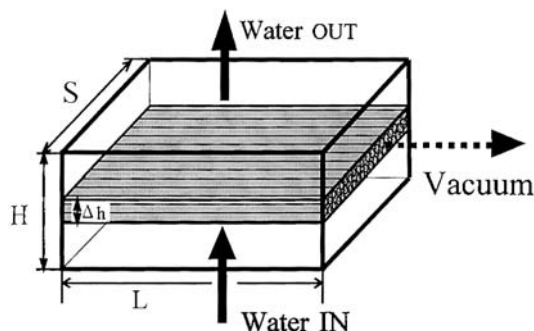


Fig.4 Schematic diagram of stacked hollow fiber mat.

ここで,  $u$  [cm/s] は脱気される水の流速を示し,  $a$  [cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>] は簾積層体の単位体積あたりの膜面積を示す。処理流量  $W$  [cm<sup>3</sup>/s] と以下の関係がある。

$$W = u \cdot S \cdot L \quad (10)$$

式 (8) の関係より式 (9) は以下のように表される。

$$C[h] \cdot u - C[h + \Delta h] \cdot u = \frac{Qt}{k} \cdot C[h] \cdot a \cdot \Delta h \quad (11)$$

この式を整理し微分形に直し以下の関係が得られる。

$$-\frac{k}{Qt} \cdot \frac{dC[h]}{C[h]} = \frac{a}{u} \cdot dh \quad (12)$$

上式を Fig.4 中の  $h=0$  (Water in) で  $C=C_{in}$ ,  $h=H$  (Water out) で  $C=C_{out}$  として解くことにより総括ガス移動速度  $Qt$  は以下の式で示される。

$$Qt = \frac{kW}{A} \ln \left( \frac{C_{in}}{C_{out}} \right) \quad (13)$$

ここで  $C_{in}$  はモジュール入り口での溶存ガス濃度 [ml/ml],  $C_{out}$  は出口での溶存ガス濃度 [ml/ml] を示す。また,  $A$  [cm<sup>2</sup>] =  $L \cdot S \cdot H \cdot a$  は簾積層体の中空系の総膜面積を示す。気相側の境膜抵抗を無視すると気液系のガス移動抵抗は式 (6) より以下の式で表される。

$$\frac{1}{Qt} = \frac{1}{Q_w} + \frac{1}{Q_m} \quad (14)$$

液相の境膜抵抗 [ $1 / Q_w$ ] は水流の剪断速度が大きくなるほど小さくなる。剪断速度は流量に比例 ( $\alpha$ : 比例定数) することから

$$\frac{1}{Q_w} = \alpha W^{-n} \quad (15)$$

と表す事ができる。水の流量を幅広く変えて  $Qt$  を測定し, Wilson plot<sup>5)</sup> を行う事により気相 / 液相系での膜のガス透過速度  $Q_m$  を求める事ができ, さらに式 (15) より各流量における  $Q_w$  を求めることができる。

### 3 水実験による人工肺の評価

上述の理論に基づいて, 水脱気系の実験により, 気相 / 液相系における酸素及び二酸化炭素ガスの膜透過挙動と, 測定が容易なことから膜の品質管理に適用している気相 / 気相系のガス透過速度との関係を明らかにし, 人工肺用として必要なガス交換特性を発現させる最適な膜特性を特定した。また, 液相側境膜抵抗の低減を目的とし, (1) 中空系外径の細径化 (255 $\mu$ m 225 $\mu$ m), (2) 中空系打ち込み本数の増加 (20 本/cm 24 本/cm), (3) 簾の縦系の細径化 (PET 縦系: 30 20 デニール) を実施したモジュールのガス交換性能を評価した。

#### 3.1 実験回路及び方法

Fig.5 に水脱気実験装置の概略を示す。気相側となる中空内部を真空圧力  $6 \times 10^3$  Pa (45 Torr) に保ち, 遠心型血液ポンプにより実験回路に 37°C の水を循環させる。給気用モジュールに二酸化炭素と空気の混合気体を流す事により評価用モジュールの水の入側の溶存ガス濃度を一定 (二酸化炭素濃度=2.5mmol/l ( $P_{CO_2}$ =53mmHg), 酸素濃度=5.6ppm ( $P_{O_2}$ =130mmHg)) に調整する。性能評価用モジュールの出口の溶存酸素濃度及び溶存二酸化炭素濃度を測定しモジュールのガス交換能力を評価する。溶存酸素及び二酸化炭素濃度はカイロン社血液ガス分析装置モデル 348 および東亜電波工業 (株) 隔膜形ポーラグラフ式溶存酸素濃度計モデル DO-32A を用いて測定した。

モジュールに組み込まれた膜の気体 / 気体系の二酸化炭素及び酸素ガスの透過速度は膜の外側のガス圧を種々変化させ, 中空系膜内側へと透過してくるガス透過量とガス圧の関係を示す直線を求め, その傾きより算出した。ガス透過量はガスメーターを使用して測定した。

実験に使用したモジュールを Table 1 に示す。ハウ

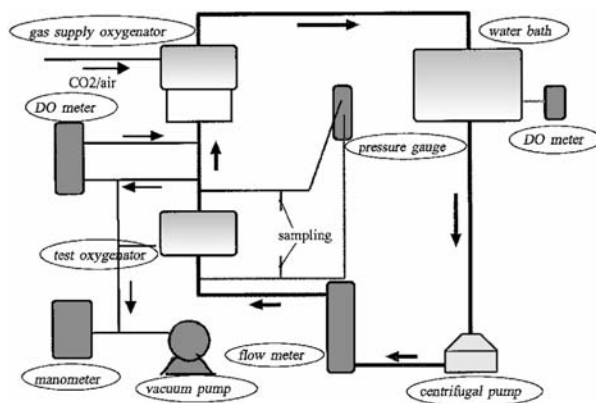


Fig.5 Schematic diagram of the water test circuit.



Table 1 Specification of Modules

Notation	OD/ID* [μm]	Membrane area [m <sup>2</sup> ]	Gas transfer rate(gas-membrane-gas)		Hollow fiber mat	
			Q <sub>O<sub>2</sub></sub> **	Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> **	Density	Thread [denir]
6000-1	255/205	1.20	29	30	20 fibers/cm	30 den
6000-2	225/165	1.32	1.5	4.0	24 fibers/cm	20 den
6000-3	225/165	1.32	3.4	8.9	24 fibers/cm	20 den
6000-4	225/165	1.32	41	41	24 fibers/cm	20 den
6000-5	225/165	1.32	34	36	24 fibers/cm	20 den

\*OD / ID : Dimension of hollow fibers (outer/inner)

\*\*Q<sub>O<sub>2</sub></sub> / Q<sub>CO<sub>2</sub></sub> : Oxygen / Carbon dioxide transfer rate[×10<sup>-5</sup>cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>/s/cmHg]

ジング内への中空糸膜簾の充填率は血流圧損の増加を抑えるために、すべて現行 MENOX と同じ 44% とした。

### 3.2 水脱気実験による Q<sub>t</sub> の算定

1) 総括酸素透過速度 Q<sub>tO<sub>2</sub></sub> は以下の式で表される。

$$Q_{tO_2} = \frac{kW}{A} \ln\left(\frac{P_{in}}{P_{out}}\right) \quad (16)$$

k : 水温 37°C のヘンリー定数 0.000314 [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>/cmHg] P<sub>in</sub>/P<sub>out</sub> : モジュール入/出側溶存酸素分圧 [cmHg]

2) 総括二酸化炭素透過速度 Q<sub>tCO<sub>2</sub></sub> は以下の式で表される。

$$Q_{tCO_2} = \frac{kW}{A} \ln\left(\frac{ctCO_{2in}}{ctCO_{2out}}\right) \quad (17)$$

k : 水温 37°C のヘンリー定数 0.00703[cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>/cmHg]。尚、水中の総溶存二酸化炭素量 ctCO<sub>2</sub> はカイロン社の血液ガス分析装置モデル 348 にて pH 及び P<sub>CO<sub>2</sub></sub> を測定し自動演算により求めた。

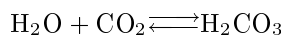
溶存二酸化炭素の総量 ctCO<sub>2</sub> は水中に溶存する CO<sub>2</sub> と [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] の和として以下のように表される。

$$ctCO_2 = kP_{CO_2} + [HCO_3^-]$$

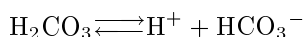
ここで炭酸水素イオン濃度は Henderson-Hasselbach の式より以下の式で求めることができる。

$$[HCO_3^-] = 0.00703 \times P_{CO_2} \times 10^{(pH-6.105)} \quad (18)$$

CO<sub>2</sub> は水と反応して H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を作る。



この反応は極端に左に寄っており 37°C での [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] と溶存 CO<sub>2</sub> の比は 1:500 である。従って [CO<sub>2</sub>] = kP<sub>CO<sub>2</sub></sub> の式は影響されない。H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は更に解離し、



となり、平衡状態は次のように表される。

$$K' = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2]$$

この平衡の移動は極めて早く、[CO<sub>2</sub>] の変化により瞬時に水の pH が変化する。上記の関係により HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオン緩衝系の Henderson-Hasselbach の式は以下に示される。これより (18) 式を導くことができる。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K' + \log([HCO_3^-]/[CO_2]) \\ &= \text{p}K' + \log([HCO_3^-]/kP_{CO_2}) \\ \text{p}K'(37^\circ\text{C}) &= 6.105 \end{aligned}$$

### 3.3 結果及び解析

Fig.6 及び Fig.7 に酸素及び二酸化炭素の膜の気相 / 気相系のガス透過速度と、式 (16) 及び式 (17) より計算された気相 - 膜 - 水の系での総括ガス透過速度の関係を水の各流量をパラメーターとして示した。二酸化炭素の総括ガス透過速度 (Q<sub>tCO<sub>2</sub></sub>[g-w]) は酸素の総括ガス透過速度 (Q<sub>tO<sub>2</sub></sub>[g-w]) の約 10 倍であった。また、Q<sub>tO<sub>2</sub></sub>[g-w] の膜の気相 / 気相系の酸素透過速度 (Q<sub>O<sub>2</sub></sub>[g-g]) 依存性は小さく、例えば水の流量が 6l/min の時、Q<sub>O<sub>2</sub></sub>[g-g] が約 4×10<sup>-5</sup>[cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/s/cmHg] から約 35×10<sup>-5</sup>[cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/s/cmHg] に増加した場合の Q<sub>tO<sub>2</sub></sub>[g-w] の増加は 30% 程度である。一方、Fig.7 より総括二酸化炭素移動速度 Q<sub>tCO<sub>2</sub></sub>[g-w] の膜の気相 / 気相系のガス透過速度 (Q<sub>CO<sub>2</sub></sub>[g-g]) 依存性は極めて大

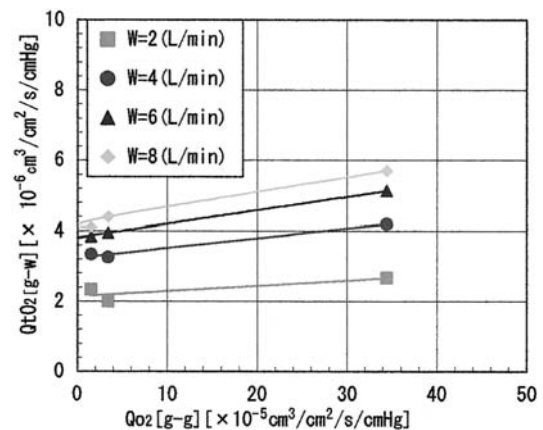


Fig.6 Overall O<sub>2</sub> transfer rate in gas-membrane-water system vs. membrane O<sub>2</sub> transfer rate in gas-membrane-gas system.

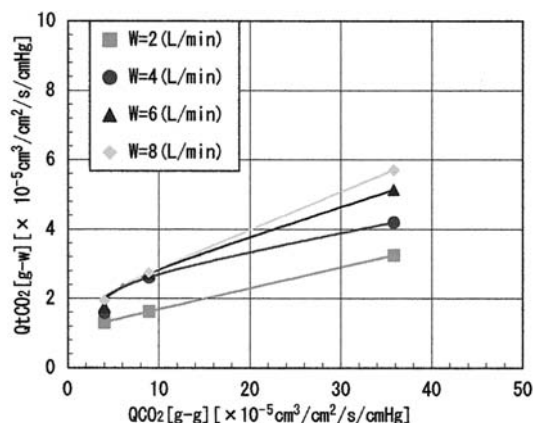


Fig.7 Overall CO<sub>2</sub> transfer rate in gas-membrane-water system vs. membrane CO<sub>2</sub> transfer rate in gas-membrane-gas system.

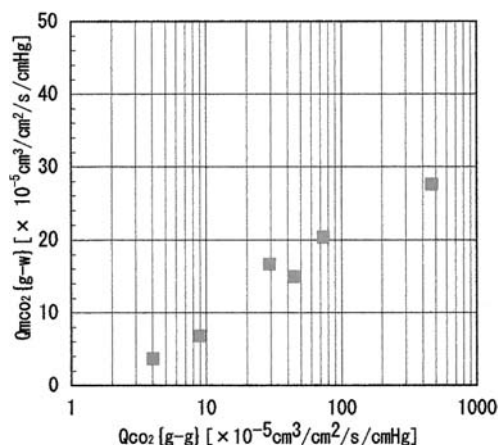


Fig.9 Membrane CO<sub>2</sub> transfer rate in gas-membrane-water system vs. membrane CO<sub>2</sub> transfer rate in gas-membrane-gas system.

きいことが判る。

Fig.8 及び Fig.9 に式 (15) の関係により、酸素及び二酸化炭素について、縦軸に  $1/Q_t$  を横軸に  $W^{-1/3}$  をとり直線の縦軸上の切片から求めた、気相/水系の膜のガス透過速度  $Q_m$  と気相/気相系の膜のガス透過速度  $Q_{[g-g]}$  の関係を示した。Fig.8 より、気相/水系での膜の酸素透過速度 ( $Q_{mO_2}[g-w]$ ) は  $Q_{O_2}[g-g]$  が  $10 \times 10^{-5} [cm^3/cm^2/s/cmHg]$  近辺でほぼ一定となることが判る。このことにより、気体-膜-水(液体)の系において総括酸素透過速度を高めるためには、水(液体)側の境膜の低減が有効であることが判る。

一方、Fig.9 より二酸化炭素の場合は  $Q_{mCO_2}[g-w]$  が  $Q_{CO_2}[g-g]$  の増加と共に増加することが判る。Fig.7 及び Fig.9 より水流量が 6l/min、膜の  $Q_{CO_2}[g-g]$  が約  $10 \times 10^{-5} [cm^3/cm^2/s/cmHg]$  での水側境膜抵抗 ( $1/Q_w$ ) と膜抵抗 ( $1/Q_m$ ) を概算すると、その

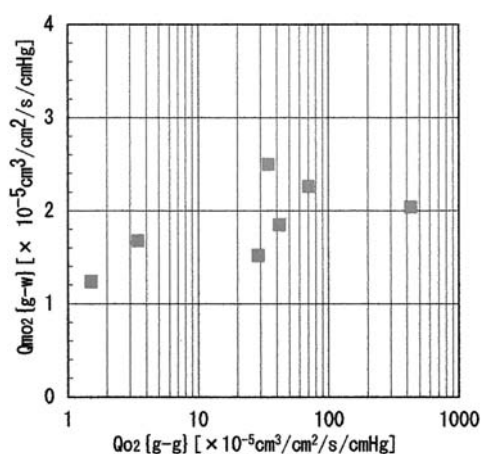


Fig.8 Membrane O<sub>2</sub> transfer rate in gas-membrane-water system vs. membrane O<sub>2</sub> transfer rate in gas-membrane-gas system.

