

技術を「俯瞰」し「愚直」な開発を

執行役員 R&D本部長 兼 総合研究所長

橋本 豊
HASHIMOTO Yutaka



原油価格の高騰によって、化学企業をはじめとする多くの製造業の収益が圧迫されています。2000年から本年春までの8年間で原油価格は4倍以上になり、日本の製造業の交易条件指数（仕入れ価格をどれだけ販売価格に転嫁できたかを示す指数）は2003年以降低下の一途をたどっています。BRICsの経済成長に伴う石油関連需要の拡大と共に金融工学のグローバル化により、原油価格はもうさほど下がらないとも予想されています。第一次石油ショック以来の新たな資源制約が顕在化した状況下で、今後化学企業はいかにして持続的に発展すればよいのでしょうか。

これまで創意工夫されて開発されてきた化学製品は、自動車、電気・電子、情報・通信、医療、包装など様々な産業分野の発展に大いに貢献してきたことは言うまでもなく、厳しい経済環境が続くことが予想される今後においても重要な役割を担っていくことは間違いありません。このような状況下における日本の化学企業の役割は、高価であってもお客様から見て付加価値の高い製品を市場に提案・提供し、需要家産業の発展・効率化に役立つことだと考えます。この点から、化学製品の開発に携わる技術者の役割と開発の進め方は極めて重要です。

企業で働く化学技術者にとって、お客様に付加価値を認めて頂ける製品を開発するために必要なことは、お客様（市場）が真に欲している要求に耳を傾けること、当社の強みとする技術（得意技）を活用して、決めたらスピードを上げて開発に取り組むことです。要求を凌駕できる製品を一步先んじて優位に開発するためには、技術と市場を「俯瞰」し自社技術と研究開発の位置づけを認識しておく必要があります。自社技術の位置づけが認識できれば、足りない技術は自ずと明確になり、何らかの手段で補充・補足できます。このためにも技術者には、自社の得意技以外に必要な技術や知識を受け入れる素直さと、貪欲に活用する逞しさも必要です。後は「愚直」に突き進むだけです。「愚直」とは、周囲から愚かに見られるほど決心したことに忠実に行動することです。「愚直」と頑なさとは違います。頑なとは自分の殻に閉じこもってしまうことであり、これでは技術者として困ります。高分子量で直鎖状ポリマーの開発を目指していたデュポン社のウォーレス・H・カロザースは、当時日本から輸入し高価であった絹の合成に取りかかり、アミノ酸をつながなくてもジアミンとジカルボン酸との重合で絹に近いものができるという得意技を見出し、その後は多数の研究者と共に様々なジアミンとジカルボン酸とを組合せた重合反応を行い、ついに世界初の合成繊維6,6-ナイロンを開発したことは、「俯瞰」することと「愚直」な行動が製品開発にとっていかに重要であるかを示す良い例です。

弊社は本年、操業100周年を迎えました。弊社は印刷インキ、顔料、合成樹脂などの開発・製造・販売をしてきており、生産技術を含む要素技術（得意技）として、分散・混練・複合化技術、ポリマー合成技術、エネルギー線による樹脂硬化技術、成形コンパウンド化技術などを保有しています。今後もこれらの資産をフルに活用し、お客様に認められる付加価値の高い製品を開発し提供してまいります。このDIC Technical Reviewを通して、当社の得意技を駆使して進めてきた研究開発の一端を御理解頂き、御利用頂ければ幸いです。

DIC Technical Review 2008

No.14

— 目 次 —

巻 頭 言

技術を「俯瞰」し「愚直」な開発を

..... 橋本 豊

総 説

ボトムアップ型合成法による新規有機無機ナノ複合体

..... 中嶋 道也, 出村 智 1

界面重縮合法を用いた当社独自のポリアミド/シリカナノ複合体のボトムアップ型合成法を応用することで有機ポリマー、無機成分を多様化する手法を開発した。さらに、合成系内に原料を溶解状態で共存、析出させることで金属化合物や単体金属を複合体上に第3成分として担持する手法を開発した。これらの合成法及び各種無機成分の分散状態の材料依存性について紹介する。

共押出多層キャストフィルム概要

..... 松原 弘明, 古根村 陽之介 9

共押出多層フィルムが導入、商業化されてから45年が経過した。国内外の共押出多層フィルムにおける歴史とメカニズム及びその製造プロセスを述べた後に、当社におけるパン、麺、イージービール製品開発事例を報告する。最後に機能性フィルム、工業材料向けフィルムの今後の開発動向を紹介する。

報 文

無黄変・高硬度ウレタン塗り床材用多分岐ポリオール合成

..... 生島 直也, 森脇 雅幸, 大木 俊博 17

脂肪族イソシアネート (NBDI) を用いた硬質タイプのウレタン系被覆材において、可使時間を確保しながら、硬質な塗膜を形成できるアルコール成分として多分岐ポリオールを検討した。さらに、ポリウレタン物性が優れる酸化プロピレンと3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシエタンの開環反応で得られる新規多分岐ポリオールについて、合成条件の物性へ与える影響について検討した結果を報告する。

熱分解GC-MS 法によるエポキシ樹脂硬化物の組成分析

..... 打矢 裕己, 小林 恒夫 27

エポキシ樹脂積層板は臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂やオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を含む硬化物であるため、NMR法等による詳細な組成分析は困難であった。そこで、熱分解及び反応熱分解GC-MS法、更にそれらを組み合わせた二段階測定法を用い、硬化物中のエポキシ樹脂の組成分析を行なった。

半透過型LCD用の高品質パターン化位相差フィルム (英文)

..... 長谷部 浩史, 桑名 康弘, 中田 秀俊, 竹内 清文, 高津 晴義 35

半透過型LCD用のパターン化位相差フィルムは液晶性モノマーの光重合によって作成できる。高品質パターン化位相差フィルムに求められるのはパターンサイズがLCD画素より小さく、パターン断面が矩形に近く、かつ200℃以上の耐熱性を有することである。これを実現するため製造プロセスと液晶性モノマーの最適化を行った。

新製品／新技術紹介

ナノ銀粒子分散体及びファインパターン作製用ナノ銀インク

..... R&D本部 40

カラーフィルタ用ピグメントグリーン58 [FASTOGEN® Green A110]

..... R&D本部 42

調光ガラス用新規SPDエマルジョン [CONFOVIEW®]

..... 顔料技術本部 44

高耐候性コーティング用有機—無機複合樹脂「セラネート®」

..... 樹脂第一技術本部 46

カチオン性水性ポリウレタン樹脂「ハイドラン® CP」シリーズ

..... 樹脂第二技術本部 48

UVカチオン重合性樹脂「タイフォース® Exp.FP」シリーズ (試作品)

..... 樹脂第二技術本部 50

携帯電話部品固定用熱接着シート「DAITAC® LT6003W」

..... タック技術本部 52

インクジェットプリンター向け脱気モジュール「SEPAREL® EF-MICRO」シリーズ

..... メンブレン本部 54

DIC Technical Review 2008

No.14

— CONTENTS —

P r e f a c e

.....HASHIMOTO Yutaka

R e v i e w

- Novel Organic/Inorganic Nanocomposite Synthesized by the Bottom-up Process
.....NAKASHIMA Michiya and IDEMURA Satoshi 1
- Overview of History and Applications for Co-Extrusion Multilayer Cast Film
.....MATSUBARA Hiroaki and KONEMURA Younosuke 9

R e p o r t s

- Synthesis of Hyperbranched Polyols for Polyurethane Applied to Floor Coatings with Non-Yellowing and High Hardness
.....IKUSHIMA Naoya, MORIWAKI Masayuki and OOKI Toshihiro 17
- Composition Analysis of Cured Epoxy Resin by Pyrolysis GC-MS
.....UCHIYA Yuuki and KOBAYASHI Tsuneo 27
- High Quality Patterned Retarder for Transflective LCDs
.....HASEBE Hiroshi, KUWANA Yasuhiro, NAKATA Hidetoshi, TAKEUCHI Kiyofumi and TAKATSU Haruyoshi 35

