

昨日を悔いず、今日を奢らず、明日を恐れず



代表取締役社長
小江 紘司
OE Kouji

DIC Technical Reviewは、1994年に創刊以来、本年でちょうど10周年を迎えることとなりました。この記念すべき本号の発刊にあたり、一言ご挨拶を述べさせて戴きます。

私は、1981年に入社以来、印刷用版材関連の技術開発を担当してまいりました。現在この事業は、弊社の100%子会社である米国サン・ケミカル社とイーストマン・コダック社による合弁企業の日本法人、コダック ポリクローム グラフィックス株式会社に引継がれておりますが、事業の立ち上げにあたっては、技術開発や生産設備の新設の場面等で、事前には予測し切れなかった数多くの困難と遭遇致しました。この時、克服できなかった難問が、自分の専門以外の分野の人との雑談の中で解決の糸口が見つかることがありました。技術者として専門性を深める努力は重要ですが、自らの専門分野以外の見方を柔軟に取り入れることにより、新たな発見が生まれるものです。自分ひとりの殻に閉じこもらず、様々な分野の広い視野から技術を見直すことは、自分の技術や研究開発の位置付け、つまり「座標」をしっかりと認識することにも繋がります。また、周囲の人たちと知識や知恵を持ち寄ることは、独創性と相容れないことはありません。むしろ、持てる能力を総動員して研究開発のスピードを上げることが重要であると考えます。

困難を乗り越え事業化に至るためには、技術部門と生産・営業部門との緊密な協力が必要であることは勿論のこと、弊社の製品を購入して下さるお客様との関係を開発の初期から築き上げていくことも大変重要であると確信しています。即ち、企業における技術開発は、多くの人々の創意工夫、閃き、協力や励ましに支えられています。また、技術開発はよい結果ばかりではありません。期待しない結果であっても、「昨日を悔いず、今日を奢らず、明日を恐れず」という心構えを持ち、次世代を成功に導くための知恵と技を授けて行くことが、技術開発の正のサイクルを作ることに繋がると信じます。弊社は印刷インキを中心に、その素材となる有機顔料、合成樹脂、更に近年伸張の著しい液晶素材、情報記録材料など、これらを応用・発展させた広範囲な技術と製品を育成し、保有してきました。これからも、グラフィックアーツ分野に基盤をおきながら、国内外を問わず柔軟な研究開発を進め、さらに事業拡大の先鞭を取れるよう努力を続けてまいります。

最後になりますが、弊社は、4年後の2008年に迎える創業100周年に向け、さらにステークホルダーの皆様にご満足頂ける大日本インキ化学工業株式会社を目指して、全社をあげて精進してまいり所存です。皆様方には、是非このDIC Technical Reviewを通じて弊社の技術開発の一端をご理解戴くとともに、一層のご指導をお願い申し上げ、簡単ではございますが巻頭の言葉とさせていただきます。

ポリ乳酸の脆性の改良

上倉 正雄, 今村 彰志, 豊田 明男, 三原 崇

The Improvement of Toughness for Poly(lactic acid)

KAMIKURA Masao, IMAMURA Shouji, TOYODA Akio and MIHARA Takashi

The poly(lactic acid) (PLA) is recently attracting a lot of attention in respect that it is synthesized from the raw materials derived from renewable resources such as corn or sugarcane. PLA is one sort of biodegradable polymers with the good transparency and the high mechanical properties like the polystyrene or the polyethylene terephthalate (PET) resin, and also can be molded by various molding methods. Therefore PLA has high potentials as a new general-purpose resin. PLA however has defects on physical properties in the case of attempting to expand uses. The poor impact resistance and the lack of flexibility of PLA are huge obstacles to develop its packaging application fields to which major demand is expected. In this review, the authors introduce the study of improvement of PLA by means of polymer-blend with our product, "Plamate" developed as the modifier for PLA.

1 緒言

2002年, わが国においても『バイオマス・ニッポン総合戦略』が閣議決定され, 有限な資源, 地球環境を保護し持続的な循環型社会への移行を目指す動きが活発になってきており, プラスチック材料の分野でもこの動きに呼応して再生可能資源を原料とした材料の検討が目立ってきている¹⁾。中でもトウモロコシ等の植物から得られる乳酸を原料として合成されるプラスチック, ポリ乳酸(以下, PLAと略記=poly(lactic acid))が今大きな注目を集めている。透明性に優れポリスチレン(PS)樹脂, あるいはポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂に近い機械的特性を有するPLAは, 様々な成形加工が可能であり, 新しい汎用樹脂となりうる可能性を秘めている。工業的にもすでに米国カーギル・ダウ社がトウモロコシを原料とする14万トンプラントを2002年から稼働させ, 国内外への販売を開始しており, また国内ではトヨタ自動車(株)が2006年度に5万トンのプラントを稼働すべく2004年1千トンの実証プラントの建設を開始するなどその動きが顕著になっている²⁾。しかしPLAはその用途展開を図る上でいくつかの性能面での課題を抱えている。特に耐衝撃性の低さ及び柔軟性の不足は需要拡大が期待される包装容器分野への展開において大きな障害になっている。PLAに耐衝撃性, 柔軟性を付与する検討はPLAのユーザーを中心に以前から行われてきているが, 本稿では著者らが開発し

ているPLA用の改質剤を中心に, ブレンドによる検討内容について紹介する。

2 PLAの特性

PLAは一般的には乳酸の環状2量体であるラクチドを開環重合させて得られるポリエステルである(Fig.1)。ラクチドにはL体, D体, メソ体の光学異性体が存在するが, 自然界に存在するL-乳酸から得られるL-ラクチドのみで重合したPLAは, 融点が約170℃, ガラス転移点(Tg)約60℃, 比重1.26の結晶性を有するポリエステルとなる。PS, PET樹脂と同様透明性に優れる反面, 耐衝撃性が低い点, 柔軟性に乏しい点などが幅広い用途展開を図る上で課題となっている。2軸延伸PS(OPS)シート及びA-PET樹脂シートと比較したPLAのシート物性をTable 1に示す。

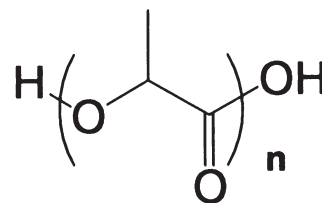


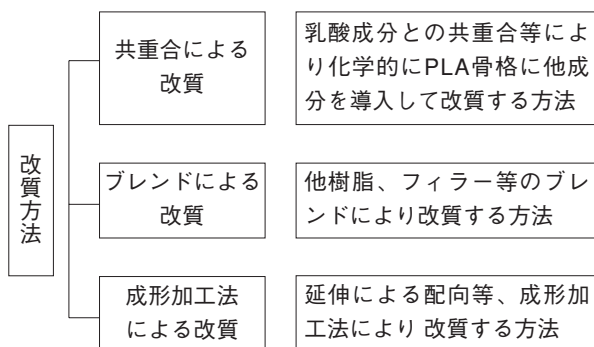
Fig.1 The chemical structure of PLA.

Table 1 The Physical Properties of PLA Sheet (200 μm thickness)

	Unit	Test Method	PLA	OPS	A-PET
Dupont Impact strength	J	JIS K 5400	0.1	0.4	1.7
Haze	%	JIS K 7105	2	1-3	1-2
Tensile strength	MPa	JIS K 7127	60	82	65
Tensile elongation	%	JIS K 7127	5	4	65
1% Secant modulus	GPa	JIS K 7127	3.0	2.9	1.7
Elmendorf tearing strength	N	JIS K 7182	0.8	0.9	7.8
MIT folding endurance	times	JIS P 8115	70	10	2000<

3 PLAの改質方法

PLAの改質，特に耐衝撃性の改良についてこれまで行われている主な方法を以下にまとめた。



主な改質手段として、

- ①PLA骨格に共重合によって化学的に他成分を導入し変成改質する方法，例えばPLAの原料であるラクチドとポリエステル，ポリエーテル等を共重合させる方法⁴⁵⁾，
- ②PLAと他樹脂，フィラー等をブレンドすることにより改質する方法，
- ③PLAを延伸配向させ耐衝撃性等の機械特性を向上させる等，フィルム用途を中心に進められている成形加工方法による改質⁶⁾が挙げられる。

それぞれ特徴を有しているが，本稿では量産されているPLAの用途拡大を図る上で効率的な手段であるブレンドによる改質について述べる。

3.1 PLAの耐衝撃性の改良

3.1.1 他の生分解性樹脂のブレンド

PLAの生分解性を損なわないことを前提に，生分解性樹脂として以前から市場に出ている脂肪族ポリエステル，特にポリブチレンサクシネート (PBS)，ポリブチレンサクシネートアジペート (PBSA)，ポリ-

ε-カプロラクトン (PCL)，また一部芳香族成分を含む生分解性ポリエステル，ポリブチレンアジペート/テレフタレート等を中心に，これらをPLAに単独，あるいは併用してブレンドすることによるPLAの耐衝撃性の改質が数多く報告されている⁷⁸⁾。Fig.2はPLAにPBSをブレンドした系のモルフォロジーを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したものだが，PLAの海相にPBSの島相が分散したいわゆる海島型のマイクロ相分離構造を形成している。PLA/PBSブレンド系による耐衝撃性の改良は，汎用の耐衝撃性樹脂，例えば耐衝撃ポリスチレン樹脂 (HI-PS)，アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂 (ABS) 等の耐衝撃性樹脂，ポリ塩化ビニル (PVC)/メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン共重合体 (MBS) ブレンド樹脂等と同様，マイクロレーズの生成過程での応力吸収により耐衝撃性が発現するものと考えられる⁹⁾。しかしながらこれらの島相の大きさは平均して1 μm以上であり (Fig.2)，可視光線の透過を妨げるため，PLAの特徴である透明性を損なうことが問題となる。

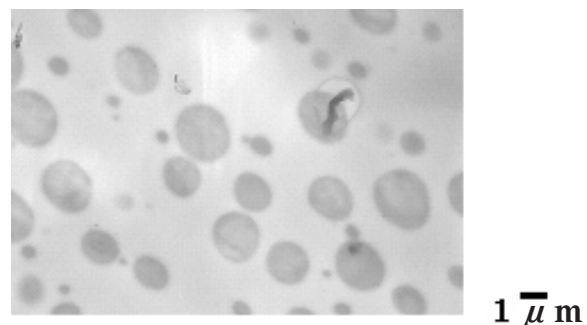


Fig. 2 The TEM photograph of the morphology of PLA/PBS (100/30) blended sheet.



Fig. 3 The chemical structure of PLA copolymer.

3.1.2 乳酸系共重合樹脂のブレンド

前項の問題はブレンドする樹脂のPLAに対する相溶性の大小に起因すると考えられ、解決手段としてPLAに対するブレンド樹脂の相溶性を高めることが検討されている。ここでは一例として著者らの開発技術を紹介する。

著者らは以前から乳酸成分とジオール、ジカルボン酸由来のポリエステルとの共重合樹脂の開発を進めてきた^{4,10,11)}。この乳酸系共重合樹脂を構成するジオール及びジカルボン酸成分を種々変えることで、PLAとの相溶性が異なる共重合樹脂を合成することができる。共重合体の構造をFig.3に示す。

Fig.4はこの共重合樹脂のPLAに対する相溶性と、この樹脂をPLAにブレンドした場合の耐衝撃性及び透明性との関係を示したものである。横軸は特定のジカルボン酸に固定しジオール成分を変えて合成したポリエステルのPLAとの相溶性を、縦軸は合成した共重合樹脂をPLAに10重量部溶解ブレンドして作製した200 μ m厚みのプレスシートの耐衝撃性（デュポン衝

撃値）、及び透明性（ヘイズ値：曇価ともいわれ入射した光が拡散する度合いを示し、この値が小さいほど透明性に優れる）を表す。ここで相溶性にはHoyの式

$$\sigma / \rho = \sum Fi / M$$

を採用した¹²⁾。 σ 値はポリエステル溶解度パラメー

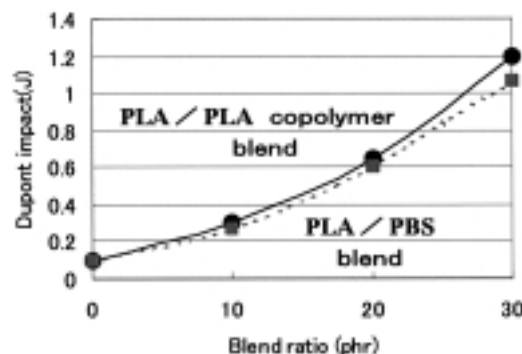


Fig. 6 The Dupont impact strength of PLA/PLA copolymer blended sheet (200 μ m thickness).

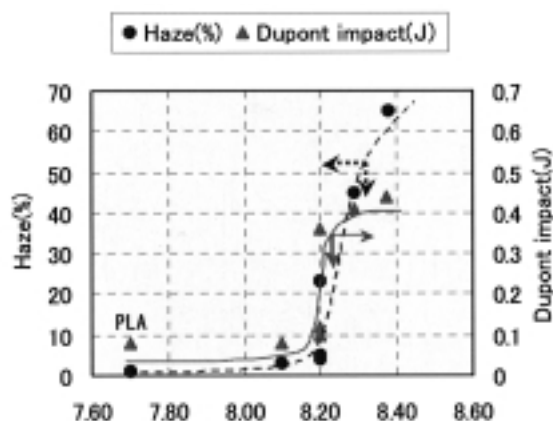


Fig. 4 The relationship between the solubility of the polyester composing PLA copolymer for PLA and the transparency or the impact strength of blended sheet. (PLA/PLA copolymer = 100/10, 200 μ m thickness)

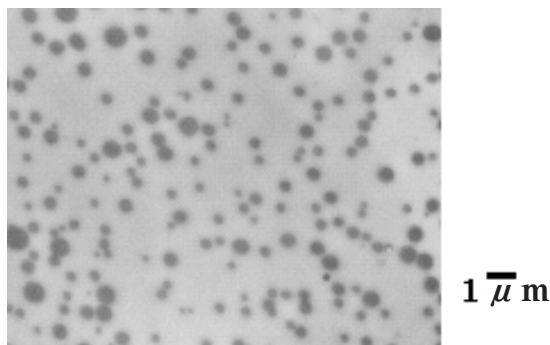


Fig. 5 The TEM photograph of the morphology of PLA/PLA copolymer(100/30) blended sheet.

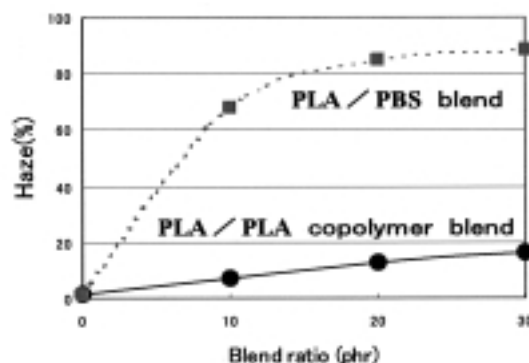


Fig. 7 The transparency of PLA/PLA copolymer blended sheet (200 μ m thickness).

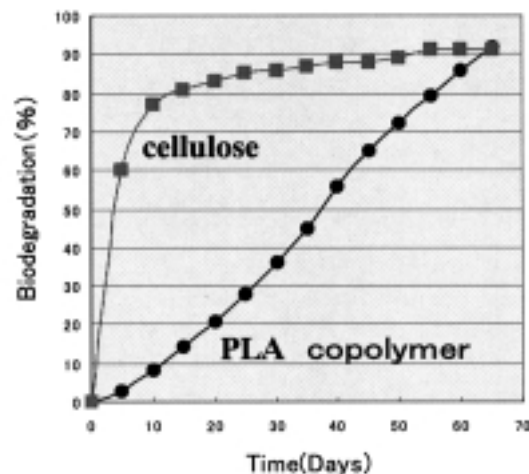


Fig. 8 The biodegradation of PLA copolymer.

ター、 ρ 値はポリエステルの密度、 F_i は置換基数、 M は繰り返し単位あたりのモル分子量を表す。この式をPLAに当てはめると7.70になる。Fig.4が示すように、ポリエステルの σ/ρ 値と耐衝撃性及び透明性とは相関性が認められる。この値がPLAの値に近づくほど、透明性は向上し逆に耐衝撃性は低下する。反対に離れると透明性は低下し耐衝撃性は向上している。このことから共重合樹脂のPLAに対する分散状態が、この値と共に変化していることが推測される。Fig.5はこの系における σ/ρ 値が8.2を示す組成のブレンドシートのモルフォロジー（共重合樹脂 30重量部ブレンド）をTEMで観察したものであるが、前述のPLA/PBSブレンド系（Fig.2）と比較しPLA中に共重合樹脂が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子に分散している。

Fig.6とFig.7はこの共重合樹脂とPBSをそれぞれPLAに10重量部ブレンドして連続成膜により $200\ \mu\text{m}$ のシートを作製、そのデュボン衝撃値とヘイズ値を比較したものである。共重合樹脂の場合、添加量が増しても大幅な透明性の低下は認められない。

このように共重合樹脂のPLAとの相溶性を変えることでPLAに対する分散状態を変化させ、耐衝撃性と透明性をコントロールすることが可能となる。

尚、この共重合樹脂はPLAと共重合するポリエステルを選択することによって生分解性を付与することができる。Fig.8はFig.6及びFig.7に示した共重合樹脂の生分解性を表したものである。試験はISO14855標準コンポスト試験方法で行い、標準物質であるセルロースの結果も併せて記載した。この樹脂は40日前後で60%の分解性を示し、BPS（生分解性プラスチック研究会）が定めている生分解性樹脂の規格「180日以内で60%以上の生分解性」をクリアしている。このことからPLAへの添加量あるいは共重合樹脂の組成を変えることでPLAブレンド品の生分解速度を調節できる可能性が示唆される。

3.1.3 フィラーのブレンド

ブレンドによる改質としてはそのほかに、有機、無機フィラーをブレンドする検討が行われている。中でも緒言で述べたように再生可能資源を用いる流れから、植物繊維をPLAにブレンドしFRPのように強度を向上させる試みが盛んに行われており、こうしたコンパウンド品は最近では家電製品の筐体にも応用が検討されている¹³⁾。

またPLA繊維と植物繊維の組み合わせ品が自動車の内装部品に採用されている点も注目される¹⁴⁾。

尚、PLAとクレイを分子レベルで複合化し結晶化速

度を向上させ、PLAに実用耐熱性を付与する検討も行われている^{15,16)}。脆性改良とは目的が異なるが、新しいPLAの改質技術として注目される。ただしフィラーのブレンドもやはりPLAの透明性を損なう点から用途は限定される。

3.2 PLAの柔軟性の改良

PLAに柔軟性を付与する試みはかなり以前から行われている。検討の中心は低分子量可塑剤の添加である。もともと医療分野の材料用途として柔軟化が検討されていたが¹⁷⁾、PLAのコストダウンの可能性が高まると共に一般包装、食品包装分野でのフィルム用途への展開が急速に進められ、フィルム、シートの柔軟化が一つの大きなテーマとなっている。現在はポリ塩化ビニル樹脂（PVC）に対する可塑剤の添加と同様の効果をPLAに期待する形で検討が進められている^{18,19)}。しかしPLAはPVCと異なり結晶性の樹脂であるため、添加量によっては可塑剤が経時的に表面に滲み出るいわゆるブリードが生じやすい。この原因は、可塑剤がPLAの非結晶部の樹脂に相溶しており、この部分の分子鎖は可塑剤によって運動しやすくなっているが、外部エネルギーが加わることで非結晶部が徐々に結晶化し相溶可能部分が減少、可塑剤が表面に押し出されるためと考えられており、この解決が大きな課題となっている。

一方、柔軟性の改良に関しても他の生分解性樹脂のブレンドが検討されている²⁰⁾。一般的には高分子量樹脂のブレンドは低分子量可塑剤と異なりブリードを起こしにくい、透明性の維持、柔軟性の改質については低分子量可塑剤ほどの効果が得られにくい。

4 PLA用耐衝撃性付与剤プラメート PD-150

著者らは前述したモルフォロジーの制御技術を活かし、乳酸成分とジオール、ジカルボン酸由来のポリエステルとの共重合樹脂からなるPLA用の改質剤ブ



Fig. 9 The appearance of PD-150.

ラメートPD-150を開発上市した。

4.1 プラメートPD-150の特徴

プラメートPD-150は、ポリ乳酸とポリエステル樹脂との共重合体を主成分とし、10万を超える重量平均分子量と、165℃の融点、52℃のガラス転移温度を持った淡黄色のペレット状の樹脂 (Fig.9) である。本改質剤はPLAペレットと溶融ブレンドして成形加工される。

プラメートPD-150の特徴として下記のような項目が挙げられる。

PLAへの添加により

①衝撃強度、耐折強度、引き裂き強度、伸び等が改善される。

②透明性の低下が小さい。

③耐熱性の低下が小さい。

以下に実際の成形加工物の性能評価結果を基にこれらの特徴を説明する。

4.1.1 無延伸シートでの評価

Table 2に200 μ mの無延伸シートでの性能評価結果を示した。押出機を用いて無延伸シート化したものを評価し、比較のためPLA単独系及びPLAと同じ硬質プラスチックであるPSの2軸延伸シートの値を記載

Table 2 The Physical Properties of PLA/PD-150 Blended Sheet (200 μ m thickness)

	Unit	Test Method	PLA	PD-150 10phr	OPS	PVC	A-PET
Dupont Impact strength	J	JIS K 5400	0.1	0.3	0.4	1.4	1.7
Haze	%	JIS K 7105	2	8	1-3	2-5	1-2
Tensile strength	MPa	JIS K 7127	60	55	82	53	65
Tensile elongation	%	JIS K 7127	5	25	4	112	65
1% Secant modulus	GPa	JIS K 7127	3.0	2.2	2.9	2.4	1.7
Elmendorf tearing strength	N	JIS K 7182	0.8	2.7	0.9	-	7.8
MIT folding endurance	times	JIS P 8115	70	5000<	10	1600	2000<

Table 3 The Physical Properties of PLA/PD-150 (Injection molding)

	Unit	PLA	PD-15 10 phr	PD-150 20 phr	PD-150 30 phr	PS	PET
Density	g/cc	1.26	1.25	1.24	1.23	1.04	1.34
MFR(*1)	g/10 min	3.3	6.5	7.6	9.3	5.5	-
Izod impact (notched)	KJ/m ²	2.5	3.7	4.3	5.3	1.7	4-5
Tensile strength(*2)	MPa	68	65	56	52	46	55-60
Tensile elongation	%	4-15	80	80	80	1.8	300
Bending strength	MPa	102	89	82	76	70	90-100
Young's modulus in flexure	GPa	3.5	3.2	3.0	2.9	3.1	2.5-3.0
Vicat softening point(*3)	°C	61	60	58	57	95	75

(*1) 90°C, 2.16 kg load (*2) JIS No2 type dumbel piece (crosshead speed 5 mm/min) (*3) 1 kg load, heating rate 50°C/hr
Test method :JIS K 6871

Table 4 The Physical Properties of Bi-axially Oriented Film of PLA/PD-150 (50 μ m thickness, draw ratio 2 \times 2)

	Unit	Test Method	PLA (biaxially oriented film)	PD-150 20 phr	PD-150 30 phr	OPP	LDPE	PET	
Density	g/cc	JIS K 6871	1.26	1.24	1.23	0.91	0.92	1.34	
Film impact strength	J	DIC method	0.1	0.9	1.0	0.9	1.1	1.0	
Haze	%	JIS K 7105	0.7	3	5	2.2	9	3	
Tensile strength	MPa	JIS K 7127	MD	78	65	51	100	14	235
			CD	91	45	41	180		
Tensile elongation	%	JIS K 7127	MD	79	78	88	140	340	130
			CD	31	93	106	30		
1% Secant modulus	GPa	JIS K 7127	MD	3	2.7	2.5	1.9	0.2	4
			CD	2.8	2.5	2.1	3.1		

した。PLA単独ではその特徴である透明性（ヘイズ）が良好である反面、耐衝撃性や耐折強度の低さが認められる。これに対しプラメートPD-150を10重量部添加し成膜したシートは、PLAの3倍となる0.3 Jの高い耐衝撃値を示し実用レベルに達している。同時に引き裂き強度や耐折強度も改善され、特に耐折強度はA-PET以上の優れた値を示している。一方、透明性は実用レベルである8%のヘイズ値を示している。このような、透明性の良さを維持しながら高い耐衝撃性を与える改質剤は、従来なかったものである。

4.1.2 射出成形品での評価

プラメートPD-150を用いたPLAの射出成形物の基礎物性をTable 3にまとめた。この場合も無延伸または弱延伸成形加工となるので、前述のシートで得られたと同じ傾向の物性値が得られている。アイゾット衝撃試験の結果より、添加量を多くするに従い耐衝撃性が改善されることがわかる。

4.1.3 延伸フィルムでの評価

改質剤を添加したPLAを、押出機を用いて溶融シート化した後、ガラス転移点以上の温度で延伸熱セットして得られた50 μmの延伸フィルムの物性を測定した（Table 4）。無延伸シートと同様に、透明性は実用レベルを維持しており、一方、フィルムインパクト測定の結果から、PLA単独フィルムに比べて大幅な耐衝撃性の改善効果が確認できる。ただし、PLA単独系でも、ある一定以上の延伸処理を行なえば耐衝撃性は改善されるため、プラメートPD-150の添加が有効に働くのは延伸度が10倍以下の場合である。またプラメートPD-150の添加は初期弾性率であるシーカントモジュラスをある程度低くする効果はあるが、風合いをソフトにする迄には至らない。したがって

包装材料のような柔軟性が重要視される用途では、後述するPLAの柔軟性改良剤の使用が有効である。

4.1.4 耐熱性

プラメートPD-150の添加による耐熱性への影響を添加量毎にビカット軟化点を測定して確認した。Fig.10に示したように、添加量が多くなるに従い軟化点はわずかに下がるが、30重量部添加系でも4℃程度の低下で収まっている。したがって可塑剤添加で認められるような耐熱性の大幅な低下は無く、本製品の大きな特徴となっている。これはプラメートPD-150添加系がPLAを海にした海島構造をとるため、軟化点が海相のPLAから大きく外れないことによると考えられる。

4.1.5 生分解性

3.1.2に述べたようにプラメートPD-150も単独で生分解性を有しており、BPSが実施している識別表示制度のポジティブリストに生分解性樹脂として掲載されている²¹⁾（登録番号 A-42101）。

4.2 使用方法

PLAの成形は汎用プラスチックとほぼ同じ方式が可能である。すなわち各種押出成形（ダイス法、インフレーション法）、射出成形、真空成形等が使用できる。プラメートPD-150を添加した場合、Fig.11のようにPLA単独の場合に比較して溶融粘度が下がるため流動性改善による成形性改良効果が期待できる。また最終物性としての性能改善以外に成膜あるいは延伸工程での破断トラブルが減少し、結果的には歩留まり改善が期待される。以下にフィルム・シートの成膜成形を中心に使用条件を述べる。

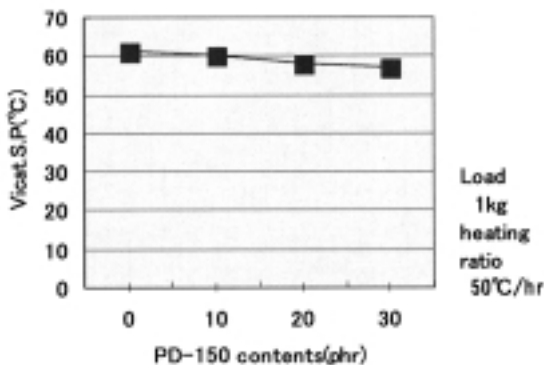


Fig. 10 The Vicat softening point of PLA/PD-150 blend polymer.