比  $(1/Q_w) / (1/Q_m)$  は約 2 / 1 となる。これは  $Q_{tCO_2}[g-w]$  が通説として認識されている液体側境膜抵抗律速<sup>6)</sup> となっておらず膜の  $Q_{mCO_2}[g-w]$  すなわち  $Q_{CO_2}[g-g]$  にも大きく影響を受けることを示している。

実際の人工肺での二酸化炭素の移動を考えてみると、血液血漿中の二酸化炭素分圧  $P_{CO_2}$  は静脈血で約 46mmHg でありこれを動脈血の  $P_{CO_2}$  の 40mmHg 位まで下げてやれば良い。通常人工肺では膜に純酸素を流しガス交換を行う為、供給される酸素分圧は水蒸気分圧分をのぞいても約 650mmHg もあり酸素の移動に対する推進力は自然肺よりずっと大きい。一方、二酸化炭素の推進力は気相側境膜抵抗が無視できる理想的な状態においても高々 46mmHg である。従って膜型人工肺の設計は二酸化炭素の交換能に対応したものとする必要があり。しかしながら、これまでの検討は酸素についてのものがほとんどであった<sup>7,8)</sup>。

本実験に使用したポリ(4-メチルペンテン-1)を素材とする中空糸膜は製造条件を種々変えることにより膜壁を貫くピンホールを全くない空気分離用膜から、人工肺用途や工業用の脱気膜として最適な特性を有する気液接触用膜まで作り分けることができる。本膜は  $Q_{O_2}[g-g]$  が  $2 \times 10^{-5} [cm^3/cm^2/s/cmHg]$  近辺を越えるあたりからクヌーセン流れを許す微小な連通路が発生し始める。 $Q_{O_2}[g-g]$  が  $10 \times 10^{-5} [cm^3/cm^2/s/cmHg]$  程度ではクヌーセン流れを許す開孔率が 1% 程度の微小なピンホールを有しており<sup>9)</sup>、膜の緻密部と連通路部を透過する酸素ガス量はほぼ同じになっていると推定される。 $Q_{O_2}[g-g]$  を更に高めた膜のガス透過速度は微多孔部を透過するクヌーセン流れ成分が支配的となっており、 $Q_{O_2}[g-g]$  の増加とともに膜壁を貫く微小なピンホールが増加していることを意味している。

$Q_{O_2}$  [g-g] が増加するにつれ膜のガス透過機構がクヌーセン流れ律速になってゆくことは、ASTM-D1434 に準じて圧力法により測定した酸素と二酸化炭素のガス透過速度の比 ( $O_2 / CO_2$ ) が分子量の比の逆数の平方根である 1.17 近辺に収束していることで容易に推測される。

酸素の場合と異なり、気体 / 水の系における膜の二酸化炭素透過速度 ( $Q_{mCO_2}$ ) が  $Q_{CO_2}$  の増加につれて増加するのは、水中における両者の拡散速度の違いによると推定される。すなわち、酸素の約 10 倍の拡散速度を有する二酸化炭素は、水との接触面積は極めて少ないもののガス透過速度が圧倒的に大きい膜の微多孔部が気相 - 液相間のガスの移動に有効に寄与するためであると推定される。

Fig.10 及び Fig.11 に気体 - 膜 - 液体系の総括ガス透過速度と水流量の関係を示す。流速が増加するにつれて水側境膜の薄膜化が進み、酸素、二酸化炭素共に総括ガス透過速度が増加している。中空系の細径化及び簾の最適化を実施したモジュール 6000-5 の総括ガス透過速度が酸素、二酸化炭素共に他のモジュールと比較し大きいことが判る。

酸素の総括ガス透過速度の向上の効果が二酸化炭素の場合より大きいのは先に述べたように、ガスの移動が水側境膜律速となっており、従って境膜の低減の効果がより大きく現れた為である。Fig.11 の 6000-5 と 6000-2 の比較からも  $Q_{tCO_2}$  [g-w] が膜の  $Q_{CO_2}$  [g-g] に大きく影響されることが判る。

人工肺用として最適な膜のガス透過速度は要求される二酸化炭素の除去能力により決定する必要がある。さらにガス透過速度の上限は要求される耐血漿リーク性により決定する必要がある。 $Q_{O_2} \cong Q_{CO_2}$  の下限値は少なくとも  $30 \times 10^{-5}$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/s/cmHg] 以上が好ましい。一方  $Q_{O_2}$  の上限値は人工肺の適用用途 (開心術, ECMO, PCPS) 及び適用方法 (併用される薬剤の種類及び量, 他) を十分に考慮して決める必要がある。

$Q_{O_2} \cong Q_{CO_2}$  が  $120 \sim 150 \times 10^{-5}$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/s/cmHg] の DIC 膜を組み込んだモジュールのアルブミンとリン脂質を混合した生理食塩水での血漿リーク代用試験において、24 時間経過後においてもアルブミンのリークがないことを確認している。このことより少なくとも開心術においては膜の  $Q_{O_2}$  は  $30 \sim 150 \times 10^{-5}$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/s/cmHg] が適していると判断できる。一週間以上の連続使用が一般的である ECMO 用途への適用を前提とする場合は長期の動物実験も含めたさらなる検討が必要である。

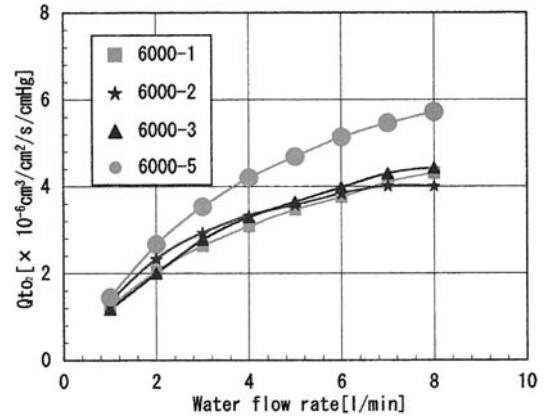


Fig.10 Overall  $O_2$  transfer rate in gas-membrane-water system vs.  $O_2$  transfer rate in gas-membrane-gas system.

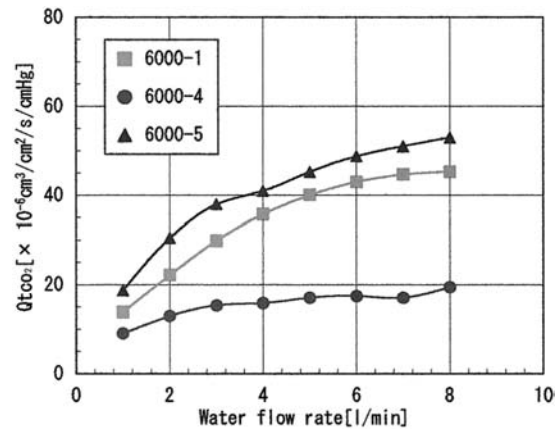


Fig.11 Overall  $CO_2$  transfer rate in gas-membrane-water system vs.  $CO_2$  transfer rate in gas-membrane-gas system.

#### 4 牛血液による性能評価

人工肺の性能代用評価法として世界で広く行われている牛鮮血を使用した AAMI 基準に準じて中空系膜のガス透過特性及び中空系外径、簾の最適化を実施した改良 MENOX の性能向上を確認した。

##### 4.1 実験回路及び方法

Fig.12 に牛血実験回路を示す。抗凝固処理した牛新鮮血を回路に循環させながら脱酸素用人工肺により標準静脈血を調整し、試験用人工肺の気相側に酸素を流しガス交換を行う。試験用人工肺の入口及び出口での血液ガスを測定し人工肺のガス交換能力を算出する。

血液ガスの分析はカイロン社血液ガス分析装置モデル 348 により測定した。

AAMI の標準静脈血は以下のように調節する。

- ①酸素飽和度 ( $SvO_2$ ) :  $65 \pm 5\%$
- ②ヘモグロビン (Hb) :  $12 \pm 1$  g/dl
- ③過剰塩基 (BE) :  $0 \pm 5$  mEq/l

- ④二酸化炭素分圧 (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>) : 45 ± 5mmHg
  - ⑤血液温度 : 37 ± 2°C
- 人工肺のガス交換能力は気相側から血液中に付加される酸素及び血液から気相側へと除去される二酸化炭素の移動速度で表し、以下の式で算出する。

$$\text{血中ガス移動速度 [ml/min]} = \Delta C \times W$$

ΔC : 血中ガスの濃度変化 [ml(ガス)/ml(血液)]  
 W : 血液流量 [ml/min]

血液中の酸素含量 (CO<sub>2</sub>[ml/dl]) は以下の式で計算する。

$$CO_2 = (O_2 \text{ 飽和度} / 100 \times 1.39 \times \text{血液 Hb 濃度}) + (0.00314 \times P_{O_2})$$

1.39 : 1gの Hb に結合しうる O<sub>2</sub>量 [ml]

0.00314 : 血液中 (37°C) への O<sub>2</sub>溶解度 [ml/dl/mmHg]

P<sub>O<sub>2</sub></sub> : 血液 O<sub>2</sub>分圧 [mmHg]

また、血液中の CO<sub>2</sub>濃度 (ctCO<sub>2</sub>) は以下の式で算出する。

$$ctCO_2 = kP_{CO_2} + [HCO_3^-]$$

ここで Henderson-Hasselbach の式より

$$[HCO_3^-] = 0.0703 \cdot P_{CO_2} \cdot 10^{(pH - 6.105)}$$

0.0703 : 血液 (37°C) の CO<sub>2</sub>の溶解度 [ml/dl/mmHg]

血液ガス分析装置は血中の溶存 CO<sub>2</sub>ガス濃度及び pH を同時に測定し、上式により [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 濃度を演算している。

血液中の溶存 CO<sub>2</sub>の挙動は水とは異なる。血液の pH は約 7.4 に保たれており、且つ [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] / [CO<sub>2</sub>] は約 20 / 1 に保たれている。従って P<sub>CO<sub>2</sub></sub> が 40mmHg の動脈血では [CO<sub>2</sub>] = 1.2mmol/l, [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 24mmol/l が保たれていることになる。

#### 4.2 結果及び考察

Fig.13 及び Fig.14 に牛血を用いて AAMI 基準に準じて測定した人工肺モジュールのガス交換性能を示す。

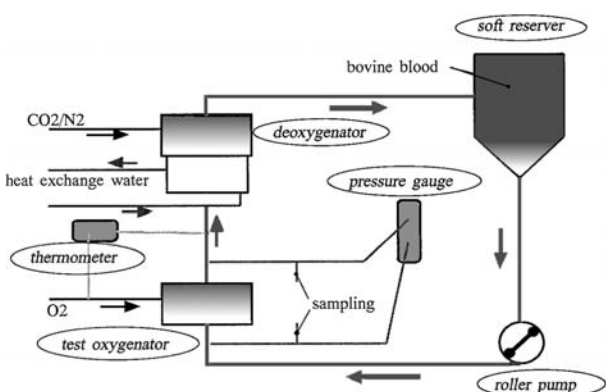


Fig.12 Schematic diagram of the bovine blood test circuit.

図中の直線は大人の生体肺のガス交換能を基準として定められた AAMI の標準血液流量を示す。酸素の場合の標準血液流量とは 37°C で 12g/dl の Hb を含有し、O<sub>2</sub>飽和度 65%、溶存 CO<sub>2</sub>分圧 45mmHg で過剰塩基 (BE) 0 の血液が、人工肺を通ることにより、その O<sub>2</sub>含有量が 45ml (ガス) / l (血液) だけ増加する血液流量 (l/min) のことであり、二酸化炭素の場合は血液中の CO<sub>2</sub>含有量が 38ml (ガス) / l (血液) だけ減少する血液流量 (l/min) のことである。ガス移動速度がこの直線を上回る場合は静脈血が人工肺を通過する事により完全に動脈血化される事を意味している。優れたガス交換能を有する人工肺とは高流量までこの直線を上回るガス交換速度を保持できるものである。

ガス透過性の低い中空糸膜を適用したモジュール 6000-2 及び 6000-3 の二酸化炭素除去能力は極めて低いことが判る。中空糸膜のガス透過性を高め、中空糸膜の細径化と簾の最適化を実施した人工肺モジュール 6000-4 は、酸素付加能力及び二酸化炭素除去能力共に大人の常温体外循環に対応できる能力の目安となる

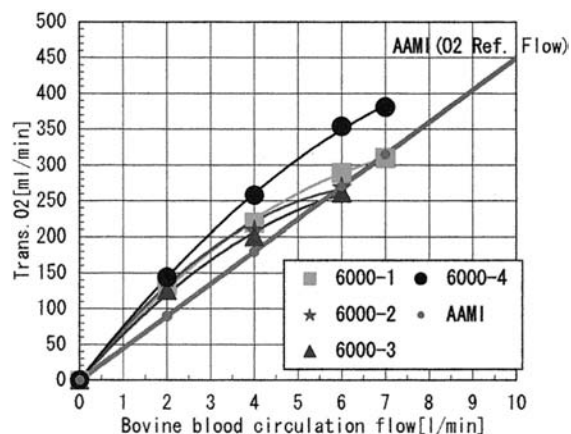


Fig.13 Oxygen transfer rate vs. blood flow rate.

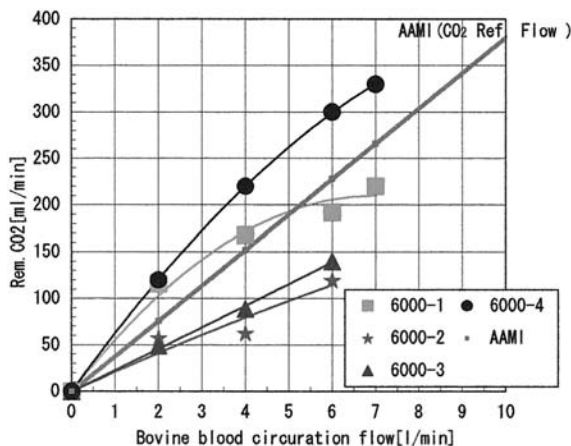


Fig.14 Carbon dioxide removal rate vs. blood flow rate.

7l/min の血流量においても標準血液流量を上回っており、従来の MENOX : 6000-1 と比較して大幅にガス交換能力が改善していることが判る。

## 5 結語

水を使用した脱気系の実験システムを構築し、気相 - 膜 - 液相系のガスの移動機構を解析する事により人工肺用として最適な膜特性の設計指針を得た。

$Q_{mO_2}[g-w]$  は  $Q_{O_2}[g-g]$  が  $10 \times 10^{-5} [cm^3(STP)/cm^2/s/cmHg]$  近辺で約  $2 \times 10^{-5} [cm^3(STP)/cm^2/s/cmHg]$  となり飽和する。 $Q_{mO_2}[g-w]$  は総括ガス移動速度  $Q_{tO_2}$  の 5~10 倍であることから気相 - 膜 - 液相系での酸素の移動は液相側の境膜抵抗律速であることが判った。一方、二酸化炭素の場合、 $Q_{mCO_2}[g-w]$  は、 $Q_{CO_2}[g-g]$  の増加と共に増加し、水の流量が 6l/min での液相側境膜抵抗と膜透過抵抗の比は約 2 / 1 である。従って人工肺のガス交換性能を向上させるためには、 $Q_{CO_2}[g-g]$  の向上と液相側境膜の有効な破壊が必要であることが判った。人工肺用として膜の  $Q_{CO_2}[g-g]$  は少なくとも  $30 \times 10^{-5} [cm^3(STP)/cm^2/s/cmHg]$  以上必要である。

液体 (血液) 側のガス移動境膜を破壊するための有効な手段として血流の攪拌の促進と血流ズリ速度の向上に着目し、(1) 中空糸外径の細径化、(2) 簾の単位長さ当たりの中空糸打ち込み本数の向上 (血流路の細分化)、(3) 簾 PET 縦糸の細径化 (糸のパッキング性の向上) を実施し、水脱気システムによる評価実験によりその最適値を詳細に検討し、さらに、牛血実験により、一連の改良を実施した改良 MENOX の大幅なガス交換能力の向上を確認した。

本報では MENOX の 6000 タイプでの検討結果のみ報告したが、今回の中空糸膜及び簾の最適化によるモジュールのガス交換能の向上へのアプローチは MENOX 全銘柄に共通して適用する事ができ、小児用 (2000 タイプ)、子供用 (4000 タイプ)、大人用 (6000 タイプ) の全銘柄のガス交換性能の一挙の改良を可能とするものであった。

改良 MENOX (MENOX  $\alpha$ ) は国立循環器病センター (6000 タイプ) 及び熊本大学 (2000 タイプ) における動物実験により、ガス交換性能の向上が確認され、血流圧損、溶血特性、耐血漿リーク特性等のその他の特性は現行 MENOX と同レベルである事が確認されている。また、本格上市に先駆けて臨床研究を依頼したいいくつかの病院からもその性能向上が十分実感できるとの評価を得ている。これらの研究結果は学会で報告され次第詳しくお伝えしたい。