New Products / Technology

- Nano Silver Dispersion and Nano Silver Ink for Printing Fine Patterns 40
- C. I. Pigment Green 58 for Color Filter “FASTOGEN® Green A110” 42
- SPD Emulsion for Smart Window “CONFOVIEW®” 44
- High Durable Organic-Inorganic Hybrid Resin “CERANATE®” 46
- Cationic Polyurethane Dispersion “HYDRAN® CP” Series 48
- Cationic UV Curable Resin “TYFORCE® Exp.FP” Series (R&D sample) 50
- Heat-sensitive Adhesive Tape for Mobile Phone “DAITAC® LT6003W” 52
- Degassing Module for Ink Jet Printer “SEPAREL® EF-MICRO” Series 54

ボトムアップ型合成法による新規有機無機ナノ複合体

中嶋 道也, 出村 智

Novel Organic/Inorganic Nanocomposite Synthesized by the Bottom-up Process

NAKASHIMA Michiya and IDEMURA Satoshi

We developed a method to prepare an original polyamide/silica nano-composites which were synthesized through an in-situ polycondensation process based on the raw materials of dichlorides and diamines in the presence of the sodium silicate. This bottom-up process enables us obtain various composites, applying this process to monomers and precursors of inorganic material. Besides, we found a method to prepare metal containing composites, as the result of the metal education by adding metal compound dissolved in the system before the condensation reaction. This paper shows the production process for our nanocomposites, and discusses the effects of organic and inorganic materials used on the dispersing morphology formed.

1 緒言

有機ポリマー及び無機材料の特性を兼備させた高機能材料の開発を目的として、これらを複合化する研究が広く行われている。有機/無機複合体において、無機材料の粒径を小さくすると無機粒子の表面積が大きくなる(面積効果)かつ、無機粒子間の距離が小さく(隣接効果)なるためポリマー鎖の運動を束縛し特殊な物性が発現する。中でも100 nm以下の微粒子がポリマーマトリクスに分散している系はポリマー系ナノ複合体(コンポジット)と呼ばれている。

ナノ複合体の具体例に骨や貝等の生体材料が挙げられる。これらは、50体積%もの高い含有率でナノ粒径のヒドロキシアパタイト(厚さ4 nm, 幅40~50 nm)がコラーゲンに分散した構造を持っており、各材料単独では到達し得ない強度と靱性を両立している²³⁾。これら生体材料では無機成分は溶解状態から制御の下で析出しナノ分散を達成している。

このようなボトムアップ型の無機生成工程を持つ複合体合成方法は無機粒径を本質的に小さくし得る。こうした手法の代表例として金属アルコキシドをポリマー溶液に溶解させ均一分散させた後、加水分解、脱水重縮合反応を進行させながら無機成分を析出させる、いわゆるゾルゲル法が挙げられる⁴⁶⁾。しかし研究の広がりに対して製品化まで至った例はアルコキシシランを原料に用いた、シリカ(二酸化ケイ素; SiO₂)成分を持つ複合体の少数例に限られる。その理由として、①合成時の厳密な水分量制御が必要で再現性に難がある、②無機析出反応に長時間を要し生産性に劣る、こ

とが挙げられる。さらに、他の金属酸化物の複合化を試みた場合、③無機原料が極めて高価、④金属種によっては無機原料が貯蔵不安定、といった問題が加わり更に難易度が高くなる。

当社はボトムアップ法でありながら金属アルコキシドを用いないポリアミド/シリカナノ複合体の合成法を開発し、2000年8月にスピーカー用振動板用途として上市した(商品名:セリル(Ceryl®))。

本稿ではポリアミド/シリカナノ複合体の更なる展開を目的として、この合成法を生かした複合体の多様化、及びその有機無機各成分の複合形態を

- ① 無機成分の検討
 - ② 有機成分の検討
 - ③ 第3成分の担持
- の観点から紹介する。

2 当社開発の有機無機複合体の特徴

Fig. 1にポリアミド/シリカ複合体(セリル)の合成方法を示す。本複合体は有機(トルエン)相に酸ハロゲン化物(塩化アジポイル)を、水相にジアミン(1,6-ジアミノヘキサン)と無機原料の珪酸ナトリウム(一般式Na₂O·nSiO₂, n=0.5~4.0)を水に溶解したもの(別名、水ガラス)を用い、界面重縮合の手法を用いて合成する。ポリアミドの界面重縮合では反応を進行させるために水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の酸受容体が必須である。本手法の特徴は酸受容体の作用を持つ無機原料として珪酸ナトリウムを用いた点である。本反応で珪酸ナトリウムはNa⁺がポリアミド重

縮合により生成するHClによりイオン交換しシラノール (Si-OH) を経由し脱水重縮合を行いシリカとなる。同時に、こうしてジアミンモノマーの重合阻害となるHClを消費できることで、ポリアミド生成を促進する。この様に、有機・無機の生成反応は互いに相手の反応を促し協調するために、片方の成分の一方向的な生成、析出が生じにくく無機の良分散体が得られる。また、副生したNaClは洗浄工程で系外に排出される。そのため、複合体のシリカ中のナトリウム残存量は極めて低い。珪酸ナトリウムは極めて安価な水溶性無機材料として古くから使用されている。しかし、樹脂への無機複合化原料としては、有機溶媒に溶解しない上、ナトリウム分が特性を低下させるため使用が困難であったが本製造法はこれらを解決した。また、合成操作も常温常圧下、30分以内で終了する^{7,8)}。

Fig. 2に珪酸ナトリウムとして水ガラス3号 (Na₂O・3SiO₂の水溶液) を用いて合成した複合体の光学顕微鏡及び透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。複合体の形状は脂肪族ポリアミドの場合、有機相と水相の界面にて生成する膜状複合体を高速でせん断、攪拌し界面を更新する過程で高アスペクト比を持つ白色パルプ形状となる (Fig. 2a))⁹⁾。

また、シリカ微粒子は60質量%という極めて高い含有率にも拘らず10 nm以下の粒径で複合体中に高密度に均一分散し、3次的に連結しているのが見られる (Fig. 2b))。本複合体はナノ粒径のシリカを多量に含有し水 (極性溶媒) の保持力が強い固形分率10~

15質量%の含水ケーキ状で得られる (Fig. 3a), b))。またパルプ形状を持つため抄紙により紙状にすることや (Fig. 3c)), 加熱プレスにより成形体とすることができる (Fig. 3d))。本材料は、成形体では高耐熱エンブラより1桁低く石英と同レベルの低線熱膨張係数、室温~200℃以上の範囲でポリアミド単体より1桁高い弾性率の他、紙状ではポリアミドの欠点である吸水時の特性低下の低減等の優れた物性を示した¹⁰⁾。

さらに複合体の無機含有率を一般式 (Na₂O・nSiO₂) 中nの異なる珪酸ナトリウムを用い重縮合反応の酸除去量あたりのシリカ析出量を調節することで10~70質量%の広い範囲で制御できた。

3 無機成分種の検討

3.1 無機成分の変更

前節の通り珪酸ナトリウムは①酸受容体、②ナノ粒径で析出する無機成分の原料、として機能した。また、これらの作用を持つために③水溶性が高く、水溶時にアルカリ性を呈する必要もある。したがって、①~③を満たす無機原料があれば、異なる無機成分を持つ有機無機複合体を合成できると考えた。以下にその合成例を示す。

3.2 ポリアミド/アルミナ複合体

Fig. 4に示すとおり、珪酸ナトリウムをアルミン酸ナトリウムに変更することで、アルミナ (酸化アルミニウム; Al₂O₃) を無機成分に持つ有機無機複合体が合成できた¹¹⁾。アルミン酸ナトリウムは一般式Na₂O・nAl₂O₃ (n=0.3~0.9) で示され、強アルカリ性である。そのため酸受容体として機能しつつ、生成したアルミ

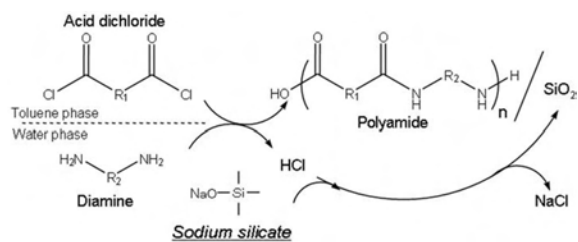


Fig. 1 Synthesis of the Polyamide/Silica nanocomposite.