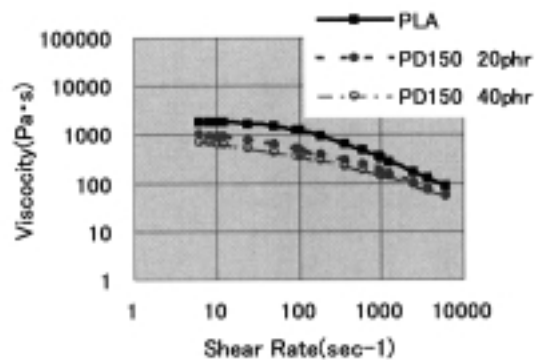


Fig. 11 The flow curve of PLA/PD-150 blend polymer.

Table 5 The Extrusion Molding Condition

Extrusion temperature		
Cylinder temp.		
Near hopper parts	140-170°C	
Top of extruder	210-230°C	
Die temp.	210-230°C	
Take-off condition		
Take-off roll		
Casting roll	45-55°C	
Touch roll		
Drawing and heat-set condition		
Drawing temp.	70-80°C	
Heat-set temp.	100-140°C	

4.2.1 前処理条件

プラメートPD-150の使用に当たっては水分含有量に注意する必要がある。水分量が多い場合、成膜または成形のための溶融の際に、PLAあるいは改質剤自身の加水分解反応が促進し、本来の性能を発揮させない場合がある。したがって加工前にはPLAも含め乾燥処理を行なうことが望ましい（未開封の製品を使用する場合は特に必要ないが、開封して時間が経過した場合は乾燥処理を行なうことが望ましい）。乾燥条件としては減圧下90°C×2時間が標準である。

4.2.2 押出成膜条件

Table 5にシート・フィルムの押出成膜条件を記載した。この条件はあくまでも著者らの所有する50mmφ単軸型押出機（L/D=36）と連続延伸機を用いた場合の条件であり、設備が変わればそれぞれに合った条件の調整が必要である。タッチロール以外にエアナイフでのサポートも使用可能である。さらに成膜したシートを真空成形等の後加工する場合は、熱収縮応力を0.2 MPa以下に押さえることが望ましい。

押出成膜したシートは1軸あるいは2軸延伸が可能である。プラメートPD-150添加系は、無添加系に比較してT_gは多少下がり流動特性も良くなる（Fig.11）ので延伸加工条件の幅は広がるようである。

さらに延伸されたフィルムは熱セットすることにより耐熱性の向上が期待できる。反面、熱セット処理されたフィルムは真空成形、ヒートシール等の後加工性の低下が認められるため注意が必要である。

4.3 用途

Table 6にプラメートPD-150の用途例を示した。

Table 6 The Uses of PLA/PD-150

Sheet articles	Blister packages, Food trays, Magnetic cards, Packing bands
Film articles	Shrinkable films Stretched films
Injection molding articles	Housings of light electrical applications, Sundry goods, Toys
Another articles	Blow molding bottles, Non-woven fabrics

4.3.1 シート・フィルム

PLAは包装材への展開を中心に、シート・フィルムでの広範囲な展開が期待されている。現在は家電のブリスターパック、シュリンクフィルムや封筒の窓等実績が出てきている。この内、食品関連包装材は、量的に多いことや、使用形態（生ゴミと同時に廃棄されるケースが多い）が生分解性を持つPLAに適していることより、業界が注目している。ただし、食品関連の包装材、特に食物が直接ふれる用途にはポリオレフィン等衛生協議会のポジティブリストへの登録が前提となっていることより、PLAを始めとする関連樹脂、添加剤の登録が今後進められると思われる。現在、PLAの登録への動きが先行しており、近い時期に登録されると思われる。プラメートPD-150もそれに併せての登録に向け検討中である。

プラメートPD-150の展開先としては透明性と耐衝撃性のバランスの良さを生かせる用途に期待しており、具体的にはブリスターパック、食品パックの上蓋等のシート用途が考えられる。

4.3.2 射出成形

PLAは射出成形の用途でも現在、家電・OA関連の筐体、日用雑貨への応用等積極的に進められている。この内耐衝撃性の改善は重要でプラメートPD-150での改質に期待したい。さらにシート・フィルム分野と同様、透明性と衝撃性を両立させたい用途も数多くありPD-150での改質が検討されている。

5 PLA用柔軟性付与剤プラメートPD-350（開発品）

先述の耐衝撃性付与と同様、著者らは乳酸成分とポリエステル成分とからなる共重合樹脂を用いたPLAの柔軟性付与剤についても開発を進めており、効果

Table 7 The Physical Properties of Bi-axially Oriented Film (PLA/PD-350)

	Unit	Test Method		PLA/ PLAMATE PD-350	PLA/PBS	PLA
The addition quantity				23% (30 phr)	23% (30 phr)	
Thickness	μm			30	30	30
Draw ratio				3×3	3×3	3×3
(Drawing condirion)						
Pre-heating temperature	°C			60	70	70
Drawing temperature	°C			68	71	74
Heat-set temperature	°C			120	120	120
MFR	g/10 min	JIS K 6871	190°C 2.16 kg	15.5		4.2
1% Secant Modulus	GPa	JIS K 7127	MD CD	2.6 2.4	2.7 2.4	3.6 3.4
Haze	%	JIS K 7105		0.8	11.1	1.3
Gloss	%	JIS K 7105		129	53	126
Tensile strength	MPa	JIS K 7127	MD CD	95 75	105 85	100 105
Tensile elongation	%	JIS K 7127	MD	60	50	50
	%	JIS K 7127	CD	70	70	70
Elmendorf tearing strength	N	JIS K 7128	MD CD	0.18 0.27	0.15 0.15	0.17 0.27
Film impact strength	J	DIC method		0.9	0.9	0.9

のある組成を見出している。プラメートPD-150はPLAの耐衝撃性を改善することはできるが、低弾性率化あるいは柔軟性化には効果が少ない。フィルム分野では透明で軟質のPLA材料への要求が高く、風合いとしてより柔らかくできる改質剤の開発が望まれている。フィルムに成形加工する場合、耐熱性や耐衝撃性の点より延伸処理を行なう場合が多い。この延伸処理により弾性率が上がるため、風合いはさらに硬くなる。したがって柔軟化はより難しくなるが、弾性率がOPP並の延伸フィルムを当面の目標として開発を行なっている。

プラメートExp-PD-350は、Table 7に示すようにPLAに30重量部程度ブレンドすることで、2軸延伸フィルムの柔軟性や手触りをOPPフィルムに近づけることができ、かつブリードを起こさず、しかもPLAの透明性を全く損なわないため、PLAの用途拡大に大いに期待されている。今後の課題は、さらなる柔軟性の向上であり、共重合成分を中心に検討を進めている。

6 おわりに

以上弊社プラメートを中心にPLAの耐衝撃性あるいは柔軟性の改善について紹介した。PLA市場の今後の拡大はほぼ間違いない所であるが、その拡大の速度あるいは大きさは、性能が如何に汎用プラスチック

に近づくかあるいは超えるかが大きなポイントとなる。その点からこうしたPLAの性能面の欠点を改善する改質剤の役割は大きく、今後も様々な角度から開発が積極的に進められていくと予想される。弊社の改質剤もPLAの応用展開に役立つようさらに性能向上を目指しているが、その結果として循環型社会の構築や地球環境を守るという大きな目標に微力であるが役立つこととなれば幸いである。

参考文献

- 1) 長野麻子, 化学経済, Aug., 48(2002)
- 2) 川島信之, 化学経済, Aug., 52(2002)
- 3) オートモーティブ・テクノロジー2003 p.125-130
トヨタ自動車(株), インターネットサイト
http://www.toyota.co.jp/News/2003/Jul/nt03_0710.html
- 4) 大日本インキ化学工業(株), 特開平7-173266
- 5) 大日本インキ化学工業(株), 特開平8-85722
- 6) 高木潤, PACKPIA, Feb., 12(1996)
- 7) A.J.Domb, *J.Polymer.Sci.*, Polym.Chem., Ed., 31, 1973(1993)
- 8) (株) 島津製作所, 特開2001-31853
- 9) C.B.Bucknall, R.R.Smith, *Polymer*, 6, 437(1965)
- 10) 柿沢保利, プラスチックエージ, 41, Mar., 143(1995)

- 11) 大日本インキ化学工業（株）, 特開平9-95603
- 12) D.R.Paul and Seymour Newman, *Polymer Blends*,
vol.1, Academic press, p.46-47(1978)
- 13) 日本電気（株）, インターネットサイト
<http://www.nec.co.jp/press/ja/0301/2202.html>
- 14) 東レ（株）, インターネットサイト
<http://www.toray.co.jp/news/fiber/nr030513.html>
- 15) 岡本正巳ら, ECO INDUSTRY, 7, Oct., 12(2002)
- 16) （株）豊田中央研究所, トヨタ自動車（株）,
Polyfile, Aug., 40(2003)
- 17) アライドコーポレーション, 特開昭62-144663
- 18) 大日本インキ化学工業（株）, 特開平7-118513
- 19) 大日本インキ化学工業（株）, 特開平10-36651
- 20) 三井化学（株）, 特開2001-26658
- 21) BPS, インターネットサイト
<http://www.bpsweb.net>



ポリマ添加剤技術本部
ポリマ改質剤技術グループ
主席研究員
上倉 正雄
KAMIKURA Masao



ポリマ添加剤技術本部
ポリマ改質剤技術グループ
主任研究員
今村 彰志
IMAMURA Shouji



ポリマ添加剤技術本部
ポリマ改質剤技術グループ
研究主任
豊田 明男
TOYODA Akio



ポリマ添加剤技術本部
ポリマ改質剤技術グループ
三原 崇
MIHARA Takashi

水性顔料インキでの高画質化

安井 健悟, 須之内こず恵

Aqueous Pigments Ink for High Photo Quality

YASUI Kengo, SUNOUCHI Kozue

The development of the recent ink jet printing technology is remarkable for the quality of printing. It has as high imaging quality as photograph has. Dye has been used for ink so far. However, it has weak points about tolerance to water and lightfastness. Therefore, the author thinks that the opportunities when pigments are used to improve them increase. This paper describes the point to attain high printing quality in the pigment ink from the difference in the pigment ink and the dye ink.

1 緒言

インクジェットプリント技術は目覚しく発展を遂げてきた。その画質は写真画質と呼べるレベルにあり、現在、銀塩写真の代替として最も認知されている印刷方法である。この発展の中心技術は、インキ滴の小滴化を中心とするプリンタハードの改良と印刷メディアの改良によるものである。これらの改良はかなり高いレベルに達している。特にハードは数ピコリットルという微小液滴を吐出するに至っており、これ以上の液滴の微小化技術ということは過剰品質の感がある。従って、今後の発展の中心はインキの改良となると考えられる。この一つとして、古くから有望視されているのが、色材を染料から顔料へと変更することである¹⁾。

インクジェット印刷に使われる色材は、現在においても染料がその大部分を占めている。色材を染料から顔料へ移行することにより期待されるメリット

としては、印刷物の耐水性と耐光性の向上が考えられる。染料を使ったインクジェット印刷は、画質では銀塩写真レベルにあるといわれているが、耐湿性、耐光性などの保存安定性の点で銀塩写真より劣っている。これまでも染料自身の改良や印刷メディアの改良が実施されてきているが、耐水性や耐光性、特に耐光性の改良においては、顔料を使用することが飛躍的な改善をもたらす。顔料インキの使用により、保存性を含めた意味での銀塩写真レベルとなることで、新たなニーズがあるものと考えられる。

本稿では、染料との違いを踏まえながら、顔料インキにおける高画質化という部分について述べる。

2 染料と顔料の特徴

染料と顔料の特徴をTable 1にまとめた。

染料と顔料インキの物性面での違いでは、前述したように耐水性と耐光性が挙げられる。特に古くから

Table 1 Characteristics of Dye and Pigment

Dye	Coloring under the dissolution condition	Pigment	Coloring under the dispersion condition
Characteristics		Characteristics	
	A molecule or cluster concerns the coloration		Particle concerns the coloration
	Good transparency		Poor transparency
	Sharp absorption spectra		Broad absorption spectra
	Absence of the scattering of light and the reflection of light		Presence of the scattering of light and the reflection of light
	Poor water resistance		Good water resistance
	Poor lightfastness		Good lightfastness
			Limited structure

顔料への移行のメリットとして挙げられている耐光性では顔料インキにすることで飛躍的にアップすることが報告されている²⁾。

更には、最近になって少しずつ顔料インキを搭載したプリンタが発売されるようになり、市場での評価が進んできている。そうした一つとして、銀塩写真、インクジェット（染料）、インクジェット（顔料）、トナーを使う電子写真など種々の印刷方式による印刷物を比較した例が報告されている³⁾。この比較では、耐光性においては顔料インクジェットが、銀塩写真のレベルを超えていることが示唆されている。

顔料と染料の相違を生み出す最大のポイントは、染料は溶解状態で発色に関与するのに対し、顔料は粒子として作用する点である。このことにより、当然、染料は耐水性が劣ることになる。発色においては、染料は色素が分子状態もしくはクラスター状態で発色するので、発色色素数が多くなり、高濃度の発色が可能になる。顔料は、粒子であるので発色色素数が少なくなり、発色濃度が低くなる。一方、耐光性については、染料は色素分子が直接破壊されるため急激に色素の低下が見られるが、顔料の場合、粒子表面の色素分子が破壊されても新たに色素表面が現れること、また、顔料の結晶格子間の安定化エネルギー分だけ、光エネルギーに対し耐性を得ることができるなどの理由で耐光性が良好になる。

このように染料と顔料の特徴は、溶解状態であるのか粒子分散状態であるのかということによってその多くが説明できる。ここにもう一つ紙に印刷するインクジェットインキにおいて特徴的な相違点を挙げる。それは、染料が紙（ここでいう紙は、繊維があらわになっている、いわゆる普通紙と呼ばれる紙を指す）の繊維内部への浸透が可能であるのに対し、顔料は繊維表面への吸着しかできないということ

ある。

Fig. 1 (a), (b)に染料で印刷したときの繊維の表面と顔料で印刷したときの繊維表面写真を示した。染料は繊維の大部分を着色できているが、顔料は繊維を部分的にしか着色しておらず、着色部分も繊維の溝のような部分に収まるような形で吸着しているのが見て取ることができる。これは、一般に言われている紙が水を吸収する状態の説明と合わせるとうまく説明できる。乾いた紙が水に触れたとき、繊維の表面はセルロースの有機高分子がびっしりと詰まった状態であり、繊維は直ちには水を吸収することができない。従って、一部の水は繊維間を流れるように浸透する。水が触れてしばらくすると繊維のマイクロフィブリル（セルロースの結晶性ポリマー）間の水素結合部分に膨潤により、徐々に数nmの孔ができる。細かい孔のため、非常に強い毛管浸透力を有する。先ほどの繊維間は数10～数100 μm 程度とけた違いに大きいので毛管浸透力は弱く、繊維間への浸透と繊維内への浸透が競争するような場合、繊維内部への水の吸収の方が早くなると考えられる。これをインクジェットインキの場合で考えると、染料の場合は水に溶けているので、水の移動とほぼ同じ挙動で繊維の内部へも浸透することが可能となる。顔料インキの場合、顔料の一次粒径で50～100 nm（カーボン：20 nm，カラー顔料：50～100 nm）の粒子が分散している状態（実際には一次粒径サイズまで分散することは難しく、分散平均粒径としてはこの2倍から3倍になる）なので、マイクロフィブリル間の孔が開いても、繊維の内部に浸透することはできず、水溶媒等が繊維間に浸透して残った色材が表面に吸着することで初めて紙が着色される。従って、繊維が膨潤して、着色に対して孔ができるまでの間はほとんど作用しない。染料は孔のできる前から膨潤に関与す

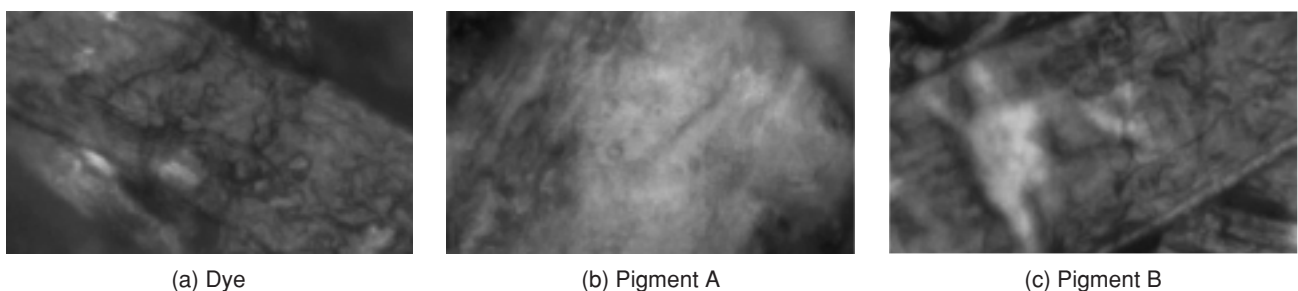


Fig. 1 The expansion figure of the coloring fiber.

る水と一緒に作用するので、早い時期から着色に関与できることになる。

従って、顔料インキの場合、普通紙をきれいに着色しようとするとき、表面張力を大きくしてできるだけ紙表面にインキ滴を留まらせるか、紙繊維と何らかのアフィニティーを持たせるかして、マイクロフィブリル間に孔が開くまでの時間を稼ぎ、できるだけ繊維間を抜けて内部へと入ってしまう色素を少なくする必要がある。Fig.1 (C) は、繊維とある種のアフィニティーを持たせた分散樹脂を使用して作ったインキで印刷した繊維表面を示している。このように、繊維に膨潤で孔ができるまでの時間を稼ぐことができれば、顔料インキでも普通紙の繊維をうまく着色することができる。

3 水性顔料インキでの高画質化

3.1 水性顔料インキでの高画質化について

高画質化という言葉には、色々な意味が含まれる。色再現範囲が広い、発色濃度が高いというのは勿論のこと、メディア適性が広い（普通紙でも専用紙でも印刷できる）、印刷物を触っても色が落ちない（耐擦性）、更には、耐光性、耐湿性などの保存安定性が

良好であるということも高画質ということに含まれるのかもしれない。しかし、通常は高画質化という場合には、如何に写真画質に近づくかを指していることが多い。その写真画質という部分で最も重要視されるのが印刷物の光沢感である。インクジェットの場合、染料インキにおいて写真画質を得るためには、適切な光沢感のある印刷メディア（被記録媒体）を選ぶ必要がある。顔料インキにおいてもそれは同様であるが、溶解系の染料インキとは当然異なるメディアであるべきである。

3.2 光沢について

インクジェット印刷において、写真画質を得るためには写真専用の印刷メディア（写真専用紙）を使用することが一般的になっている。一般に光沢を発現するためには、メディアの平滑性が重要視されている。支持体となる部分も紙よりはRC（レジコート）紙やフィルムの方が光沢が良好になる。支持体の上に塗るインキ受理層も大きな無機物粒子よりはより細かくした無機物粒子を使用し、表面の平滑性を上げた方が光沢が良好になる。更には表面をロールで処理し平滑性を上げたり、最表面に光沢層なる

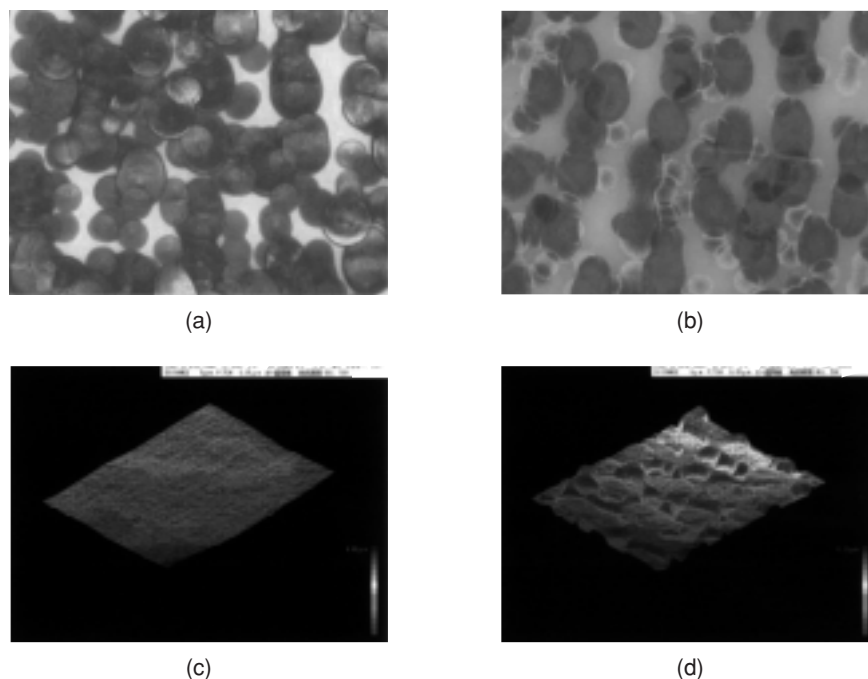


Fig. 2 Dye ink vs. pigment ink.

- (a) Dye ink, (b) Pigment ink, (c) 3D observation on the surface which dye ink was printed on, (d) 3D observation on the surface which pigment ink was printed on.

樹脂層をつくることで表面の平滑性を上げて、光沢を得ることができる。これらの組み合わせでより平滑な光沢メディアを作ることができる。

このような手法の組み合わせによる光沢メディアには、その定着形態から膨潤型と空隙型（浸透型）の2通りがある。膨潤型は、インキ溶媒により表面の樹脂層が膨潤し、細かい孔が開き、インキがその孔に浸透し定着することで印刷が完結するタイプである。これに対し、空隙型は元々メディア表面や受理層に細かい孔が開いており、そこにインキが浸透して定着するタイプである。膨潤型と空隙型を比べると膨潤型の方が、膨潤するまでの時間を必要とする分、定着に時間を必要とする。

以上は主にメディアの側からの議論であるが、実際にはここにはインキが関与している。水に溶解状態の染料を使用するのであれば、上記のメディアの特徴をそのまま発揮することが可能になる。しかしながら、顔料インキの場合、前述の通り、一次粒径で50～100 nmの粒子が分散している状態なので、細かい孔へ顔料が進入できないことになる。従って、膨潤によってできるような細かい孔の場合、顔料の進入は難しい。一方、空隙型においても完全に浸透させるのは難しいと言わざるを得ない。この空隙のサイズが分散顔料粒子以上になれば色材の進入が可能になるが、孔が大きくなった分、表面が粗くなり、光沢感の低下を招くことになる。Fig. 2に写真用紙に印刷した印刷面の観察写真とその表面の凹凸の3次元グラフを示した。染料は明らかにメディア内部に浸透しメディアの表面が現れて平滑になっている。これに対し、顔料インキはメディア内部に完全に浸透することができずに表面に盛り上がっている様子が確認できる。

顔料インキを使用した場合、染料インキと同レベルまで膨潤型光沢系のメディアに浸透することは難しい。従って、顔料インキ用の写真用紙としては、空隙型のメディアである必要がある。このようなメディアとして、空隙型で光沢のあるマイクロポラスタイプメディアが顔料インキ用写真用紙としては適していると言える。更にこれは提案であるが、上述の議論からすると顔料粒子サイズ程度の孔の開いたメディアがあればと考える。しかも、多層構造で表面に顔料粒子が入るような大きさの孔（100 nm程度）のある層があり、その下にはインキ溶剤等を受理する細かい孔のある層の二重構造になっているようなメディアが、顔料インキ用に開発できないかと考える。そのようなメディアであれば、元々のメ

ディアの光沢はそこそこであるが、印刷後、顔料インキ中の顔料粒子がびったり収まることで表面の平滑性が発現し、印刷物の光沢感が発現されるようなシステムの構築が可能となる。

4 マイクロカプセル化顔料

4.1 マイクロカプセル化顔料

上述のように、光沢の発現のためには、できるだけメディアの平滑性を損なわないようメディア内部に浸透することが理想である。従って、顔料粒子はできるだけ細かくなることが望ましい。しかしながら、通常の樹脂分散型の顔料分散液では、顔料の一次粒径近くまで分散させるのは難しい技術である。また、インクジェットインキの場合は、同時に水に対する高い分散の安定性を必要とする。インキカートリッジ内で沈降してしまわないよう年単位での沈降に対する安定性や、インキに使用される溶剤に対する安定性、環境変化に追従できる熱に対する安定性等を必要とする。通常、粒子サイズが細かくなるほど凝集力が増すため、沈降以外の分散の安定性を保つことは難しくなる。

著者らはこれらを改良するため、沈降堆積法により顔料表面に樹脂を吸着させたマイクロカプセル化顔料を開発した⁴⁾。本手法の特徴は、種々の表面状態をもつ異なる化学構造の有機顔料粒子を樹脂により均一な表面にできる点、また、水溶性の樹脂を使用することで疎水性である有機顔料を細かく水中に安定に分散させることができる点などにある。Fig. 3にマイクロカプセル化顔料の透過電子顕微鏡写真を示した。樹脂の層が顔料表面にあることが確認できる。

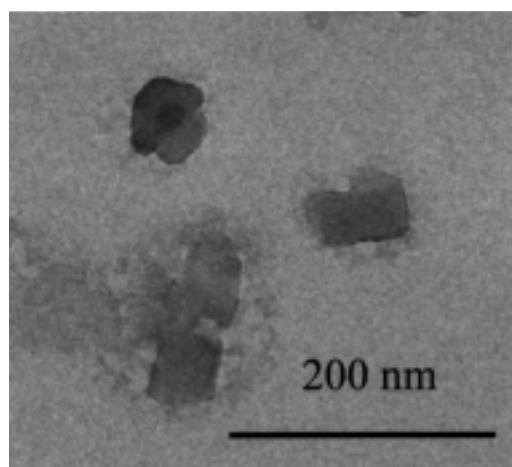


Fig. 3 Transmission electron micrograph of microcapsuled pigment.