MENOX  $\alpha$  の上市が当社の人工肺事業の事業性確立のための第一歩となる事を期待する。

## 引用文献

- 1) 大日本インキ化学工業, 特願平 5-6656
- 2) 大日本インキ化学工業, 特公平 7-121340, EP 0299381, USP466481
- 3) Standard for blood/gas exchange devices (oxygenators). Association for the Advancement of Medical Instrumentation (AAMI). Revision (Draft) (1982)
- 4) H. Yasuda, et al. : Transfer of gas to dissolved oxygen in water via porous and nonporous polymer membranes, J. appl. polym. sci., vol.16, 595 (1972)
- 5) 加藤滋雄, 吉田文武: 新しい膜型人工肺について, 人工臓器, vol.3(5), 324-329 (1974)
- 6) Shigeo. Katoh, Fumitake. Yoshida : Carbon Dioxide Transfer in a Membrane Blood Oxygenator, Annals of Biomedical Engineering, vol.6, 48-59 (1978)
- 7) 加茂純, 浜田栄一, 他: 微多孔質中空糸膜を使用した新規な人工肺の試作と実験的検討, 人工臓器 vol.14(3), 1637-1640 (1985)
- 8) 谷下一雄, 辻隆之, 他: 複合膜ホローファイバ人工肺および均質膜シリコンホローファイバ人工肺の膜抵抗の検討, 人工臓器, vol.20(3), 1071-1076 (1991)
- 9) H. Yasuda, J. T. Tsai : Pore Size of Microporous Polymer Membranes, J. appl. polym. sci., vol.18, 805-919 (1974)



新事業推進本部

SS 膜技術開発プロジェクト  
主任研究員

高武 正義

KOUTAKE Masayoshi



新事業推進本部

SS 膜技術開発プロジェクト

松田 智昌

MATSUDA Toshiaki



新事業推進本部

SS 膜技術開発プロジェクト

辻浦 祥司

TUJIURA Yoshizi

# Characterization of Acrylates Used for UV-Curable Resins by GC/MS

Thomas MAREK and Ulrich GRÖLLMANN

Polyfunctional acrylates used in UV-curable resins were analyzed by GC/MS and GPC. Commercially available products dealt with here are acrylates like hexane diol diacrylate (HDDA), tripropylene glycol diacrylate (TPGDA), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), and polyether acrylates like ethoxylated trimethylolpropane triacrylate (EOTMPTA) and propoxylated glycerol triacrylate (GPTA). In the former group, up to five oligomeric fractions are present as found by GPC, whereas in the latter the alkoxylation and the final acrylation leads to a complex mixture of components differing in molecular weight and structure. Both features could be elucidated unambiguously for most of the major components by GC/MS using chemical ionization.

## 1 Introduction

In the past decades UV-curable resins have gained a considerable importance in the printing ink and coatings sector, since they enable the formulator to design virtually solvent-free compositions to meet the steadily increasing health and environmental restrictions. Furthermore, these resins provide to the coating high quality features unmatched by other systems.

Among the large variety of resins available commercially, there are for instance di- and polyfunctional monomers like hexane diol diacrylate (HDDA), tripropylene glycol diacrylate (TPGDA), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), pentaerythritol tri- or tetraacrylate (PETA) etc., which are used as reactive diluents. An overview on these materials, their synthesis and properties is given in the literature.<sup>1-3)</sup>

Alternatively, ethylene oxide (EO) or propylene oxide (PO) can first be added to the polyol as starting material resulting in a polyether chain of a certain length with a hydroxyl group at its end, which is esterified finally with acrylic acid. The polyether acrylates, which have become widely accepted in the market, are e.g. ethoxylated trimethylolpropane triacrylate (EOTMPTA) and propoxylated glycerol triacrylate (GPTA).

Although the acrylation of polyols seems to be a simple process, often a variety of by-products is obtained, their type and concentration strongly depend on the processing steps and the additives used. This has been shown impressively by R. H. Hall et al.<sup>4)</sup>, who modeled the synthesis of HDDA, TPGDA, TMPTA, and PETA, and investigated the compounds in depth by chromatographic and spectroscopic techniques.

Since the monomers have been proven to contain by-products, this applies even more to the polyether acrylates, because the intermediate step of epoxide

addition occurs at random. Thus, a much more complex mixture of acrylate fractions is to be expected.

The objective of our work presented here is to identify the major components of two polyether acrylates, viz. EOTMPTA and GPTA; to our knowledge such an investigation has not been published until now. Besides gel permeation chromatography (GPC), we mainly used gas chromatography (GC) in combination with a mass spectrometer (MS). Additional to the classical electron impact ionization (EI), we applied chemical ionization (CI) using methane as reagent gas. The analytical results may hopefully give useful advice to the chemical engineer on how to control the manufacturing process to obtain an optimized product.

## 2 Experimental

The monomers HDDA, TPGDA, and TMPTA and the polyether acrylates EOTMPTA and GPTA were commercially available products received from various sources. N-Methyl-N-trimethylsilyl trifluoroacetamide (MSTFA) was obtained from CS-Chromatographie Service, Langerwehe. HPLC-grade acetonitrile and acetone were obtained from Merck, Darmstadt. Helium 5.0 and methane 4.5 were purchased from Messer-Griesheim, Frankfurt. Tetrahydrofuran (THF), HPLC-grade, was obtained from Promochem, Wesel.

The GC analyses were carried out on a combination of a Hewlett-Packard HP 5890 GC, and a HP 5989A MS Engine. The instrument was fitted with a 25 m × 0.32 mm ID × 0.52 μm HP-1 fused silica capillary column. The sample solution was injected into a split injector, set to a temperature of 250 °C. The programmed oven temperature started at 120 °C, held for 1.5 min, and was then raised to 305 °C at a rate of 20 °C/min, and was held at the final level for 10 min. The carrier gas was helium, controlled in constant pressure mode at 4 psi. The interface was

set to a temperature of 250 °C. The MS was operated using full scan either in EI mode at 70 eV, or in positive CI mode, using methane as reagent gas. The source temperature was set to 200 °C and the quadrupole temperature to 120 °C.

The GPC instrument consisted of a Perkin-Elmer (PE) Series 250 pump, a column oven and a RI-detector (Shodex RI-71), equipped with one 100 Å and one 500 Å column, 8 × 300 mm, 5 μm particle size (Polymer Standard Service, Mainz). The sample solutions were injected using a PE autosampler ISS-200. The columns were calibrated within the molecular weight (MW) range from 92 to 34,000 g/mol using toluene and polystyrene standards. The eluent was THF, flowing at 1.0 mL/min.

Approximately 25 to 30 mg of the sample were dissolved in 1 mL acetonitrile and then 1 μL of this solution was injected into the GC. For the derivatization series, about the same sample amount was taken and mixed with 0.20 mL MSTFA, then heated to 80 °C for 20 min. The solution was filled up with acetonitrile to make 1.0 mL. Again, 1 μL of the solution was injected into the GC. In the case of analyses in CI mode, the amounts of the sample and of the derivatizing agent were doubled for a better detection, the injected volume, however, remained the same. For the GPC analysis, about 40 to 50 mg of the sample were dissolved in 3 mL THF, 20 μL of the solution were injected onto the columns.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 GC of Acrylic Monomers (HDDA, TPGDA, TMPTA)

The assays of the di- and trifunctional acrylic monomers HDDA, TPGDA and TMPTA were checked by GC/MS. HDDA and TMPTA show practically only one peak in the chromatogram, several other components are less than 1 % in peak area relative to the main peak. The chromatogram of TPGDA shows a main peak and two smaller ones on either side, which overlap each other partially. The retention times of the latter relative to the main peak differ by less than 0.1 min. The silylation of the three monomers has no effect on the peak pattern, thus, the hydroxyl groups have been esterified completely.

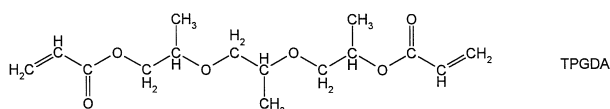
The EI-mode spectra of all the major GC peaks show a base peak at  $m/z=55$ , which is typical for acrylates, since this fragment is attributed to the acryloyl ion ( $\text{Acr}^+ \equiv [\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{O}]^+$ ). Furthermore, the spectrum of TPGDA shows another intense peak at  $m/z=113$ ; the fragment is assigned to an ion in which a propyloxy unit is attached to

the acryloyl group (Acr). Other fragments like the molecule ion peak can not be detected, hence the acrylates are not confirmed definitely by MS alone. Evidently, the ionization by 70 eV electrons is rather energetic and leads to a too strong fragmentation to yield valuable information for an identification.

Therefore, we expected to observe the molecule ion peak by a softer ionization like CI using methane as reagent gas. In fact, for all monomers the molecule ion  $[M+1]^+$  is found, however, its abundance is quite low in the case of TPGDA and TMPTA.

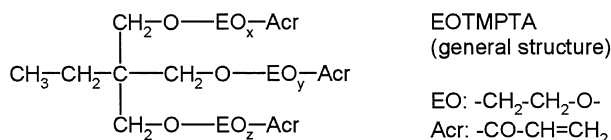
The monomers HDDA (MW=226 g/mol) and TMPTA (MW=296 g/mol) show another typical fragment at  $m/z=155$  and 225, respectively, which results from the molecule ion by the loss of an acryloyloxy group (Acr-O, 71 amu) as neutral fragment.

For TPGDA all the CI spectra scanned across the three GC peaks resemble each other extensively. Thus, the components should be quite similar in their chemical structure. We suppose that the cluster of peaks represents isomers only differing in the tripropylene glycol part of TPGDA. Its structure as shown here is generalized, there exist stereoisomers due to the asymmetric carbon atoms and structural isomers depending on how the PO addition to the starter molecule has occurred in the TPG synthesis.



#### 3.2 GC of Ethoxylated Trimethylolpropane Triacrylate (EOTMPTA)

The synthesis of EOTMPTA is expected to result in a mixture of homologues and isomers differing in the number and the distribution of the EO units in the three chains ( $x,y,z=0,1,2, \dots$ ; see general structure) attached to the hydroxyl groups of TMP. The aim of the GC/MS analysis is to determine the MW of the fractions and their chain constituents.



In the GC of EOTMPTA six fractions show up, as detected by the MS run in EI mode, see Fig.1. The third and fourth fractions are split into a pair of peaks. A silylation of the sample has no effect on the peak pattern, thus, the hydroxyl groups have

been acrylated completely. The EI-MS of all peaks show fragments of  $m/z = 55$  and  $99$  as the only intense peaks, except the first GC peak, which does not show the fragment of  $99$ . As discussed earlier, the former fragment is typical for acrylates, whereas the latter is attributed to the ion  $[\text{Acr} - \text{OC}_2\text{H}_4]^+$ .

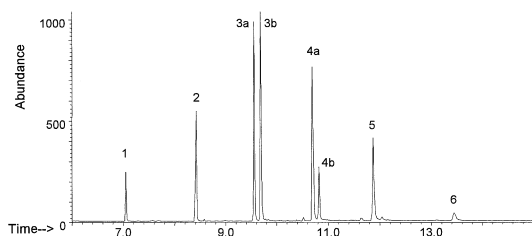


Fig.1 EI-MS total ion chromatogram of EOTMPTA.

The first component is identified unambiguously as TMPTA, since its retention time is equal to and the MS is identical to the authentic TMPTA sample measured before. However, the spectra of all the other components contain no significant peaks by which the components could be elucidated.

On the other hand, by applying CI, the spectra convey much more information for an interpretation, as is exemplified for the pair of GC peaks 3a and 3b, see Fig.2. The molecule ion peak  $[\text{M} + 1]^+$  and in some cases the  $[\text{M} + 29]^+$  adduct is detected, so the MW of each particular component can be derived as listed in Table 1. Only in the spectrum of peak 6 the  $[\text{M} + 1]^+$  ion is missing; this is plausible, since the GC peak is rather small, and the absolute abundance of the MS fragments accordingly is much lower

than for the other fractions. Consequently, the very weak molecule ion peak vanishes in the noise. Nevertheless, the MW of peak 6 can be inferred from the typical fragment  $[\text{M} - 71]^+$  of  $m/z = 445$ ; further, the fragment of  $m/z = 498$  originates from a loss of water ( $[\text{M} - 18]^+$ ) that may sometimes occur in certain polyethylene oxide derivatives.<sup>5)</sup>

The MW of two consecutive GC peaks differ exactly by 44 amu, i.e. by one EO unit; for each pair of peaks (3a/b and 4a/b, respectively) the MW is the same, indicating that the components differ in structure only, *vide infra*. The complete structure elucidation of all ethoxylated fractions by their CI-MS will be explained below.

The structure of mono-ethoxylated EOTMPTA (MW=340 g/mol) is obvious. There are two characteristic fragment ions present in the CI-MS, the  $[\text{M} - 71]^+$  ion ( $m/z = 269$ ) and the  $[\text{M} - 115]^+$  ion ( $m/z = 225$ ). Both are formed by the cleavage of the bond between the methylene group and the oxygen in the TMP part.

For the di-ethoxylated TMPTA (MW=384 g/mol), there are two isomeric structures possible, depending on whether the second EO unit adds either to another free hydroxyl group of TMP or to the first EO unit. Actually, both isomers are found in the GC peaks 3a and 3b, respectively. In the CI-MS of the GC peak 3a, the medium intense peak of  $m/z = 269$  originates from the molecule ion by the release of an Acr-O-EO unit as neutral fragment (115 amu). The fragment of  $m/z = 99$  is the base peak

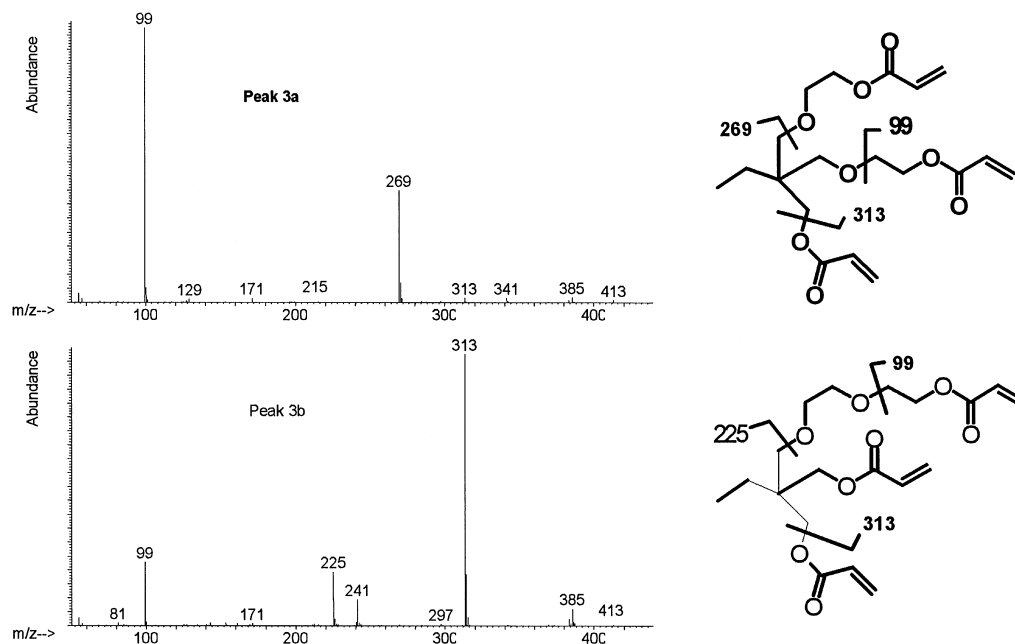


Fig.2 CI-MS of the pair of GC peaks 3a (upper MS) and 3b (lower MS) of EOTMPTA. The structures and the significant fragmentations are shown on the right.



Table 1 Results of the GC/MS Analyses of EOTMPTA

For the GC peaks 1 to 6 there are given the most important fragment ions and their relative abundance (in italics) found in CI-MS, the molecular weight (MW), and the assigned structure.