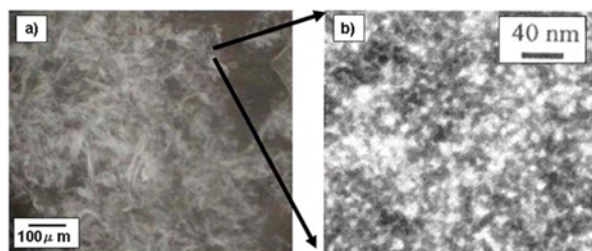


Fig. 2 Images of Polyamide/Silica nanocomposite. (SiO₂: 60 mass%)
a) Optical microscope, b) TEM

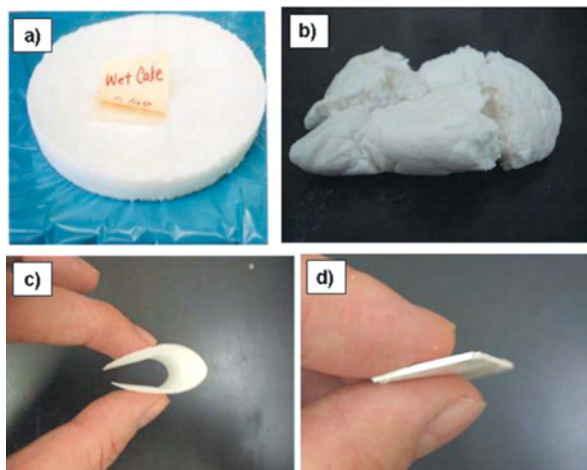


Fig. 3 Morphologies of Polyamide/Silica nanocomposite. a), b) Wet cake, c) Paper, d) Molding

ノール (Al-OH) がゾルゲル類似反応を生じアルミナとして析出する。本材料は土壌改良材料やセメント添加材料にも用いられる安価な汎用原料である。

Fig. 5に本方法で合成したアルミナ複合体のTEM写真を示す。本複合体はシリカ複合体とは異なり、アルミナ層とポリアミド層とがほぼ同一方向に交互に配列した異方性の構造を与えた (Fig. 5a)。またアルミナ層は厚さ1~2 nm, アスペクト比約10の板状ナノアルミナの集合体から構成されていることが観察された (Fig.5b)。

本複合体もシリカ複合体と同様に、アルミン酸ナトリウム一般式中のnにより無機含有率を5~40質量%の範囲で制御できる。こうして無機含有率を変更した複合体のTEM写真をFig. 6に示す。無機含有率によりアルミナ層の厚さが概ね比例していることが観察される一方、無機含有率が変化しても基本的な層構造に変わりがないことが解る¹²⁾。

3.3 他の金属酸化物複合体

複合体無機成分の他の材料への変更例としてスズ酸ナトリウム (Na₂SnO₃) 等のスズ酸アルカリを原料に

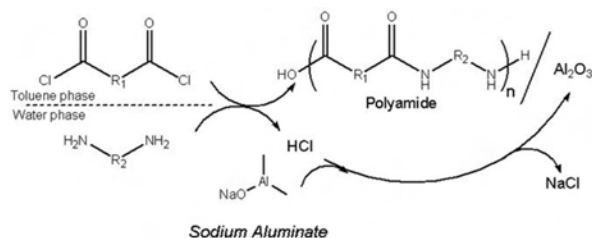


Fig. 4 Synthesis of the Polyamide/Alumina nanocomposite.

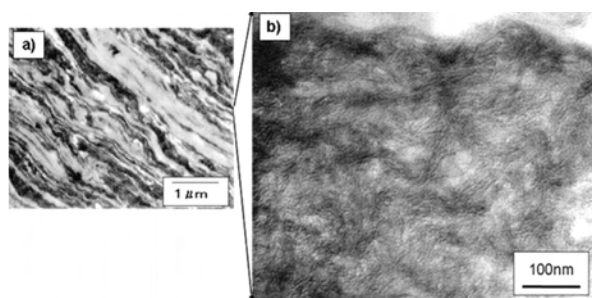


Fig. 5 TEM images of Polyamide/Alumina nanocomposite. (Al₂O₃: 28 mass%)
a) low magnification, b) high magnification

用いることで合成する酸化スズ (IV) 複合体や、炭酸ジルコニウムカリウム (K₂Zr(OH)₂(CO₃)₂) を用いることで合成するジルコニア (酸化ジルコニウム; ZrO₂) 複合体を挙げることができる。Fig. 7にジルコニア複合体のTEM写真を示す。本複合体では100 nm以下の微粒子も多く見られる一方、μmオーダーの粒子も混在し、シリカやアルミナ複合体とは異なる分散形状を示した。また、酸化スズ (IV) を無機成分とした場合でも類似の分散形状を示した。スズ酸アルカリはメッキ原料、炭酸ジルコニウムカリウムは架橋剤として容易かつ比較的安価に入手可能な工業原料である。

3.4 無機分散形状の相違

以上のとおり、同一の機構により複合体が合成されるにも拘らず、無機分散形状が異なるのは非常に興味深い。以下にその原因を考察する。

Table 1に各無機原料の水溶時pHとこれに誘発されるポリマー重縮合の反応速度、金属種による無機析出反応の速さ (金属アルコキシドの場合)^{13,14)}及び無機分散状態を示す。無機原料のpHは高い程、酸受容体と

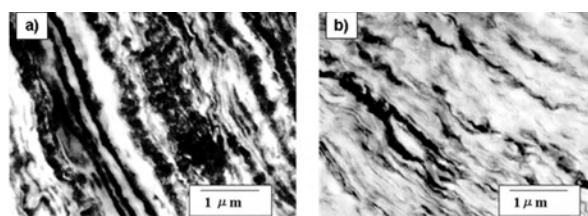


Fig. 6 TEM images of Polyamide/Alumina nanocomposite. a) Al₂O₃: 40 mass%, b) Al₂O₃: 12 mass%

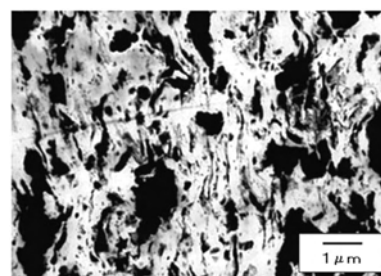


Fig. 7 TEM images of Polyamide/Zirconia nanocomposite. (ZrO₂: 50 mass%)

Table 1 The Relationship between Dispersibility of Inorganic Particles and Reaction Speeds of Polycondensation and Sol-gel Reaction

Inorganic compound	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ , SnO ₂
pH of inorganic raw material	10~11	13~14	9~10
Polycondensation speed	slow	rapid	slow
Sol-gel reaction speed	slow	rapid	rapid
Dispersibility of inorganic particles	good	good	poor

して強く作用しポリマー生成を促すと考えられる。本複合体の合成法では無機生成物の析出速度とポリマー生成速度が近くなければ無機ナノ分散が困難であり、どちらか一方のみの析出により無機成分の粗大化が生じやすくなる。

シリカ系では無機生成が遅いが、pHも低くポリマー生成反応も遅いことで、またアルミナ系では無機生成反応が速いがpHが高くポリマー生成反応も速いことで、10 nm以下の無機分散が達成できたと推定される。一方、ジルコニアや酸化スズ(IV)系では無機生成速度が速い一方、pHが低いことでポリマー生成が遅く無機析出が一方向的に進行する領域が生じることで粗大粒子が生成したと推測される。本系では無機生成反応はポリマー生成に伴い発生するHClにより進行するが、ポリマー生成が遅い場合には酸ハロゲン化物が加水分解されてもHClが発生するため無機生成反応が優先し析出が生じうる。