この手法を用いると細かく分散した顔料分散液も、上述のインクジェットインキに求められる年単位の安定性を達成することができる⁵⁾。また、通常の樹脂分散とは異なり、顔料表面に強固に吸着しているマイクロカプセル顔料は、溶剤に対する耐性も高くなっており⁵⁾、インクジェットインキの設計上、幅広い溶剤設計が可能である。

4.2 マイクロカプセル化顔料の耐水性

顔料化のメリットの一つは、耐水性である。耐水性を比較した結果をFig. 4に示した。

水性インクジェットに使用される顔料としては、自己分散型カーボンが古くから使用されている。自己分散型カーボンは、顔料の表面に水溶性の官能基

を共有結合によって結合した顔料で、顔料自身が分散剤等を使用せずに水に安定に分散させることができる顔料である。インクジェット用としては、分散剤等の活性剤となり得る成分を添加せずにするため、高い表面張力のインキが設計できる。しかしながら、顔料表面に水溶性の官能基が共有結合しているために水に曝されると顔料が水中に引き出され、結果耐水性が劣ることになる。

これに対しマイクロカプセル化顔料は、強固に樹脂層が形成されているが、水が無くなり、乾いた後は有機高分子であること、樹脂同士の結着力が働くことなどが期待され、これにより、自己分散顔料や染料などと比べると良好な耐水性を与える。

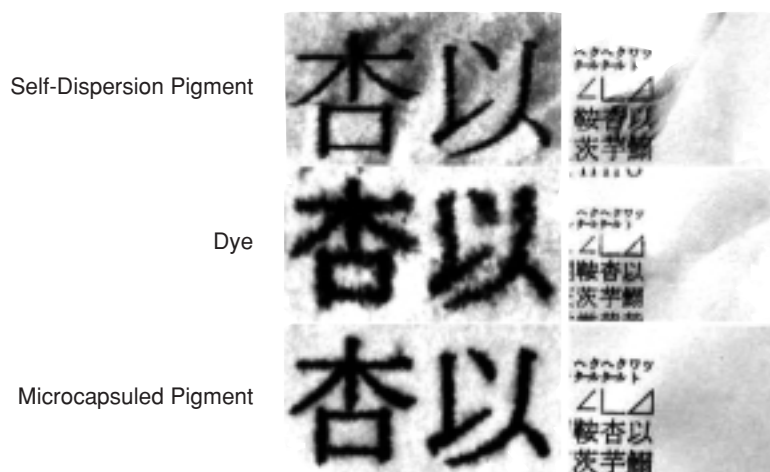


Fig. 4 Water resistance of some inks on plain paper.

Each ink printed on plain paper by ink-jet printer. After 1 day under the room temperature, water was dropped on it. Then, water was removed by making paper oblique.

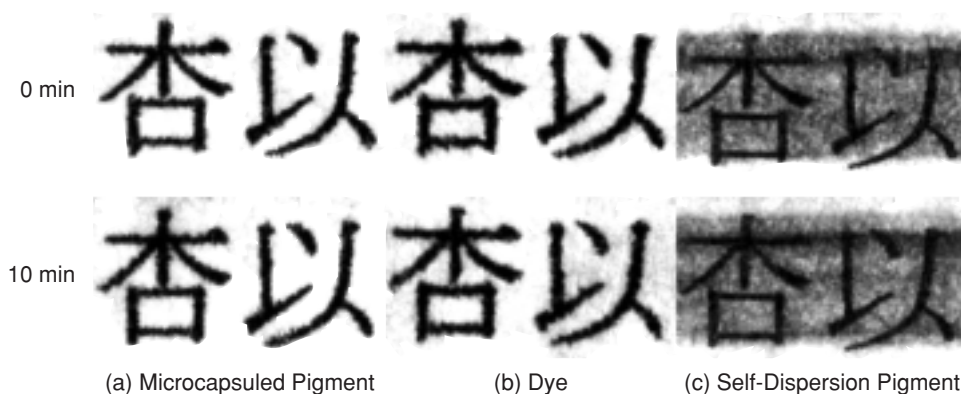


Fig. 5 Tolerance to marker pen on plain paper.

Characters were printed in each black ink, and a line was drawn from the left to the right with a marker pen of yellow.

4.3 マイクロカプセル化顔料の耐マーカ―性

Fig. 5 に耐マーカ―試験を実施した例を示している。

樹脂に覆われたマイクロカプセル化顔料は、紙表面に対して良好な結着力をもっており、耐マーカ―性に優れている。

マーカ―ペンには水溶性溶剤や界面活性剤等が使用されているため、染料で染色した繊維からも色素を溶かし出してしまい耐マーカ―性を下げてしまう。しかしながら、マイクロカプセル化顔料は前述のように耐溶剤性等に優れているので、染料のようなことはなく、良い結果をもたらす。

4.4 マイクロカプセル化顔料の光沢

以上、広義の意味での高画質化として、耐水性、耐マーカ―性などについて述べた。ここでは、本題の光沢という部分についてマイクロカプセル化顔料の利点を述べる。顔料インキに対し空隙型で光沢のあるマイクロポーラスタイプのメディアが適していることは前述した。しかしながら、マイクロポーラスメディアに対しても、顔料インキなら何でも良いというわけではなく、それなりに定着し、平滑感を得て光沢を出すためには、メディアの微細な細孔に浸透し吸着できるよう分散顔料粒子は細かい方がよい。この意味でマイクロカプセル化顔料は優れた性能を示す。

以下に染料インキにしか対応していないような光

沢メディアに対して印刷した印刷物の断面写真を示す (Fig. 6)。

光沢メディアの内容については、市販品のため詳細は不明だがおそらく膨潤型かそれに近いレベルのメディアであると思われる。

染料インキは、最表面の光沢層を着色していることが確認できる。自己分散カーボンは、光沢層に対し全く浸透力（定着力）が無く、断面観察のために切断処理をするがその際に表面で固まっていたインキ層が割れてしまう状態であり、表面光沢層は全く着色されていない。これに対し、マイクロカプセル化顔料は、染料インキほどではないが表面の光沢層に定着しており、高い定着力を有していることがわかる。

この高い定着力のため、マイクロカプセル化顔料は通常顔料インキに対応していないような光沢メディアに印刷した場合でも良好な耐マーカ―性を有している。これに対し、自己分散カーボンは1日後においても、マーカ―ペンでこすると完全に剥がれ落ちてしまった (Fig. 7)。

膨潤系の光沢メディアに対しても、上記のようにマイクロカプセル化顔料は均一に細かく分散することによる高い浸透力（定着性）を有している。加えて、印刷メディアにインキが着弾後、顔料表面の樹脂が媒体の水溶媒が無くなることで、癒着することが期待される。これにより樹脂塗膜が形成されることで、表面がより平滑になり、表面での光の散乱が

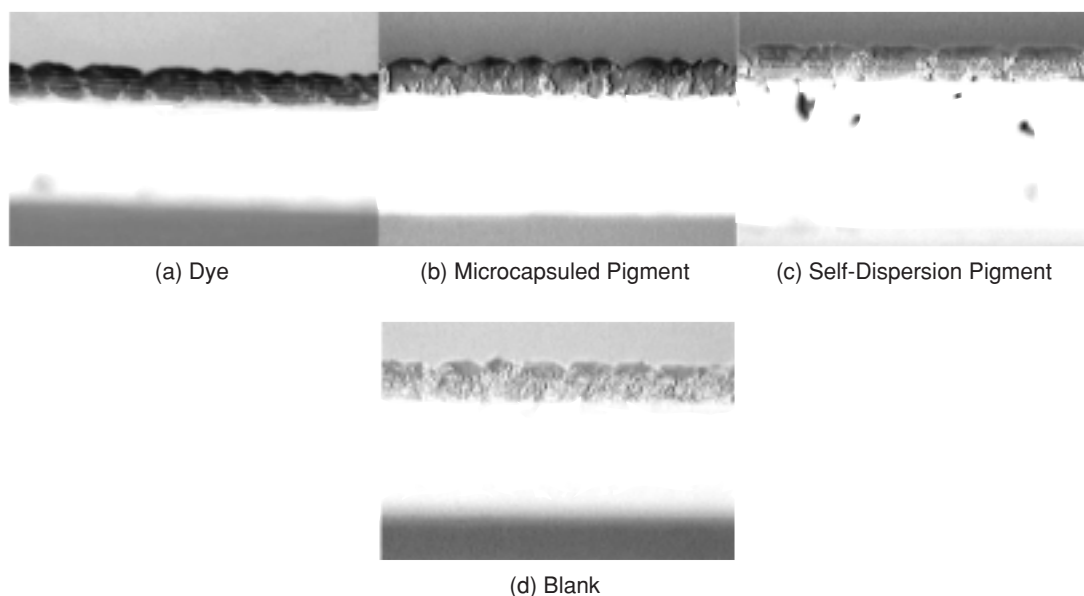


Fig. 6 The section observation of the printed photo glossy paper.

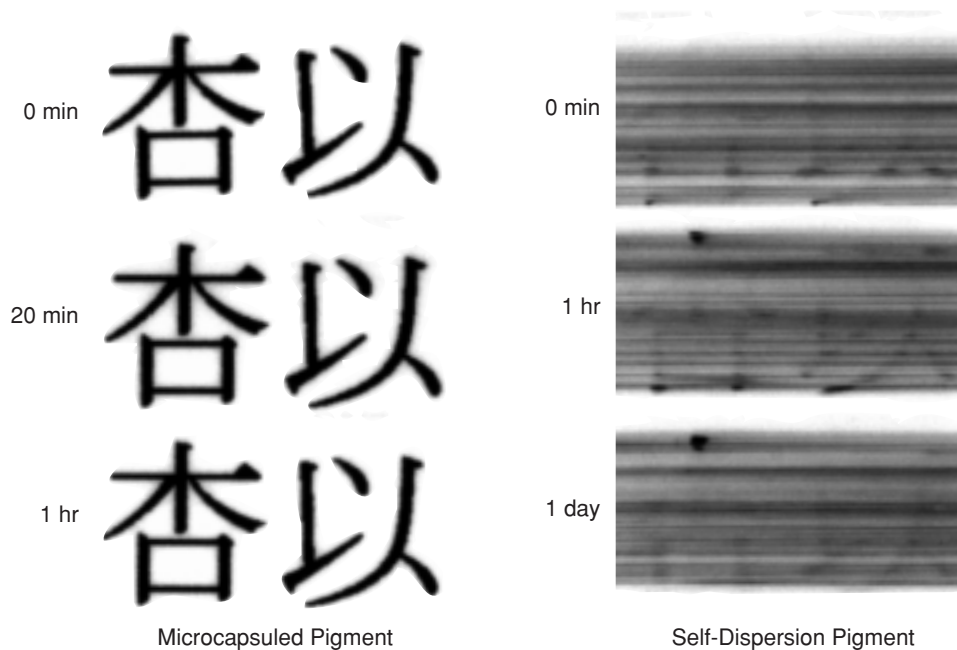


Fig. 7 Tolerance to marker pen on photo glossy paper.

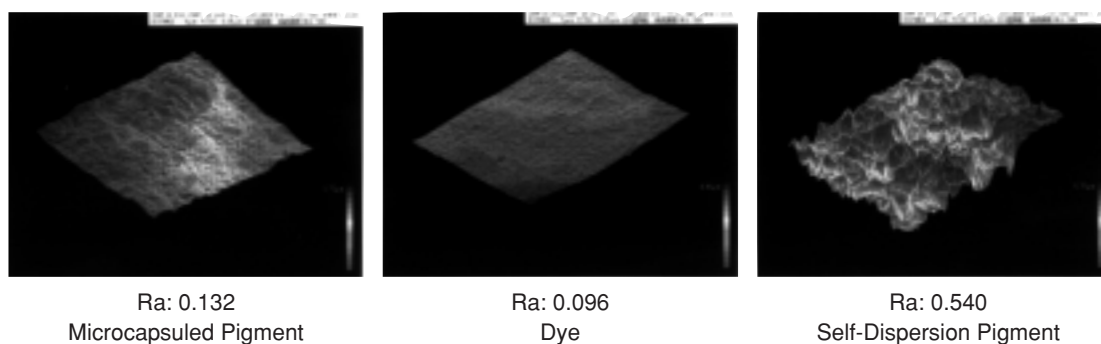


Fig. 8 3D observation of printed surface on photo glossy paper.

抑制され、光沢感が上がると予想される。Fig. 8 にマイクロカプセル化顔料、染料、自己分散カーボンのそれぞれをインキ化してベタ印刷した印刷表面の凹凸を観察した結果を示している。Fig. 8 には同時にその表面の平滑性を表す算術平均粗さ (Ra) ⁶⁾ を記載している。

マイクロカプセル化顔料は、染料に近いレベルまで表面の平滑性が上がっている。これに対し、自己分散カーボンは表面が非常に粗い状態である。

これらを反映して印刷物の見た目の光沢感は染料が最も良好で、次にマイクロカプセル化顔料、最後に自己分散カーボンの順になっている。

5 まとめ

以上、顔料インクジェットインキの高画質化ということで述べた。印刷は、印刷メディアとインキとプリンタの技術の組み合わせによるものであり、その何れか一つによって達成されるものではない。しかしながら、現在のインクジェット印刷技術はハード技術が飛びぬけて先行している状態であり、今後はインキの改良が進むと考えられる。今後の顔料インキ化において、顔料インキ専用の光沢メディアとしては、空隙型（浸透型）のマイクロポーラスメディアが中心になる。現行製品は、染料用のメディアの転用に過ぎず、今後、更に顔料インキ専用のメディアが開発されると考える。現行製品の範囲では、顔料インキは完全に光沢系メディアの内部に浸透す

ることは難しく、メディア表面に盛り上がったような状態になっていることが確認できた。

顔料インキにすることで、染料インキにない性能で期待できる物性（高画質化）の一つである耐光性については、顔料にすることでアップすることは既に幾つかの文献¹⁻³⁾で報告されている。しかしながら、その他の耐水性、耐マーカー性、光沢などの要因は、使用する顔料インキによるところが大きいことが確認できた。このような点において、微細に均一に分散したマイクロカプセル化顔料は、非常に優れた特性を発揮する。このマイクロカプセル化顔料は、光沢メディアとの高い定着性を持っており、加えて、印刷表面の平滑性が達成できることにより、染料に近いレベルまでの光沢感の発現が可能となっている。

本報は、株式会社技術情報協会発行の月刊マテリアルステージ、3(3)、p.57(2003)に掲載されたものに、加筆修正したものである。

参照文献

- 1) 野口弘道, 第22回顔料物性講座講演要綱集, p.1(1997)
- 2) D. J. Matz, IS&T's NIP116, p.100(2000)
- 3) Y. Shibahara, H. Isizuka, N. Muro, Y. Kanazawa, Y. Seoka, IS&T's NIP18, p330 (2002)
- 4) 大日本インキ化学工業, JP3301082 (2002),
大日本インキ化学工業, EP505648 (1992),
大日本インキ化学工業, US5741591 (1998),
大日本インキ化学工業, 特開平8-183920 (1996),
大日本インキ化学工業, 特開平9-031360 (1997),
大日本インキ化学工業, 特開平9-104834 (1997),
大日本インキ化学工業, 特開平9-151342 (1997),
大日本インキ化学工業, 特開平9-217619 (1997),
大日本インキ化学工業, 特開平9-316353 (1997),
大日本インキ化学工業, 特開平10-140065 (1998),
大日本インキ化学工業, 特開平11-166145 (1999)
- 5) 安井健悟, 日本画像学会誌, 129, p.47(1999), 田中正夫, 日本印刷学会誌, 36(4), p.237(1999)
- 6) JIS B 0601-1994 (日本規格協会発行)



顔料技術本部
MC技術グループ
研究主任
安井 健悟
YASUI Kengo



顔料技術本部
MC技術グループ
須之内 こず恵
SUNOUCHI Kozue

新規多分岐状ポリスチレンの合成と性質

野々川 大吾, 山崎 裕之, 森田 毅, 森脇 雅幸, 早川 均, 金 仁華

Synthesis and Properties of Novel Hyperbranched Polystyrene

NONOKAWA Daigo, YAMAZAKI Hiroyuki, MORITA Tsuyoshi, MORIWAKI Masayuki,
HAYAKAWA Hitoshi and JIN Ren-Hua

Hyperbranched polystyrene is recently focused by wide range of polystyrene users from the view of its excellent molding property and different application potential. However, polymerization process of branched polystyrene is very difficult to control both its molecular weight and gelation in same time using multi-site macromonomer. The authors found that novel hyperbranched multi-site macromonomers are ready to be used in copolymerization with styrene without any gelation. This copolymerization yielded to polymeric mixtures containing highly branched polystyrene. The polymeric mixtures showed higher melting tension compared to linear counterparts.

1 緒言

我々の身の回りには、食品容器、食器、文房具、家電製品、自動車など、プラスチックを使用した多種多様な製品が存在している。プラスチック材料は用途により汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチック（エンプラ）、スーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンプラ）などに大きく分類される。近來、IT関連の成長と共にエンプラ、スーパーエンプラの需要が伸びてきているものの、絶対的な量としては、汎用プラスチック（ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC））には遠く及ばない。量的に優勢を示す汎用プラスチックであるが、可塑剤、リサイクル、環境対策、加工エネルギー（レオロジー）問題など多くの課題が提示されている。これらの課題を解決する一つの糸口として「汎用ポリマー＝線状ポリマー」という既成概念の打破が取り上げられる。汎用ポリマーの骨格に分岐状構造を構築した分岐ポリマーは、物性や加工特性を飛躍的に向上させる可能性を秘めており、既にPE、PPにおいては実用まで開発が進んでいる¹⁾。PSについては、分岐剤としてジビニルベンゼンを使用し分岐構造を導入する試みもあったが²⁾、この方法による連続重合システムでは、分岐度を高めるために多量にジビニルベンゼンを添加する必要があり、3次元的な架橋（ゲル化）を制御することが非常に困難である。そのため現状の工業レベルでの運転は、多官能触媒を用いた手法に留ま

っている。

著者らはPSに適合した新しい分岐剤の開発を行い、さらに分岐剤を用いて合成した多分岐状PSの物性について検討を行った。

2 各種分岐剤の合成

分岐剤としては、様々な構造が考えられるが、ゲル化防止を考慮した場合、重合後段で分岐剤自身の重合液中での動きが抑制されるものが好ましいと考えられる。本報における分岐剤の構造として、活性メチレン型 AB_2 モノマーによるハイパーブランチ型分岐剤³⁾と dendrimer 型分岐剤について検討を行った。

2.1 AB_2 型マルチスチレンマクロモノマーの合成

一般的に AB_2 モノマーから得られる重合体は、線状構造になる確率が低く、必ず構造中にランダムな分岐点が存在する（Fig.1）。1分子中に活性メチレン（A）とアルキルハロゲンまたは同様な反応性を持つアルキルスルホン酸エステル基（B）を導入した化合物³を、重合性 AB_2 型モノマーとして分岐ポリマーの合成に利用した^{4,5)}。活性メチレン型 AB_2 モノマーから

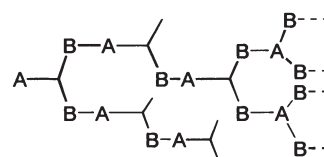


Fig. 1 AB_2 type polymer.

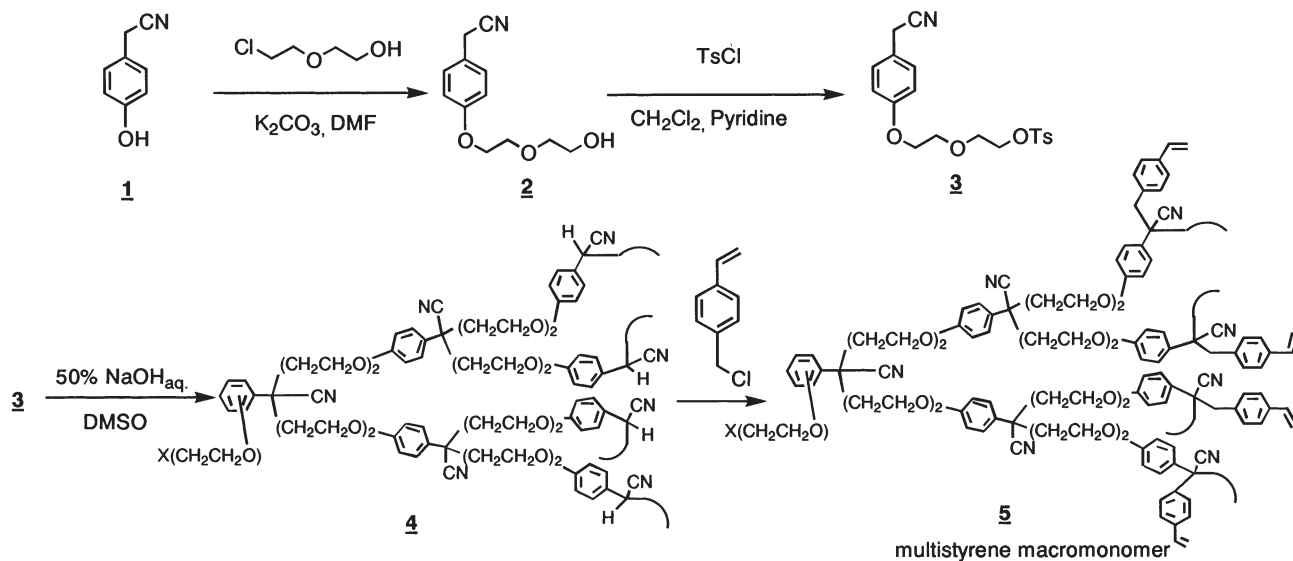


Fig. 2 Synthesis route of multistyrene macromonomer.

の重合体4にも、未反応の活性メチレン、一置換構造が存在することから、この未反応部分をスチレン誘導体であるクロロメチルスチレンと反応させることにより、スチレンモノマーとラジカル重合可能なマルチスチレンマクロモノマー5を合成した (Fig.2)。

重合反応において、塩基の存在は反応の駆動力で

ある。したがって、塩基の量を変化させることにより、反応状態をコントロールすることが可能であると推定される。塩基量を変えて分岐剤を合成した結果をTable 1に示す。

分岐剤の分子量とNaOH (eq.) との相関性について調べたところ (Fig.3), 塩基量と生成した分岐剤の重

Table1 Properties of Multistyrene Macromonomer

Run.	NaOH(aq.) /equiv.	Yield/ %	Mw	Mw/Mn	Styrene / mmol/g
1	1.0	50	7000	1.85	1.84
2	3.3	54	6300	1.82	2.00
3	5.0	53	5400	1.75	2.55
4	10	45	3600	1.32	2.64

Table 2 Properties of Multimethacryloyl Macromonomer

Run.	Mw	Mw/Mn	Methacryloyl / mmol/g	Percentage of Methacryloyl
5	3200	1.3	3.25	50
6	2900	1.3	2.36	35
7	2700	1.2	1.40	23

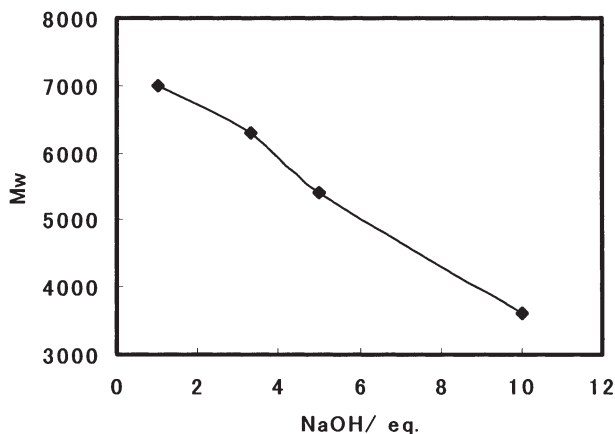


Fig. 3 Correlation of molecular weight and NaOH(eq.).

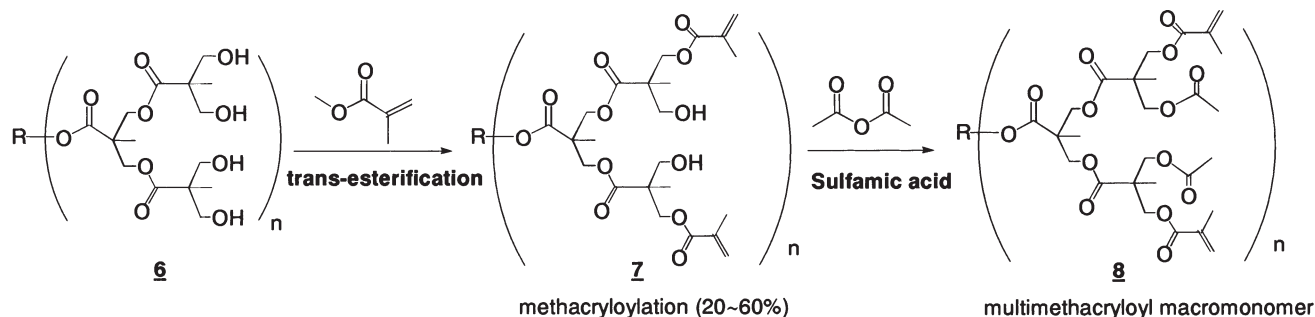


Fig. 4 Synthesis of multimethacryloyl macromonomer (trans-esterification and acetylation).