GC peak no.	fragment ions and relative abundances of CI-MS (m/z)(%)	MW (amu)	structure and significant fragmentations
1	55 (4), 153 (2), 225 (100) [M-71], 297 (2) [M+1]	296	$  \begin{array}{c}  \begin{array}{c}  \text{225} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2  \end{array}  \end{array}  $
2	55 (4), 99 (37), 212 (2), 225 (25), 269 (100) [M-71], 341 (3) [M+1], 369 (1) [M+29]	340	$  \begin{array}{c}  \begin{array}{c}  \text{225} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{EO-CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2  \end{array}  \end{array}  $
3a	55 (3), 99 (100), 129 (2), 269 (40), 313 (2) [M-71], 385 (2) [M+1], 413 (1) [M+29]	384	$  \begin{array}{c}  \begin{array}{c}  \text{269} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{EO-CO-CH=CH}_2 \\  \text{EO-CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2  \end{array}  \end{array}  $
3b	55 (3), 99 (23), 153 (2), 225 (20), 241 (10), 313 (100) [M-71], 385 (6) [M+1]	384	$  \begin{array}{c}  \begin{array}{c}  \text{225} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{EO}_2\text{-CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2  \end{array}  \end{array}  $
4a	55 (3), 99 (100), 241 (19), 269 (41), 313 (33), 357 (4) [M-71], 429 (19) [M+1], 457 (1) [M+29]	428	$  \begin{array}{c}  \begin{array}{c}  \text{269} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{EO}_2\text{-CO-CH=CH}_2 \\  \text{EO-CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2  \end{array}  \end{array}  $
4b	55 (3), 99 (32), 225 (24), 269 (1), 285 (5), 357 (100) [M-71], 429 (10) [M+1]	428	$  \begin{array}{c}  \begin{array}{c}  \text{225} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{EO}_3\text{-CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2  \end{array}  \end{array}  $
5	55 (5), 99 (100), 241 (36), 269 (31), 285 (11), 313 (66), 357 (25), 401 (6) [M-71], 473 (33) [M+1]	472	$  \begin{array}{c}  \begin{array}{c}  \text{269} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{EO}_3\text{-CO-CH=CH}_2 \\  \text{EO-CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2  \end{array}  \end{array}  $
6	55 (17), 99 (100), 241 (30), 269 (43), 285 (23), 313 (54), 357 (57), 401 (18), 445 (6) [M-71], 498 (11) [M-18]	516*	$  \begin{array}{c}  \begin{array}{c}  \text{269} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\  \text{CH}_2\text{O} \\  \text{CH}_2\text{O}  \end{array}  \begin{array}{c}  \text{EO}_4\text{-CO-CH=CH}_2 \\  \text{EO-CO-CH=CH}_2 \\  \text{CO-CH=CH}_2  \end{array}  \end{array}  $

\* Due to missing molecule ion peak [M+1]<sup>+</sup> the MW is deduced by the fragments 445 and 498.

both in the EI-MS and in the CI-MS. Since the formation of the ion  $[\text{Acr} - \text{OC}_2\text{H}_4]^+$  is highly favored, the isomer having two such units ( $x=y=1, z=0$ ) seems more probable than the alternate structure, where both EO units are neighbored in the same chain ( $x=2, y=z=0$ ). The latter structure is attributed definitely to the GC peak 3b, because the fragment ion of  $m/z=225$  can be explained only by a loss of an Acr-O group with two adjacent EO units, thus, it is a key fragment for the structure elucidation.

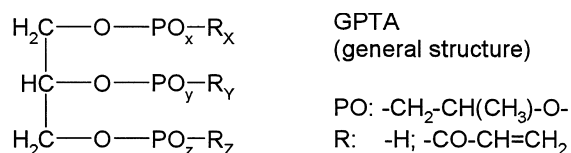
The same fragment of  $m/z=225$  of similar abundance is also found in the spectrum of the GC peak 4b. This fact proves that the three EO units all are located in the same chain. On the other hand, in the CI-MS of GC peak 4a (MW=428 g/mol), there are two fragments of fair abundance of  $m/z=269$  and 313, which result from a neutral loss of an Acr-O group attached to two EO units (159 amu) or one EO unit (115 amu), respectively. Therefore, the three EO units cannot be distributed evenly onto the chains of TMP.

In the case of tetra- and penta-ethoxylated TMPTA, only one GC peak is found for either homologue (i.e. GC peaks 5 and 6, respectively). The separation of isomers, if present, could not be achieved by the applied method. Principally, there are four or, respectively, five different distributions of EO units possible. Unfortunately, because of so many variations an unambiguous structure elucidation cannot be derived from the CI-MS only. However, by the medium abundant fragment of  $m/z=269$  present in the CI-MS of both peaks, we suggest strongly the structures given in Table 1 in analogy to the peaks 3a and 4a: In the latter isomers with  $y=1$  and  $z=0$ , the cleavage of the methylene-oxygen bond in the other chain next to the quarternary carbon is favored obviously. This assumption infers for the tetra- and penta-ethoxylated TMPTA fractions that there are three or, respectively, four EO units in one chain.

Concluding the CI-MS characteristics of the EOTMPTA isomers, we can state generally first that the  $[M - 71]^+$  fragments form the base peak for those isomers in which only one chain is ethoxylated ( $y=z=0$ , GC peaks 2, 3b, and 4b), and second that the fragment of  $m/z=99$  forms the base peak for those in which exactly two chains are ethoxylated ( $x, y > 0, z=0$ , GC peaks 3a, 4a, 5, and 6).

### 3.3 GC of Propoxylated Glycerol Triacrylate (GPTA)

Similarly to EOTMPTA, GPTA is expected to represent a complex mixture of homologues and isomers. The number of the PO units in the three chains attached to the glycerol part varies ( $x, y, z=0, 1, 2, \dots$ ), as the hydroxyl end group of each chain either is acrylated or remains unaltered,  $R_X, R_Y, R_Z = \text{H}$  or Acr, see general structure. By the way, the center chain  $-\text{PO}_y - R_Y$  has a chemical environment different to the outer ones, since it is attached to a secondary carbon, whereas the latter are attached to primary carbons. Consequently, in GPTA there are more variations possible with respect to the distribution of PO units than in EOTMPTA, which has three equivalent chains.



The GC of GPTA measured in EI mode shows six major peaks, some of which appear as pair of overlapping isomers, see Fig.3, upper trace. As expected, the fragment of  $m/z=55$  typical for acrylates is present in the spectra of all peaks. Another common and quite abundant fragment is found at  $m/z=113$ , which is assigned to the PO-Acr group and which also has been found in TPGDA. In the GC peaks 3 and 5, there is found a fairly abundant peak of  $m/z=59$  that is typical for isopropanol derivatives. Presumably, the peaks comprise incompletely acrylated fractions with hydroxypropyl end groups, able to be derivatized.

Actually, by silylation the odd numbered peaks are shifted to longer retention times, which generally is the case for silylated compounds separated on non-polar columns. The derivatized fractions are also recognized by their typical fragment of  $m/z=73$ , which represents the trimethylsilyl (TMS) ion  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ . On the other hand, the loss of a methyl group released from the molecule ion (i.e.  $[M - 15]^+$ ) is missing, which normally appears in TMS derivatives. Unfortunately, molecule ions or other larger fragments can not be detected in none of the EI-MS, neither with nor without derivatization, so the MW of the fractions remain uncertain.

Therefore, the silylated sample was analyzed by CI-MS, see Fig.3, lower trace. As in the case of EOTMPTA, the CI-MS of GPTA reveal essentially more information than the spectra measured in EI-mode. With the exception of the peaks 5a and 5b,

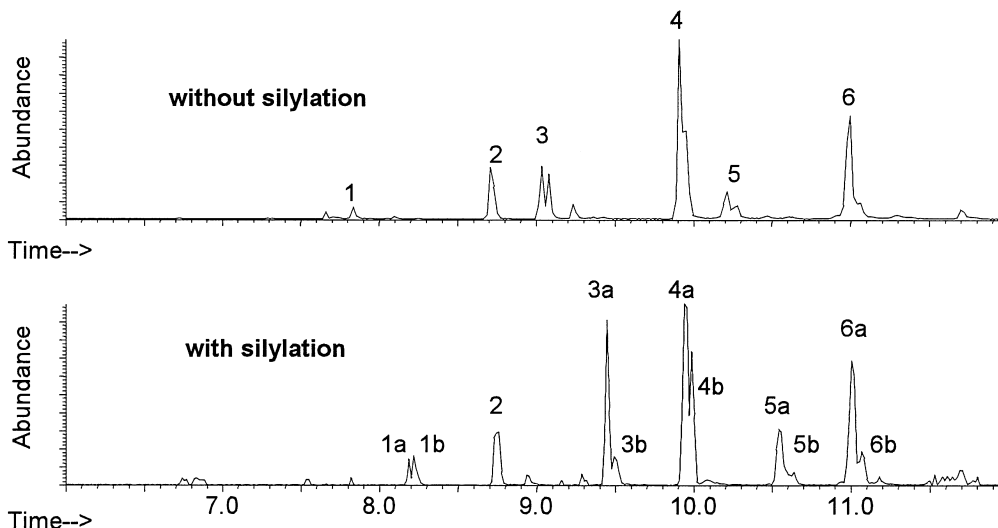
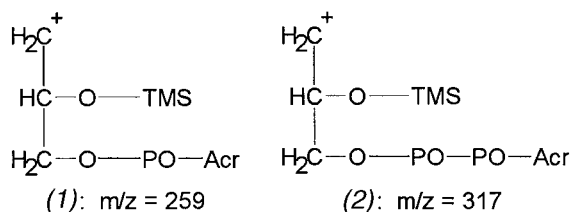


Fig.3 Total ion chromatograms of non-derivatized GPTA (upper trace, EI-MS) and GPTA after silylation with MSTFA (lower trace, CI-MS).

in all spectra the molecule ion  $[M + 1]^+$ , and in some cases the  $[M - 1]^+$  ion is found; in the derivatized fractions the typical  $[M - 15]^+$  ion is found, too, see Table 2. Hence, the MW of the fractions are derived from the CI-MS, and consequently, the total number of PO units and acrylic functions are inferred definitely. The MW of the fractions which appear as GC peaks 1, 2, etc. increases with retention time, however, the MS of each pair of GC peaks, designated by a and b, show the same MW representing structure isomers.

As expected, in all the CI-MS we find a cleavage between the primary carbon and the ether oxygen of the glycerol part as one of the most favored fragmentation pathways. The bond splitting between a primary and the secondary carbon is also observed in some cases. In both instances valuable information is obtained for the structure elucidation, which will be exemplified below.

The spectra of the peaks 1a, 3a, and 5a resemble each other in that they have in common a base peak at  $m/z = 113$  and another fragment at  $m/z = 259$  which is attributed to structure (1). In the case of peak 1a and 3a, there is a further fragment found at  $m/z = 317$  which we assign to (2).

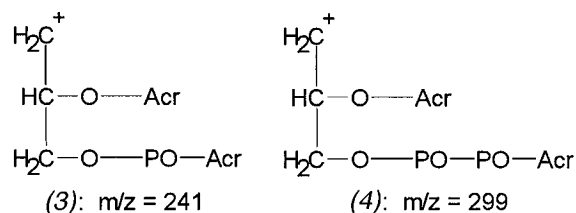


As the component 1a is identified as di-propoxylated glycerol diacrylate by its MW, both

sub-structures can not be present in the same molecule. Therefore, peak 1a comprises at least two isomers co-eluted at the same retention time, the chain constituents of both isomers are depicted in Table 2. It should be emphasized that in the structure assignments of all the fractions and isomers only the chain constituents are given, a particular chain, however, can generally not be attributed to either a primary or secondary carbon.

Analogously, the peaks 3a and 5a are identified as diacrylates of tri- and tetra-propoxylated glycerol, in which one chain comprises one PO unit and another chain comprises two or three PO units, respectively. So, one hydroxyl group of glycerol is neither propoxylated nor acrylated. Because of sterical reasons, we suppose that this applies for the secondary group.

The spectra of the peaks 1b, 3b, and 5b have in common a base peak at  $m/z = 241$ , therefore, the three homologues comprise two acrylated chains, one contains none and the other exactly one PO unit, see (3). As derived by their MW, the third chain in each homologue is not acrylated and has incorporated one, two, or three PO units, respectively.



However, the MS of the three peaks show additional peaks that are inconsistent with the proposed chain structures. These peaks are found at  $m/z = 183$  in case of 1b, at  $m/z = 259$  in case of 3b, and at

Table 2 Results of the GC/MS Analyses of GPTA

For the GC peaks there are given the most important fragment ions and their relative abundance (in italics) found in CI-MS, the molecular weight of the original compound (MW) and of the TMS derivative (MWd), if applicable. The structures are elucidated in terms of total number of PO and acrylate units per molecule, and of the chain constituents.

GC peak no.	fragment ions and relative abundances of CI-MS (m/z) (%)	MW (amu)	MWd (amu)	total PO units	total Acr units	GPTA chain constituents	
1a	113 ( <i>100</i> ), 129 ( <i>9</i> ), 159 ( <i>3</i> ), 201 ( <i>7</i> ), 259 ( <i>3</i> ), 317 ( <i>2</i> ), 373 ( <i>1</i> ) [ <b>M-15</b> ], 389 ( <i>2</i> ) [ <b>M+1</b> ]	316	388	2	2	-PO-Acr -H -PO-Acr	-Acr -H -(PO) <sub>2</sub> -Acr
1b	113 ( <i>35</i> ), 131 ( <i>18</i> ), 187 ( <i>16</i> ), 241 ( <i>100</i> ), 259 ( <i>43</i> ), 373 ( <i>5</i> ) [ <b>M-15</b> ], 389 ( <i>9</i> ) [ <b>M+1</b> ]	316	388	2	2	-PO-Acr -Acr -PO-H	-Acr -Acr -(PO) <sub>2</sub> -H
2	113 ( <i>54</i> ), 183 ( <i>8</i> ), 241 ( <i>100</i> ), 299 ( <i>2</i> ), 313 ( <i>2</i> ), 371 ( <i>2</i> ) [ <b>M+1</b> ]	370	-	2	3	-PO-Acr -Acr -PO-Acr	-Acr -Acr -(PO) <sub>2</sub> -Acr
3a	113 ( <i>100</i> ), 131 ( <i>13</i> ), 173 ( <i>10</i> ), 187 ( <i>8</i> ), 259 ( <i>6</i> ), 317 ( <i>4</i> ), 359 ( <i>12</i> ), 431 ( <i>5</i> ) [ <b>M-15</b> ], 447 ( <i>8</i> ) [ <b>M+1</b> ]	374	446	3	2	-PO-Acr -H -(PO) <sub>2</sub> -Acr	
3b	113 ( <i>69</i> ), 187 ( <i>49</i> ), 227 ( <i>15</i> ), 241 ( <i>100</i> ), 259 ( <i>52</i> ), 299 ( <i>42</i> ), 317 ( <i>17</i> ), 431 ( <i>14</i> ) [ <b>M-15</b> ], 447 ( <i>23</i> ) [ <b>M+1</b> ]	374	446	3	2	-PO-Acr -Acr -(PO) <sub>2</sub> -H	-PO-H -Acr -(PO) <sub>2</sub> -Acr
4a	113 ( <i>100</i> ), 185 ( <i>2</i> ), 241 ( <i>10</i> ), 299 ( <i>2</i> ), 357 ( <i>2</i> ), 427 ( <i>3</i> ) [ <b>M-1</b> ], 429 ( <i>1</i> ) [ <b>M+1</b> ]	428	-	3	3	-PO-Acr -PO-Acr -PO-Acr	
4b	113 ( <i>48</i> ), 185 ( <i>2</i> ), 227 ( <i>6</i> ), 241 ( <i>100</i> ), 299 ( <i>26</i> ), 357 ( <i>2</i> ), 313 ( <i>1</i> ), 427 ( <i>1</i> ) [ <b>M-1</b> ], 429 ( <i>3</i> ) [ <b>M+1</b> ]	428	-	3	3	-PO-Acr -Acr -(PO) <sub>2</sub> -Acr	
5a	113 ( <i>100</i> ), 133 ( <i>15</i> ), 173 ( <i>18</i> ), 227 ( <i>17</i> ), 245 ( <i>17</i> ), 303 ( <i>11</i> ), 361 ( <i>9</i> ), 417 ( <i>6</i> ), 489 ( <i>4</i> ) [ <b>M-15</b> ]	432	504	4	2	-(PO) <sub>2</sub> -Acr -H -(PO) <sub>2</sub> -Acr	-PO-Acr -H -(PO) <sub>3</sub> -Acr
5b	113 ( <i>86</i> ), 187 ( <i>15</i> ), 241 ( <i>100</i> ), 245 ( <i>10</i> ), 299 ( <i>15</i> ), 313 ( <i>74</i> ), 368 ( <i>11</i> )	432	504	4	2	-PO-Acr -Acr -(PO) <sub>3</sub> -H -PO-H -Acr -(PO) <sub>3</sub> -Acr	-(PO) <sub>2</sub> -Acr -Acr -(PO) <sub>2</sub> -H
6a	113 ( <i>100</i> ), 227 ( <i>16</i> ), 241 ( <i>7</i> ), 299 ( <i>3</i> ), 357 ( <i>2</i> ), 485 ( <i>3</i> ) [ <b>M-1</b> ], 487 ( <i>4</i> ) [ <b>M+1</b> ]	486	-	4	3	-PO-Acr -PO-Acr -(PO) <sub>2</sub> -Acr	
6b	113 ( <i>60</i> ), 227 ( <i>14</i> ), 241 ( <i>31</i> ), 299 ( <i>100</i> ), 357 ( <i>13</i> ), 485 ( <i>4</i> ) [ <b>M-1</b> ], 487 ( <i>4</i> ) [ <b>M+1</b> ]	486	-	4	3	-(PO) <sub>2</sub> -Acr -Acr -(PO) <sub>2</sub> -Acr	-PO-Acr -Acr -(PO) <sub>3</sub> -Acr

Table 3 GPC of the Acrylic Monomers HDDA, TPGDA, and TMPTA

The peaks are listed by their MW at the peak maximum (MW<sub>p</sub>) as calculated from the calibration, and their relative peak area.

acrylic monomer	peak number	MW <sub>p</sub> (10 <sup>3</sup> g/mol)	peak area (%)
HDDA	1	0.24	94
	2	0.33	2
	3	0.50	4
TPGDA	1	0.33	90
	2	0.43	5
	3	0.69	5
TMPTA	1	0.30	71
	2	0.39	5
	3	0.61	17
	4	0.90	5
	5	1.20	2

$m/z=259$ , 299, and 317 in case of 5b. Therefore, there are further isomers co-eluted as depicted in Table 2.