アルミナ複合体でのみ層構造を形成したのは、有機相、水相界面近傍で平面状にポリマー合成反応が進行し、3価(Al³⁺)のため平面構造を形成しやすいアルミナ系化合物が合成反応に追従し平面方向に成長したと考察した。加えて、無機生成反応によりポリマー合成が促進される機構上、板状アルミナと平行してポリアミドも生成しやすい事で3次元的構造化が生じにくいことも一因と考えられる。

4 有機成分の検討

4.1 モノマーの選択

モノマーの選択で、マトリクスポリマーを変えた複合体を合成することができる。ボトムアップ型の状態で合成を行うためには各モノマーとも完全に溶媒に溶解させる必要がある。ジアミンは無機原料と共存させた状態で水相に溶解する必要があるが、酸ハロゲン化物は有機溶媒に可溶であれば良い。本節では、無機分散形状が良好かつ工業的価値が高いと考えられるポリ尿素複合体について紹介する。

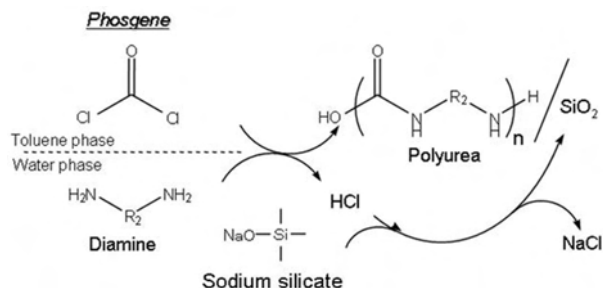


Fig. 8 Synthesis of Polyurea/Silica nanocomposite.

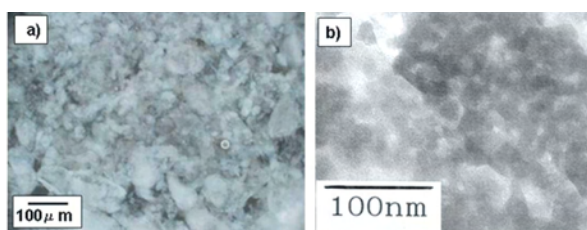


Fig. 9 Images of Polyurea/Silica nanocomposite. (SiO₂: 58 mass%)
a) Optical microscope, b) TEM

4.2 ポリ尿素/シリカ複合体

Fig. 1での水相の原料を変更せず、有機相側の塩化アジポイルをホスゲン系化合物に変更した合成例を紹介する (Fig. 8)¹⁵⁾。ラボでの合成には高毒性のホスゲンは使用しにくいので、常温下では安定固体でありながら有機溶媒中ではホスゲンの三量体として作用する炭酸ビス(トリクロロメチル)(別名トリホスゲン)^{16,17)}を用いて複合体の合成を行った。

ポリアミド複合体と同様に有機相及び水相の常温短時間での混合操作により複合体を合成できたが、ポリアミド複合体とは異なり有機相、水相界面で膜状物が生成せず粒状物が析出した。Fig. 9に本方法で合成したポリ尿素/シリカ複合体の光学顕微鏡及びTEM写真を示す。ポリアミド複合体とは異なり合成物が100 μm程度の塊状で析出した (Fig. 9a))。また、シリカ微粒子は略球状で20 nm以下の粒径でマトリクスポリマー中に良好に分散しているのが観察された (Fig. 9b))¹⁸⁾。

4.3 ポリ尿素/アルミナ複合体

モノマーの変更と同時に水相中の無機原料にアルミン酸ナトリウムを用いて複合体合成を実施した。この場合でもポリ尿素/シリカ複合体と同様に塊状の複合体が析出した。Fig. 10にポリ尿素/アルミナ複合体のTEM写真を示す。本複合体では厚み1~2 nm、アスペ

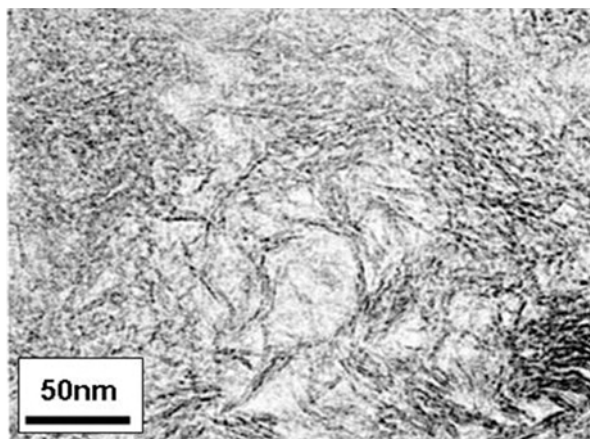


Fig. 10 TEM images of Polyurea/Alumina nanocomposite. (Al₂O₃: 40 mass%)

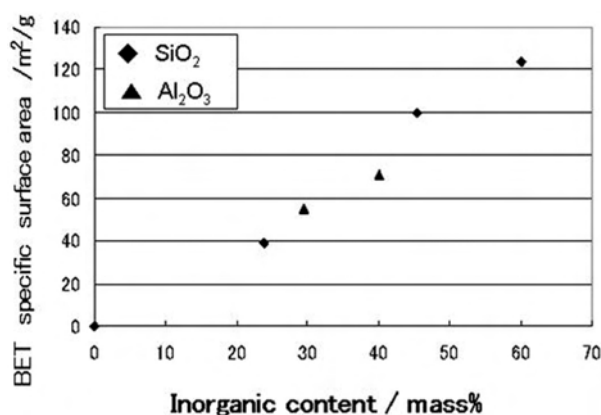


Fig. 11 Inorganic content dependence of BET specific surface area of Silica and Alumina nanocomposites.

クト比が10程度のアルミナが良分散したが、ポリアミド複合体で見られた層構造的な偏在は見られなかった¹⁹⁾。これはポリアミド複合体とは異なり合成工程の有機相と無機層の界面で膜形状を経由しないことが原因と考えられる。

ポリ尿素は無機成分中の酸素原子と水素結合的に作用する窒素原子に接続した水素原子の密度が高いため、有機無機の相互作用がポリアミド以上に強力であると推定され、この構造により良好な無機分散状態を達成できたと考えられる。ホスゲンがポリカーボネート合成や、イソシアネート製造に広く使用されている非石油系モノマーであり使用可能な設備であれば大スケール生産への移行もできる。

他に、クロロホルム化合物を酸ハロゲン化物の代わりに用いることでポリウレタン複合体の合成も可能であるが²⁰⁾、モノマーの供給面での制約で工業的な価値は相対的に低い。

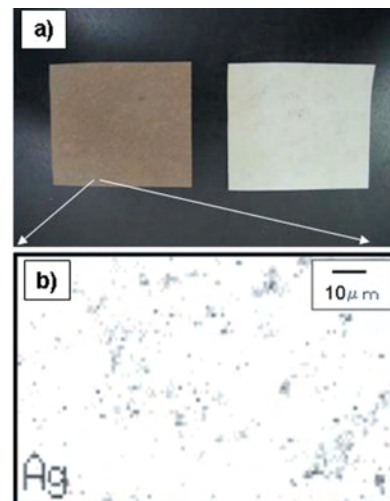


Fig. 12 a) Image of Polyamide/Silica (60 mass%) nanocomposite papers. (Black; AgCl 3 mass% loaded, White; no AgCl) b) EDS image of Ag distribution on the surface of Polyamide/Silica/AgCl paper.