量平均分子量 (Mw) との間には、ほぼ負の直線関係が示された。塩基量を増やすと活性メチレンのアニオンが多く発生し、そこが分岐構造の核となり、分岐剤の分子量を低下させると考えられる。この結果から、塩基量により分子量の制御が可能であることが示唆された。

Table 3 Effect of Molecular Weight of Macromonomer on Yielded Polystyrene

Run	Kind of Macromonomer	Mw of Macromonomer	Mw of polymer $\times 10^4$
1	Multistyrene	7000	45.8
2	↑	6300	46.0
3	↑	5400	45.6
4	↑	3600	49.7
5	Multimethacryloyl	3200	48.1
6	↑	2900	42.6
7	↑	2700	31.5
Blank	-	-	26.9

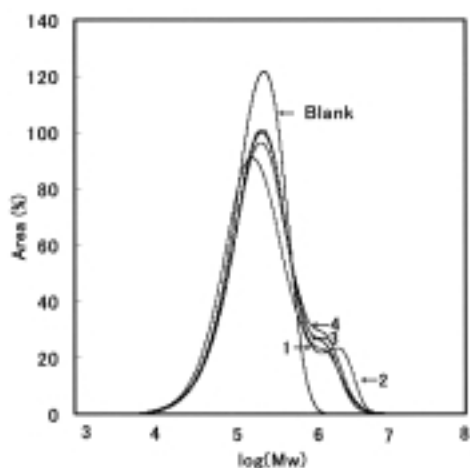


Fig. 5.1 GPC chart of polystyrene 1 to 4 in Table 3.

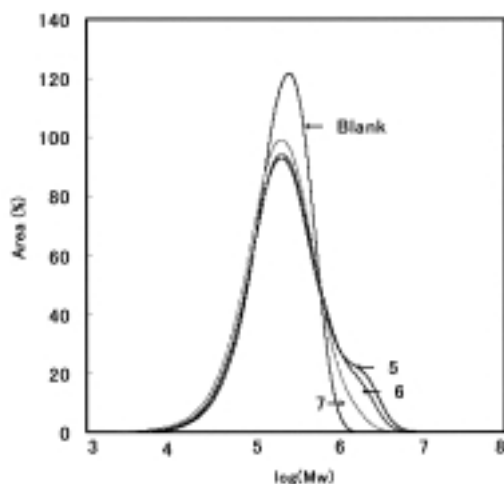


Fig. 5.2 GPC chart of polystyrene 5 to 7 in Table 3.

2.2 デンドリマー型マルチメタクリロイルマクロモノマーの合成

ポリオールを核としてジメチロールプロピオン酸をAB₂モノマーとした多分岐ポリエステルポリオール6を原料とし、そのメタクリロイル誘導体7の合成を検討した。当誘導体7は、エステル交換反応により合成し得る。さらに、反応時間をコントロールすることによりメタクリロイル基の導入量が異なる3種類のサンプルを得、非導入部位の水酸基については、アセチル化によりキャッピングを施し、マルチメタクリロイルマクロモノマー8を合成した (Fig.4, Table 2)。

Table 4 Effect of Content of Macromonomer on Yielded Molecular Weight of Polystyrene

		200 ppm	400 ppm	600 ppm
4 ¹⁾	Mw $\times 10^4$	33.6	42.4	49.7
5 ²⁾	Mw $\times 10^4$	34.3	36.4	48.1

- 1) multistyrene macromonomer (Mw:3600)
- 2) multimethacryloyl macromonomer (Mw:3200)

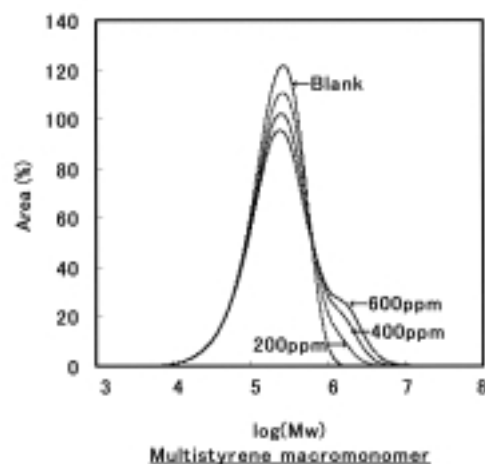


Fig. 6.1 GPC chart of polystyrene 4 in Table 3.

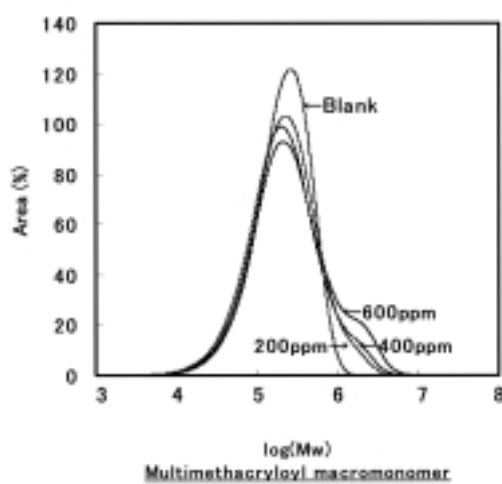


Fig. 6.2 GPC chart of polystyrene 5 in Table 3.

3 多分岐状ポリスチレンの合成と分岐剤の選定

前章で合成した分岐剤の性能を評価するため、スチレンモノマーとのアンプル重合を検討した。スチレンモノマーに対し、分岐剤を600 ppm、トルエンを10部、単官能の有機過酸化物を200 ppm添加し、窒素封管後、115~160℃の範囲の温度プロフィールで重合を行った。重合結果をGPC測定により評価した。Table 3に全体の結果を、Fig.5.1-5.2にはそれぞれ得られたPSのGPCチャートを示す。

さらに、分岐剤添加量の検討を行った。Table 4に全体の結果を、Fig.6.1-6.2にはそれぞれのPSのGPCチャートを示す。

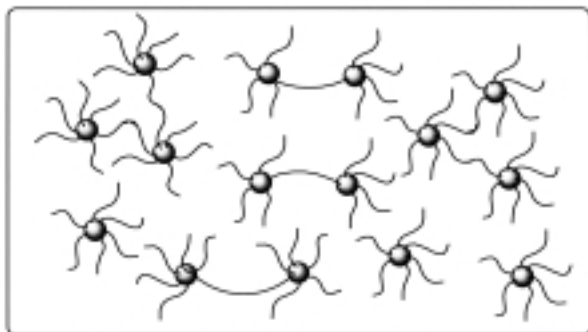


Fig. 7 Image of hyperbranched polymer.

チャートを示す。いずれの分岐剤においてもスチレンモノマー中に添加することにより、重量平均分子量(Mw)を増加させる効果が確認された (Table 3, 4)。また、分岐剤は全体の分子量を高分子領域にシフトさせるのではなく、200万~1000万の領域を増加させることが確認された。これらのことから、ある程度分子量が成長した多分岐状PS同士の結合が、分子量増加(最大分子量の増加)に大きく影響していると推定される (Fig.7)。

マルチスチレンマクロモノマーとマルチメタクリロイルマクロモノマーを比較した結果、同等の高分子量効果を発揮することがわかった。マルチメタクリロイルマクロモノマーは、合成的にも簡便であること、分岐主骨格が決まっていること、Mw/Mnが1に近いことから、以後のスケールアップ実験に関しては、マルチメタクリロイルマクロモノマーを用いることとした。また、分岐剤の大きさとしては、スチレンモノマーと重合した際の高分子量効果と重合の制御の容易さを考慮して、分岐剤の重量平均分子量を3000、二重結合量を3.0 mmol/g程度とした。

4 連続塊状重合法による検討

前述のアンプル重合検討結果に基づき、連続塊状重合法により多分岐状PSを得た。連続塊状重合反応

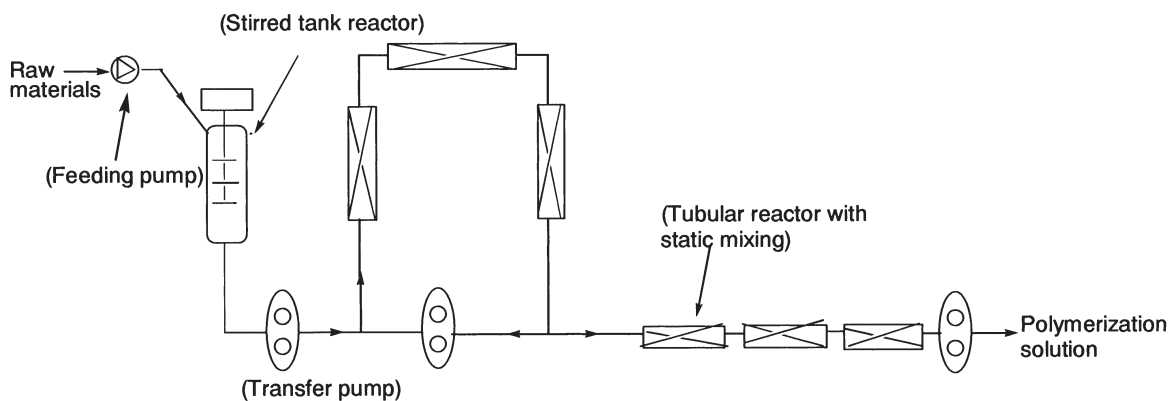


Fig. 8 Schematic flow sheet of the continuous polymerization apparatus used in this study.

Table 5 Properties of Hyperbranched Polystyrene and Linear Polystyrene

	Mw×10 ⁴	MFR* / g/10min.	Vicat softening temp. / °C	Tensile destructive stress / MP	Tensile destructive strain / %	Maximum flexural strength / MPa	Flexural modulus of elasticity / Mpa	Charpy Impulsive strength / KJ/m ²	Rockwell/ hardness M scale
Hyper branched polystyrene	30.4	2.7	102	52	2	105	3400	2.4	63
Linear polystyrene	26.4	2.2	103	57	3	108	3400	2.4	66

* MFR: Melt Flow Rate

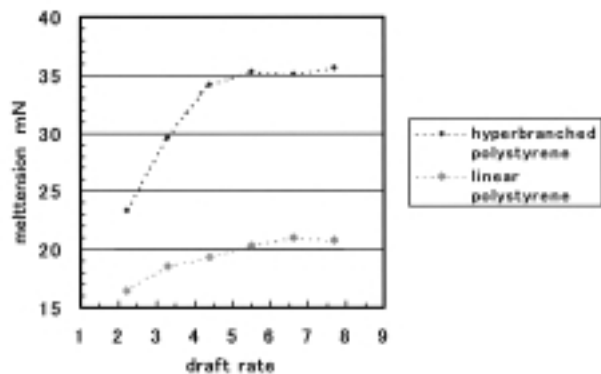


Fig. 9 Melt tension(230°C) of linear polystyrene and hyperbranched polystyrene.

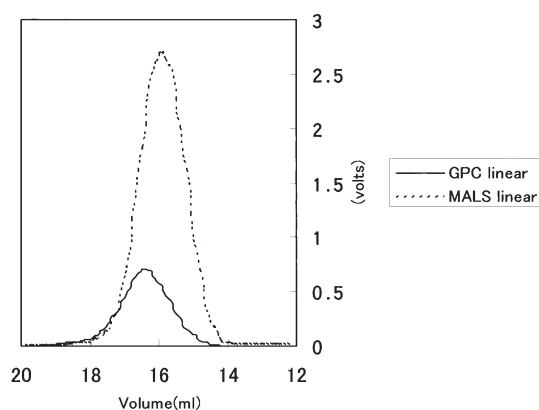


Fig. 10.1 Correlation of GPC and MALS-GPC.

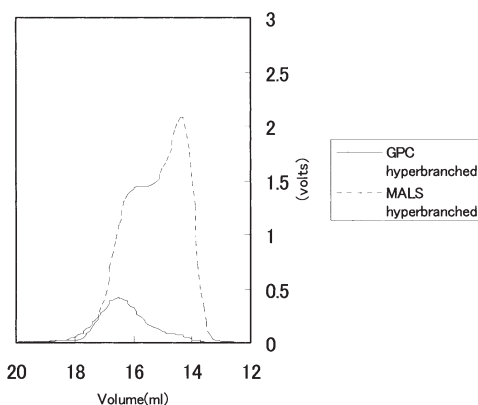


Fig. 10.2 Correlation of GPC and MALS-GPC.

では、大日本インキ化学工業（株）がPS用に開発した攪拌式槽型反応機とスタティックミキサー型の管状反応器を組み合わせた装置を使用した。重合装置の簡単なプロセスシートをFig.8に示す⁹⁾。分岐剤はスチレンモノマーに対し600 ppm添加した。得られた多分岐状PSの特性評価にあたり、比較対象の樹脂として、商業生産されている直鎖状の汎用PS (Mw26万)を使用した。その製造は、スチレンモノマーに分岐剤を均一に溶解させた後、130～160℃の範囲の温度

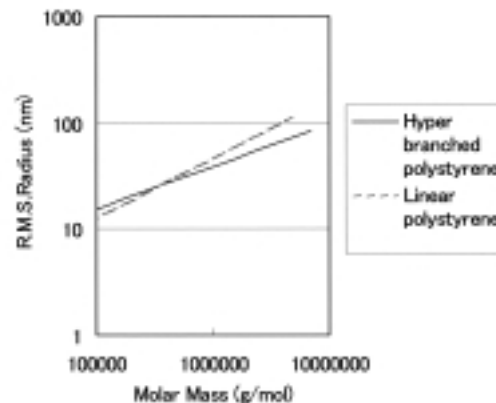


Fig. 11 Correlation of Mw and R.M.S. radius.

プロフィールで重合を行い、その後ポリマー溶液を200℃以上に加熱しながら真空下の脱揮槽で未反応モノマーと溶剤を除去し、最終的に出てきた糸状の溶解ポリマーをペレット化する工程からなる。

5 多分岐状PSの評価と特性

連続塊状重合により得られた多分岐状PSの基礎物性を、直鎖状PS (Mw26万)とともにTable 5に示す。多分岐状PSは、重量平均分子量が直鎖PSよりも高いにも関わらず、熔融状態の流動性 (MFR)が良い。これは、流動性の大部分がGPCチャートのトップピーク部位に支配されていること、または同分子量では線状よりも分岐状の方が、嵩が小さくなることに起因すると考えられる。また、基礎物性の値に関しては、大きな差は見られなかった。しかしながら、熔融張力に関しては、驚くべき違いが現れた (Fig.9)。ドラフト比が増大するにつれて、熔融張力も増大することが見てとれるが、特に多分岐状PSでは、初期状態から熔融張力が高く、直鎖状PSと比較すると、約1.5～1.8倍に上昇した。今回の結果から、例えば発泡シートの製造時に、セルの破泡抑制が働くことによる発泡倍率の向上が期待できる。また、押出機や射出成形機での吐出圧の低下が生じ、生産性の向上も期待できる。これらの特性は、汎用の直鎖状PSが多分岐状PSと同等の高熔融張力を得るためには高分子量化させざるを得ず、それにより、流動性の低下や加工範囲の限定を招くことと対照的である。

一方、多分岐状PSの構造を明らかにするために、絶対分子量が測定可能なMALS-GPCによる測定を行った。サンプルには分岐剤の量を800 ppmにして合成した多分岐状PSを用いた (Fig.10.1-10.2, Fig.11)。一般的に知られているとおり、MALS-GPCでの測定では、両者とも高分子量側へのシフトが確認された

(Fig.10.1)。しかし、多分岐状PSの場合は、高分子側へのシフトのみならず、より高分子領域に強いピークが観測された (Fig.10.2)。これにより、多分岐状構造を有することが立証された。

次にMALS-GPCによる慣性半径の測定を行った結果、Fig.11で明らかとなり、多分岐状PSは直鎖状PSよりも慣性半径が高分子量側で小さいことが確認された。このことから多分岐状PSは、超高分子量にも関わらず、嵩が小さくなっていることが推測された。

5 結論

以上述べてきた通り、PSのラジカル重合に適用可能な分岐剤の開発に成功し、この分岐剤を使用した分岐状PSの特性を明らかにした。今回の分岐状PSは、直鎖PSの基礎物性を変化させずに加工特性を向上させる可能性が高く、PSの主用途であるOPS（二軸延伸PS）シートや発泡などの分野における、シート製造の生産性や容器製造での二次成形の向上に寄与できるものと期待される。

参考文献

- 1) 例として“高分子辞典”, p.103 丸善
日本ポリケム, 特開2001-163924
- 2) 出光石油化学, 特開平7-166013
- 3) 馮克, 金仁華, 朴鐘震, 川村理化学研究所報告, 93 (1999) .
- 4) R.-H.Jin, Y.Kurusu, *J.Mol.Cat.*, 1992, 73, 215
- 5) R.-H.Jin, K.Feng, C.Pac, *Polymer Journal*, 2002, 34, 89
- 6) 森田毅, 中川洪, 日化協月報, 43 (3), 14 (1990)



石化技術本部
スチレン技術グループ
野々川 大吾
NONOKAWA Daigo



石化技術本部
スチレン技術グループ
主任研究員
山崎 裕之
YAMAZAKI Hiroyuki



石化技術本部
本部長
森田 毅
MORITA Tsuyoshi



R&D本部
材料開発センター
有機合成研究室
研究主任
森脇 雅幸
MORIWAKI Masayuki



R&D本部
材料開発センター
有機合成研究室
室長
早川 均
HAYAKAWA Hitoshi



(財)川村理化学研究所
合成化学研究室
室長
金 仁華
JIN Ren-Hua

Designing of DVD Bonding Adhesive and Its Chemical Properties

MURAKAMI Kazuo and KITSUNAI Takashi

In order to improve DVD-9 durability, the authors have been investigating chemical properties of bonding adhesive. In the case of DVD-9, two different materials such as aluminum and gold are used for reflective layer. So, if adhesive does not work well as insulator, aluminum corrosion can be accelerated by electrolysis under high temperature and high humidity condition. These speculations brought us to measure "specific conductivity for water in which the cured adhesive film has been immersed" (SCW) and to evaluate the cured adhesive film by measuring "thermally stimulated current" (TSC) if the current can be observed. It was found out that the adhesive with certain range of these two parameters could improve DVD-9 durability.

1 INTRODUCTION

DVD-ROMs are available in four formats, such as DVD-5, DVD-10, DVD-9 and DVD-18. Of these, DVD-9 is becoming major format in the market because of its high capacity and suitable structure that can read two information layers from one side.

Fig.1 shows a DVD bonding process. DVD is produced by bonding two polycarbonate substrates with UV curable adhesive. Each substrate has thin sputtered reflective layer of inorganic material such as aluminum, gold, silicon, silver or silver alloy, depending on DVD format. In the case of DVD-9, one of the substrate is sputtered with aluminum and the other has semitransparent layer sputtered with gold, silicon, silver or silver alloy.

Making reliable DVD is the most concerning issue for DVD manufacturers. In the whole production processes, molding, sputtering and bonding are three essential processes and, in fact, adhesive is the key

material for long term reliable DVD

During the very beginning stage of adhesive development for DVD-9 (Au/Al), we encountered that, in some cases, DVD-10, which is bonded two polycarbonate substrates sputtered with aluminum, and DVD-9 showed different result after durability test under high temperature and high humidity conditions, even though using same adhesive. Electrical signal from aluminum layer of DVD-9 is always worse than that of DVD-10.

Considering the above unexpected results, we had reached the hypothesis that adhesive layer might work as conductive material under high temperature and high humidity conditions so that gold and aluminum layer could connect each other electrically. When the temperature is increased and adhesive layer absorb water, several kinds of impurities could move in the adhesive layer. So, under the durability test condition, 80°C95%RH, it might be possible to form "battery"

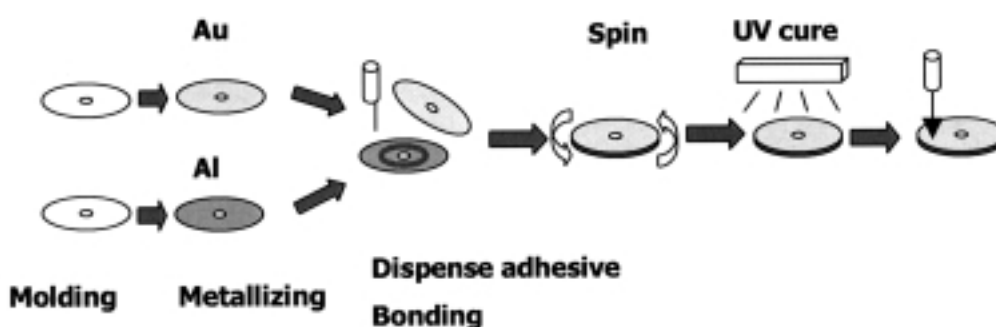


Fig. 1 Schematic diagram of DVD bonding process.

in DVD-9 disc and corrosion of the aluminum layer could accelerate due to its lower standard electrode potentials.¹⁾

Based on these considerations, we have measured “specific conductivity for water in which the cured adhesive film has been immersed” (SCW) and also evaluated the cured adhesive film by “thermally stimulated current” (TSC) in order to characterize the chemical properties of adhesive.

In this paper, the relationships between DVD-9 durability and the two parameters, SCW and TSC, are reported.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Measurement of specific conductivity

Adhesive samples were prepared by acrylic compounds such as acrylic oligomers, acrylic monomers and photo initiators. As oligomers, bisphenol A type epoxy acrylate and urethane acrylate are employed.

Then these samples were cured by two different UV irradiation methods. The procedures are as follows:

- A glass plate is coated with a test adhesive in a thickness of about 100 μ m, then placed in a nitrogen atmosphere and irradiated by metal halide lamp (MH) or UV flash irradiator (UVFI).
- In the case of MH, irradiation of 0.5 J/cm² is carried out at lamp height of 10 cm.

- In the case of UVFI, 10 shots of irradiation are carried out.

- The cured coating film peeled off from the glass plate is cut in size of about 1 to 2 cm square and about 1 g of it is placed in a 250 ml brown plastic bottle.

- 100 g of pure water that is purified to 18 M Ω ·cm is added to the bottle, and it is stored in a oven at 80°C for 96 hours.

- SCW is measured at 25 \pm 1°C using CM-50A Conductivity Meter. (TOA Electronics, Ltd.)

- SCW was calculated by the following equation:

$$SCW = SCW_{(m)} / \text{weight of cured adhesive film}$$

$$[SCW_{(m)} = \text{observed value of SCW}]$$

Characteristics of each sample are summarized in Table 1.

2.2 Measurement of TSC

Adhesive samples were poured into the glass cell with ITO electrode and cured by metal halide lamp. The instrument set for the study was TSC/RMA9000 (Syscom). Conditions of the measurements are shown in Fig.2: T_p = 25°C, T_o = -50°C, T_f = 100°C, heating rate is 5°C /min, and poling voltage is 100 V/mm. When poling voltage was applied at T_p, polarization of the sample aligned to the direction of electric field. During the heating process from T_o, the depolarization current was recorded by a sensitive electrometer.²⁾

2.3 Durability test on DVD-9

DVD-9 discs were prepared as follows:

- On polycarbonate substrate sputtered with aluminum, adhesive sample was coated with a dispenser, and then this substrate was overlaid with a polycarbonate substrate sputtered with gold as a semitransparent layer.
- The disc was rotated at 1500 rpm for 5 to 6 seconds to spread out 50-60 μ m film.
- In the case using metal halide lamp (Eye Graphics, model MO3-L31, 120 W/cm, with a cold mirror),

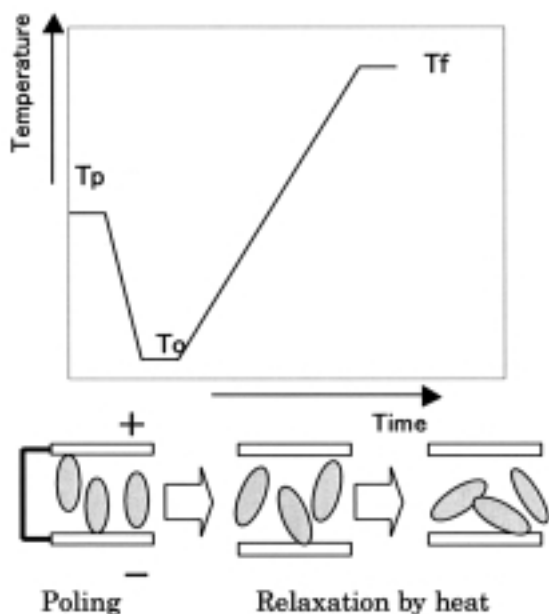


Fig. 2 Schematic diagram of TSC.

Table 1 Characteristics of Test Samples

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6
UV Cure	MH	MH	UVFI	UVFI	MH	UVFI
Film T _g	10	86	10	86	20	20
Modulus at 30°C (MPa)	2	1900	2	1900	12	12

adhesive was cured by 1.0 J/cm^2 .

- In the case using UV flash irradiator (Ushio flash lamp, model SBC-13), adhesive was cured by 10 shots.

Durability test on DVD-9 was conducted at 80°C 95%RH for 96 hours and 300 hours. The discs were evaluated by measuring PI error rate and the durability of each disc was compared by the ratio of PI error rates before and after the test.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Relation between SCW and durability of DVD-9

As shown in Fig.3 and Fig.4, SCW data is apparently depended on samples. For example, Sample 3 and 4 showed small difference, but sample 5 and 6 showed larger.

Durability test results on DVD-9 are also shown in Fig. 5, Fig.6. In all samples, PI error of L0 (Au) side

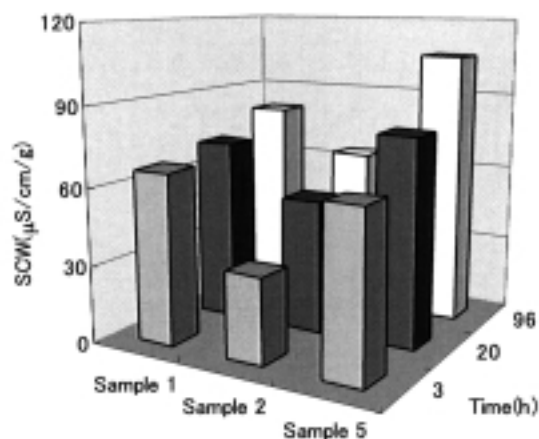


Fig. 3 Changes in SCW by time for sample 1, 2 and 5.

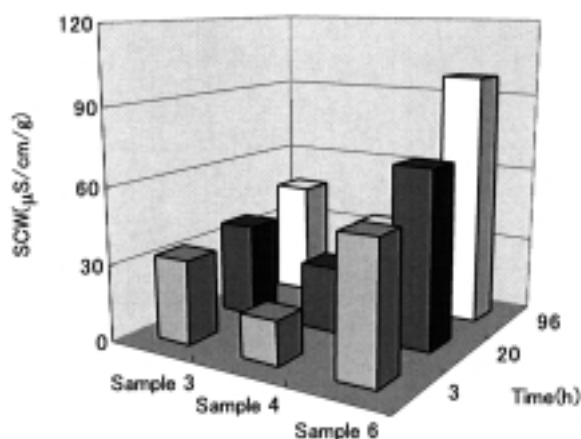


Fig. 4 Changes in SCW by time for sample 3, 4 and 6.

looked very stable even after 300 hours. On the other hand, PI error of sample 5 and 6 dramatically increased in L1 (Al) side after 96 hours and completely failed after 300 hours.