As mentioned before, the even numbered GC peaks represent the completely acrylated fractions, namely triacrylates. The base peak in the MS of GC peak 2 is found at  $m/z=241$ , proving that two chains bear one PO unit each. Further fragments at  $m/z=183$  and  $m/z=299$  indicate that another co-eluting isomer is present, in which both units are located on the same chain, see (4).

The pair of GC peaks 4a and 4b comprise the isomers of tri-propoxylated glycerol triacrylate. Since the MS of peak 4a shows a peak at  $m/z=113$  as practically the only fragment at all, three identical chains having one PO unit each seem to be the most probable structure. The fragment at  $m/z=241$ , however, is contradictory to this assumption, but presumably it is due to the overlapping by the following peak, in which this fragment represents the base peak: As corroborated further by the fragment of  $m/z=299$  in the peak 4b, the isomer contains none, one, or two PO units in each chain, respectively.

Finally, in the pair of GC peaks 6a and 6b, which are attributed to tetra-propoxylated glycerol triacrylate isomers, the MS of the first peak has its base peak at  $m/z=113$ , suggesting that there are two chains present having one PO unit each. In the second peak, the MS shows a base peak at  $m/z=299$ , whereas the fragment of  $m/z=113$  is the second abundant. Thus, we suppose that two PO units are located on each of the outer chains, as in this case the formation of the former fragment is most probable, see structure (4). Both spectra, however, show several minor peaks that are inconsistent with either structure. As it is inferred also by the GC peak form, between the peaks 6a and 6b there appears an additional isomer. In its spectrum the fragments at  $m/z=227$ , 241, and 357 prove that there are none, one, or three PO units located on the chains, respectively.

### 3.4 GPC Analyses

The GPC separation of the acrylic monomers reveals up to five fractions being present in HDDA, TPGDA or TMPTA, respectively, which are identified by an individual peak maximum. The fractions are listed in Table 3. In each sample, the first fraction constitutes the "real" monomer being the largest peak.

Hall et al.<sup>4)</sup> also found fractions of higher MW by GPC. They identified them as addition products of acrylic acid to the monomer, and as dimers and

trimers. In our case by-products of similar constitution are assumed, too, however, they have not been identified further. Unexpectedly, the by-products are only detected by GPC and not by GC.

The separation of EOTMPTA shows six overlapping peaks with maxima ranging from  $MW_p=0.30$  to  $0.51 \times 10^3$  g/mol. This is nearly the same range in MW as we have found for the six fractions by GC/MS. However, there is an additional oligomer peak at a  $MW_p=0.92 \times 10^3$  g/mol.

In the chromatogram of GPTA six overlapping peaks together with some poorly resolved shoulders are detected in the MW range from 0.37 to  $1.02 \times 10^3$  g/mol. Probably due to its low concentration, the pair of GC peaks 1a/b ( $MW=316$  g/mol) does not appear in the GPC. The first GPC peak corresponds apparently to the group of GC peaks 2, 3a and 3b, see Table 2. The next peak at  $MW_p=0.43 \times 10^3$  g/mol comprises the GC fractions 4 and 5, whereas the third peak at  $MW_p=0.49 \times 10^3$  g/mol corresponds to the GC peaks 6a and 6b. The other fractions at  $MW_p=0.57$ , 0.65, and  $1.02 \times 10^3$  g/mol are not detected by GC. Thus, the results obtained by GC and by GPC differ more in the case of GPTA than for EOTMPTA.

## 4 Conclusion

In the characterization of reactive diluents and polyether acrylates the tremendous benefits of gas chromatography in combination with mass spectrometry as analytical tools has clearly been demonstrated. Particularly for the latter class of resins, both the broad range of fractions varying in their degree of polymerization and the variety of isomers existent in each fraction become quite obvious. In MS the CI technique is highly advantageous, since it often provides information about the MW. Although this ionization mode is "softer" compared to EI, sufficient fragmentation takes place when using methane as reagent gas, granting an unambiguous identification of most of the isomers. On the other hand, the reagent gas isobutane leads to an even lower excitation of the analyte molecules so that the fragmentation is drastically reduced and their structure will generally remain uncertain.<sup>6)</sup> Hence, CI by methane is a good compromise between a strong and a very soft ionization.

The alkoxylation of TMP or GPTA has been shown here to occur rather unevenly. Once an EO or PO unit is added to a hydroxyl group, the chain propagation is more likely than the addition to another hydroxyl group of the same molecule, espe-

cially if it is sterically hindered like the secondary group in glycerol. The subsequent esterification with acrylic acid is complete as we have found for EOTMPTA; in GPTA, however, there are several components with one hydroxyl group remaining free. Of course, the acrylation of a primary hydroxyl group of an EO chain is faster than it is in the case of a secondary one on a PO chain. An incomplete esterification has severe consequences with respect to the application of the resin as crosslinker. Due to the stochastic nature of alkoxylation and acrylation different batches of polyether acrylates may vary considerably in their distribution of MW, of isomers, and of the average acrylate functionality, which has been experienced on arbitrarily selected GPTA samples.<sup>7)</sup>

However, the high resolution advantage of GC is offset partly by the fact that above a certain MW limit oligomers are not detected anymore. Obviously, their volatility is insufficient to be vaporized in the inlet and to pass the GC column. Therefore, only complementing the GC analysis by a liquid chromatographic technique like GPC provides the entire and unbiased insight into the variety of fractions present in the resins.

#### Acknowledgment

The authors wish to thank Dr. Frank F. Meng for helpful discussions about the structure of various compounds and J. Kurzke for the GPC-analysis.

#### Glossary

Acr	acryloyl group, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$
amu	atomic mass unit
CI	chemical ionization
EI	electron impact ionization
EO	ethylene oxide
EOTMPTA	ethoxylated trimethylolpropane triacrylate
GC	gas chromatograph(y)
GPC	gel permeation chromatography
GPTA	propoxylated glycerol triacrylate
HDDA	hexanediol diacrylate
MS	mass spectrum/spectrometer
MSTFA	N-methyl-N-trimethylsilyl trifluoroacetamide
MW	molecular weight
MWd	molecular weight of derivative
MWp	molecular weight at peak maximum
m/z	mass-to-charge ratio
PETA	pentaerythritol tri- or tetraacrylate

PO	propylene oxide
THF	tetrahydrofuran
TMP	trimethylolpropane
TMPTA	trimethylolpropane triacrylate
TMS	trimethylsilyl group, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$
TPG	tripropylene glycol
TPGDA	tripropylene glycol diacrylate

#### References

- 1) N. S. Allan, M. A. Johnson, P. K. T. Oldring, S. Salim in P. K. T. Oldring (Ed.) *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, Vol. 2, SITA Technology, London 1991, pp. 239-85.
- 2) P. G. Garratt *Strahlenh. ärtung*, Vincentz Verlag, Hannover 1996, pp. 71-89.
- 3) S. Paul *Surface Coatings - Science and Technology*, J. Wiley & Sons, Chichester 1985, pp. 639-40.
- 4) R. H. Hall, F. P. B. van der Maeden, A. C. C. M. Willemsen, *Spec. Chem.*, 7, 56-64 (1987).
- 5) F. F. Meng, Sun Chemical Corp., Carlstadt, NJ USA, private communication.
- 6) G. M. Bird, Sun Chemical Corp., Carlstadt, NJ USA, private communication.
- 7) T. Marek, unpublished results.



DIC Berlin GmbH  
R&D Laboratory  
Thomas MAREK



DIC Berlin GmbH  
R&D Laboratory  
Ulrich GRÖLLMANN

## UV Curable Rim Coatings “RC Series”

### 紫外線硬化型缶底用ニス「RC シリーズ」

グラフィック関連開発研究本部  
高柳 安男

#### < 開発の背景 >

現在、製罐業界では缶の保護・高品位化の為、熱硬化型塗料を用い、石油系ガスが燃焼して出る熱を利用して硬化させ塗膜を得ています。しかし、環境問題が叫ばれている現状、製罐各社は加熱オープンを使用せず硬化皮膜を作り出す方策を探求しています。その方法の一つとして、紫外線の照射で硬化する紫外線硬化型塗料の導入が挙げられ、各社盛んに検討されています。世界的に観ても同様な傾向にあり、その動向を示す例として、世界の製罐業界の1997年度のUV照射装置導入状況を Table 1 に示します。

Table 1 Number of UV Metal Deco Line Installations

Location	2P Cans		3P Cans	
	Side Deco	Rim	Litho	OPV
North America	6	49	130	25
Europe	0	2	140	5
Japan	α	15	40	2
Others	0	4	40	0
Total	6+α	70	350	32

Side Deco : Side Decoration, Litho:Lithography,  
OPV : Over Print Varnish

缶胴と蓋および底から成る3ピース缶では印刷インキにおいてUVインキによる印刷が世界的にかなり普及してきています。底部のついた缶胴と蓋から成る2ピース缶では米国において缶底の塗装にUVシステム導入が盛んになっており、日本でもその傾向にあります。そして米国 Coors 社において2ピース缶の缶胴塗装にUVシステムが導入され稼働しています。このような缶塗装のUVシステム導入の動きに対処し、当社でも数年前より缶用UV硬化型塗料の開発を手がけて来ています。ここではひとつの開発例として、2P缶用UV硬化型缶底ニスを紹介します。

2P缶用塗料を大別しますと内面を保護する内面塗料と外面を保護・高品位性を与える外面艶ニスと缶底に滑性を与え保護する缶底ニスに分けられます。(その他に缶蓋ニスも有ります。)缶底ニスにも二種類あり、底全体をスプレー塗装で覆うための塗料と Fig.1 に示した様に缶底の凸部だけを塗装し、缶の滑性を高めラインでの搬送性を良好にする塗料とに分かれます。今

回紹介する塗料は後者です。従来は熱硬化タイプの缶底ニスを塗装し、加熱して皮膜形成していましたが、缶底の凸部という特殊な形状部分であるが故、塗装時厚盛りしてもオープンで硬化時垂れてしまい、厚膜が得られず搬送ラインでのトラブルの基となっていました (Fig.1)。そこで加熱しなくとも硬化する塗料、UV硬化型塗料の出現が待たれていました。

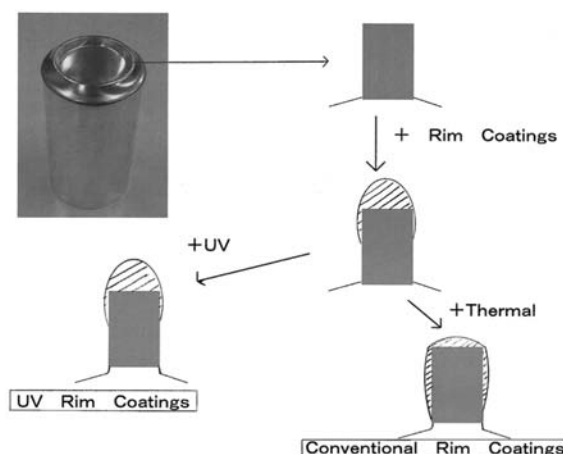


Fig.1 The sectional view of the rim of 2P can coated by UV coatings and conventional coatings.

#### < 製品の特徴 >

##### ハイブリット硬化型

缶底ニスの場合、塗装基板に密着良好で硬い皮膜を厚く塗装できる事が要求されます。カチオン硬化型塗料の長所はUV照射後の皮膜臭気の低さ・皮膜の硬度・加工性の良好な点等種々挙げられますが、欠点として硬化性の膜厚依存性が大きく、皮膜が15μm以上になると皮膜硬度が急激に悪化する傾向にあります。一方、ラジカル硬化型は厚膜硬化性は良好ですが反応時発生する内部応力により密着性が不良になる傾向があります。そこで両反応系の長所だけを取り入れるべく検討を重ね、カチオン-ラジカルハイブリット硬化系を導入する事により、厚膜硬化性・密着性・皮膜硬度の優れた塗料を開発し、“RCシリーズ”として上市しました。

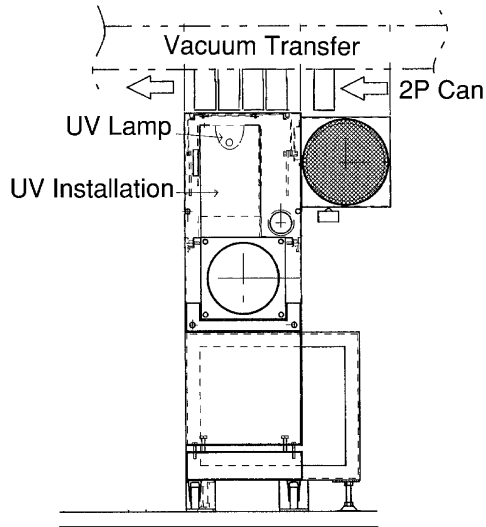


Fig.2 UV installation of rim coater line.