5 複合体への担持成分の添加

5.1 第3成分の担持

Fig. 11にポリアミド単体、及びシリカ、アルミナ複合体の無機含有率に対する比表面積を示した。ポリアミド単体では比表面積が低い、各複合体では無機含有率に比例して増加する比較的高い比表面積を持つ。またこれらの複合体は抄紙後にハニカムのな各種形状に加工可能であるため、担体としての応用が期待できる。そのため、第3成分として金属化合物や単体金属を担持する方法について検討を行った。

5.2 金属化合物の担持

複合体の合成反応の進行に伴い水相中の組成に2つの変化が生じる。

第一にジアミンが複合体の合成に伴い消費される。第二に珪酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等の無機原料が固化するのに伴い水相がアルカリ性から中性へと変化する。これらの現象を利用して金属化合物を複合体上に析出させる手法を考案した。担持可能な材料は以下の条件を満たす材料である。

- ① アルカリ性もしくはアンモニア水溶液に溶解
- ② 中性水溶液や有機溶媒に難溶

これらを満たす金属化合物を予め水相に溶解させておくと、合成の進行による水相中の成分変化に伴い微粒子状態で複合体上に析出し、その後の洗浄工程中に複合体から脱離することは無い。また、複合体の合成が金属化合物析出に先行するため、第3成分は複合体表面に担持される。この手法により担持できるものに、

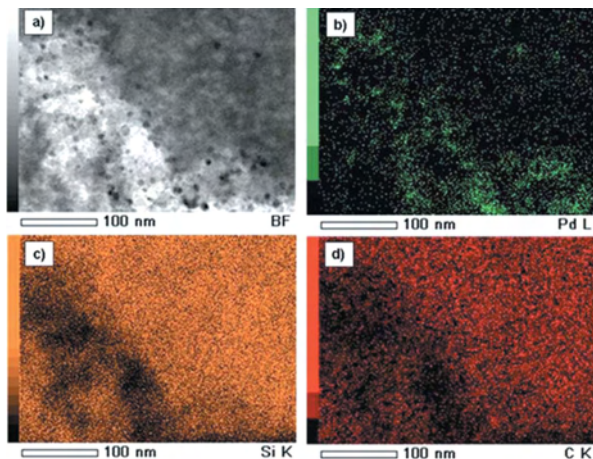


Fig. 13 STEM-EDS images of Polyamide/Silica/Pd nanocomposite. (SiO₂: 62 mass%, Pd: 1 mass%)

Ag₂O, AgCl, Cu₂O, CuCl, Zn(OH)₂, WO₃等の酸化物, 水酸化物, ハロゲン化物等の多様な化合物が挙げられる^{21,22}). Fig. 1の水相中にAgClを溶解し複合体を合成することでAgCl担持複合体を合成し, これを抄紙することにより得た複合体ペーパーの写真を示す (Fig. 12a)中の灰色ペーパー)。AgClは本来白色であるがAgが光還元されたため灰色を呈した。また, AgClは極めて強固に結合しており脱落することは無かった。次に, 合成後の濾液の誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) を行ったところ99%以上のAgが担持されたことが確認できた。また, Fig. 12b)にAgCl担持複合体ペーパー表面のエネルギー分散型X線分析装置 (EDS) によるAg元素分散状態を示す。Agは分解能下限の1 μm以下の粒径で分散した。

5.3 単体金属の担持

前節で述べた金属化合物担持法を応用し, 単体金属を担持する手法へと展開した。水相中に化学還元が可能な金属種を持つ化合物を溶解させて複合体の合成を行った後, 複合体含有スラリー中に還元剤を添加することで金属化合物を金属に還元析出させる手法である²³). 本法で担持可能な金属はAg, Pd, Ir, Au, Pt等の, 標準電極電位が高く水中での化学還元可能な材料である。また, これらの原料化合物はジアミンや無機原料とは反応せずに水相中で均一溶解できれば使用できる。

Fig. 1の水相中に塩化パラジウムナトリウム (2NaCl · PdCl₂) を均一溶解した状態で合成反応を行い得られた複合体スラリーに, 還元剤としてホスフィン酸ナトリウム (NaPH₂O₂) 水溶液を添加することでPd担持ポリアミド/シリカ複合体を得た。Fig. 13に本

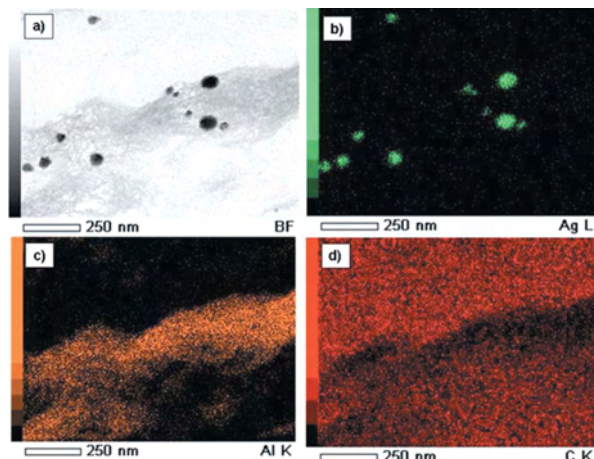


Fig. 14 STEM-EDS images of Polyamide/Alumina/Ag nanocomposite. (Al₂O₃: 29 mass%, Ag: 4 mass%)

複合体のSTEM-EDS (透視像観察装置—エネルギー分散型X線分析装置) による透過画像及び元素マッピングを示した。Fig. 13a), b)より最も暗い真球状のPdが5~15 nmの粒径で分散した様子が見られた。また中程度の暗さのシリカは粒径10 nm程度の球状で示され, Fig. 2b)のPd微粒子の未担持材料と分散状態に大差ないことが解った。また, Fig. 13c)のSi元素 (シリカ由来) の分布と, Fig. 13d)のC元素 (ポリアミド由来) の分布とは一致しており, 有機成分と無機成分との複合化がナノメートルオーダーで達成できていることが確認できた。

Fig. 4の水相中に過塩素酸銀 (AgClO₄) を均一溶解して合成反応を行い, 得られた複合体スラリーに, 還元剤としてヒドロキノン (C₆H₄(OH)₂) 水溶液を添加することで, Ag担持ポリアミド/アルミナ複合体を得た。Fig. 14に本複合体のSTEM-EDSによる各画像を示す。Fig. 14a)では最も暗いAgが80 nm以下の粒径でアルミナ層部分に集中して分散している。AgはTEM画像で表面に凹凸が見られる点, Fig. 14b)でのAg画像に斑がある状態より判断して数nm程度の粒子の集合体であると推定される。また, 中程度の暗さの画像で示されるアルミナは, Fig. 5やFig. 6で見られたAg未担持材料と同様にナノ粒径板状物が層状に集合した状態で分散した。また, Fig. 14c),d)よりAl元素 (アルミナ由来) が層状に分布しているのに対し, C元素の分布がAlリッチ部分では疎なのが観察され, シリカ系複合体とは全く無機主成分の分散状態が異なっていることが再確認できた。

Fig. 14a)で見られるようにナノ粒径の無機成分が第3成分の担体として作用していることは, 無機成分を含有しないポリアミド単体上には第3成分分子が粗大

化, 脱落し均一担持が不可能であったことにより明らかとなっている。

6 結言

以上, 当社独自のポリアミド/シリカ複合体(セリル)の合成方法を応用し汎用工業原料を用いて, 無機成分及び有機ポリマーの適応範囲を広げることができた。また, その複合体の無機複合体のモルフォロジーは有機ポリマーと無機成分との組み合わせにより異なった。さらに, 高比表面積を示す有機無機複合体の特性を利用し, 無機分散形状を変化させることなく微粒径の第3成分(金属化合物及び単体金属)を担持することができた。