SCW data and durability test data (PI error increase ratio) for sample 1 to 6 are summarized in Table 2.

SCW data of water in which the cured coating film has been immersed were below $80 \mu\text{S/cm}$ for the sample 1 to 4. And durability test results on DVD-9 bonded with these 4 samples showed substantially no change in PI error and exhibited excellent durability after 96 hours. Furthermore, sample 3 and 4 showing SCW below $50 \mu\text{S/cm}$ also resulted in no substantial change in PI error after 300 hours.

3.2 Relation between TSC and durability of DVD-9

In general, the specific conductivity of water

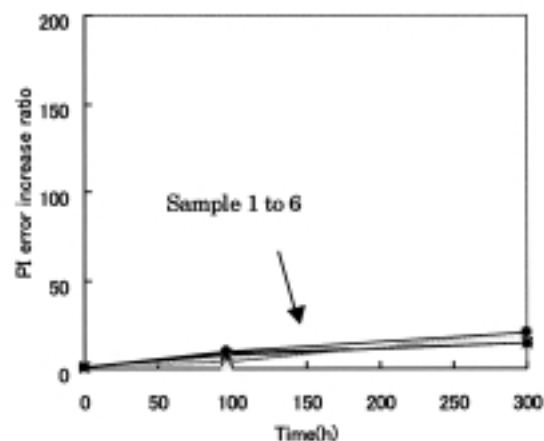


Fig. 5 PI error increase of L0(Au) side.

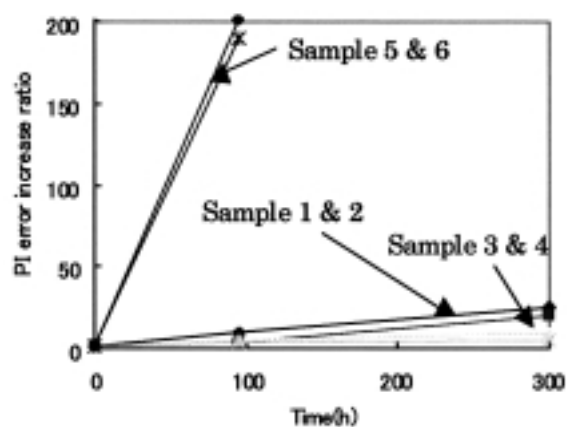


Fig. 6 PI error increase of L1(Al) side.

Table 2 Summary of SCW and DVD-9 Durability Test

Result		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6
SCW ($\mu\text{S/cm}$)		79	62	46	35	106	121
DVD-9 Durability test 80°C95%RH (PI error increase ratio)	After 96H	9	4	5	3	190	200
	After 300H	25	20	9	5	Impossible to measure	Impossible to measure

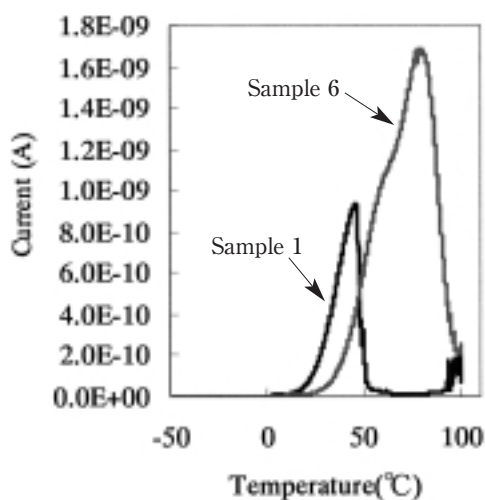


Fig.7 TSC profile of sample 1 and 6.

depends on the amount of water-soluble impurities eluted from the cured adhesive film. Therefore, SCW could indicate the amount of water-soluble impurities and SCW could be used as a parameter to presume DVD-9 durability.

Fig. 7 shows TSC profiles of sample 1 and 6. It was found that the current peak of sample 6 is higher than that of sample 1. In other words, it was assumed that total amount of carrier in adhesive 6 is much more than that in adhesive 1. In comparison with the result of durability test on DVD-9 described in Table 2, sample 6, which had higher current peak by TSC than sample 1, apparently showed poorer durability. So, TSC could also be used as a parameter to presume DVD-9 durability.

4 CONCLUSION

It is concluded that DVD-9 bonded with the adhesive, which shows below 80 $\mu\text{S/cm}$ of SCW, or shows below 1.0 nA of the TSC current peak could perform excellently in terms of DVD-9 durability.

Actually, even though it was very weak, current was

detected by TSC in the adhesive film under elevated temperature. So, this fact could strongly support our hypothesis that the corrosion of aluminum layer could be accelerated by induced “battery” in DVD-9 disc.

Based on these technical points of view, we have been developing DVD adhesives and launched SD-645 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) and its improved version SD-661 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) in the market.³⁾

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express appreciation to Mr. Toru Fujisawa for his help with the measurement of TSC.

This is the revision of the paper that was published in the proceeding of RadTech Asia '03 at Pacifico Yokohama, Japan.

REFERENCES

- 1) T. Osaka, N. Oyama, T. Ohsaka, *Denki Kagaku Hou (Electrochemical Method)*, Kodansha CO., Ltd. (1990).
- 2) J. R. Saffell, A. Matthiesen, R. McIntyre, *Thermochimica Acta*, 192 (1991) 243-264.
- 3) Dainippon Ink and Chemicals, USP 6,444,285.



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
主任研究員
村上 和夫
MURAKAMI Kazuo



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
橘内 崇
KITSUNAI Takashi

New Bonding Method for DVD-RAM with Spin-coating Using A Cationic Adhesive

Ito Daisuke, TSUNEMATSU Norio and EBISAWA Shouei

A new method of bonding two substrates such as DVD-RAM discs with a cationic adhesive has been examined. This process is as follows: 1)dispensing an adhesive on a disc with ring-like shape, 2)UV irradiation, 3)putting another disc on the dispensed one, 4)spreading the adhesive with spin-coating, 5)second UV irradiation from both sides of the bonded discs, 6)post-curing the bonded discs on the flat plate for about two minutes and finishing bonding. This method achieved high productivity for cationic bonding, and showed good disc properties in the uniformity of adhesive layer thickness and the tilt.

1 INTRODUCTION

Currently two bonding methods are mainly used for DVD manufacturing. They are the spinning method using UV radical resin and the screen printing method using UV cationic resin.

Both of them have disadvantages as well as advantages. Although the spinning method using UV radical resin can achieve the uniform bonding layer, it is inapplicable to bonding of the double-sided optical discs such as DVD-RAM whose recording layers practically have no UV transmittance. The screen printing method cannot achieve the uniform bonding layer and causes a lot of bubbles in the bonding layer. Meanwhile, the bonding method which we reported¹⁾ could not achieve the uniform bonding layer.

We have investigated a new bonding method using spin coating with UV cationic resin to achieve the uniform bonding layer.

2 NEW BONDING METHOD

New bonding method is composed of three main process shown in Fig. 1. UV cationic resin is used as bonding resin.

2.1 Bonding resin application process and UV irradiation

The bonding resin is dispensed in the shape of a ring on a disc substrate. The dispenser supplies the needed volume higher than 1% accuracy by controlling the temperature constantly. Then, UV irradiation is

performed on the applied resin. UV flash lamp SBC-15(Ushio) was used as the UV source.

2.2 Bonding process

Another disc is put on the disc, to which the bonding resin is applied. Then the spin coater begins to spin.

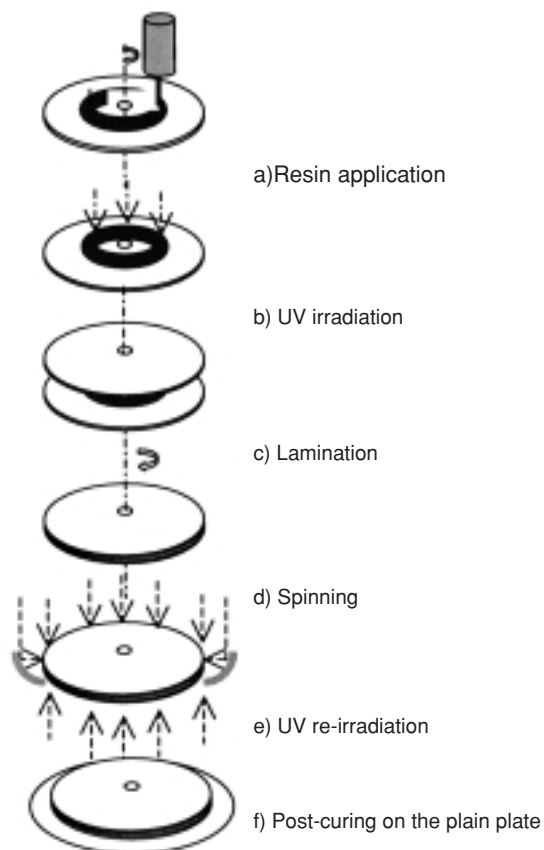


Fig. 1 Process by the new bonding method.

The maximum spinning speed is 5000 rpm.

2.3 Post-curing process

The bonded discs are re-irradiated from both of top and bottom sides with UV flash lamp. It promotes the curing of the resin on the out-edge. And the discs are warmed up by absorbing UV and infrared ray from UV flash lamp. It also promotes the curing of the resin between the bonded discs. In addition, by optimizing numbers of UV shot, the disc warping can be controlled. After re-irradiation, the bonded discs are put on the plain plate equipped with aspirating fan till the curing finishes. By making the fan hold the discs firmly on the plain surface, the discs can keep flat shape without surface damage.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materials

The bonding resin was cationic UV curable composition prepared by epoxy resins mainly with glycidyl ether group and UV cationic photoinitiator.

In this bonding method, the curing rate of the bonding resin after UV irradiation is very important. So, the bonding resin used in this method requires the following properties.

- 1) After UV irradiation and before spinning, the rate of increase in viscosity of the resin should be slow.
- 2) After bonding, the curing should be completed quickly. Otherwise, the cycle time of the process becomes longer.

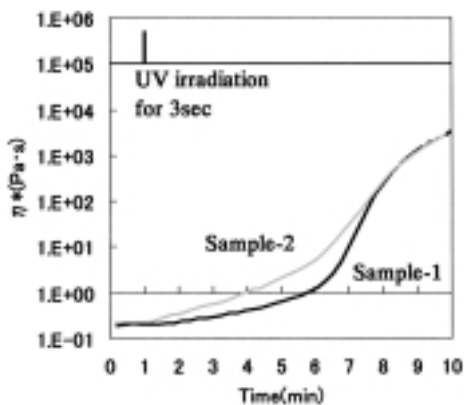


Fig. 2 Change in viscosity under and after UV irradiation, which was performed for 3 seconds.

3.2 Measurement of curing behavior

Curing behavior of the bonding resin was evaluated by way of measuring viscosity under and after UV irradiation. The viscosity was measured with the rheometer, RS150 made by HAAKE. The measured sample was set into the plate-plate fixture with 50 μ m gap. The sample was irradiated at 550 mW/cm² intensity with high pressure mercury lamp through the bottom side of quartz plate.

3.3 Measurement of bonding thickness and disc tilt

The thickness distribution of the bonding layer was measured by 3D-thickness inspection system TMS-901(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.). In case of double sided DVD-RAM, the bonding thickness is not specified.

The radial and tangential tilt was measured with tilt inspection system VOC.ism-SSDD (Dr. Schenk). In case of DVD-RAM, the radial and tangential tilt are specified within 0.7, 0.3 degree respectively. The axial acceralation was also measured with VOC.ism-SSDD.

4 RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Curing behavior of UV cationic adhesives

Curing behavior of two bonding resins, Sample-1, 2 were examined with the rheometer at 30°C. Fig.2 shows change in viscosity for their samples irradiated for 3 seconds. In Fig.2, the slope after UV irradiation for Sample-1 is smaller than that for Sample-2.

Curing behavior of Sample-1 was measured at

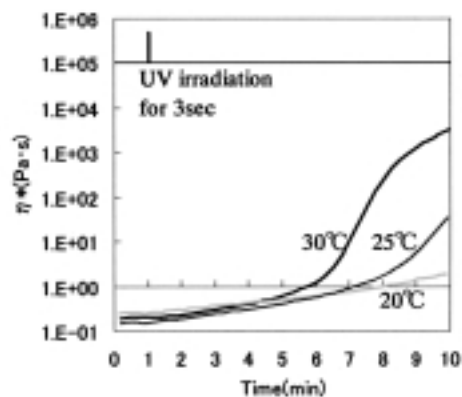


Fig. 3 Change in viscosity for Sample-1 irradiated for 3 seconds at different temperatures.

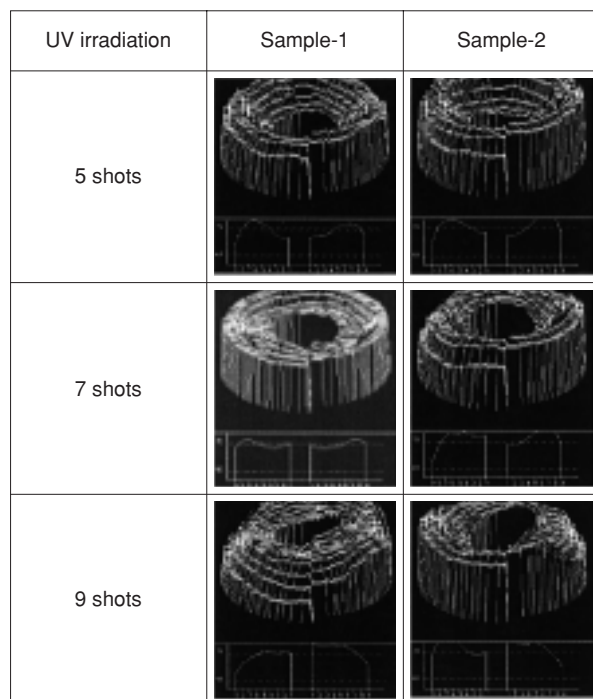


Fig. 4 Thickness distribution of bonding layer bonded with Sample-1 and Sample-2.

different temperatures. Fig.3 shows change in viscosity for Sample-1 irradiated for 3 seconds at 20, 25 and 30°C. During initial period, increasing rate of viscosity is independent of temperature. However, post-curing becomes faster as temperature rises up.

4.2 Investigation of UV irradiation and spinning process

In this new bonding process, UV irradiation and spinning are key processes. In Fig.4, the thickness distribution of the bonding layer bonded with Sample-1 and Sample-2 are shown. Sample-1 showed good thickness distributions in case of 7 shots at spinning speed of 2000 rpm. However, optimum condition

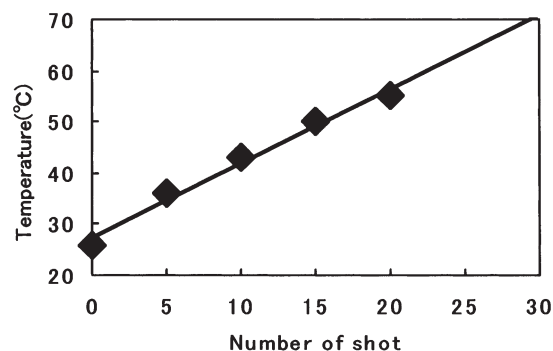


Fig. 5 Temperature of bonded discs re-irradiated.

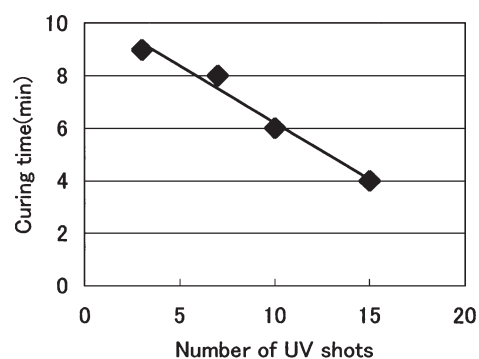


Fig. 6 Effect of re-irradiation on curing time.

Sample-2 was not found. The bonding resin didn't spread to outer edge perfectly. It is considered that the viscosity for Sample-1 would increase faster than that for Sample-2 during the initial period after UV irradiation.

4.3 Investigation of UV re-irradiation process

Another key technology is UV re-irradiation process. Fig.5 shows temperature of bonded discs re-irradiated with a different number of shots. Temperature of the discs rose up by 1.5°C/shot with UV re-irradiation.

Post-curing became faster in proportional to temperature as shown in Fig.3, It is considered that heat by re-irradiation shortens post-curing. Fig.6

Table 1 Mechanical Properties of The Bonded Discs

		New bonding method	Screen printing method	DVD-RAM Spec.
Tilt	Radial (degrees)	0.33±0.05	0.37±0.05	±0.70
	Tangential (degrees)	0.09±0.08	0.11±0.09	±0.30
Axial acceleration (m/sec ²)		2.7±0.5	5.2±0.5	—
Tilt of substrates (degrees)		1.0±0.2	—	—

shows relationship between curing time and number of UV shots at re-irradiation process. Curing time became shorter, depending on number of UV shots.

4.4 Mechanical properties of bonded discs

Table 1 shows the mechanical properties of the bonded discs with Sample-1. The radial tilt and the tangential tilt were within the specifications of DVD-RAM.

In addition, the axial acceleration of the bonded discs with this new method was better than that of the bonded discs with the screen printing method. It is supposed that this result would relate with the uniformity of the bonding layer.

5 CONCLUSION

It was confirmed that our new bonding method is practical for bonding of the optical discs such as DVD-RAM.

This bonding method, which gives especially good thickness uniformity of the bonding layer and good axial acceleration, should be very suitable for manufacturing of the optical discs specified with high playing and recording speed.

Note

This is the revision of the paper that was published in the proceeding of RadTech Asia '03 at Pacific Yokohama, Japan.

REFERENCES

- 1) S.Ebisawa, N.Tsunematsu, et al. DIC Technical Review, No.7 (2001).



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
主任研究員
伊藤 大介
ITO Daisuke



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
常松 則夫
TSUNEMATSU Norio



記録材料技術本部
光学材料技術グループ
グループマネージャー
蛭沢 勝英
EBISAWA Shouei

Rheology of Aqueous Suspensions of Polystyrene Particles with Bimodal Radius Distribution

HORIGOME Misao, YADA Makoto, KOIKE Jun-ichiro and WATANABE Hiroshi

Rheological behavior was examined for aqueous suspensions of a mixture of monodisperse polystyrene (S) particles having different radii, 42 nm and 103 nm. The bare volume fraction of the particles, ϕ , was almost identical in all suspensions examined ($\phi=0.42-0.43$), and the mixing ratio of the small particles, w_s , was varied. The particles had an electrostatic shell due to the surface charges, and the shell thickness was different for the small and large particles in respective unimodal suspensions. Thus, the viscoelastically effective volume fraction ϕ_{eff} (including the shell volume) of the particles, being larger than ϕ , changed with w_s . In the linear viscoelastic regime, the suspensions exhibited terminal relaxation attributable to Brownian motion of the particles, and the terminal relaxation time τ and zero-shear viscosity η_0 first decreased and then increased with increasing w_s . These viscoelastic features were compared with predictions of the Shikata-Niwa-Morishima (SNM) model considering the Brownian motion of hypothetical unimodal particles with a radius being equal to an average of the radii of the large and small particles. The w_s dependence of τ and η_0 of the aqueous S suspensions was well described by this model, given that the change of ϕ_{eff} with w_s was accounted. Under steady flow, the suspensions of the S particles exhibited shear thinning of the viscosity. This thinning, attributable to nonlinearity of the Brownian stress, was less significant for the bimodal suspensions (in particular for the suspension with $w_s = 0.25$) than for the unimodal suspensions ($w_s = 0$ and 1). This difference resulted from a difference of the strain γ_{col} required for particle collision under flow: γ_{col} was the largest for the bimodal suspension with $w_s = 0.25$ thereby inducing the weakest thinning in this suspension. In fact, the unimodal and bimodal suspensions exhibited an universal relationship between the normalized viscosity and normalized strain $\gamma/\gamma_{\text{col}}$ (with γ being the strain effectively imposed through the flow) irrespective of the w_s value.

1 INTRODUCTION

Rheological properties of suspensions are determined by the inter-particle potential and hydrodynamic interaction.¹⁻³⁾ Recently, an increasing interest is placed on the properties of so-called ideal suspensions in which the particles have the short-ranged, hard-core potential. Such ideal suspensions, typically prepared in non-aqueous media, exhibit linear viscoelastic relaxation attributed to the Brownian motion of the particles.⁴⁻⁹⁾ Under large strain/fast flow, these suspensions exhibit damping/thinning due to the nonlinearity of the Brownian component of the stress.¹⁰⁻¹²⁾

On the basis of this knowledge, we recently extended our rheological research to aqueous suspensions of monodisperse poly(methyl methacrylate-co-styrene) (MS) particles.¹³⁻¹⁵⁾ These particles had an electrostatic shell due to the surface charges, and their rheologically effective volume

fraction ϕ_{eff} including this shell volume was larger than the bare volume fraction ϕ . The MS suspensions exhibited linear viscoelastic relaxation of the Brownian stress that was qualitatively similar to the relaxation of the ideal, hard-core silica suspensions having the same ϕ_{eff} ($=\phi$ for the ideal suspensions). Thus, in the linear viscoelastic regime, the electrostatic shell of the MS particles worked approximately as a part of the effective hard-core radius.¹³⁻¹⁵⁾ However, the fast viscoelastic relaxation mode distribution was narrower for the MS suspensions than for the silica suspensions, suggesting some softness of the electrostatic shell at short time scales (where the MS suspensions exhibited large moduli). More prominent effects of this shell softness were observed in the nonlinear regime:¹⁵⁾ The damping against large step strain and thinning under fast flow were less significant for the MS suspensions than for the hard-core silica suspensions having the same ϕ_{eff} .

The strain/flow-induced particle collision, that tends to randomize the particle distribution to reduce the Brownian stress and enhance the damping/thinning, is less significant for the MS particles having the soft/penetrable shell.

Considering these similarity and difference between the MS and silica suspensions, we have further examined rheological properties of aqueous suspensions of a mixture of surface-charged, large and small polystyrene (S) particles. Linear/nonlinear properties of these aqueous bimodal suspensions should reflect the Brownian motion of the large and small particles under influence of the electrostatic shell of respective particles. From this point of view, we have compared the properties of our bimodal soft-shell suspensions with those of bimodal hard-core silica suspensions examined by Shikata et al.^{16,17)} We found that the effective radii of respective soft-shell particles changed with the mixing ratio and this change strongly affected the properties. Details of these findings are summarized below.

2 EXPERIMENTAL

Large and small polystyrene particles (charged latexes) obtained from two batches of emulsion polymerization were utilized. These particles were characterized with dynamic light scattering (DLS; UPA-150, Microtrac) in aqueous suspensions containing concentrated KCl. The DLS data for dilute particles were the same at the KCl concentrations $c_{\text{KCl}} = 0.1$ and 0.01 mol/L, meaning that the surface charges of the particles had negligible effects on the particle motion (more specifically, hydrodynamic radius) at these c_{KCl} . Bare radii of the large and small particles, determined at those c_{KCl} , were $a_l = 103$ nm and $a_s = 42$ nm, respectively. The DLS data also indicated that both particles had narrow distribution in their radii (with the heterogeneity < 0.05).

Mother suspensions of the large and small particles having almost identical volume fractions, $\phi = 0.43$ and 0.42 , were obtained by allowing water to evaporate from the neat products of the emulsion polymerization (without extra addition of salt). Mixing these unimodal mother suspensions, we prepared three bimodal suspensions. The mixing ratios (= weight fraction of

the small particles in the whole particles) in the bimodal suspensions were $w_s = 0.25, 0.5$, and 0.75 .

For these unimodal and bimodal suspensions, linear viscoelastic measurements were made at 25°C with a tube-type rheometer (V-E system, Virastic Scientific) constructed/operated on the basis of the mechanical impedance analysis.¹⁸⁾ The tube diameter and length were 1.03 mm and 61.3 mm, respectively. Steady flow measurements were conducted at 25°C with a conventional, coaxial rheometer (RFS-II, Rheometrics) in the Couette geometry. The bob and cup radii were 16.0 mm and 17.0 mm, respectively, and the bob height was 33.4 mm.

For the suspensions examined, the bare volume fraction ϕ of the S particles increased only a little (from 0.42 to 0.43) with decreasing w_s from 1 (pure small particles) to 0 (pure large particles). However, the surface charge density was different for the large and small particles, as noted from their zero-shear viscosity shown later in Fig. 3. Thus, the electrostatic shell thickness and the corresponding effective volume fraction ϕ_{eff} were different for these particles: ϕ_{eff} decreased from 0.58 to 0.48 with decreasing w_s from 1 to 0 . This change of ϕ_{eff} , not occurring for the hard-core silica particles, was the key factor determining the changes of the viscoelastic behavior of our bimodal S suspensions with w_s .

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Overview of Linear Viscoelastic Behavior

For the two unimodal suspensions ($w_s = 0$ and 1) and three bimodal suspensions ($w_s = 0.25, 0.5$, and 0.75) of the S particles at 25°C , Fig. 1 shows dependence of the storage and loss moduli, G' and G'' (unfilled and filled circles), on the angular frequency ω . All suspensions exhibit viscoelastic relaxation characterized with the terminal tail, $G' \propto \omega^2$ and $G'' \propto \omega$ (cf. solid curves). For aqueous suspensions of monodisperse MS particles examined previously,¹³⁻¹⁵⁾ the terminal relaxation is assigned as the relaxation of the Brownian stress due to the particle diffusion over a short distance \approx particle radius. This should be the case also for the similar, unimodal S suspensions as well as for the bimodal S suspensions.