### コンパクトな UV 装置

Fig.2 に缶底照射用 UV 装置の略図を示します。缶底塗装のラインスピードが 20~30m/min の場合、高圧水銀灯 1 ユニットの UV 照射装置で十分硬化可能なように“RC シリーズ”は設計されています。また、塗装された缶は直ぐに UV 装置の中に入り UV 照射されるようライン設計されていますので、Fig.1 に示した如くに垂れることなく塗装したままの厚膜が得られます。

### 環境に優しい無溶剤型

UV 塗料は溶剤をほとんど含まず、大気中に放出される成分がありません。また加熱オーブンを使用せずに皮膜形成できますので二酸化炭素による大気汚染の問題もありません。まさに環境に優しい時代にマッチした塗料です。

### 優れた滑性・耐摩耗性

現在市場に出ている飲料缶を比較例に UV 硬化型缶底ニス“RC シリーズ”の有している諸物性を Table 2 に纏めました。滑性、皮膜硬度は現在使用されている熱硬化型と同程度ですが“RC シリーズ”の方が皮膜が厚盛りできるために耐摩耗性は良くなっています。従って、缶搬送ラインでの滑りに起因する諸問題の発生する頻度は減少すると考えられます。

Table 2 Properties of RC Series

Property	Rim Coatings	
	RC Series	Conventional
Film Thickness	15 $\mu$ m	2-3 $\mu$ m
Adhesion	Good	Good
Pencil Hardness	3-4 H	3 H
Slipping Property	Good	Good
Rubbing Property	Excellent	Good

### 高い安全性

缶底ニス“RC シリーズ”の安全性は次の通りです。

項目	試験結果
厚生省告示 370 号試験	適合
変異原性試験	陰性
急性毒性	LD50>2000mg/Kg

### < 将来の展望 >

今後、世界的にもまた我が国でも製罐用塗料の UV 化が加速されると考えられます。缶底ニスの開発で培った技術を生かし、ラジカル、カチオン、ハイブリット反応系及び新たな反応系を駆使し安全性の高い缶外面艶ニスの開発、缶外面ベースコートを開発を推進していく予定です。

### 連絡先

東京工場  
グラフィック関連開発研究本部  
開発研究グループ  
TEL : 03-5392-2257



## Coil Coatings “Ryucoat® CR” Series

### プレコート用塗料「リューコート® CR」シリーズ

金属インキ技術本部  
熊崎 誠一

#### < 開発の背景 >

近年、日本海側を中心に酸性雨（酸性雪）の影響とされる、プレコート鋼板を使用した屋根の耐久性低下（錆の発生等）の事例が報告されるようになってきました。このため塗装鋼板メーカーは酸性雨に強いプレコート鋼板への転換を早期に実現するため、対策塗料の開発を塗料メーカーに対し強く求めています。

現在、プレコート鋼板用塗料は、ポリエステル樹脂系が主流であり、硬化剤にはメラミン樹脂が汎用的に用いられています。塗膜の劣化による錆の発生など下地基材保護機能は、酸性雨に含まれる硫酸成分によるメラミン樹脂架橋部分の加水分解によって低下することが知られています。この酸劣化メカニズムを確認できたことから、当社はメラミン樹脂架橋に代わる新規架橋系塗料の開発を行い耐硫酸性に優れた塗料“リューコート CR”シリーズを製品化する事に成功しました。

#### < 製品の特徴 >

“リューコート CR”シリーズは、カルボキシル基を付加したポリエステル樹脂と、グリシジル基を有したアクリル樹脂との開環付加反応による架橋反応を主体とし、更に補助架橋としてイソシアネート樹脂と、ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂の水酸基との架橋反応を併用した複合架橋系により塗膜を形成させています。この塗料を塗装したプレコート鋼板は、従来のメラミン樹脂架橋によるプレコート鋼板と比較し、耐薬品性、加工性、耐候性等の屋外用途に要求される塗膜性能に高い評価を得ています。

#### 耐薬品性

一般に酸性雨とは、pH5.8以下の数値を示す雨のことをさしていますが、中国大陸からの季節風によって運ばれる硫化物を主体とした酸性成分によって、酸濃度はpH3.0に達することもあります。さらに塗膜の上で雨や雪が水分の蒸発とともに濃縮することにより、高濃度になっていると考えられています。そこでpH0.8（5%硫酸）を用いた塗装鋼板の耐酸性を評価し、その結果をTable 1及び2に示します。一般に同一樹脂塗料系の耐薬品性では、試験温度と時間の影響を受けることから、主に塗膜のガラス転移温度と架橋密度

Table 1 Chemical Resistance of Ryucoat CR

Time (Hrs)	24	48	72	96	120
Temp. (°C)	30	G	G	G	G
	40	G	G	G	G
	50	G	G	G	G
	60	G	G	G	G

Table 2 Chemical Resistance of P/M\*

Time (Hrs)	24	48	72	96	120
Temp. (°C)	30	G	G	P	P
	40	G	P	P	P
	50	P	P	P	P
	60	P	P	P	P

\* : Poylester / Meramine G:Good P:Poor

Table 3 Tg and Gelation Ratio of Sample Film

	CR**	P/M*
Glass transition point (°C)	46	67
Gelation ratio (%)	94	96

\*\* : Ryucoat-CR

が制御因子と考えられていました。しかし、この試験結果からでは、架橋密度を同レベルに調整した2種の塗膜において、塗膜のガラス転移温度の高いメラミン樹脂架橋系と比較し、ガラス転移温度の低い“リューコート CR”は特に優れた耐薬品性が得られていることから新規架橋系塗料の優位性が確認できました。

#### 加工性

プレコート鋼板は、コイル状の鋼板をラインで連続塗装した後、様々な形に切断、成形され使用されることから、塗膜がその成形に耐えうる加工性を有することが必要です。加工性は塗膜の伸び率とほぼ比例し向上しますが、柔らかい塗膜は成形時に傷が付きやすく素材保護機能を果たさなくなります。このことから塗膜には、伸び率が高くなおかつ硬いものが要求されています。

“リューコート CR”では樹脂におけるガラス転移点の自由度が広がったことにより、加工性の向上が可能になりました。

引っ張り試験機による塗膜の伸び率と抗張力の測定及び、Tベンド折り曲げ加工試験によるクラックの評価、鉛筆硬度試験の結果をTable 4に示します。

Table 4 Performance of Sample Film

	CR	P/M
Elongation by Tension test* (%)	127	105
Tensile Strength* (MPa)	26	28
T-Bend (Noncracking T number)	5T	8T
Pencil Hardness	2H	2H

\*temp. of test : 25°C

従来のポリエステル/メラミン樹脂架橋系塗膜と比較し、塗膜の鉛筆硬度及び抗張力は同程度でしたが、高い伸び率が得られており、T ベンド折り曲げ成形加工試験においても加工性が3ランク向上しています。

加工性の向上により、平面部のみならず加工部のクラック発生を抑制することで塗膜の下地保護機能が得られ錆の発生等、耐久性保持において優位にあります。

またこの結果はエンボス成形や成形瓦による様々な意匠性を追求する傾向にあるプレコート鋼板の広い用途に適用することができ、リフォーム用サイディング材用塗料等へも応用されています。

#### 耐候性

耐酸性雨対策塗料“リユーコート CR”の屋外耐候性試験（DIC 沖縄ウェザーリングテストセンター）1年の結果を Fig.1 に示します。メラミン樹脂架橋系塗料と同等以上の性能を有していることがわかります。

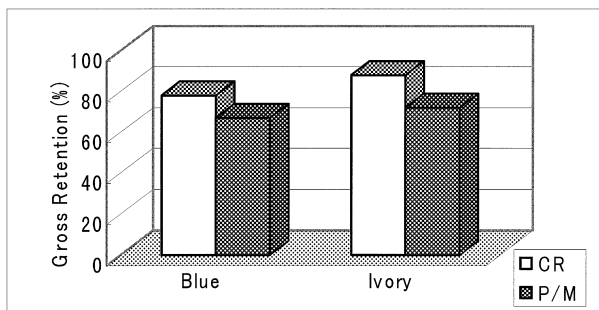


Fig.1 Weather resistance of CR and P/M tested at DIC Okinawa Weathering Test Center for a year.

また、一般にプレコート用塗料には酸化チタンが用いられますが、屋外耐候性試験を行った塗膜の表面を電子顕微鏡で観察すると、酸化チタン周辺の樹脂が著しく崩壊し、塗膜がスポンジ状になっている状態がしばしば観察されます (Fig.2)。これは、酸化チタンによる光触媒反応に伴うラジカル発生により顔料周辺の樹脂が分解され崩壊した結果です。塗料用酸化チタンは光触媒反応に伴うラジカルの発生が起きないように表面処理がされていますが、酸性雨により表面処理物質が溶解し、未処理状態となったことによって耐候性が低下した例です。

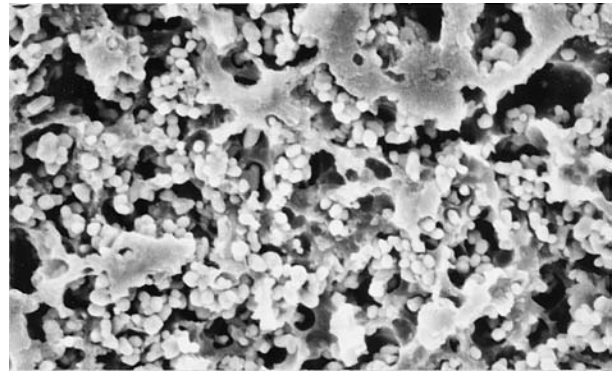


Fig.2 SEM of a surface of a coating tested at DIC Okinawa Weathering Test Center for a year (×10000).

このことから、樹脂及び架橋系だけでなく顔料の選択も重要な項目となります。今回“リユーコート CR”には、顔料メーカーとの共同開発により、表面処理物質の種類や量、処理密度等の要因検討を行い多層構造による「酸に溶けにくい表面処理」を行った塗料用酸化チタンを採用しています。

#### < 将来の展望 >

新開発の“リユーコート CR”型塗料は、既に数社の塗装鋼板メーカーで採用され本格納入中です。また、該塗料を塗装した鋼板は、当社滋賀工場の新設工場の屋根にも使用されています。今後、同施工物件を定期的に調査し、長期耐候性能を確認する所存です。

また、複合架橋によるプレコート用焼き付け塗料の開発はまだ緒に就いたばかりであり、長期耐候性を見極めとさらなる向上検討を継続しています。

さらに、ポリエステル樹脂用途以外のアクリル樹脂塗料系への応用等他の塗料への水平展開も今後の課題となっており、新規架橋系の特徴を活かした高機能製品の開発を行い、ユーザー各社に満足いただける製品群を構築していく所存です。

#### 連絡先

吹田工場  
 金属インキ技術本部  
 金属インキ技術関西グループ  
 TEL : TEL: 06-6381-9622

# Coating Material for Inkjet Media “PATELACOL® IJ” Series インクジェット 受理層塗装剤「パテラコール® IJ」シリーズ

樹脂第一技術本部

田中 義正, 井上 雅人

## < 開発の背景 >

インクジェットプリンターは低コストでフルカラー印刷が可能であり、昨今国内外で数量の増加が見られ、それに伴い対応するメディアの需要が増加しています。メディアは紙、繊維、フィルム上にインクを受理する層として樹脂等をコーティングしたものでこれにより印刷を鮮明にしたり、画像の耐久性を発現できます。当社、スペシャルティ事業部は水性ウレタンをはじめ、アクリル樹脂、ラテックスなど各種樹脂を有しており、また今までの紙繊維やフィルム業界の情報関連用途への展開を図る中で、これらの材料の新展開として、メディア市場（感熱、磁気、インクジェットメディア）に注目し、その一環でインクジェット受理層のコーティング剤の開発に重点をおき活動してきました。コーティング剤は水性ウレタンをベースにした最終コンパウンドの形態で供給されます。顧客は基材へコーティングするだけでインクジェット印刷適性に優れたメディアを得ることができます。インクジェットメディアは21世紀には巨大市場が形成される可能性が高いと推定されます。

## < 製品の特徴 >

### ウレタン系ハイブリッド型コーティング剤

ポリカーボネート系またはポリエステル系ポリオールと脂肪族系イソシアネートを原料とする自己乳化タイプのウレタン樹脂を用いているため、耐久性や密着性が良好であり、かつ染料インクの発色性が他の樹脂に比べ特に鮮やかです。ウレタン結合の極性が高いために染料の発色を高めていることが原因と推定されます。顔料インクの印刷適性の発現は一般に困難ですが、カチオン樹脂とウレタンとのハイブリッド化により、

コーティング層が嵩高になり、吸収能力および水の脱離速度が増大し高度な印刷適性が発現します。

### コーティング条件

“パテラコールIJ”シリーズ (Fig.1) は通常は、染料インクプリンターを使用する場合、ドライ基準で塗布量 15gsm, 乾燥温度 120°C の条件が標準ですが、対応するプリンター、インクに応じてコーティング剤、乾燥温度、塗布量等のコーティング条件の変更の必要があります。一例として顔料インク（エンキヤド GO）の印刷適性は“パテラコールIJ-21”を使用し、塗布量を 10gsm, かつ乾燥温度を 60°C 前後と低温にすることで得られます。一方、染料インクとのマッチング性に優れた“パテラコールIJ-60”を顔料プリンターで用いる場合は、乾燥温度を通常の 120°C から 160°C に上げ、良好な印刷適性を発現できます。

### 耐水性

耐水性不良には2つの要因があり、コーティング層自体が水に溶解する場合と特に染料インクの場合バインダーとインクの固着性が弱いと水により流れ出す場合があることが知られています。通常の PVA（ポリビニルアルコール）、PVP（ポリビニルピロリドン）系のような水溶性樹脂と異なり、ウレタンをベースにしたハイブリッド化ポリマー“パテラコールIJ”は水に溶け出すことなくまた染料の固着性も良好な為、耐水性に優れています。

### 発色性

ウレタン結合は染料との相性が良好な為、色の種類により異なりますがウレタン系コーティング剤使用メディアは他の樹脂使用メディアに比べ発色濃度が高く、顔料インクの印刷性が向上します (Fig.2)。

for dye ink	standard	for pigment ink	
IJ-60	IJ-2	IJ-21	Gross Type
IJ-140 (good light resistance)		IJ-150	Mat Type

Fig.1 Typical Patelacol IJ series.

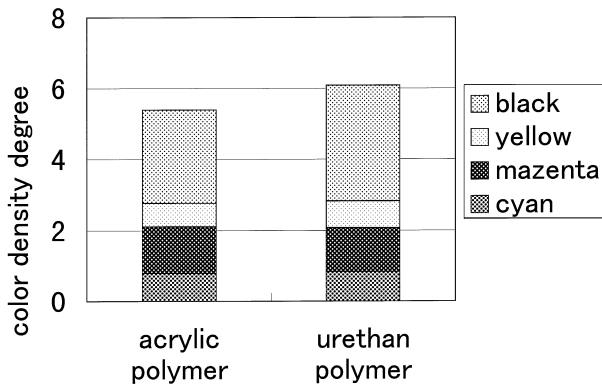


Fig.2 The effect of binder type on the color density.

### 耐光性

脂肪族イソシアネートを原料とするコーティング剤を用いたメディアに画像を形成し、フェード処理による色の退色のみたところ Fig.3 のように“パテラコール IJ”は退色速度が PVP に比べ良好、特に“IJ-140”は良好でありました。今は特殊な UVA（紫外線吸収剤）との併用で更に高品質（非ラミでの屋外使用）な試作品も開発されています。

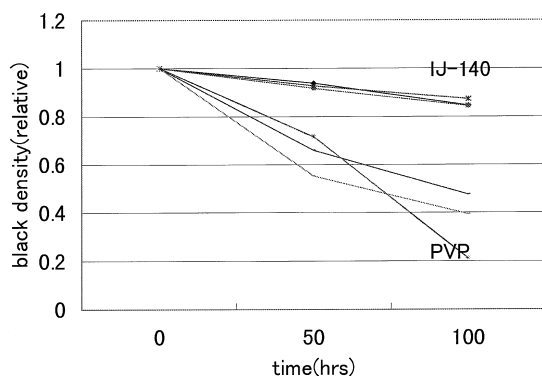


Fig.3 Light resistance (fade-o-meter).