これらの技術により有機無機複合体の応用範囲が多様化できることが期待できる。

謝辞

本稿での複合体中無機分散のTEM観察に協力いただきました松本茂氏, 佐野純子氏をはじめとした分析センターのTEM担当の皆様にご感謝いたします。

参考文献

- 1) 中條澄, “ポリマー系ナノコンポジット”, P13, 工業調査会(2003)
- 2) N. Watabe, *J. Ultrastruct. Res.*, 12, P351 (1965)
- 3) L. Addadi, S. Weiner, *J. Mater. Chem.*, 7, P689 (1997)
- 4) Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure, T. Saegusa, *Macromolecules*, 26, P5681 (1993)
- 5) Y. Chujo, H. Matsuki, S. Kure, T. Saegusa, T. Yazawa, *J.Chem.Soc., Chem. Commum.*, P635 (1994)
- 6) Bruce M. Novak, *Adv.Mater.*, 5, No.6, P422 (1993)
- 7) Dainippon Ink and Chemicals, USPatent 6063862 (1998)
- 8) 大日本インキ化学, 特開平10-176106
- 9) 大日本インキ化学, 特開2001-293928
- 10) 出村智, 中嶋道也, 原口和敏, 繊維と工業, 59, No.9, P290 (2003)
- 11) 大日本インキ化学, 特開2005-036211
- 12) 大日本インキ化学, 特開2006-160903
- 13) 作花済夫, “ゾルゲル法の科学”, P25, アグネ承風社(1992)
- 14) 山根正之, “ゾルゲル法の技術的課題とその対策”, P19, 株式会社アイピーシー(1991)
- 15) Paul W. Morgan, “CONDENSATION POLYMERS: By Interfacial and Solution Method”, P210, INTERSCIENCE PUBLISHERS (1965)

- 16) L. Cotarca, P.Delogu, A. Nardelli, V. Sunjic, *Synthesis*, 553 (1996)
- 17) リコー, 特開2001-294656
- 18) 大日本インキ化学, 特開2005-314529
- 19) 大日本インキ化学, 特開2006-176636
- 20) Paul W. Morgan, “CONDENSATION POLYMERS: By Interfacial and Solution Method”, P271, INTERSCIENCE PUBLISHERS (1965)
- 21) 大日本インキ化学, 特開2005-048008
- 22) 大日本インキ化学, 特開2005-068311
- 23) 大日本インキ化学, 特開2007-269847



DIC株式会社
R&D本部
新機能材料研究所
機能材料1グループ
主任研究員
中嶋 道也
NAKASHIMA Michiya



DIC株式会社
R&D本部
IJ開発センター
MJ技術グループ
主任研究員
出村 智
IDEMURA Satoshi

共押出多層キャストフィルム概要

松原 弘明, 古根村 陽之介

Overview of History and Applications for Co-Extrusion Multilayer Cast Film

MATSUBARA Hiroaki and KONEMURA Younosuke

Forty-five years have passed since coextruded multilayer cast films were first commercialized in the United States. In this paper, first we review the history, mechanisms, and processes used in the production of the films in the world. We highlight some of DIC's development achievements to date, including packaging films for bread and noodles, as well as easy-peel films. Finally, we describe future directions in coextruded multilayer cast films development for high-value-added films and industrial films.

1 緒言

包装材料として広く普及しているポリエチレン (PE), ポリプロピレン (PP), ポリスチレン (PS) は 3 大汎用ポリマーと呼ばれる。これらのポリマー単体フィルムの生産開始は20世紀の中頃であり, チーグラ・ナッタ触媒が発見されて飛躍的に生産効率が上がった。しかし幅広い分野で使用されているPPに関しては, 原料製造・生産からまだ半世紀程度の歴史しかない。我々の身の周りにはこれらを主原料とした樹脂製品, 包装材料が普及している。国内のフィルム生産量として, 無延伸PP (CPP) フィルムは16万トン, 二軸延伸PPフィルム (OPP) は25万トンに達し, 他のPE, PSフィルム生産量を大きく引き離している。今では「生活の必需品」であり, 「生活の豊かさ」の演出に貢献している。

本稿ではフィルム分野を中心に共押出多層化への歴史と装置や製造プロセスの概要と最近の傾向, また実際のCPPを中心とした製品開発例を提示しながら, フィルムの役割・包装文化の変遷を紹介する。さらに, 進化を続ける共押出多層フィルムの今後の方向・開発動向について述べる。

2 共押出多層フィルムの歴史とメカニズム

2.1 共押出多層フィルムの歴史

1964年に米国クラウンゼラバック社 (現在のプリントバック社) は長年にわたる研究の成果として, 食品包装用に初めてTダイ法による共押出多層フィルムの商業的開発に成功したことを発表した。

当時発表したフィルムは, 紙トレーにのせた食品や食パンのオーバーラップ用に用いられるPP/EVA (エチレン酢酸ビニル共重合体) /PP構成のDSFフィルム

とLDPE (低密度ポリエチレン) /HDPE (高密度ポリエチレン) /LDPE構成のポリオレフィン系多層フィルムであった。DSFフィルムというのは表裏の滑り性をコントロールしたもので, 共押出多層法でなければ得られない, 表裏の滑りが異なるという意味で Differential Slip Filmの頭文字を採ったネーミングである。包装機に接する表面は滑りやすく, 食品側の内面は滑りにくく, 高速包装でもフィルム上の食品の置かれるべき位置に食品を正しく捉え, 低温シールを行い, 優れた包装機械適性を得ることができる。

その後米国においてオーバーラップ方式はブレッッドバック方式へと代わったが, 市場のニーズに合わせて研究と改良を重ねて進化している。この技術は1970年に当社が導入し, Tダイ法による日本で最初の多層フィルムの生産に入った。当社は食パン包装から始めて, 麺類, もやしなどの青果物包装, 3層ラミネートやドライラミネーション用のラミネーション原反, イージーピール蓋材フィルム, 蒸着用シーラントフィルムなどのオレフィン系多層フィルムやナイロン, エチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH), ポリエチレンテレフタレート (PET) を含むバリア系共押出多層フィルムの市場分野に拡大した。

2.2 共押出多層フィルムのプロセスの開発

多層化技術は一つのポリマー層で全ての要求性能を得ることができないため, それぞれ特徴を持った数種類のものを組み合わせて目的を達成する。周辺技術としては, ポリマーの選択に始まり, 各層構成比, 各層レオロジー的性質の確認, ダイス形状, 加工条件, 各層の厚みを均一化する装置並びに制御方法の開発, 全体厚みのコントロール, 要求品質を確認する試験方法,

及び測定基準等の設定を含め最終的にはこれらを経済的に実施するプロセスの研究が行われてきた。

パイプ中を流れる溶融プラスチックの多層流は大きく分けるとFig. 1に示すように板状のものと同心円状のもの2種類ある。前者はTダイ法多層フィルムに利用され、後者はインフレ法多層フィルムに利用されている。

近年では多層化装置と樹脂流動関連の研究が進み、コンピューターシミュレーションが利用されている。フィルムの成形加工工程におけるシミュレーションは、パソコンの高性能化、解析技術の進化により3次元詳細解析が実用化段階になってきている⁹⁾。例えば、数値シミュレーションによる多層樹脂流れの3次元粘弾性流動解析から流路形状と多層界面粘形状の関係が明らかにされている⁹⁾。

またインフレダイからの共押し出各層流の合流点での断面形状の解析ソフトや、Tダイ法により多層構成フィルムを生産する場合に用いられるフィードブロック、及びマルチマニホールダイの設計に用いられるソフト等が使用されている³⁴⁾。

3 共押し出多層フィルムの製造方法と装置

3.1 製造方法

共押し出多層フィルムには未延伸（キャスト）と延伸があり、それぞれTダイ法、またはインフレーション法によって作られる。これらの製造装置及び方法は、押し出機の増加と多層化装置を除くとほとんどが単体フィルムの場合と同様である。以下にTダイ法の多層キャストフィルムに必要な装置及び製法について記述する。

3.2 Tダイ

Tダイフィルム加工装置は押し出機、Tダイ、冷却ロール、引取機及び巻取機からなる（Fig. 2）。2種類以上の性質の異なる溶融混練された樹脂は、Tダイで平滑な薄膜状に広がり、ダイスリット部から冷却ロール

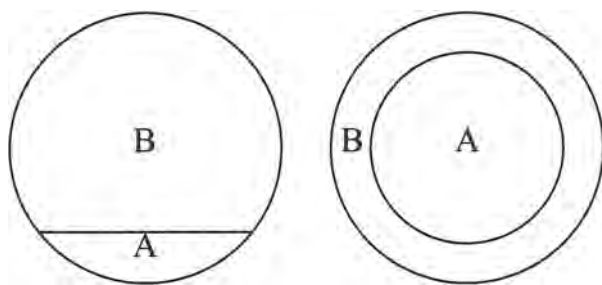


Fig. 1 Multi-layer flow.