From the terminal tail of the G' and G'' data, the zero-

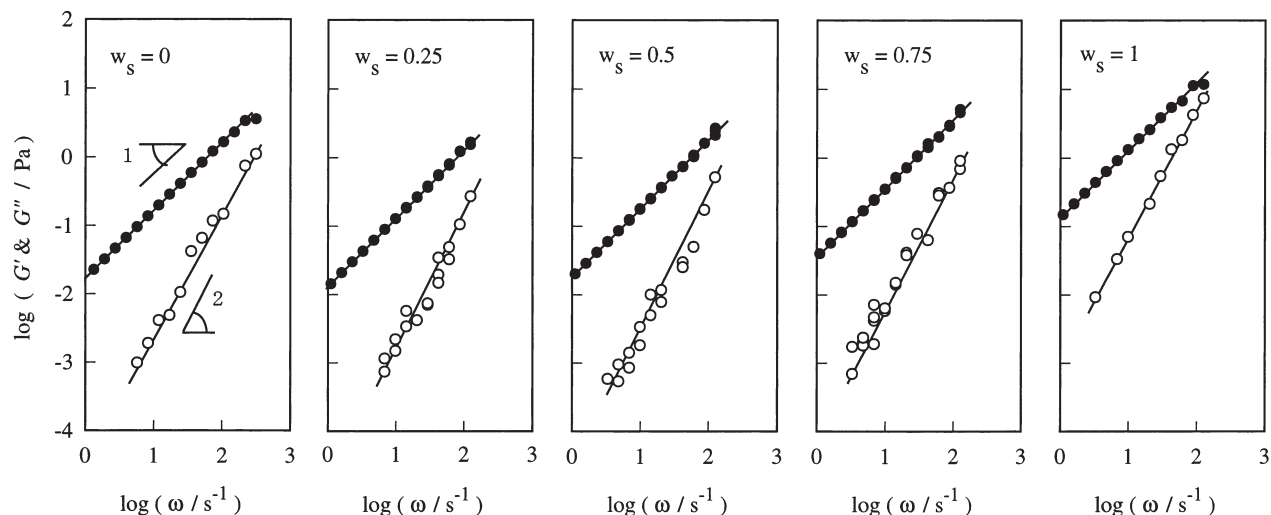


Fig.1 Storage and loss moduli, G' (unfilled circles) and G'' (filled circles), of the bimodal aqueous suspensions of the large and small S particles at 25°C. w_s represents the mixing ratio for the small particles in the suspension: $w_s = 0$ and $w_s = 1$ for the unimodal suspensions of the large and small particles, respectively. The total, bare volume fraction of the particles ($\phi = 0.42-0.43$) is almost identical in all suspensions examined.

shear viscosity η_0 , the elastic coefficient A , the terminal relaxation time (second-order moment relaxation time) τ , and the steady state compliance J are evaluated as¹⁹⁾

$$\eta_0 = \left[\frac{G''}{\omega} \right]_{\omega \rightarrow 0}, \quad A = \left[\frac{G'}{\omega^2} \right]_{\omega \rightarrow 0}, \quad \tau = \frac{A}{\eta_0}, \quad J = \frac{A}{\eta_0^2} \quad (1)$$

The η_0 , τ , and J of the suspensions evaluated in this way are contributed from both Brownian relaxation and hydrodynamic drag of the particles.^{7,10)} These viscoelastic quantities are later related to those defined only for the Brownian relaxation.

In Figs. 2a, 2b, and 2c, respectively, the circles show plots of τ , J , and η_0 of our aqueous S suspensions against the mixing ratio w_s (= weight fraction of the small S particles in the whole particles therein). The bare volume fraction of the particles ($\phi = 0.42-0.43$) is almost identical for the suspensions with various w_s . Nevertheless, both τ and η_0 firstly decrease and then increase with increasing w_s from 0 to 1, while J does not change significantly on the increase of w_s up to 0.5 but decreases moderately on a further increase of w_s .

The minimum of τ , seen for the S suspensions, is never observed for the hard-core silica suspensions.^{16,17)} We analyzed this difference in relation to effects of the electrostatic shell of the S

particles on τ (and η_0). The results are summarized below.

3.2 Electrostatic Shell Thickness and Ionic Strength

For monodisperse hard-core silica particles, the zero-shear viscosity η_0 normalized by the medium viscosity η_m is universally dependent on ϕ irrespective of the particle radius.^{6,7)} Our previous studies indicated that the η_0/η_m ratio of surface-charged MS particles does not follow this universal ϕ dependence because of the electrostatic shell at the particle surface.¹³⁻¹⁵⁾ Instead, these MS particles exhibited universal dependence of η_0/η_m on the effective volume fraction ϕ_{eff} including the shell volume, and this dependence agreed with the universal ϕ dependence seen for the hard-core particles.¹³⁻¹⁵⁾ In other words, the electrostatic shell works as a part of the effective hard-core radius in the linear viscoelastic regime at long time scales where η_0 is measured.

For our large and small S particles in respective unimodal suspensions, the η_0/η_m ratio was larger than that expected from their ϕ values (0.43 and 0.42) because of the contribution from the electrostatic shell. This situation is similar to that seen for the MS particles. Thus, we can evaluate the effective ϕ_{eff} of the large and small S particles by comparing the η_0/η_m ratios of these particles and hard-core silica particles.

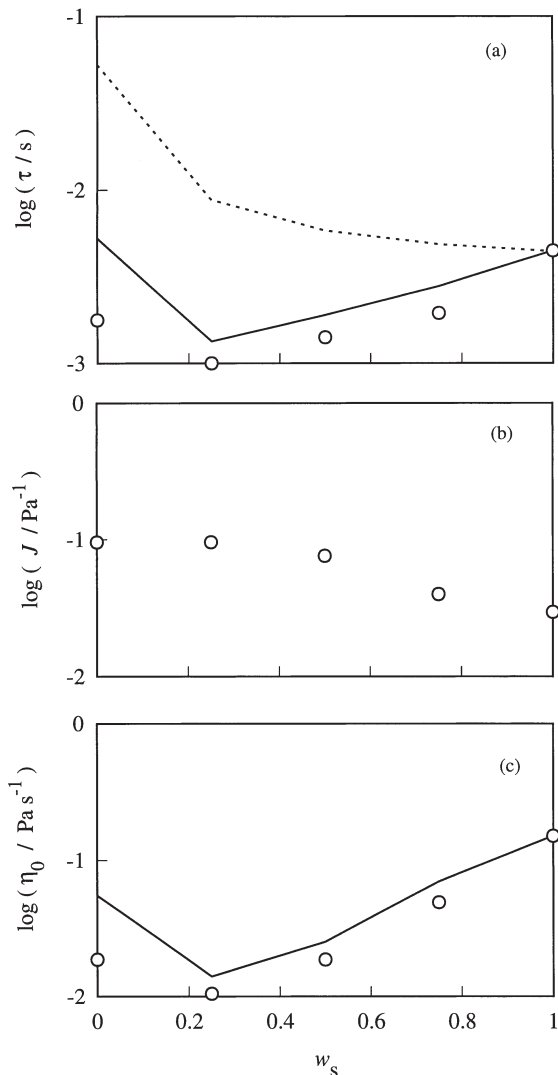


Fig.2 w_s dependence of (a) terminal relaxation time τ , (b) steady state compliance J , and (c) zero-shear viscosity η_0 of the bimodal aqueous suspensions of the large and small S particles at 25°C. The solid curves indicate the τ and η_0 calculated from the modified SNM model for hypothetical unimodal suspensions having the averaged particle diameter. Changes of the electrostatic shell thickness with w_s , not considered in the original SNM model, were incorporated in the calculation. For further details, see text.

The results of this comparison are shown in Fig. 3.

In Fig. 3, filled triangles show the universal η_0/η_m vs ϕ curve for the unimodal, hard-core silica suspensions reported by van der Werff et al.⁶ and by Shikata and Pearson.⁷ The unfilled square and circle, respectively, indicate the η_0/η_m ratio of our large and small S particles in respective unimodal suspensions plotted on this universal curve. From the abscissa coordinates

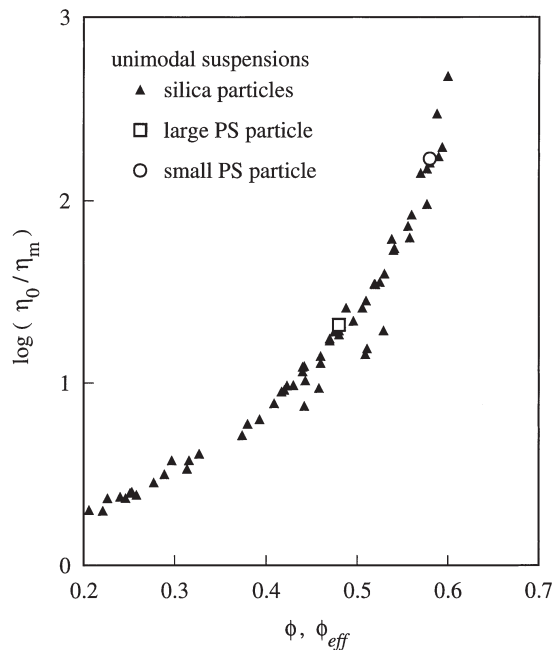


Fig.3 Plots of normalized zero-shear viscosity η_0/η_m of unimodal suspensions of the large and small S particles against the effective volume fraction ϕ_{eff} (unfilled symbols). The ϕ_{eff} values were determined in a way that the η_0/η_m vs ϕ_{eff} plots for these particles (having the electrostatic shell) are superimposed on the universal η_0/η_m vs ϕ plots obtained for unimodal hard-core silica particles (filled triangles).

of this plot, the effective ϕ_{eff} of the large and small S particles are evaluated to be 0.48 and 0.58, respectively. For the previously examined MS particles, the ϕ_{eff} values obtained in this way agreed well with those calculated from the electrostatically determined Debye-Hückel screening length (shell thickness).^{13,14} This should be the case also for our S particles.

From the above ϕ_{eff} values, the electrostatic shell thickness ξ of the large and small S particles in respective unimodal suspensions (with $\phi = 0.43$ and 0.42, respectively) can be evaluated as

$$\xi = \left[\left(\frac{\phi_{eff}}{\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] a = \begin{cases} 3.85 \text{ nm (for large particles),} \\ 4.77 \text{ nm (for small particles)} \end{cases} \quad (2)$$

where a is the bare radius of the particles. The shell thickness, representing the magnitude of the electrostatic screening, is determined by the ionic

strength I in the suspension. Thus, the difference of the ξ values in the two unimodal suspensions is indicative of a difference of I . Specifically, we can utilize ξ as the Debye-Hückel screening length ($\propto I^{1/2}$) to evaluate a ratio of the I values in the two unimodal suspensions,

$$\frac{I_l}{I_s} = \left(\frac{\xi_s}{\xi_l} \right)^2 = 1.54 \quad (3)$$

Here, the subscripts "l" and "s" stand for the large and small particles in respective unimodal suspensions.

As noted from Eq. 3, the ions (originally included in the emulsion polymerization batches of the particles) are more concentrated in the unimodal suspension of the large particles than in the suspension of the small particles to exhibit a stronger screening effect (smaller ξ) in the former. Consequently, in the bimodal suspensions prepared by mixing these two unimodal suspensions, the ionic strength decreases as the mixing ratio w_s for the small particles is increased from 0 to 1. This fact becomes the key in the analysis of the rheological behavior described below.

3.3 Analysis of Relaxation Time and Zero-shear Viscosity

For bimodal hard-core suspensions of silica particles with the radius ratio $a_l/a_s < 4$, Shikata et al.^{16,17} found that η_0 exhibits a shallow minimum while τ decreases monotonically (*without exhibiting the minimum*) on an increase of w_s . For explanation of this behavior, they considered that the terminal relaxation of those bimodal suspensions is equivalent to a Brownian relaxation of hypothetical monodisperse particles with a radius being equal to an average of the radii of the particles therein. The Shikata-Niwa-Morishima (SNM) model, formulated on the basis of this consideration, well described the w_s dependence of the η_0 data obtained for the bimodal silica suspensions.¹⁶⁾

In contrast, for our bimodal suspensions of the surface-charged S particles (with $a_l/a_s = 2.45 < 4$), the minimum is observed for both η_0 and τ ; cf. Fig. 2. This behavior, in particular the minimum of τ , can be related to the change of the ionic strength I with w_s . We here utilize the SNM model to quantify this point.

Within the context of this model,¹⁶⁾ we can evaluate the Brownian relaxation time τ_B of the bimodal suspension of our S particles as a time required for diffusion of the hypothetical particle of the average radius $\langle a_{\text{eff}} \rangle$ over a distance identical to a root-mean-square radius $\langle a_{\text{eff}}^2 \rangle^{1/2}$,

$$\tau_B = \frac{K \eta_\infty \langle a_{\text{eff}} \rangle \langle a_{\text{eff}}^2 \rangle}{k_B T} \quad (4)$$

Here, k_B , T , η_∞ , and K are the Boltzmann constant, absolute temperature, high-frequency viscosity, and a proportionality constant, respectively, and the subscript "eff" attached to a represents the effective radius including the electrostatic shell thickness. This τ_B , being defined purely for the Brownian motion of the particles and not contributed from the bare hydrodynamic drag,¹⁶⁾ is expressed as $\tau_B = A / \{ \eta_0 - \eta_\infty \}$ where A is the elastic coefficient (cf. Eq. 1). Thus, our terminal relaxation time τ (Eq. 1) and the Brownian τ_B are linked through a relationship,

$$\tau = \frac{\tau_B \eta_B}{\eta_0} \quad \text{with} \quad \eta_B = \eta_0 - \eta_\infty \quad (5)$$

On the basis of Eqs. 4 and 5, we can calculate τ from τ_B , η_0 , and the Brownian viscosity η_B , all being predictable from the SNM model. Specifically, we can choose the unimodal suspension of the small particles ($w_s = 1$) as a reference system to describe the $\tau(w_s)$ of the other suspensions ($w_s < 1$) in terms of the measured τ_s of this reference suspension. The result is compactly written as (cf. Eqs. 4 and 5)

$$\tau(w_s) = \tau_s Q_a(w_s) Q_\infty(w_s) Q_B(w_s) \quad (6a)$$

with

$$Q_a(w_s) = \frac{\langle a_{\text{eff}} \rangle \langle a_{\text{eff}}^2 \rangle}{a_{\text{eff},s}^3}, \quad Q_\infty(w_s) = \frac{\eta_\infty}{\eta_{\infty,s}}, \quad (6b)$$

and $Q_B(w_s) = \frac{\eta_B / \eta_0}{\eta_{B,s} / \eta_{0,s}}$

Here, the subscript "s" attached to a_{eff} , η_∞ , η_B , and η_0 stands for the quantities in the unimodal suspension of the small particles. The $Q_a(w_s)$, $Q_\infty(w_s)$, and $Q_B(w_s)$ factors, respectively, represent the changes of $\tau(w_s)$

with the particle radius polydispersity, high-frequency viscosity, and the Brownian contribution to the zero-shear viscosity. These factors are separately evaluated below.

3.3.1 radius polydispersity factor $Q_a(w_s)$

The averages $\langle a_{\text{eff}} \rangle$ and $\langle a_{\text{eff}}^2 \rangle$ included in the $Q_a(w_s)$ factor (Eq. 6b) are the number-averages. These averages are evaluated from the bare radii a_1 and a_s of the large and small particles and the electrostatic shell thickness $\xi(I)$ as

$$\begin{aligned} \langle a_{\text{eff}} \rangle &= n_s \{a_s + \xi(I)\} + (1 - n_s) \{a_1 + \xi(I)\}, \\ \langle a_{\text{eff}}^2 \rangle &= n_s \{a_s + \xi(I)\}^2 + (1 - n_s) \{a_1 + \xi(I)\}^2 \end{aligned} \quad (7)$$

with

$$n_s = \frac{w_s/a_s^3}{w_s/a_s^3 + (1 - w_s)/a_1^3} \quad (8)$$

(number fraction of small particles)

In Eq. 7, we have considered that the large and small particles in the bimodal suspensions have the same shell thickness $\xi(I)$ determined by the ionic strength $I(w_s)$. This strength is simply given by

$$I(w_s) = w_s I_s + (1 - w_s) I_1 = (1.54 - 0.54 w_s) I_s \quad (9)$$

where I_s and I_1 ($= 1.54 I_s$; cf. Eq. 3) are the ionic strength in the unimodal suspensions of the small and large particles, respectively. The corresponding expression of $\xi(I)$ is

$$\xi(I) = \xi_s \left\{ \frac{I_s}{I(w_s)} \right\}^{1/2} = \xi_s \left\{ \frac{1}{1.54 - 0.54 w_s} \right\}^{1/2} \quad (10)$$

Here, we have regarded $\xi(I)$ to be equivalent to the Debye-Hückel screening length ($\xi \propto I^{-1/2}$) and expressed $\xi(I)$ in terms of ξ_s of the unimodal suspension of the small particles. From Eqs. 7, 8, and 10 as well as the $a_{\text{eff},s}$ value ($= a_s + \xi_s$ with $a_s = 42$ nm and $\xi_s = 4.77$ nm), the $Q_a(w_s)$ factor was calculated as a function of w_s .

3.3.2 high-frequency viscosity factor $Q_\infty(w_s)$

The high-frequency viscosity η_∞ included in the Q_∞ factor (Eq. 6b) changes with the effective volume fraction ϕ_{eff} of the S particles. In the bimodal suspensions prepared by mixing the unimodal suspensions of the large and small particles, ϕ_{eff} increases with increasing $\xi(I)$. This ϕ_{eff} is conveniently expressed as

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \left\{ w_s \left(\frac{a_s + \xi(I)}{a_s} \right)^3 + (1 - w_s) \left(\frac{a_1 + \xi(I)}{a_1} \right)^3 \right\} \quad (11)$$

Here, ϕ is the bare, total volume fraction of the large and small particles in the suspension, and $\xi(I)$ is the shell thickness given by Eq. 10.

For monodisperse particles having the electrostatic shell, the η_∞/η_m ratio (with $\eta_m =$ medium viscosity) is dependent only on the effective ϕ_{eff} , and this dependence coincides with the f dependence of η_∞/η_m of unimodal hard-core silica suspensions.¹³⁾ This coincidence should be observed also for the bimodal S suspensions, as considered in the SNM model.¹⁶⁾ For the unimodal silica suspensions, Shikata and Niwa¹⁷⁾ showed that the η_∞/η_m data are close to the ratios $\{\eta_\infty/\eta_m\}_{\text{KD}}$ and $\{\eta_\infty/\eta_m\}_{\text{MO}}$ calculated from the Krieger-Dougherty (KD)²⁰⁾ and Mori-Ototake (MO)²¹⁾ theories. In particular, excellent agreement is noted between the data¹⁷⁾ and an average of these theoretical ratios. (A small but non-negligible difference is observed between the $\{\eta_\infty/\eta_m\}_{\text{KD}}$ and $\{\eta_\infty/\eta_m\}_{\text{MO}}$ ratios.)

Considering the above behavior the unimodal suspensions, we can use the KD and MO theories to express η_∞ of our bimodal S suspensions in terms of the effective ϕ_{eff} (Eq. 11). The result is summarized as

$$\eta_\infty(w_s) = \frac{\eta_m}{2} \left[\left\{ \frac{\eta_\infty}{\eta_m} \right\}_{\text{KD}} + \left\{ \frac{\eta_\infty}{\eta_m} \right\}_{\text{MO}} \right] \quad (12a)$$

with

$$\left\{ \frac{\eta_\infty}{\eta_m} \right\}_{\text{KD}} = \left(1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{0.71} \right)^{-1.6} \quad \text{and} \quad \left\{ \frac{\eta_\infty}{\eta_m} \right\}_{\text{MO}} = 1 + \frac{2.5}{\left(\frac{1}{\phi_{\text{eff}}} - \frac{1}{0.68} \right)} \quad (12b)$$

In Eq. 12b, we have utilized the numerical factors reported by Shikata and Niwa.¹⁷⁾ (In ref. 17, the factor

of 0.71 and the exponent of -1.6 included in $\{\eta_\infty/\eta_m\}_{\text{KD}}$ were mistyped as 0.63 and -2.²²⁾ From Eqs. 10-12, the $Q_\infty(w_s)$ factor was calculated as a function of w_s .

3.3.3 Brownian factor $Q_B(w_s)$

The Brownian viscosity and zero-shear viscosity are given by $\eta_B = A/\tau_B$ and $\eta_0 = \eta_\infty + \eta_B = \eta_\infty + A/\tau_B$, where A is the (observed) elastic coefficient (cf. Eq. 1), τ_B is the Brownian relaxation time (Eq. 4), and η_∞ is the high-frequency viscosity. From Eqs. 4 and 6, we can write τ_B of the bimodal suspensions in terms of $\tau_{B,s}$ of the unimodal suspension of the small particles and the Q factors; $\tau_B(w_s) = \tau_{B,s} Q_a(w_s) Q_\infty(w_s)$. Thus, the η_B/η_0 ratio of the bimodal suspensions included in the $Q_B(w_s)$ factor (Eq. 6b) is conveniently rewritten as

$$\eta_B/\eta_0 = \frac{A}{A + \eta_\infty \tau_{B,s} Q_a(w_s) Q_\infty(w_s)} \quad (13)$$

Since $Q_a(1) = Q_\infty(1) = 1$ for the unimodal suspension of the small particles (with $w_s = 1$; cf. Eq. 6), the $\eta_{B,s}/\eta_{0,s}$ ratio of this suspension is written in terms of its elastic coefficient A_s and the high-frequency viscosity $\eta_{\infty,s}$ as $\eta_{B,s}/\eta_{0,s} = A_s/(A_s + \eta_{\infty,s} \tau_{B,s})$. Combining this result and Eq. 13, we obtain an expression of the $Q_B(w_s)$ factor for the suspensions with $w_s < 1$,

$$Q_B(w_s) = \frac{A\{A_s + \eta_{\infty,s} \tau_{B,s}\}}{\{A + \eta_\infty \tau_{B,s} Q_a(w_s) Q_\infty(w_s)\} A_s} \quad (14)$$

We evaluated this $Q_B(w_s)$ factor from the $Q_a(w_s)$ and $Q_\infty(w_s)$ factors (calculated in the way explained earlier), the high-frequency viscosities η_∞ and $\eta_{\infty,s}$ (obtained from Eqs. 11 and 12), the Brownian $\tau_{B,s}$ (calculated from Eq. 4), and the A and A_s data. For $\tau_{B,s} = K\eta_{\infty,s}\{a_s + \xi_s\}^3/k_B T$ with $a_s = 42$ nm and $\xi_s = 4.77$ nm, the proportionality constant K was chosen to match the calculated $\tau_{B,s}$ and the measured $A_s/\{\eta_{0,s} - \eta_{\infty,s}\}$.

Some comments need to be added for this usage of the A and A_s data in the evaluation of $Q_B(w_s)$. In principle, the SNM model can be utilized to calculate A . However, the viscoelastic mode distribution affecting the A value is considerably narrower for the particles having the soft, electrostatic shell than for the hard-core particles,^{14,15)} and the calculation of A

requires us to modify the SNM model by incorporating a factor that accounts for this shell effect on the mode distribution. Unfortunately, no reliable expression of this factor is available. For this reason, we have utilized the A and A_s data in Eq. 14 to evaluate $Q_B(w_s)$ in a semi-empirical way (that is still based on the SNM model).

3.3.4 Limitation of Model

The SNM model is originally formulated for hard-core particles.¹⁶⁾ In the previous sections, we have modified/extended this model for soft-shell particles by incorporating the changes of ξ and ϕ_{eff} with w_s (cf. Eqs. 10 and 11). However, our modified model accounts for the viscoelastic mode distribution only in an approximate way (through the usage of the A data). This lack of accurate treatment of the mode distribution results in some limitation of our model.

This limitation is straightforwardly noted from comparison of the relaxation times τ_1 and τ_s of the *unimodal* suspensions of the large and small S particles. (Note that these times are not affected by the radius polydispersity). With the ϕ_{eff} values of respective suspensions evaluated from the *viscosity* data (Fig. 3), our model predicts $\tau_1/\tau_s \cong 1$ (cf. Eq. 6). This calculated ratio is moderately larger than the observed ratio, $\tau_1/\tau_s \cong 0.5$ (Fig. 2a), meaning that the viscosity and relaxation time of the unimodal soft-shell suspensions are approximately but not exactly described by the single parameter ϕ_{eff} in a way considered in the SNM model (for the hard core particles). This failure of the single-parameter description is reflected in the difference of the relaxation mode distribution of the soft-shell and hard-core particles. (For a given viscosity value, the relaxation time increases as the mode distribution broadens. This increase is accounted in our model only approximately through the usage of the A data.)

Despite the above limitation seen for the unimodal suspensions, our model considers the mixing effects in the bimodal suspensions (changes of ξ , ϕ_{eff} , and the radius polydispersity with w_s) in the simplest but reasonable way. Furthermore, the above difference between the calculated and observed τ_1/τ_s values is rather small. Thus, we compared the predictions of our model and the data of the bimodal S suspensions

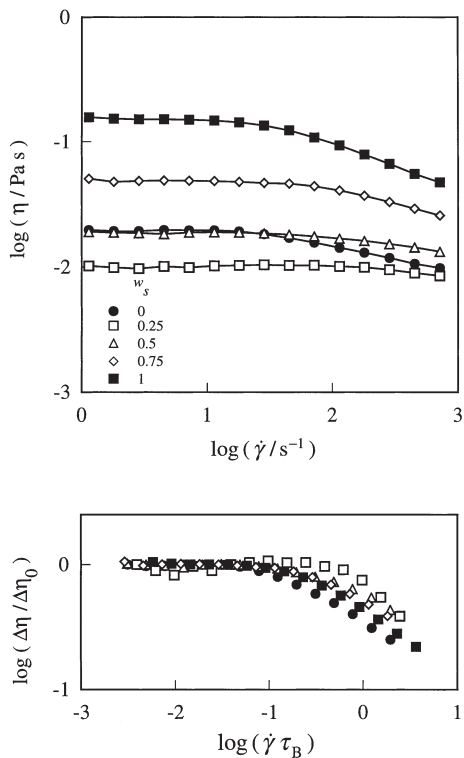


Fig.4 (a) Shear rate dependence of the (non-Newtonian) steady state viscosity $\eta(\dot{\gamma})$ of the bimodal aqueous suspensions of the large and small S particles at 25°C. (b) Dependence of the normalized Brownian contribution to the viscosity $\Delta\eta(\dot{\gamma})/\Delta\eta_0 (= |\eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty|/|\eta_0 - \eta_\infty|)$ of these suspensions on the normalized shear rate $\dot{\gamma}\tau_B$. This normalized rate is equivalent to a strain effectively imposed by the flow.

to discuss characteristic features of these suspensions. The results are summarized below.

3.4 Comparison with Experiments

The relaxation time τ of the S suspensions predicted from our model (Eq. 6) was calculated from the $Q_a(w_s)$, $Q_\infty(w_s)$, and $Q_b(w_s)$ factors evaluated in the previous sections. From this τ , the prediction for η_0 was simply obtained as $\eta_0 = A/\tau$ (where the A data were again utilized for the reason explained earlier).