### “パテラコール IJ” に用いる副資材

“パテラコール IJ” を用いてメディアを作るにあたり専用の副資材関連も応用技術として開発しています。“パテラコール IJ” シリーズはほとんどの場合、カチオンタイプであり、通常増粘剤は効果がありません。この場合専用に開発された“IJ 増粘剤”で増粘させ使用します。この増粘剤は印刷への影響がなく特に増粘の必要な多孔質基材への塗布に有効です。フィルムや繊維へのコーティングの場合、場合によっては密着性不良や浸透により風合いが硬くなるケースがあります。このような場合、アンカー剤を併用しますが、繊維関連には従来からの製品、高分子量ポリエステル系水性ウレタンである“ハイドラン HW920”や“HW930”が有効であり、フィルムには NMP 含有水性ウレタンである“スペンゾール L-44”（ポリエーテル系）や“L-52”

（ポリエステル系）が有効です。“パテラコール IJ”は必要に応じて架橋剤を併用する場合がありますが、エポキシ系の“CR-5L”が有効です。

### < 今後の展望 >

印刷の無版化とともに業務看板用メディアのインクジェット化が更に進むと考えられます。この場合、屋外使用の看板を含め顔料インク対応で耐久性のあるメディアが求められます。一方、消費者用ではデジタル写真やパソコンの普及から高光沢写真画質対応のメディアが求められています。“パテラコール IJ”は両方の用途へ対応できるメディアを作ることができる材料の一つとして有望です。特に顔料インク対応のメディアは現在でも満足できるものではなく、各社開発段階にあります。今後市場としても伸長が大いに期待できます。また今後インクジェットメディア市場のすそ野が広がりつつあり、これに伴って更に高度なインクジェットプリンターも開発されつつあります。

これらに対応するためには現在の水性ウレタン系のコーティング剤のみだけでなく、アクリル系を含む他の水性樹脂、更には溶剤系樹脂、UV キュアタイプ等幅広いコーティング剤の開発が必要です。現在“パテラコール IJ”は粒子間ブレンド法で製造していますが、さらに高品質と耐久性などの要求性能に対応するためには、粒子内 IPN ブレンド、グラフト等の技術を用いる必要があります。スペシャリティ事業部は多種多様な樹脂の合成技術と紙、繊維、フィルムへのコーティング応用技術を有しており、競合他社に比べ優位なポジションにあり関連情報を集約し開発できる体制を構築しています。

### 連絡先

関西ポリマ関連技術研究所  
水性工業樹脂技術グループ  
TEL : 0722-68-3751

大阪支店スペシャリティ樹脂事業部  
接着材料営業部  
TEL : 06-6252-9525

# Low Styrene Emission Unsaturated Polyester Resin “POLYLITE® SLP” Series

## スチレン低揮散性不飽和ポリエステル樹脂 「ポリライト® SLP」シリーズ

樹脂第二技術本部

友國 英彦, 本宮 滋

### < 開発の背景 >

FRP ( 繊維強化プラスチック ) 成形品は、一般に、マトリックスとなる不飽和ポリエステル樹脂を、ガラス繊維強化材に含浸、硬化させ、製造されます。しかし、ボート、浴室関連部材等の大型製品では、成形の自動化が困難な為、その作業は、依然、ハンドレイ、スプレーアップ成形に代表される人的作業に頼らざるを得ません。

一方、近年、環境問題への認識の高まりと共に、作業環境中に放出される有機溶剤について、規制が強化されつつあります。FRP の成形についても、揮発性のスチレンモノマーを含有する不飽和ポリエステル樹脂を使用する以上、例外ではありません。

そこで、当社は、作業環境中に揮散するスチレンモノマーを大幅に削減できる積層成形用不飽和ポリエステル樹脂 “ポリライト SLP” シリーズを開発しました。“ポリライト SLP” シリーズは、従来品の物性、成形作業性を損なうことなく、スチレン低揮散化を実現、更に、低収縮化により、成形品の外観性能向上を可能にしました。

Table 1 Typical Physical Properties of POLYLITE SLP

Properties	Product No.	POLYLITE SLP-620 for Spray Application	
		Casting	Laminate
<b>【Liquid Properties】 25°C</b>			
Viscosity (dPa.s)		3.0~7.0	(2.0~4.0)*
Thixo Index		2.5~4.0	(2.0~3.0)*
Gel Time (min)		10~40	(10~40)*
<b>【Mechanical Properties】</b>			
Tensile Strength (MPa)		56	99
Tensile Modulus (GPa)		3.5	9.5
Elongation (%)		1.7	1.3
Flexural Strength (MPa)		93	197
Flexural Modulus (GPa)		3.5	7.8
Hardness-GYZ-934-1		41	47
H.D.T** (°C)		105	>200
Glass Content (wt%)		-	29.7

\* ( ): POLYLITE SLP-520 for Hand Lay Application

\*\* : Heat Deflection Temp.

### < 製品の特徴 >

#### スチレン低揮散性

“ポリライト SLP” シリーズは、FRP の積層成形工程全般において、スチレン低揮散化を実現しました。

まず、作業者が直にモノマー蒸気に曝される含浸、脱泡工程から硬化工程に相当する静置状態でのスチレン揮散量を従来約 50% に削減しました (Fig.1)。

更に、Fig.2 は、スプレー時に揮散するスチレンモノマー濃度を排気ダクト内でリアルタイムで捕らえた結果を示しています。積層成形において、最もスチレンモノマーが揮散するスプレー工程についても、環境中に揮散するスチレンモノマー量を約 50% にまで削減しました (Fig.2)。

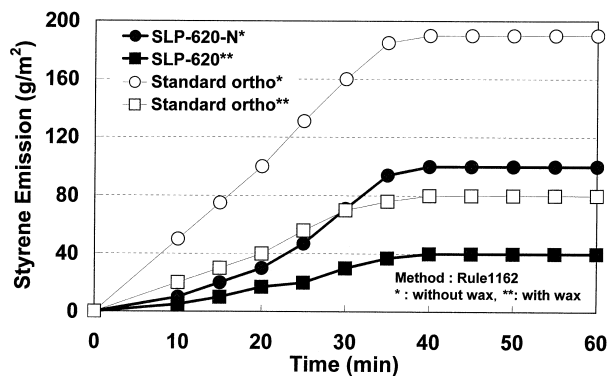


Fig.1 Amount of static styrene emission.

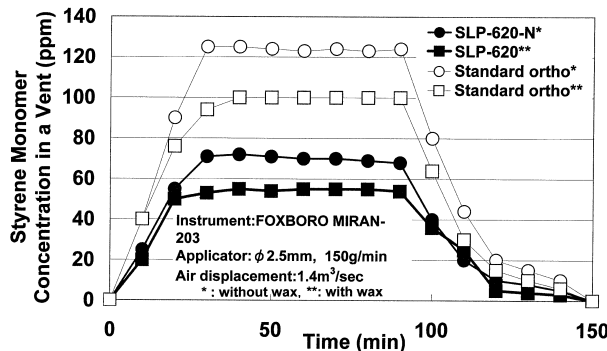


Fig.2 Amount of dynamic styrene emission during spray application.

低収縮性

“ポリライト SLP” シリーズは、従来の積層成形用不飽和ポリエステル樹脂に比べ、低収縮性に優れています (Fig.3)。そのため、FRP 成形品の反り、変形を抑制でき、寸法精度の高い製品が得られます。

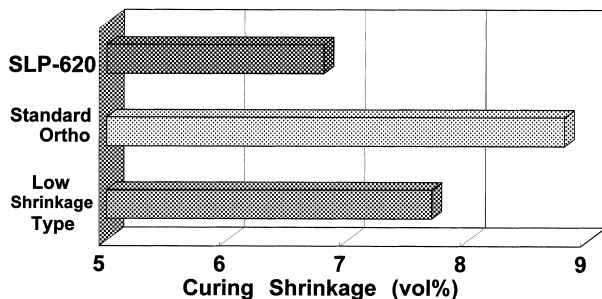


Fig.3 Low shrinkage effect of POLYLITE SLP Series.

表面平滑性

Fig.4 は、FRP 成形品のコーナー付近の表面状態 (ゲルコート面) を比較しています。従来の積層用樹脂 (下段) では、硬化の過程において早期離型を招き、ひけ (外観不良) が顕著に発生し、又、平面部分においても、ファイバーパターンが見られます。

一方、“ポリライト SLP” シリーズ (上段) では、低収縮性に優れる為、成形品外観も、良好であることが確認できます。

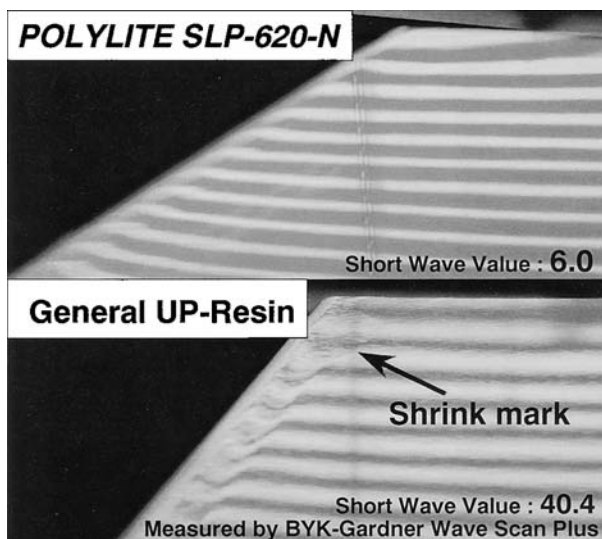


Fig.4 Gelcoated FRP surface appearance.

残存スチレンモノマー低減効果

Fig.5 は、常温で硬化させた FRP 中の残存スチレンモノマー量の経時変化を示しています。スチレンモノマーが、重合に関与せず、FRP 硬化物中に残ると、脱型後、成形品の反り、変形、表面平滑性の劣化等、外観品質の経時変化を引き起こします。

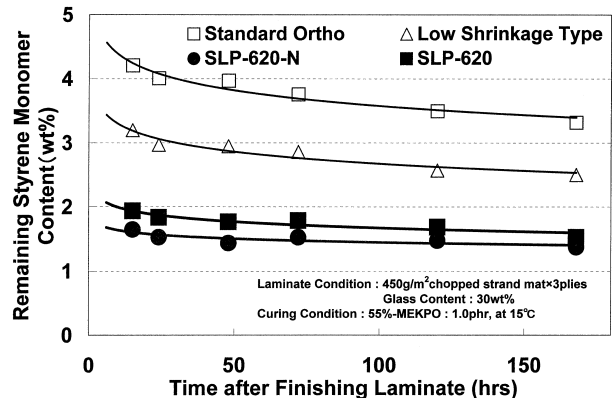


Fig.5 Reduction of remaining styrene monomer.

“ポリライト SLP” シリーズは、従来の積層成形用不飽和ポリエステル樹脂に比べ、硬化初期の時点から残存スチレンモノマーの低減が図れ、脱型後の成形品の外観経時変化防止に有効です。

< 将来の展望 >

世界規模で環境問題がクローズアップされている現在、FRP の積層成形分野においても、今後、更に、欧米を中心にスチレンモノマーの排出規制が強化されるものと考えます。

これらの市場動向に対応するため、更なるスチレン低揮散化、ノンスチレン化、経済性の追求を念頭に置き、水平展開とレベルアップにより、環境対応型製品ラインナップの拡充を図っていききたいと考えます。

連絡先

関西ポリマ関連技術研究所  
樹脂第二技術本部  
ポリエステル合成開発技術グループ  
TEL : 0722-68-3761

# Biaxially Oriented Polystyrene Sheet “DIC SHEET® SOXIA” with Improved Pressure-forming Property

## 易成形性 OPS シート「ディックシート® ソクシア」

石化技術本部

澤田 栄嗣, 大屋 哲

### < 開発の背景 >

二軸延伸ポリスチレンシート（以下 OPS シート）は、熱板圧空成形法によって成形され (Fig.1), その高透明性と腰の強さから、食品包装容器として広く用いられています。主な用途としては、弁当や総菜等の食品容器の蓋材、菓子類の包装用仕切、及びフードパックなどが挙げられます。

近年、コンビニ業界での上記のような軽包装容器の需要の高まりに伴い、複雑なデザインの金型が増加してきています。このような複雑な形状の成形品は、従来の OPS シートの熱板圧空成形法では、透明性と型再現性を両立することが難しく、シート成形現場での成形サイクルの低下並びに不良率の増大が問題となっています。

そこで当社では、これらの問題を解決すべく研究を進めた結果、従来の OPS シートと比べて、成形可能温度域を大幅に拡大した易成形性 OPS シート“ディックシートソクシア”の開発に成功いたしました。

### < 製品の特長 >

“ディックシートソクシア”は、成形可能温度域の大幅な拡大と、シート成形品の透明性の向上を図った OPS シートです。成形品のディスプレイ効果を高めると共に、圧空成形時の生産効率の向上を可能にしました。

以下に、“ディックシートソクシア”の主な特長を示します。

#### 広い成形温度範囲

“ディックシートソクシア”は、シートが加熱板によって過剰加熱された際に発生するレインドロップと呼ばれる不良現象を抑制し、且つ優れた型再現性を示すことから、従来の OPS シートと比較して約 2 倍の成形可能温度域を有しています（成形上限温度：レインドロップ発生温度、成形下限温度：型再現性 80%ライン）。この広い成形可能温度域のため安定生産性に優れ、成形開始時や条件変更時に発生する成形不良を大幅に低減することが可能となりました ( Fig.2 )

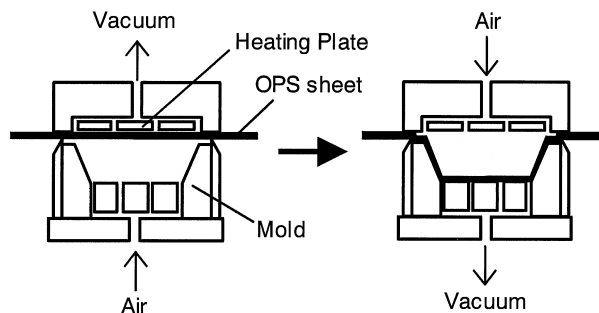


Fig.1 Pressure-forming process of OPS sheet.

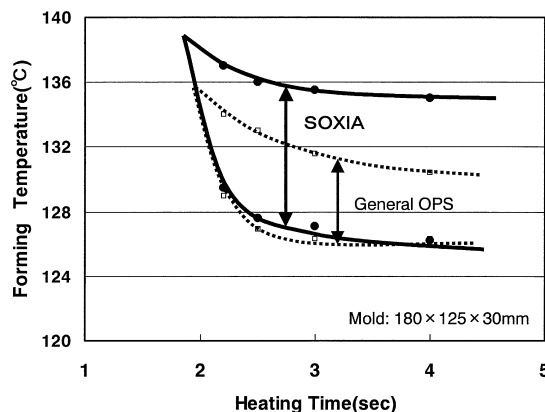


Fig.2 Pressure-forming temperature of SOXIA.

#### Forming conditions

- Sheet thickness: 0.25mm,
- Mold temp.: 60°C,
- Heating pressure: 0.1MPa,
- Heating delay time: 1.0sec,
- Forming time: 3.0sec,
- Forming pressure: 0.3MPa.

#### 高型再現性

“ディックシートソクシア”は、従来の OPS シートと比べて高温で成形できるため、複雑な形状の金型や深絞りの金型でも、型通り綺麗に仕上げる事ができます。

#### 成形品の透明性

従来の OPS シートは、加熱板で接触加熱をするため、熱板の痕がシートに転写しやすく、成形条件によっては成形品の外観を損ねることがあります。

“ディックシートソクシア”は、加熱板や金型の痕

が転写し難く、圧空成形時のシートの透明性低下が少ないため、どのような成形条件下でも、従来の OPS シートと比べて高透明性の成形品を得ることができます ( Fig.3 )

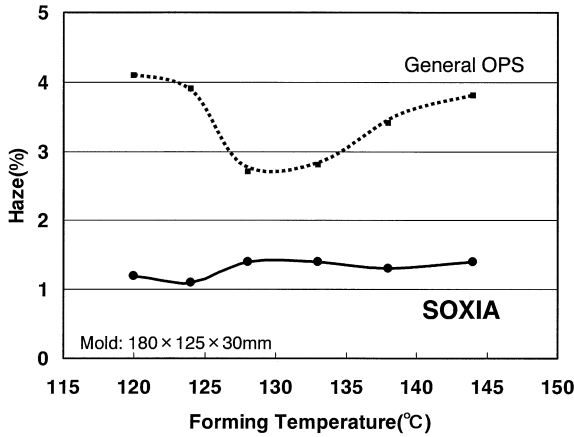


Fig.3 Haze of formed container of SOXIA.

Forming conditions

- Sheet thickness: 0.25mm,
- Mold temp.: 60°C,
- Heating time: 2.5sec(Heating delay: 1.0sec),
- Heating pressure: 0.1MPa,
- Forming time: 1.0sec,
- Forming pressure: 0.3MPa.