上に押し出され、冷却固化してフィルム化する。全幅にわたる厚みの均一性が要求されるが、押出量や樹脂の溶融粘度、樹脂温度により劇的に変化するため、樹脂材料や成形条件に合わせた設計が必要になってくる。上記以外の付属設備として、エアナイフ、エアチャンバー、厚さ計、除電装置、表面処理機、異物検出機などが組み込まれる。Tダイ法の特徴は、フィルム厚みの均一性、高速冷却及び高速成膜である。

フィルム用Tダイはその基本構造がT形をしており、ストレートマニホールダイあるいはコートハンガーマニホールダイが用いられる。また、最近の高機能、高付加価値化に向け、多層化の厚み精度の要求は年々厳しくなっている⁹⁾。

製造時の不良原因となる「ダイライン」や「目やに」対策として近年シャープエッジが採用されている。リップのシャープ性を高めるほど樹脂由来の低分子量分や揮発分の滞留が抑制され効果的である。

3.3 押し出機

多層フィルムでは各溶融樹脂の品質及び均一性が単体フィルムでは無視されるような変動でも層流を乱す原因となる。製品構成により吐出量が頻繁に変更される中で、均質な溶融体を得るためには精度の良いバレル冷却が必要で、押し出機の性能が重要となる。

単軸押し出機は未溶融防止、スクリュー表面の劣化抑制や混練の確保が課題となる。これらの問題を解決するために、各社さまざまな形状のスクリューをとりそろえ、各樹脂に最適なタイプが採用されている⁶⁾。各ゾーンの溝深さ、クリアランス等が各樹脂特性に合わない場合は可塑化不良やサージ現象が発生する⁷⁾。

3.4 多層化方法

多層化方法は共押し出多層成形法の要の技術であり、溶融樹脂がダイのマニホールに流入する直前で合流し多層化するフィードブロック法と多層マニホールダイによるマルチマニホール法に大別される(Fig. 3)。

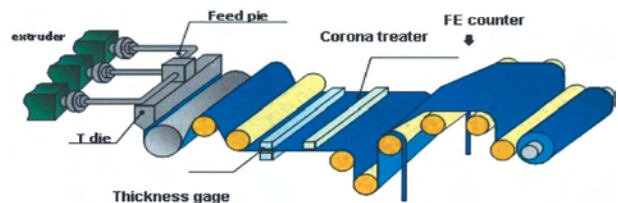


Fig. 2 Cast multi-layer co-extrusion film process.

3.4.1 フィードブロック法

フィードブロックは、各押出機からの熔融樹脂を層流の状態、製品構成に見合った組合せに積層し、Tダイに送り込む装置であり、各熔融樹脂の配分を分担する部分と拡幅平板化を行う部分、そして合流積層化の部分からなり、送り先のTダイはシングルマニホールが多いが、マルチマニホールTダイの場合もある。一般的にフィードブロック法は複雑な層数の多い多層フィルムに適用されるケースが多い。

フィードブロックで作られた熔融樹脂の積層体は、ダイの中で拡幅する際、粘度差等から層分布の乱れを起こす場合がある。その改善や高価なバリア層の囲い込み、トリムの単層化のために、フィードブロックの各装置により層分布の調整を行うが、その作業はトライアンドエラーと熟練を要する煩雑なものとなる。

3.4.2 マルチマニホール法

個々の熔融樹脂がダイ内の複数のマニホールに流入しダイの幅に広げられ、ダイリップの直前で合体し多層化される方法である。マニホールの数だけのダイを1つに組込んだものであり、複雑で高価だが、均一性の良い層分布が得られる。しかしダイ構造の複雑さから実用上は5層程度が限界であり、調整や分解組立作業が煩雑で時間を要するため、一般的には限定された量産タイプの製品に使用される。本方式は各層の厚み分布が乱れにくく、幅広製品への対応も比較的容易であることから、二軸延伸から無延伸ラインまでの適用が可能であるが、部品点数が増加するので装置は高額になる。

4 共押出多層フィルムの製品開発例

4.1 共押出多層フィルムと要求性能

オレフィン系の共押出多層フィルムには耐熱性、透明性に優れたPP、ヒートシール性や引張強度に優れた直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、押出特性に優

れるLDPE、ヒートシールやホットタック性に優れるアイオノマー、エチレンメタアクリル酸共重合体 (EMAA)、EVA等が用いられ、層構成や各層の厚みは包装要求により決定される。

バリア系共押出多層フィルムでは酸素バリアとして塩化ビニリデン共重合体 (PVDC)、EVOH、ポリアミド (PA)、水蒸気バリアとしてPVDC、HDPEが表層や中心層に用いられ、ヒートシール層としては一般的にオレフィン系が使用され、中心層、シール層間に接着層が必要となる場合がある。また、保香性が要求される場合にはPET、EVOH等が用いられ、光線バリアが要求されれば、黒色、褐色、白色などに着色された層の組み合わせが用いられる。

現在使用されている多くの構成は、単体フィルムの接着剤による複合加工、すなわちラミネーションである。必要な厚みのフィルムを用いて経済的にラミネーションを実施しても、厚みが薄くなるとシワやタルミが発生してハンドリングが困難になる。ハンドリングが可能な厚みの単体フィルムを使用することになるが、それは過剰包装を意味し、当然工程の数が増加し、製品のコストアップにつながる。必要な量のポリマーを必要な量だけ用いて樹脂から一工程で複合フィルムを得ることができる共押出多層法による製品開発はコストと性能のバランスを考えた場合、最も経済的な手法である。

4.2 単体包装用共押出多層フィルム

4.2.1 パッケージ用フィルム

1964年、Tダイ法によるオレフィン系のオーバーラップ包装向けに多層フィルムが米国市場でデビューした。食パンのサイド部分は多数折り込まれたフィルムをヒートシールする必要があるが、耐熱性の良い防湿セロハンでは高温の熱鉄板に当てられるが、プラスチックフィルムでは焼抜けを起こし穴があいてしまう問題があった。食パン包装として当時のフィルム構成はPP/PE/EVAとPE/PP/PEで、主として食パン包装用にセロハン紙の代替として用いられた。セロハンは、パンに含まれる水分を一度吸収し大気に放出してしまうため、包装物に皺が発生し外観が悪化していた。その点プラスチックフィルムは外観の保持性が良く、セロハンフィルムから代わっていった。

日本においても、当社が中心層に耐熱性の優れたPPを使用した、オーバーラップ用フィルムDSF100 (EVA/PP/EVA)を開発し、包装機械の改良により焼抜け問題を解消した。また、包装機械メーカーとタイアップを深め、自動包装機対応として改良を進めシ

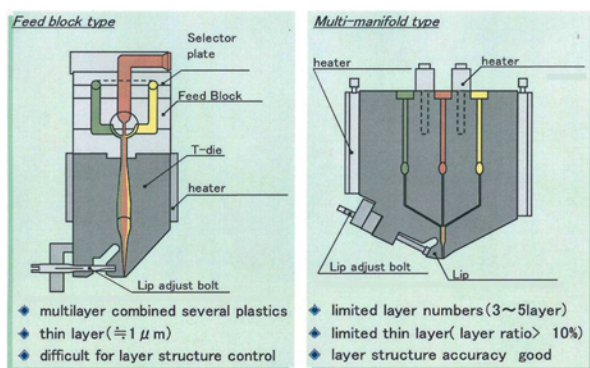


Fig. 3 Multi-layer method for T-die structure.