In Figs. 2a and 2c, these model predictions are indicated with the solid curves. Despite the limitation of our model (due to the approximate treatment of the viscoelastic mode distribution), we observe satisfactory agreement of the model prediction and the data including the location of the minima of τ and η_0 . This agreement suggests that the minima of τ and η_0 of our bimodal suspensions reflect the change of the radius polydispersity with w_s (represented by the

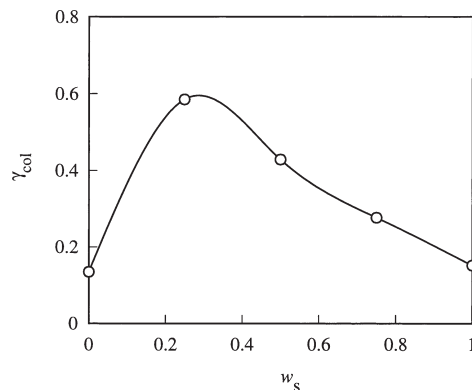


Fig.5 w_s dependence of the strain γ_{col} required for particle collision in the bimodal aqueous suspensions of the large and small S particles.

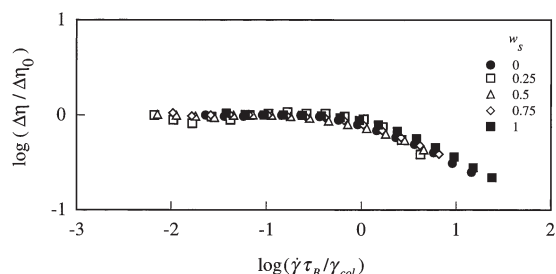


Fig.6 Plots of the normalized Brownian contribution to the viscosity of the bimodal aqueous S suspensions, $\Delta\eta(\dot{\gamma})/\Delta\eta_0$, against the normalized strain, $\dot{\gamma}\tau_B/\gamma_{col}$.

$Q_a(w_s)$ factor) as well as the change of the ionic strength, the latter resulting in the changes of the high-frequency viscosity and Brownian viscosity (represented by the $Q_\infty(w_s)$ and $Q_b(w_s)$ factors). The increase of the η_0 data for $w_s > 0.5$ is also contributed from a mild increase of the terminal relaxation intensity (observed in Fig. 2b as the moderate decrease of J).

In relation to the above agreement of the model and experiments, we confirmed that a similar degree of agreement was obtained for Eq. 6 with the $Q_a(w_s)$ factor being replaced by a polydispersity factor defined for the bare radii, $Q_a^1 = \langle a \rangle \langle a^2 \rangle / a_s^3$. This result reflects a fact that the electrostatic shell thickness (≤ 4.77 nm; cf. Eqs. 2 and 10) is considerably smaller than the bare radii a_l and a_s , thereby contributing to the effective radius only moderately.

Here, we should emphasize that the changes of the radius and its polydispersity alone cannot result in the

observed minimum of τ : The dashed curve in Fig. 2a, accounting only for these changes (i.e., Eq. 6 with $Q_\infty(w_s) = Q_B(w_s) = 1$), indicates a monotonic increase of τ with decreasing w_s . This fact demonstrates an interesting difference between the particles having the electrostatic shell and hard-core radius. The electrically neutral, hard-core particles have $Q_\infty(w_s) = Q_B(w_s) = 1$ irrespective of the w_s value (if ϕ is the same for the unimodal and bimodal suspensions) thereby exhibiting no minimum of τ . In contrast, for our S particles having the electrostatic shell, Eq. 6 gives the minimum of τ as a compromise of the increase of the $Q_a(w_s)$ factor (dashed curve in Fig. 2a) and the decrease of the $Q_\infty(w_s)$ and $Q_B(w_s)$ factors. Thus, the minimum of τ (and η_0) of our S particles reflects a delicate balance of the independently controllable factors, the particle radius distribution and electrostatic interaction. This balance is not only of scientific interest but also of practical importance for tuning the processability of aqueous suspensions utilized as coating materials.

3.5 Non-Newtonian Flow Behavior

3.5.1 Overview

For the unimodal and bimodal S suspensions at 25°C, Fig. 4a shows plots of the steady state viscosity $\eta(\dot{\gamma})$ against the shear rate $\dot{\gamma}$. All suspensions exhibit shear-thinning, but the magnitude of thinning changes with the mixing ratio for the small particles, w_s .

For clearer observation of this thinning feature, Fig. 4b examines dependence of the Brownian contribution to the viscosity $\Delta\eta(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty$ normalized by its zero-shear value $\Delta\eta_0 = \eta_0 - \eta_\infty (= \eta_B)$ on the normalized shear rate $\dot{\gamma}\tau_B$. Here, $\tau_B = A/(\eta_0 - \eta_\infty)$ is the Brownian relaxation time, and η_∞ is the high frequency viscosity (in the linear regime) evaluated from Eqs. 11 and 12. The normalized rate $\dot{\gamma}\tau_B$ is equivalent to a strain effectively imposed by the flow. (For the flow imposed over a period of time t , the nominal strain is given by $\dot{\gamma}t$. However, the relaxation in the suspensions erases the strain at $t > \tau_B$. Thus, the effectively imposed strain is given by $\dot{\gamma}\tau_B$.)

The normalized plot shown in Fig. 4b confirms that the thinning at a given $\dot{\gamma}\tau_B$ value is the weakest for $w_s = 0.25$. This result can be related to the thinning mechanism for the Brownian particles, as discussed

below.

3.5.2 Strain required for particle collision

The Brownian stress σ_B is determined by the anisotropy of the spatial distribution of the particles.^{1-3,8,9)} In general, this anisotropy increases in proportion to $\dot{\gamma}$ and the Newtonian behavior prevails only under slow flow at $\dot{\gamma} \ll \tau_B^{-1}$.¹⁰⁻¹²⁾ The proportionality vanishes and the nonlinear thinning occurs under faster flow, and this nonlinearity is enhanced when the particle collision (induced by flow) tends to randomize the particle distribution.¹²⁾ Thus, a difference of the magnitude of particle collision in the unimodal and bimodal suspensions quite possibly leads to the observed change in the magnitude of thinning with w_s (Fig. 4).

This argument suggests that an average strain γ_{col} required for the particle collision¹²⁾ is a key quantity governing the thinning behavior of those suspensions. For concentrated unimodal suspensions, γ_{col} is defined as a ratio of the averaged distance between surfaces of neighboring particles at equilibrium to the particle radius.¹²⁾ Our bimodal suspensions are modeled as the hypothetical unimodal suspensions having the averaged bare radius $\langle a \rangle = n_s a_s + (1 - n_s) a_l$, with n_s being the number fraction of the small particles (Eq. 8). Thus, utilizing the above definition, we estimated γ_{col} in our suspensions as

$$\gamma_{col} = \frac{\nu^{-1/3} - 2 \langle a \rangle}{\langle a \rangle} \quad (15)$$

Here, ν is the particle number density, and the average distance between the centers of neighboring particles is given by $\nu^{-1/3}$.

As shown in Fig. 5, this γ_{col} exhibits a peak at $w_s = 0.25$. Namely, the thinning in the bimodal suspension requires the largest flow-induced strain for $w_s = 0.25$ and thus is the weakest at this w_s . This point is quantitatively examined in Fig. 6 where the normalized Brownian contribution to the viscosity $\Delta\eta(\dot{\gamma})/\Delta\eta_0$ is plotted against the normalized strain, $\dot{\gamma}\tau_B/\gamma_{col}$. Clearly, $\Delta\eta(\dot{\gamma})/\Delta\eta_0$ of the unimodal and bimodal suspensions exhibits universal dependence on $\dot{\gamma}\tau_B/\gamma_{col}$ irrespective of the w_s value. This result allows us to conclude that

the thinning of these suspensions is commonly governed by the particle collision and the difference in the magnitude of thinning of the suspensions reflects the difference in their γ_{col} specifying the onset of flow-induced collision.

Finally, a comment needs to be made in relation to this conclusion. Since the electrostatic shell of the particles is soft and penetrable under large stresses in the nonlinear regime,¹⁵⁾ we have utilized the bare radius $\langle a \rangle$ in Eq. 15 to estimate the strain required for the collision, γ_{col} . However, the results shown in Figs. 5 and 6 hardly changed even for the strain evaluated from the effective radius $\langle a_{eff} \rangle$ (Eq. 7). Thus, the existence of the electrostatic shell introduced no uncertainty in our argument about the thinning behavior.

4 CONCLUDING REMARKS

We have examined rheological properties of aqueous, unimodal/bimodal suspensions of the large and small S particles having the radius ratio $a_l/a_s = 2.45$. The bare volume fraction of the particles was almost identical in the suspensions examined ($\phi = 0.42-0.43$). However, the particles had the electrostatic shell (due to surface charges), and the effective volume fraction ϕ_{eff} including this shell volume increased as the mixing ratio w_s for the small particles was increased. This change of ϕ_{eff} with w_s had pronounced effects on the rheological properties.

In the linear viscoelastic regime, the suspensions exhibited terminal relaxation attributable to Brownian motion of the particles, and minima of the relaxation time t and zero-shear viscosity η_0 were observed at $w_s = 0.25$. This result was well described by the Shikata-Niwa-Morishima (SNM) model considering the Brownian motion of hypothetical unimodal particle having an average radius, given that the increase of the effective ϕ_{eff} with w_s was also accounted. Specifically, the minima of τ and η_0 resulted from a delicate balance of this increase of ϕ_{eff} and a change of the particle radius polydispersity.

Under steady flow, the suspensions exhibited shear thinning attributable to nonlinearity of the Brownian stress. This thinning was the weakest for the bimodal suspension with $w_s = 0.25$. This result was related to the strain γ_{col} required for particle collision under flow:

This strain was the largest for $w_s = 0.25$ thereby inducing the weakest thinning at this w_s . In fact, the normalized viscosity of the unimodal/bimodal suspensions was universally dependent on the normalized strain $\dot{\gamma}\tau_B/\gamma_{col}$ irrespective of the w_s value.

Acknowledgments

HW acknowledges, with thanks, support to this work from Japan Chemical Innovation Institute (through the Doi Project for development of Platform for designing high functional materials).

This paper was published in *Journal of Society of Rheology, Japan* Vol.30, No.1, p.3-11(2002), and won SRJ Leading Paper Award for 2003.

REFERENCES

- 1) Russel WB, Saville DA, Schowalter WR, *Colloidal Dispersion*, Cambridge Press, London (1989).
- 2) Brady JF, *J Chem Phys*, **99**, 567 (1993).
- 3) Brady JF, Morris JF, *J Fluid Mech*, **348**, 103 (1997).
- 4) Mellema J, de Kruif CG, Blom C, Vrij, *Rheol Acta*, **26**, 40 (1987).
- 5) Mellema J, van der Werff JC, Blom C, de Kruif CG, *Phys Rev A*, **39**, 3696 (1989).
- 6) van der Werff JC, de Kruif CG, Blom C, Mellema J, *Phys Rev A*, **39**, 795 (1989).
- 7) Shikata T, Pearson DS, *J Rheol*, **38**, 601 (1994).
- 8) Bender JW, Wagner NJ, *J Colloid Interface Sci*, **172**, 171 (1995).
- 9) Bender J, Wagner NJ, *J Rheol*, **40**, 899 (1996).
- 10) Watanabe H, Yao ML, Yamagishi A, Osaki K, Shikata T, Niwa H, Morishima Y, *Rheol Acta*, **35**, 433 (1996).
- 11) Watanabe H, Yao ML, Osaki K, Shikata T, Niwa H, Morishima Y, *Rheol Acta*, **36**, 524 (1997).
- 12) Watanabe H, Yao ML, Osaki K, Shikata T, Niwa H, Morishima Y, *Rheol Acta*, **38**, 2 (1999).
- 13) Horigome M, Yada M, Isoda T, *J Soc Rheol Japan*, **27**, 149 (1999).
- 14) Horigome M, Yada M, *J Soc Rheol Japan*, **28**, 113 (2000).

- 15) Horigome M, Yada M, Watanabe H, *Rheol Acta*, submitted.
- 16) Shikata T, Niwa H, Morishima Y, *J Rheol*, **42**, 765 (1998).
- 17) Shikata T, Niwa H, *J Soc Rheol Japan*, **28**, 127 (2000).
- 18) Thurston GB, *Biorheology*, **13**, 191 (1976).
- 19) Ferry JD, *Viscoelastic Properties of Polymers* (3rd ed), Wiley, New York (1980).
- 20) Krieger IM, Dougherty TJ, *Trans Soc Rheol*, **3**, 137 (1959).
- 21) Mori Y, Ototake N, *Kagaku Kougaku*, **20**, 488 (1956).
- 22) Shikata T, private communication.



R&D本部
材料評価センター
センター長
堀米 操
HORIGOME Misao



R&D本部
材料評価センター
レオロジー・分散研究室
研究主任
矢田 真
YADA Makoto



R&D本部
材料評価センター
レオロジー・分散研究室
小池 淳一郎
KOIKE Jun-ichiro



京都大学
化学研究所
教授
渡辺 宏
WATANABE Hiroshi

Environmentally Friendly Heatset Inks “Web World ADVAN®” Series

環境対応型商業オフ輪インキ「ウェブワールドアドバン®」シリーズ

平版インキ技術本部

高橋 範行, 戸谷 倫彦

<開発の背景>

『限りある地球資源の保護』と『環境保全』は、産業界に課せられた重要で大きなテーマです。特に、近年の環境問題への意識の高まりは、製品の品質特性及びその仕様を大きく変えつつあります。例えば商業オフ輪印刷（オフ輪印刷）及び枚葉印刷の分野に於いては、森林資源保護（資源の有効活用）の観点から用紙に含有される古紙の比率が年々高くなりました。官公庁あるいは環境問題に熱心に取り組んでいる会社からの印刷依頼は、積極的に古紙比率の高い用紙が指定され、各印刷会社は印刷を行っています。

現在の商業オフ輪印刷機（オフ輪印刷機）は、高速化、高性能化、省人化及びシーター等の最新鋭付帯設備の導入により、従来の中質紙からA3コート紙までのチラシを主とした印刷から、枚葉印刷の領域であったアート紙等を用いた高級カタログ印刷まで可能となり、オフ輪印刷機のみで概ね80%以上の商業印刷がカバーできるようになりました。その結果、商業オフ輪インキ（オフ輪インキ）に対しては、環境対応は当然の事ながら、作業性（高生産性）の向上、並びに枚葉インキの様な高品質化が特に求められています。

当社は、新規樹脂ワニス等を開発する事により、上述の要求項目を満足させた環境対応型オフ輪インキ“ウェブワールドアドバン”シリーズの開発及び製品化に成功しました。

<製品の特徴>

“ウェブワールドアドバン”の名称はAdvance, Advantageをイメージして付けられ、「他社より先に進んだ優れた製品」を意味しています。

1. 一歩進めた環境調和を実現する製品として、以下の各種環境ガイドラインを満たしています。

- ・NL規制に準拠しています。
- ・新エコマークを取得しています。
- ・ソイシールの認定を受けています。

2. 一歩進めた高品質を実現する製品として、忠実な網点再現性及びコントラストのあるボリューム感あふれる印刷紙面が提供できるようになりました。

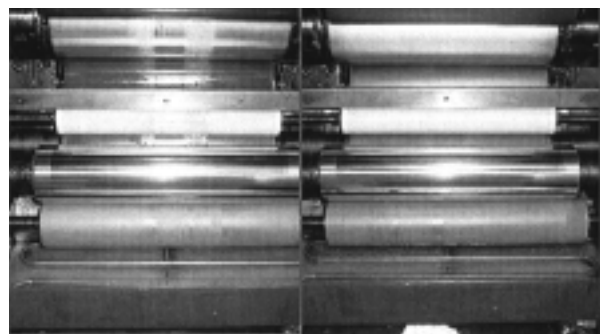
3. 一歩進めた高生産性を実現する製品として、以下の改善を図りました。

- ・古紙比率の高いザラ紙（低下級紙）からアート紙（高級紙）まで印刷が可能となり、紙幅が広がりました。
- ・乳化インキによるフライング及び水棒絡みを抑制する事により、印刷時に於ける濃度が安定し印刷安定性が向上しました。
- ・ブランケット上に堆積するインキ量が減少し、損紙（ヤレ紙）及び有機溶剤による洗浄回数的大幅削減が可能となりました。

<開発の手法及び製品の性能>

●確かな印刷適性

新規高粘度・高分岐型樹脂の開発により乳化インキの粘弾性・乳化バランスの最適化を図りました。こ



Current Ink ADVAN

Fig.1 High printing performance of ADVAN. (Less ink-feedback, ink-flying and scumming)

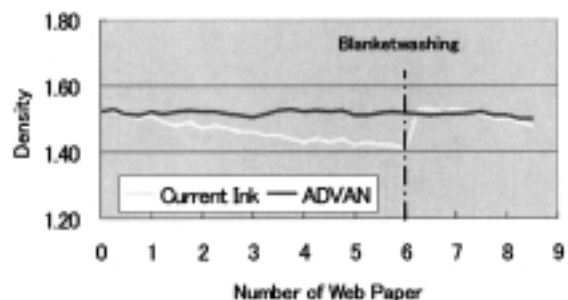


Fig.2 Stability of density.

の結果、水棒・調量ローラーへの絡み、インキローラーへの溜まり、フライング・ミスチングを著しく減少させ、印刷安定性・濃度安定性が大幅に向上しました (Fig.1, Fig.2)。

●広い水幅

乳化バランスを安定化させることにより、湿し水の量を絞っても汚れにくく、水の量を増やしても過乳化しにくくなりました。ローラー間のインキ転移性も向上し、インキの水幅が大きく広がりました。これによりローラー溜まりやローラー剥げなどのトラブルが減少しオペレーションの負担を軽減します。

●紙幅適性の拡大

高粘度・高分岐型樹脂の開発により機上安定性を向上させ、紙幅適性を拡大させました。高速時におけるタックバリュー (TV) の変動を極力抑えることで表面平滑性・強度の劣る用紙に対しても着肉転移性を低下させることなく安定した印刷を可能とします (Fig.3)。

●耐摩擦性の向上

新規ワックスの採用により耐摩擦性を高めました。コート紙・微塗工紙はもちろん、マットコート紙や上質紙、再生紙など幅広く使用できます。

●ブラン残りの削減

ブランケット上での乳化インキと紙粉との相溶性を良くすることにより紙への転移性を向上させまし

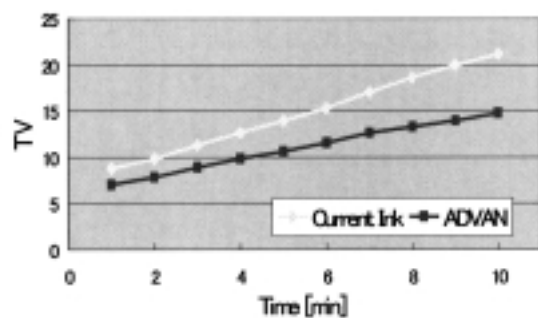


Fig.3 Ink stability in tack value.

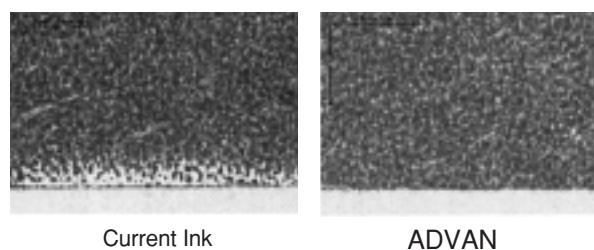


Fig.4 Blanket piling on non-imaging area

た。改良された機上安定性と相まってブランケットへのインキ、紙粉の堆積を抑制し紙面品質及び作業性を向上します (Fig.4)。

●高次元の転移性

高分散性の新規顔料の開発により、従来品よりも数段高い転移性が得られました。これまで以上に濃度の高いボリューム感あふれる紙面を演出します。

●忠実な網点再現性

高次元の転移性に加え、乳化バランスの安定によりメリハリのあるシャープできれいな印刷紙面が得られます。特に機上安定性の付与との相乗効果により幅広い用紙への印刷が可能となり、刷り出しから終了までデータに忠実で高品質な網点を再現します。

●印象的な光沢

新たなラインナップとして「HG 墨」を開発しました。分散性に優れたカーボンブラックの選択と高溶解型樹脂の開発により、カーボンとワニス間の濡れ性を大幅に向上させました。これによりワンランク上の光沢と漆黒性を発揮する印象的な紙面作りに貢献します。

このように、“アドバン”は作業性、生産性、品質、環境等のさまざまな要求に対し、高いレベルで対応するアプリケーションを提供する製品です。

<将来の展望>

現在、シックハウス及びシックスクール等、化学物質過敏症 (CS) の人達に対する課題が社会的問題になっています。特に後者は、平版インキが児童の教科書と密接に関与している為、文部科学省初等中等教育局から教科書協会に対し「教科書改善のための調査研究」が依頼され、印刷・インキ業界にとって大きな問題となっています。現在のところ、こういった物質がCSに該当するかは明らかになっていませんが、今後は環境対応型を更に一歩進めた‘人に優しい’オフ輪インキ／平版インキの開発及び製品化が急務と考えています。

お問い合わせ先

東京工場グラフィックアーツ研究所
平版インキ技術1グループ
TEL 03-5392-2250
FAX 03-3966-0284

New Green Pigment for Color Filter “FASTOGEN® GREEN KTY-CF”

カラーフィルター用新規グリーン顔料「FASTOGEN® GREEN KTY-CF」

顔料技術本部

工藤 新, 勝部 浩史

<開発の背景>

近年、省エネ、省スペース化の要求とともに、ディスプレイ分野では、従来のブラウン管に代わり薄型ディスプレイが主流となってきています。この薄型ディスプレイの一つに液晶ディスプレイがあります。カラーフィルターは液晶ディスプレイに用いられ、ガラス板上に光の3原色（赤、緑、青）をパターンニングしたもので、バックライトの白色光を光の3原色に着色します。そして、液晶ディスプレイがこの3原色の加法混色により、色を表示します。

最近の薄型ディスプレイの需要拡大とともに、目で見えた色を忠実に再現すること、つまりNTSC（National Television Standards Committee）比の向上および、画像の鮮明さ、つまりコントラスト比の向上が求められてきています。しかしながら、従来のグリーン顔料である高ハロゲン化銅フタロシアニン（C.I.Pigment Green 7, Green 36 以下、グリーン顔料）を使用したカラーフィルターでは、グリーンの現行色度と要求色度との間に大きな隔たりがあり、これらの要望を満足することは困難でした。

そこで、当社は新規グリーン顔料の開発に取り組み、従来のグリーン顔料には成し得ないカラーフィルター特性に優れたグリーン顔料“FASTOGEN GREEN KTY-CF”の開発に成功致しました。以下に主な特徴を示します。

<製品の特徴>

“FASTOGEN GREEN KTY-CF”は、亜鉛フタロシアニンの水素原子を一部臭素原子と塩素原子で置換したグリーン顔料であり、Fig. 1のような化学構造を有しています（ $n+m=8\sim 16$ ）。

この顔料は、従来のグリーン顔料と同様、強い耐熱性、耐光性、耐候性、耐薬品性を有する堅牢な顔料です。また、Ames試験、生分解性試験等、現在使用されているグリーン顔料同様の安全性を有していることを確認しています。

●高彩度のグリーン

“FASTOGEN GREEN KTY-CF”は、従来のグリーン顔料に比べて彩度の高い特徴的な色相を有します。C光源の色度座標をFig. 2に示します。

この高彩度の特徴的な色相は、“FASTOGEN GREEN KTY-CF”と従来のグリーン顔料を用いたペーストの透過スペクトルの波形の違いから生じます。

透過スペクトルでの比較をFig. 3に示します。“FASTOGEN GREEN KTY-CF”の透過スペクトルは、従来のグリーン顔料に比べ半値幅が狭いことがわかります。そして、その最大透過波長 λ_{max} がバックライトのグリーンの輝線（545nm）に近いため、グリーンの色をより強く引き出します。

この結果、従来のグリーン顔料を用いた場合より目で見えた色を忠実に再現できるようになり、NTSC比は向上すると予想されます。

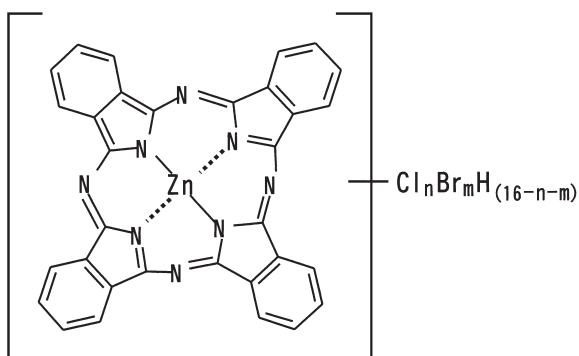


Fig.1 Polyhalogenated zinc phthalocyanine.

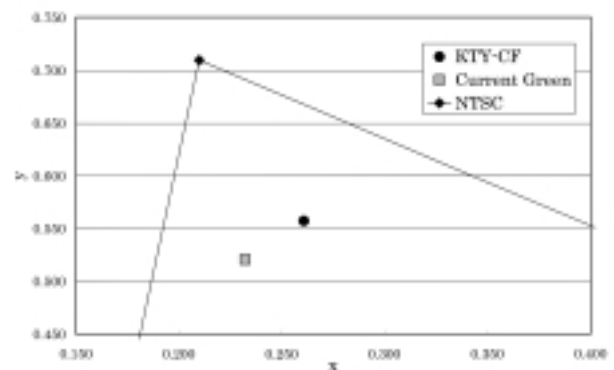


Fig.2 Color coordinates of green.

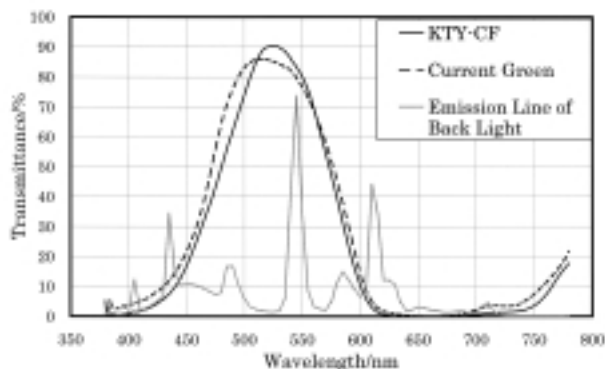


Fig.3 Transmission spectra of green.