### 高速成形性

従来の OPS シートでは、成形サイクルを速くするために成形温度を上げると成形品の外観が著しく悪化するため、透明性の良い成形品を高成形サイクルで得ることは困難とされてきました。

“ディックシートソクシア” は、従来の OPS シートと比べて高温で成形しても透明性の低下が少なく、レインドロップも発生し難いため、加熱時間及び成形時間を短縮することが可能です。成形サイクルにして 5~20%の効率化が期待できます。

### リサイクル性

2000 年度より、OPS シートの成形品も「包装容器リサイクル法」の規制対象となります。“ディックシートソクシア” は、従来の OPS シート成形品と同様にポリスチレン樹脂として回収・再生することができます。

### 耐油性の向上

“ディックシートソクシア” は、原料処方改良によって、従来の OPS シートと比べて優れた耐油性を発現します。成形品内側に各種食用油を薄く塗布した後オープン中に一定時間放置し、成形品の透明性を目で評価した結果を Table 1 に示します。

Table 1 Oil Resistance of SOXIA on Heating

	SOXIA	General OPS
MCT* (60°C,10min)	C	W
Coconut oil (80°C,10min)	K	W
Corn oil (80°C,60min)	K	W
Sesame oil (80°C,60min)	K	C

K: Keeping clear, C: Clouding, W: Whitening

\*: Medium Chain Triglyceride

### < 将来の展望 >

当社では、“ディックシートソクシア” を 1998 年度下期より本格的に上市いたしました。現在は、シートに防曇処理を施した CB タイプのみですが、更に防曇性の向上を図った高防曇性タイプ、並びに高剥離性タイプなどの研究開発を進め、ユーザーの皆様に満足していただける製品群を構築していく予定です。

### 連絡先

関東ポリマ関連技術研究所  
 石化技術本部  
 シート技術グループ  
 TEL : 0436-41-977



# Discharging Agent “HI-VARIE® ASS KC-28” for Polyester Fiber’s Car Seat

## ポリエステル繊維自動車シート用抜染加工剤 「HI-VARIE® ASS KC-28」

応顔技術本部

本田 景子, 松井 誠

### < 開発の背景 >

近年、自動車シートは「おしゃれ」要素が加わり、従来の無地染め加工調に代わって多種多様な柄を表現したデザインが主流になってきました。ポリエステル繊維自動車シートの染色には絵柄の型際が鮮明に仕上がる抜染加工が用いられており、その市場は年々大きくなっています。

ポリエステル繊維の抜染加工には還元剤である塩化第一錫抜染剤が一般的に使用されています。しかし、ポリエステル繊維自動車シートの地染め染料には超耐光堅牢度が要求され、還元剤では脱色できないアンスラキノン系等染料を用いているため、新たな抜染剤の開発が必要となってきました。

今回紹介するアルカリ剤・界面活性剤によるポリエステル繊維染色布の脱色は、以前から不良加工品の脱色改良剤として活用されているものですが、当社は、この脱色剤の効果を応用展開し、界面活性剤・アルカリ剤を主成分としたポリエステル繊維自動車シート用抜染剤の開発に成功しました。

### < 製品の特徴 >

“HI-VARIE ASS KC-28” (以下 KC-28 と略) は、ポリエステル繊維自動車シートの白色抜染、着色抜染用に開発したアルカリ剤・界面活性剤からなる抜染剤です。抜染加工とは絵柄の型際がシャープに仕上がる高付加価値加工として日本の業界では一般的な加工法で、地染めされた布を脱色すると同時に脱色部分を新たに染色します。

染料には、抜染剤で脱色されるもの(可抜染料)とされないもの(不可抜染料)があります。Fig.1 に抜染加工の概略を図式化しました。3) で不可抜染料と

抜染剤を含んだ着色抜染糊を塗布すると、地染めの可抜染料が脱色され、着色抜染糊中の不可抜染料が脱色部分に染着します。この着色抜染加工時に高温スチーマー (HTS) を使用します。高温蒸気により繊維の非晶領域のセグメント活動が活発となり、繊維分子間の間隔が拡大、染料や抜染剤が繊維に侵入しやすくなるため、着色と脱色効率が良くなります。

さて、自動車シートの場合、耐光堅牢度の高いアンスラキノン系等染料を地染めに使用するため、従来の塩化第一錫による還元剤抜染法では十分な脱色ができません。アルカリ剤・界面活性剤による抜染剤 “KC-28” を使用すると、Fig.2 のような発色性、鮮明性に優れた抜染加工布が得られます ( p. iii 参照 )。以下にその具体的特性を紹介します。



Fig.2 Polyester fiber’s car seat with KC-28.

Table 1 Comparing KC-28 to reductant discharge

Items	KC-28	Reductant discharge
Dischargeable dye	Alkali soluble dye	Azo dye
Undischargeable dye	Alkali insoluble dye	Anthraquinone dye
Decolorization	Good	Good
Colorization	Good	Good
Light fastness	Excellent	Poor
Corrosiveness to machine	Good	Fair
Heavy metal content in drainage	No	Much(Sn)
Sharpness of printed pattern	Good	Excellent

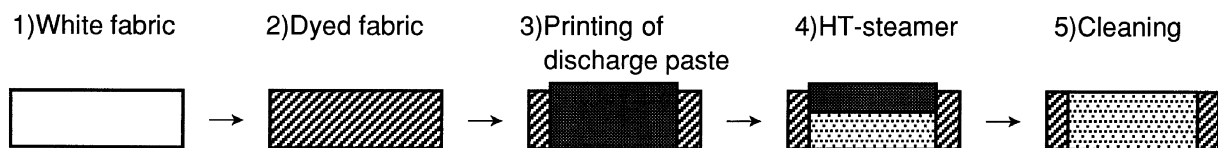


Fig.1 Process of discharge printing.

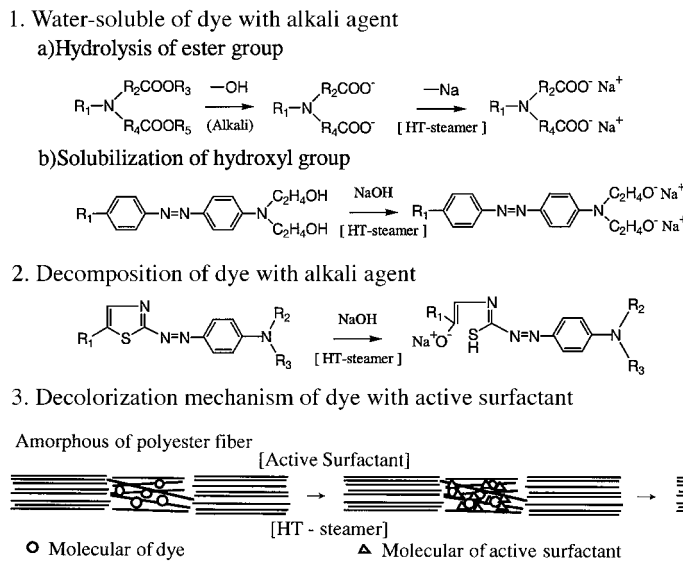


Fig.3 Decolorization mechanism of dye with alkali agent and active surfactant.

### 品質

Table 1 に “KC-28” と還元剤抜染法との性能比較をしました。

### アルカリ剤・界面活性剤による脱色機構

アルカリ剤・界面活性剤による染料の脱色機構を Fig.3 に示しました。染料には、アルカリ剤により染料分子中のエステル基が加水分解し脱色するタイプがあります。また、分子中の水酸基がアルカリ剤により可溶化、またチアゾール基などが分解し脱色するものもあります。

一方、界面活性剤のなかにはポリエステル繊維の膨潤効果が優れたものがあり、繊維分子間の間隔を拡大し、染料・薬剤の侵入を容易にします。また、Fig.3 の 3. 高温蒸気下では、界面活性剤自体が染料の溶媒として作用し、染料を溶解・脱色する効果を発揮するものがあります。

このアルカリ剤と界面活性剤を組み合わせますと従来の還元抜染剤では脱色抜染できなかった超耐光堅牢度を有する染料の脱色が可能となります。

### 加工性

HTS 条件により繊維分子のセグメントの運動量が変わり、繊維分子間に間隔差が生じるため、染料の染着・脱色状態も変化します。HTS 条件の安定化は難しく、温度条件・蒸気量により抜染部分の脱色及び挿し色染料の発色状態に差異が生じますので、抜染剤は HTS 条件が振れることを前提として設計する事が肝要です。Fig.4 に “KC-28” の HTS 温度条件と脱色度合い(相対白色度)の関係を示しました。“KC-28” は HTS の温度差による脱色(抜染性)差が少なく、安定した加工ができます。また、“KC-28” は、従来の還

元抜染剤である強酸性の塩化第一錫に比べ、機械(金属)腐食が無く、排水中に重金属(錫)を含むことも有りません。

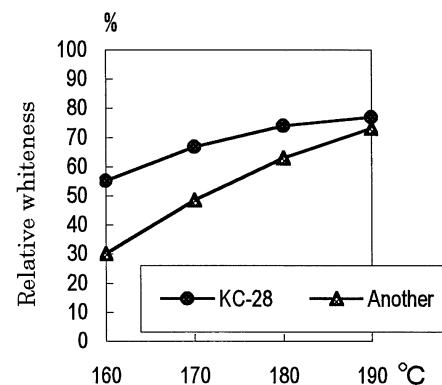


Fig.4 Relative whiteness vs Temperature.

### < 将来の展望 >

ポリエステル繊維自動車シートの抜染加工は拡大傾向にあると同時に、耐光性、脱色性等一層の品質向上が要求されています。この要望に応えるため、界面活性剤の探索及び酸化剤のカプセル化の検討を深耕していきます。抜染加工には様々な薬剤を使用しますが、今後の地球環境・安全性を考慮し、より安全で環境に優しい抜染法、例えば生物科学を応用展開した微生物による選択脱色法等の開発研究に取り組みます。

### 連絡先

吹田工場  
 応顔技術本部  
 色材応用技術グループ  
 TEL : 06-6381-8577

## Pressure Sensitive Adhesive Recyclable Label Stock for Recyclable Components “DAI-HEART® ” Series

### リサイクルラベル用粘着フィルム「ダイハート®」シリーズ

タック技術本部

白木保一郎，下岡 澄生

#### < 開発の背景 >

2001年4月に特定家庭用機器再商品化法（家電リサイクル法）が施行されます。この法律の目的は使用済み家電製品の再生利用（マテリアルリサイクル）を推進することで、実施に当たっては家電製品の素材別回収が不可欠となります。家電製品やOA機器のプラスチック製筐体には説明用の粘着ラベルが貼付されており、素材別回収にはこの異材質である粘着ラベルの処理が問題となります。

この問題への対応として、労力とコストのかかる粘着ラベルの剥離除去ではなく、貼付したまま筐体の再生利用を可能とすべく、筐体と同素材のプラスチックフィルムを粘着ラベルの表面基材とするリサイクルラベル用粘着フィルム“ダイハート”シリーズを開発上市しました。

#### < 製品の特徴 >

筐体の素材にはポリスチレン（PS）の使用が多いことから、“ダイハート”シリーズは、表面基材にPSフィルムを採用し、その片面にアクリル系粘着剤を塗工、さらに剥離紙を貼り合わせています。“ダイハート”シリーズには印刷原反の白PSフィルムと印刷面を保護する透明PSフィルムがあり、リサイクルラベルは“ダイハート”の白PSフィルムにシールまたはスクリーン印刷し、透明PSフィルムをオーバーラミネートすることで作製されます（Fig.1）。

以下に“ダイハート”シリーズの主な特徴を示します。

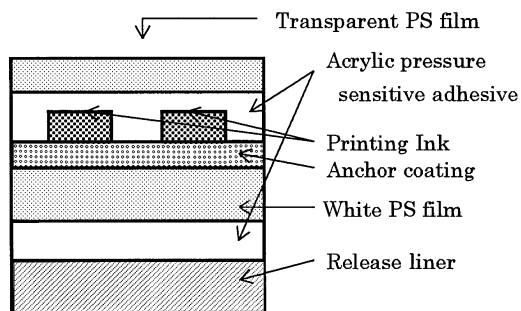


Fig.1 Model of recyclable label.

#### リサイクル性

リサイクルラベルと複写機筐体の主な樹脂であるPS，ABS，変性PPEとのリサイクル模擬試験の結果をTable 1に示します。3種類の樹脂ペレットにリサイクルラベルを0.6%（重量比）添加した混合物を、溶融・再ペレット化・成形し、その機械的、熱的物性を測定してリサイクル性を評価しました。リサイクルラベルを添加した系の物性はブランク（無添加）のそれと同等の数値を示しました。リサイクルラベルを使用すると、複写機筐体から剥離除去せずに貼付したまま再生処理できます。特に、アイゾット衝撃強度の低下がないことから薄物成型品への再生も期待できます。また、粘着剤や印刷インキの影響も見られませんでした。

#### PSフィルム

ラベル用基材として、PS樹脂のみではフィルムの引裂強度が弱く使用できません。そこで、ゴム系柔軟剤を添加したHIPSを採用しています。添加量を調整する事により、強度の確保と貼付性の両立を実現しています。

印刷面を保護する透明PSフィルムとしてマット調の透明HIPSを採用しています。グロス調では光源角度により表示が見え難くなるためです。

#### 印刷・印字性

白PSフィルムの表面コート剤に顔料を添加することで、インキの受理性を良くしています。これにより、印刷（スクリーン印刷やシール印刷）並びに印字（インパクトドット印字や熱転写印字）が可能です。表面コート剤はグラビア方式によって塗布しています。PSフィルムは耐溶剤性が良くありませんので、表面コート剤の溶剤としてアルコール系溶剤を採用しています。

#### 粘着物性

リサイクルラベルは、表示ラベルとして使用されますので、接着性と耐久性が要求されます。そこで、粘着剤は耐久性に定評があるアクリル系タイプを採用しました。

従来のPP系合成紙ラベルとの比較をTable 2に示します。同等の粘着物性を有し、表示ラベルとしての

Table 1 Typical Properties of Resins added Recyclable Label

Property	Method	Unit	PS		ABS		PPE	
			blank	addition*	blank	addition*	blank	addition*
Melt Flow Rate	JIS K7210	g/10min	4.5	4.5	6.3	6.3	12.2	12.2
Tensile Yield Strength	JIS K7113	N/mm <sup>2</sup>	20.6	20.6	38.2	38.2	49.0	48.0
Tensile Break Strength	JIS K7113	N/mm <sup>2</sup>	19.6	19.6	32.4	31.4	43.1	42.1
Elongation at Break	JIS K7113	%	52	55	23	23	30	39
Flexural Strength	JIS K7203	N/mm <sup>2</sup>	34.3	34.3	62.7	60.8	80.4	79.4
Flexural Modulus	JIS K7203	N/mm <sup>2</sup>	1730	1740	2100	2060	2490	2410
Izod Impact Strength	JIS K7110	J/m	68	68	79	80	41	42
Deflection Temperature	JIS K7207	°C	73.9	74.0	75.9	76.7	82.6	83.0
Rockwell Hardness	JIS K7202	R Scale	88	88	102	101	119	118

\* Content of Recyclable Label is 0.6%

Table 2 Adhesive Properties\*<sup>1</sup> of Recyclable Label

Property	Test Plate	Recyclable Label	PP Synthetic Paper Label
Peel Strength	PS	590N/m	630N/m
Holding Power	PS	24hrs<	24hrs<
Boll Tack		4	3
Resistance to* <sup>2</sup>		good	good
Heat-Cool Cycling			

\* 1: Method is based on JIS Z 0237

\* 2: (23°C・65%RH×1hr 60°C×14hrs 23°C・65%RH×1hr  
-20°C×4hrs 23°C・65%RH×1hr 40°C・95%RH  
×3hrs) × 6 cycles

性能を有しています。

### UL 規格

家電・OA 機器は海外へ輸出される場合が多く、その安全性が重要になります。“ダイハート”シリーズは、米国の著名な安全性審査機関「UL」よりラベルに関する UL 規格 (UL969) の内のラベル材料として認定を取得しています。

(認定番号 UL969 PGGU2 File No.MH12834)

なお、印刷されたりサイクルラベルの認定については、印刷加工メーカーの皆様へ UL 申請して頂く必要がありますが、費用や認定期間の面で優遇されます。

### 将来の展望

“ダイハート”シリーズを使用したリサイクルラベルは、説明書きラベルとして複写機やテレビへの採用が始まっています。家電・OA 機器メーカーは家電リサイクル法に対応するため、環境にやさしい物品を優先的に購入する「グリーン調達」を活発に推進すると予想され、“ダイハート”シリーズの用途拡大が期待されます。

今後は、エンドユーザーの皆様と協力して用途開発を進め、さらに PS 以外のオレフィン系粘着フィルムも開発しプラスチックの再生利用推進に貢献したいと考えています。

### 連絡先

蕨工場  
タック技術本部  
粘着加工材技術グループ  
TEL : 048-446-022