●高い着色力

“FASTOGEN GREEN KTY-CF”はグリーンの色をより強く引き出すため、着色力の高いグリーンの透過光が得られます。そのため、ユーザー側の製膜条件の選択により、従来のグリーン顔料を使用した場合と比較して、以下のメリットが得られます。

- ①従来のグリーン顔料と同顔料分使用において
薄膜設計が可能となります。当社の結果では、着色力が130%高いことから、従来グリーン顔料使用時の約3分の2までの薄膜化が可能と推測されます。
- ②従来のグリーン顔料と同膜厚選択において
従来のグリーン顔料を使用した時と同着色力で製膜する際には、膜中の顔料使用量を削減できます。その結果、レオロジー面において、低粘度および経時安定性の向上が可能となり、製膜時の作業性が向上します。

●コントラスト比2倍アップを実現

“FASTOGEN GREEN KTY-CF”は、従来の当社のグリーン顔料より細かい粒子径を有します。この結果、従来のカラーフィルター用グリーン顔料との比較において、画像の鮮明さを表わすコントラスト比（当社比）を2倍にすることに成功しました。Fig. 4, Fig. 5に透過電子顕微鏡写真を示します。

●ユーザー側で色相調節が可能

当社では、今まで培ってきた顔料合成技術、顔料粒径の制御技術により、顔料製造条件をコントロールし、新規グリーン顔料の色相を制御することに成功しています。また、インキ・塗料で長年培ってきた調色技術により、細部の色調節が可能です。その結果、“FASTOGEN GREEN KTY-CF”は、ユーザーの皆様が希望する色設計・調色が可能となり、カラー

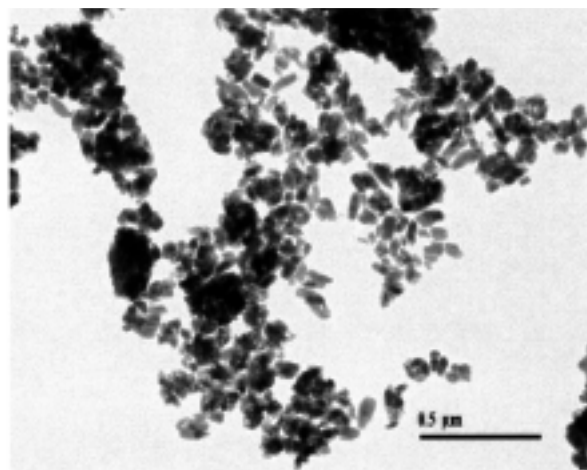


Fig.4 Transmission electron micrograph of Current green 36.

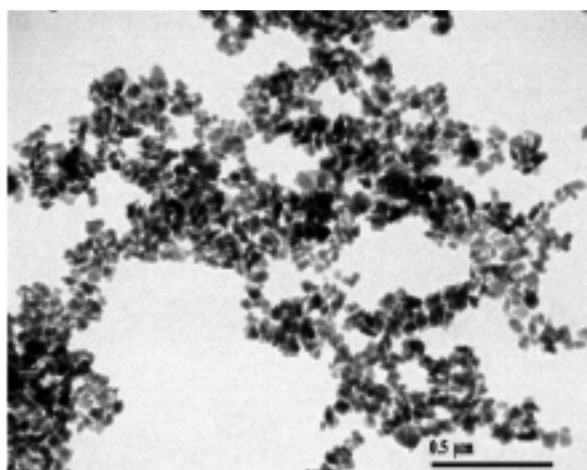


Fig.5 Transmission electron micrograph of KTY-CF.

ディスプレイの色再現域を広げます。

<将来の展望>

省エネ、省スペース等の要望から、ブラウン管テレビに代わり液晶ディスプレイの市場は大きな成長が期待されます。

当社の開発した新規グリーン顔料の販売はスタートしたばかりです。今後更に改良を進め、ユーザーの皆様にご満足して頂ける製品を提供して参ります。

お問い合わせ先

鹿島工場
顔料技術本部
顔料技術グループ
TEL:0299-93-8158

Low Free Monomer Phenolic Resins “PHENOLITE® PZ” Series

環境調和型・低モノマーフェノール樹脂「フェノライト® PZ」シリーズ

樹脂第二技術本部

横山 峰夫

<開発の背景>

●環境問題

近年、PRTR法施行，作業環境保護の観点より有害成分を低減したフェノール樹脂の開発要求が高まってきました。当社では、「環境調和型樹脂」の開発に注力し，従来から技術的に困難とされていたレゾール型フェノール樹脂中に残存するフェノールモノマーをゼロに近づける技術を確認致しました。既に溶液（水溶液及び溶剤）タイプ，固形（粉末）タイプを開発し，様々な用途への適用を検討しています。

本稿では環境調和型・新規レゾール型フェノール樹脂“フェノライト PZ”シリーズをご紹介します。

<製品の特徴>

●法規制対応

PRTR法非該当です。

“フェノライト PZ”シリーズは，従来のレゾール樹脂が残留フェノールを5～10%含有していたのに対し，1%未満に低減した，PRTR法に非該当の製品です。

Fig.1に開発品の分子量分布（GPCチャート）を示します。本開発品“フェノライト PZ-4000”は残留フェノールを含有していませんのでPRTR法非該当となります。

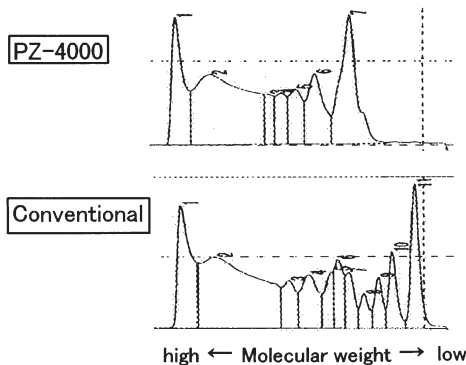


Fig.1 Molecular weight distribution of PZ-Series with GPC. (Resin: PHENOLITE PZ-4000) (11=phenol, 10,9,8=hydroxy-methyl-phenol)

●作業環境改善

“フェノライト PZ”シリーズ”は残留フェノールだけでなく，他の1核体成分も含有しない組成にする事ができます。この為，フェノールモノマーを始め，揮発性の高いサリゲニン（ α -メチロールフェノール）や低分子量物の飛散が極めて少なく，作業環境，及び低分子量成分の加工装置付着の改善など加工作業性を改善する事ができます。Fig.2に濾紙基材に樹脂を含浸・加工した時の樹脂付着量測定例を示します。“フェノライト PZ”シリーズは従来品より各処理温度において約10%付着量が向上し，揮発成分が減少している事が示されています。

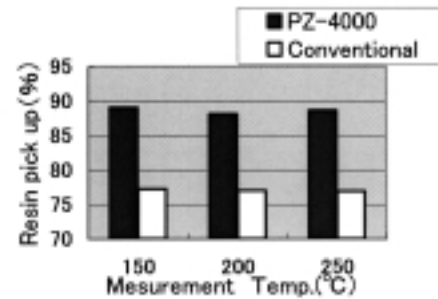


Fig.2 Resin pick up of PZ-Series(PZ-4000).
Base paper: TOYO filter paper No.65.
Treatment time: 30 min.

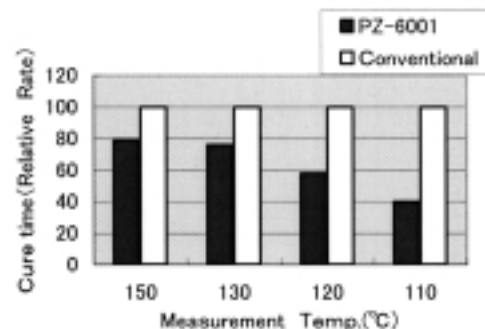


Fig.3 Comparison of cure speed between PZ-Series(PZ-6001) and conventional one.

●エネルギーコスト削減

“フェノライト PZ” シリーズは低分子量成分を低減しているため、加工時の乾燥性、硬化性が良好であり、各種加工時のラインスピード向上によるエネルギーコスト削減が可能です。

Fig.3に“フェノライト PZ”シリーズと現行品の硬化速度比較例を示します。“フェノライト PZ”シリーズは低温になるほど現行品との相対的な硬化速度の差が大きくなり、速硬化である事がわかります。

●耐熱性

“フェノライト PZ”シリーズは反応条件をコントロールする事により熱減量の極めて少ない組成物を得る事が可能です。この特性を生かした各種の耐熱材料への応用展開が期待できます。

Table 1に“フェノライト PZ”シリーズの空气中で測定した熱減量分析結果を示します。従来のレゾール樹脂に比較して重量減少率が大幅に少なくなっています。

Table 1 TGA Data of PZ-Series

Temp. (°C)	PZ-6000	Conventional
100	5.6	5.2
200	6.9	6.5
300	8.2	9.1
400	21.2	19.9
500	32.6	90.3
600	43.5	98.9
700	47.3	99.4
800	74.8	99.9

Test Condition ;
 Cure Condition:180°C,1hr.
 Particle size:106 μ Pass.
 Temp.Program:10°C/m. In Air.

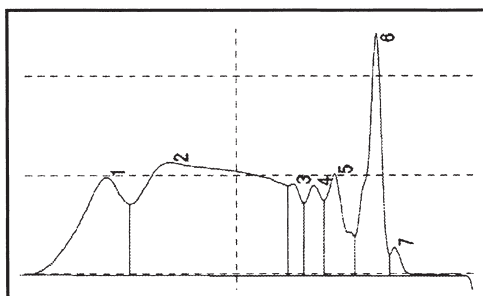


Fig.4 Molecular weight distribution of PZ-Series with GPC. (Resin: PHENOLITE PZ-9000) (Mp=80°C)

●粉末タイプ

“フェノライト PZ”シリーズは粉末化製品も開発しております。粉末フェノール樹脂はノボラックタイプが一般的ですが、硬化剤として使用するヘキサメチレンテトラミン、及び硬化時に発生するアンモニアガスの有害性が問題となっており改善が望まれています。通常のレゾール型粉末樹脂はフリーモノマーを3~10%程度含有しておりますが“フェノライト PZ”シリーズはモノマー、1核体成分を全く含有しない粉末レゾール樹脂です。そのため、融点の高いレゾール粉末の製造が可能になります。

Fig.4に開発品“フェノライト PZ”シリーズのGPCチャートを示します。

<適応用途及び代表品番名>

- 一般含浸積層用 : PZ-1000
- フィルター含浸加工用 : PZ-2000
- ガラスクロス含浸用 : PZ-3000
- 摩擦材バインダー用 : PZ-4000
- 耐火材バインダー用 : PZ-5000
- 研磨材バインダー用 : PZ-6000
- 自硬性鋳型バインダー用 : PZ-7000
- 成形材料マトリックス用 : PZ-8000
- 粉末樹脂各用途 : PZ-9000

<将来の展望>

今後、各種用途に於いて有害揮発成分を低減したフェノール樹脂の要求が益々増大すると予測されます。

当社では、“フェノライト PZ”シリーズの適用用途を拡大し、お客様のご要望に応じられるよう、性能向上検討を継続致します。

お問い合わせ先

関東ポリマ関連技術研究所
 樹脂第二技術本部
 フェノール樹脂技術グループ
 TEL : 0436-41-4118
 FAX : 0436-43-5214

Low-Temperature Contractility Thermal Shrinkage Adhesive Sheet of Non-PVC Film “ECO-HOLD® C70”

環境調和型低温収縮性シュリンク粘着フィルム「エコホールド® C70」

タック技術本部

下岡 澄生, 桑下 明弘

<開発の背景>

医療過誤が社会問題としてクローズアップされてきている現在、医療現場における医薬品の汚染や、患者・医療従事者による誤使用を防ぎ、安心して使用できるように、医薬品包装にもさまざまな機能が要求されています。例えば、点眼薬や点鼻薬等では、簡単に剥がれることのない粘着ラベルを用いて内容物を正確に表示しています。また、内容物のバージン性を保証するキャップシールとしてシュリンクフィルムによる改ざん防止包装がなされることもあります。これらの機能を両立する包装材として、シュリンク粘着フィルムが使用されています。

医薬品用シュリンク粘着フィルムには、その包装までの過程で1)オートラベラーで自動貼付できること、2)比較的低温で変形する柔軟性容器に対して十分な実用収縮性を有すること、また、実際の使用過程では3)薬液を押し出すために繰り返し変形（スクイズ）される柔軟性容器に追従し、ラベルのシワや剥がれが発生しないことが要求されます（Fig.1）。

このシュリンク粘着フィルムには、従来塩ビ（PVC）フィルムが使用されてきましたが、環境対応の観点か

ら非PVC化の要望が高まっています。当社は、市場のニーズにいち早く着目し、非PVCタイプのシュリンク粘着フィルム“エコホールドC70”を開発しました。

<製品の特徴>

“エコホールドC70”は低温収縮性に優れるポリブチレンサクシネートアジペート（PBSA）フィルムに、接着性に優れるアクリル系粘着剤を塗布した粘着フィルムです。構成をFig.2に、特性をTable 1に示します。

“エコホールドC70”は、粘着ラベルの貼付に多く使用されているオートラベラーで円筒形の容器に自動で巻き付け貼付できるよう、流れ方向に収縮するフィルムを採用しています。粘着フィルムは、自由な形状のラベルに加工し、さまざまな大きさや形状の容器へ貼付することが容易です。オートラベラーでの貼付に連続して加熱収縮させればキャップシールとなります（Fig.1）。

“エコホールドC70”の特徴は次の通りです。

Table 1 Properties of ECO-HOLD C70

Performance requirement	ECO-HOLD	PVC type
Non-PVC material	○	×
Adhesive strength (vs. PE plate)	7N/25mm	7N/25mm
Low-temperature contractility (at 90°C)	63%	48%
Size stability (at 60°C)	3%	1%
Fitting ability	50 ≧ times	10 ≧ times
Adaptability for auto-labeling machine	○	○
Adaptability for UV-cured ink printing	○	○



Fig.1 Process of shrinkage adhesive label.

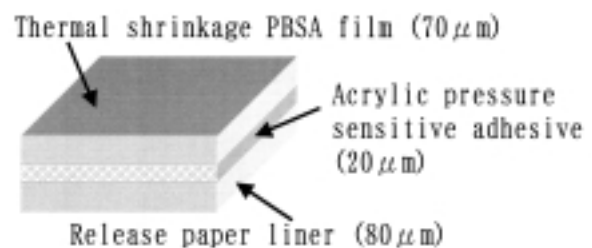


Fig.2 Constitution of ECO-HOLD C70.

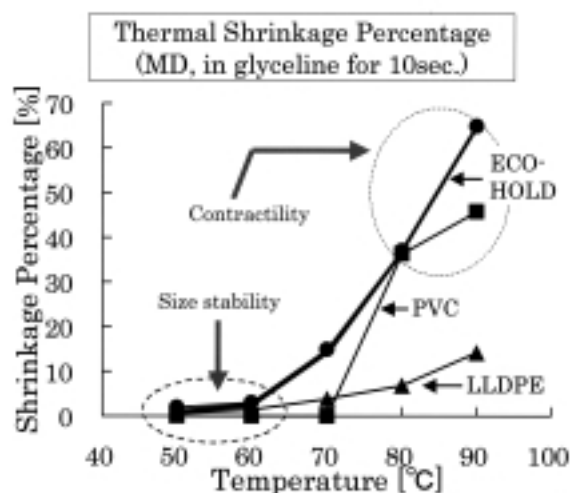


Fig.3 Thermal contractility of ECO-HOLD C70.

●環境にやさしい素材

塩素等のハロゲン成分を含まない素材から構成されているため、焼却時に有害なハロゲン系ガスを発生しません。また、PBSAフィルムは生分解性であり、土中の微生物で分解される環境にやさしい粘着フィルムです。

●優れた低温高収縮性

80～90℃の低温で十分な収縮性を示します。点眼薬等に多く使用されているポリエチレン等の熱変形しやすい柔軟性容器のキャップシールに適しています (Fig.3)。

●優れた寸法安定性

60℃未満の温度ではほとんど収縮しません。フィルム表面へのUV印刷時やラベル保管時の自然収縮を最小限に保ちます (Fig.3)。

●優れたスクイズ適性

PVCタイプでは容器形状や変形への追従性が不十分なため、ラベルのシワや剥がれが発生することがありました。“エコホールドC70”は容器変形を50回繰り返してもシワや剥がれが発生せず、優れたスクイズ適性を示します (Table 1)。

●優れたオートラベラー適性

適度な剛度を有するフィルムであるため、オートラベラーを使用して、容器への貼付作業を高速で効率よく行うことができます (Fig.4)。

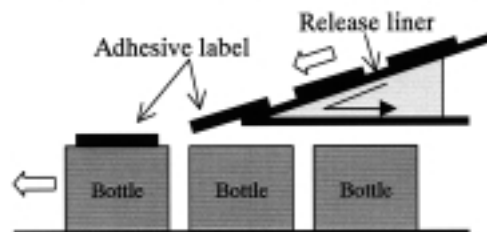
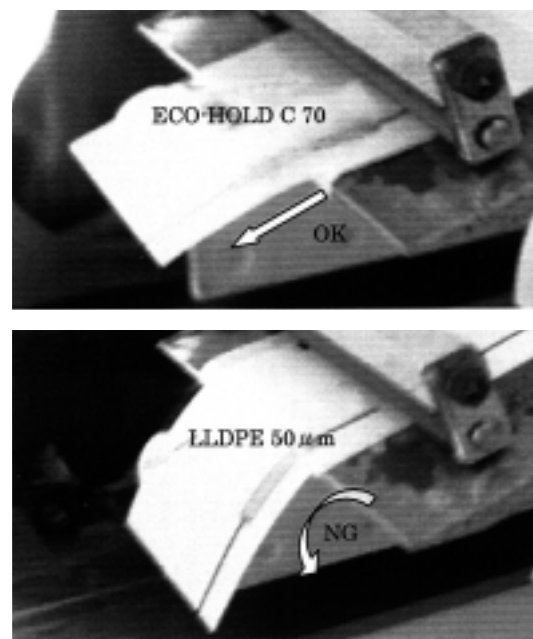


Fig.4 Auto-labeling test of ECO-HOLD C70.

●優れた印刷適性

フィルム表面はUVインキの密着性に優れます。UVシール方式やUVフレキソ方式等の一般的な印刷方式で印刷することができます。

<将来の展望>

点眼薬や点鼻薬にとどまらず、バイアル瓶製剤等の医薬品にもシュリンク粘着フィルムの非PVC化の動きが見られます。今後は、医療過誤防止の観点から注射器に予め薬剤を調製・封入した、より安全性の高いプレフィルドシリンジ等の医薬品キット化が進むと予想されます。このような背景から医薬品のラベル表示と改ざん防止を両立する環境に優しい包装材として“エコホールドC70”の需要が益々高まると推定されます。

お問い合わせ先

埼玉工場
 タック技術本部
 粘着加工材技術グループ
 TEL：048-722-8318

Novel Flexible & Tough Liquid Epoxy Resin “EPICLON® EXA-4850”

新規の柔軟強靱性液状エポキシ樹脂 「EPICLON® EXA-4850」

機能性ポリマ技術本部

小椋 一郎, 中村 信哉

<開発の背景>

エポキシ樹脂は耐水性、耐熱性、耐薬品性、高密度着性、低硬化収縮性（寸法安定性）、電気絶縁性など優れた特性を有する樹脂です。しかし、一方で『硬くて脆い』という本質的な課題を抱えており、塗料、接着剤、構造材料、電気電子材料などのエポキシ樹脂のアプリケーション分野から、その改良を強く求められてきました。しかし残念ながら、エポキシ樹脂単体の技術（分子設計）としては、抜本的な改良は成し遂げられていないのが現状と言えます。

したがって、その改良はアプリケーション開発者の配合技術に委ねられている場合が多く、具体的にはエラストマー変性技術などが知られています。しかし、これらの技術も決して万能ではなく、様々な弊害を伴いながら、妥協点を探り実践されているように見受けられます。

当社ではこの課題解決を目指し、長年に渡って鋭意研究した結果、この度、Fig.1のように卓越した柔軟強靱性を具備する新規高性能液状エポキシ樹脂“EPICLON EXA-4850”シリーズの開発に成功しました。

<分子設計>

本製品はFig.2の分子構造概念図で表されるように、柔軟性骨格が特殊な低極性結合基を介して導入され



Fig.1 Cured resin of EPICLON EXA-4850-150 on TETA (Tri ethylene tetramine) curing system.

た変性BPA型エポキシ樹脂です。この分子設計を具現化するために、これまでエポキシ樹脂分野では用いられることはなかった特殊な合成技術（低極性結合基を形成する反応方法）が応用されました。

従来の柔軟性骨格の導入技術であるエステル化反応（エポキシ基+カルボン酸）を用いた場合、生成エステル基や水酸基に起因した強い分子間凝集力（水素結合）の作用により、得られるエポキシ樹脂は柔軟性骨格の効果を活かせず、満足できる柔軟性を発揮できません。また同じ理由で柔軟性骨格の低粘性化効果が相殺され、樹脂自体の流動性も乏しくなります。

一方、開発したエポキシ樹脂は低極性結合基を介して柔軟性骨格を導入しているため、分子間凝集力が弱く、柔軟性骨格の潜在性能（硬化物の柔軟性化、樹脂の低粘性化）を遺憾なく発揮できるので、樹脂特性の根本的な改良に大きく貢献できます。

<製品の特徴>

本製品には諸特性が異なる2グレードがあります。いずれも液状樹脂であり、それらの代表性状値をTable 1に示します。“EXA-4850-150”は柔軟性骨格が多く導入されており、低粘度で硬化物の柔軟性に富みます。また“EXA-4850-1000”は硬化性や耐熱性に優れます。なお、“EXA-4850-150”はその分子量が

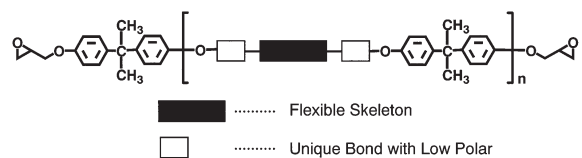


Fig.2 Conceptual structure of EPICLON EXA-4850.

Table 1 Typical Properties of EPICLON EXA-4850

	Epoxy equivalent per weight g/eq.	Viscosity (E type) 25°C, mPa · s	Molecular Weight
EXA-4850-150	450	15,000	900
EXA-4850-1000	350	100,000	700
EPICLON 850S *	190	15,000	380

*BPA liquid type epoxy resin of DIC

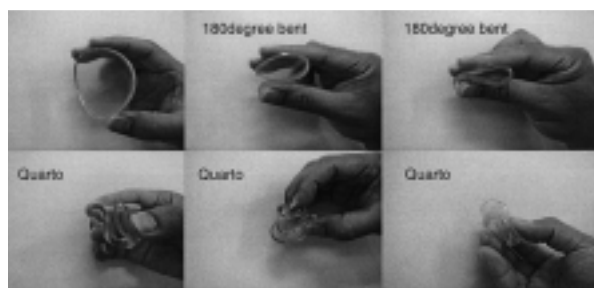


Fig.3 Cured resin of EPICLON EXA-4850-150 on D-400 curing system.

BPA型固形1番と同等ながらも、汎用BPA液状型と同粘度をもつというユニークな性状を有しています。

以下に本製品の主な特徴を示します。

● 柔軟強靭性

最大の特長は極めて優れる**柔軟強靭性**を硬化物に付与できる点です。Fig.1は3 mm厚の円盤状試験片を指で強く曲げた様子を写しています。Fig.3のように柔軟性硬化剤（ジェファーミンD-400等）と組み合わせることによって、より優れた**柔軟強靭性**が発現でき、180度折り曲げはもちろんのこと、四つ折り屈曲試験にも問題なく耐えます。しかも繰り返し負荷試験でも白化や劣化は見られません。従来の柔軟性エポキシ樹脂の代表格であるポリアルキレンエーテル変性エポキシ樹脂の同試験の結果（1回折り曲げでスライス状に割れる）と比較すれば、その**柔軟強靭性**は驚異的とも言えます。

● 低不純物塩素量

エポキシ樹脂は製造時にエピクロロヒドリンを使用するため、微量の不純物塩素成分を残存させてしまいます。しかし、本製品はTable 2に示すように、極めて不純物塩素量が少なく、最先端半導体デバイスなどのエレクトロニクス分野でも安心して使用できます。

● 高密着性

本製品は銅板やアルミなどの金属基板、ポリイミドやPETフィルムなどの熱可塑性樹脂等に対して非常に優れた密着性を持ちます。Table 3に本製品の密着性試験結果の一例を示します。実用上は後述します低硬化収縮率との相乗効果によって、この数値以上の密着性を実感できます。

Table 2 Purity & Moisture Resistance of EPICLON EXA-4850

	Hydrolyzable Chloride*2	Total Chloride	PCT Extracted Chloride*3
	ppm	ppm	ppm
EXA-4850-150	50	320	190
EXA-4850-1000	50	500	250
PAE Epoxy*1	670	19,000	13,500
EPICLON 850S	120	1,400	580

*1 Poly alkylene ether modified BPA liquid type epoxy resin

*2 Easily hydrolyzable chloride *3 160°C/4atm for 20hr

Table 3 Adhesive Properties of EPICLON EXA-4850-150

		EXA-4850 -150	EPICLON 850S
Adhesive strength (Tensile shear strength)	*1 MPa	17.3	10.0
Cross cutter test	*2 Remained pieces in 100	100	50
Dupon impact test	*2 1 kg / 50 cm	○	×
Flex test	*2 2 mm	○	×

*1 EPICLON B-570(Acid-anhydride of DIC) curing system :

Epoxy/Acid-anhydride=1.00/0.75, Cat.BDMA 0.8 phr, 110°C/3 hr + 165°C/2 hr.

*2 TETA curing system : Stoichiometric ratio, thickness 50 μ m, 150°C/1 hr, with steel.

● 低硬化収縮

エポキシ樹脂は本来、その特有の開環重合機構により、硬化収縮が比較的小さく、寸法安定性に優れる樹脂です。本製品は其中で比較しても、格段に収縮が小さく（汎用BPA液状型の約1/6）、寸法安定性や耐クラック性（低内部応力）などが期待できます。

<将来の展望>

“EPICLON EXA-4850”は、**柔軟強靭性**が必要とされる全てのエポキシ樹脂の用途分野への適用が期待できます。当社では、特に柔軟性が強く求められる先端回路基板周辺材料（フレキシブル配線基板用接着剤、或いはそれ自体のバインダー樹脂）や、高度な耐ヒートサイクルクラック性（低応力性）が求められる半導体周辺材料（アンダーフィル材、パッケージ基板ビルドアップ材）や車載用部品（基板、接着剤）などの用途でこの製品の価値が発揮されることを期待しています。

お問い合わせ先

千葉工場
機能性ポリマ技術本部
エポキシ樹脂技術グループ
TEL：0436-41-9815