エアを拡大させた。

食パン用包材として米国のPEに対し日本では光沢、透明性に優れるPPが使用され、日本独自の包装文化が形成されていった。その後日本の消費者ニーズとしてファッション性や再封性から、1987年頃より角底ツイスト袋が出現した。

その後、ツイストバック形態へと完全移行していき、溶断適性や製袋適性等新たな要求品質性能を満たしたフィルム (DIFAREN® 550AC) を開発し、市場シェアを伸ばした⁹⁾。

また、これまで透明であったフィルムに対し「曇りガラス」状のヘイジーなマット調外観のものが登場した。これは視覚的にシルキーな高級感が得られることから高付加価値パンに採用され、その後汎用の食パン用へと急速に広まっていった。

従来のツイストバックの口はクロージャーで封止されているだけで、未シールの状態で店頭に並んでいた。消費者の安全意識の向上と、異物混入や改ざん防止対策として開口部をシールできるフィルムを開発した。このフィルムは、包装機械面やバリアフリーの観点から高速包装可能な低温シール密封性と簡単に開封できる易開封性機能も付与されている。

Table 1, Fig. 4にパン包装用共押出多層フィルムの物性例を示す。

菓子パンは長年単層構成のCPPフィルムによるピロ

Table 1 Technical Data of Cast Film for Bread Bags

Properties	unit	DIFAREN® B2100T	DIFAREN® B1150T	Methods
Standard Gauge	μm	30	30	Dial gauge
Haze	%	62	3.5	JIS K7105
Gloss	%	7	120	JIS K7105
Stiffness	MPa	630	620	ASTM D882

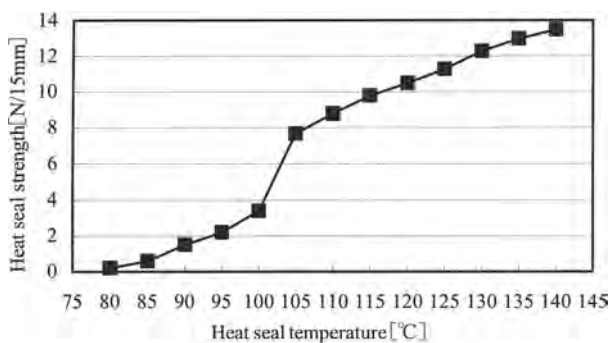


Fig. 4 Heat seal strength of easy peel film for bread bags.

ー包装が用いられてきたが、自動包装機適性が良いことと、ソフトで中身の菓子パンの新鮮さが強調されることから、1993年頃より多層フィルムによるピロー包装が広く普及し始めた。さらに現在では消費者の開けやすさも追及され、完全シールタイプからイージーピール (EP) 技術を付与した菓子パン用EPフィルムも幅広く使用され始めてきている¹⁰⁾ (Table 2, Fig.5)。

最近のトレンドとしてはユーザー側の容器リサイクル法等環境負荷低減及び消費者側の石油資源の枯渇意識の高まりから、フィルムの薄肉化・減容化が求められている。しかし現行の厚みは30μmと必要最小限への減量化は既に遂行されている。そのためさらなる薄肉化への移行により製袋適性、包装適性、輸送適性へ与える影響は大きいと予想される。種々の問題を解決するべく、エンドユーザー、コンバーター、機械メーカーの相互協力下で多層技術や配合技術を駆使してフィルム開発が進められている。

4.2.2 麵包装用フィルム

Table 3 に麵用フィルムの物性例を示した。麺類は1玉をそれぞれ包装した個包装と3個程度の個包装品を1つの包装袋にまとめた集積包装がある。いずれも腰の強さ、光沢性、殺菌特性等からPPをベースとしたホモポリマーとコポリマーを使い分け、更にシール層はブレンド配合処方を用いて包装機械適性、特にヒー

Table 2 Technical Data of Easy Peel Film for Sweetened Buns

Properties	unit	Transparency type	Mat type	Methods
Standard Gauge	μm	30	30	Dial gauge
Haze	%	4	40	JIS K7105
Gloss	%	120	35	JIS K7105
Stiffness (Secant Modulus)	MPa	1000	1010	ASTM D882

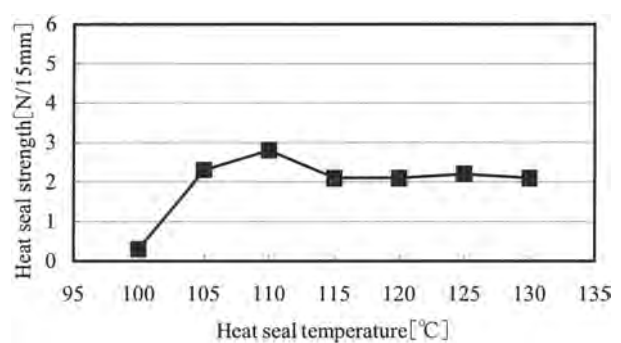


Fig. 5 Heat seal strength of easy peel film for sweetened buns.

トシール性を満足させている。生麺の場合には蒸気殺菌工程が加わり、高温雰囲気下におけるシール強度の低下や膨張によりピンホールが発生する危険がある。ピンホールが存在するとそこを中心としてカビ、腐敗が発生するため衛生上の品質設計に注意を必要とする。さらに麺包装のシール形態は3方シールであり、つまり包装袋の上下（横）シールはシール面同士（合掌貼り）、センター（縦）シールはシール面と印刷面とを重ねたシール（封筒貼り）のため、表裏層には特殊樹脂の使用や特殊配合処方が必要になる。

パン包装と同様に近年、コストダウンや環境側面から薄肉化（ダウングージ）を要望される場合が多い。麺包装の場合、パンに比べて重量があり、低温保存が基本となる。通常のPP主体のフィルムではガラス転移点が0℃前後と高いため、従来品を単純にダウングージしただけでは低温流通時の耐ピンホール性、冷蔵ショーケース内での耐寒性を維持できない状況がある。解決策として、薄肉化しても低温特性の保持が可能なように中心層をLLDPEにした特殊構成フィルム（PP/LLDPE/PP）で対応している。

また-18℃以下の過酷な条件で使用される冷凍麺等の場合には、通常ナイロンなどの延伸基材と単層のLLDPEフィルムとを接着剤で貼り合わせたラミネートフィルムが使用される。しかしラミネート工程の削減、納期対応、コストダウン、簡易包装化に因應べく、自動包装適性を考慮し表裏の温度差を保持し、耐寒性を重視した、PP/LLDPE構成の共押出多層フィルムも開発されている¹⁰⁾。

4.3 シーラントとしての共押出多層フィルム

4.3.1 開発背景

包装材料の機能として食品等の内容物保護性が挙げられるが、これを重視すると缶詰のような重厚で開封

しにくく、使用後の廃棄物処理等の問題も発生する。材質をプラスチックフィルム主体のフレキシブルパッケージング（軟包材）にすると上記の欠点をカバーできるため、軟包材化が進んできた。

一方、製造時の殺菌工程や輸送時の振動・取り扱い等を考慮すると安全面から包材のシール強度は強めに設定され管理されている。

しかし最終ユーザである消費者等は「はさみ」等を利用せず、簡単にその場で開封できる包材を望んでいる。特に高齢化が進行し、ユニバーサルデザインへの配慮が企業の命題になった今日、容器の蓋や袋などを簡単に手で剥がすことができる易開封、イージーピール機能をもつフィルムの果たす役割はますます重要になっている。

次項では、イージーピール機構の特徴と設計思想およびイージーピールシーラントフィルムの特徴と用途について述べる。

4.3.2 イージーピールフィルムの剥離機構

イージーピールフィルムの剥離機構はTable 4で示すように層間剥離、凝集剥離、界面剥離方式の3タイプがあり、各特徴に配慮して使用されている¹¹⁾。

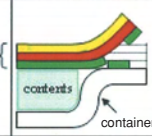
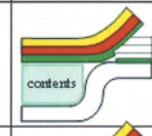

4.3.2.1 層間剥離方式

蓋材のシーラントが2層以上の多層フィルムで構成され、初期開封力によりシール層である第1層が裂け、次に第1層と第2層（中間層）との層間で剥離することにより易開封性を発現する。特徴はフィルムのシール層（第1層）が容器と同種の樹脂で構成されているため、第1層と容器は完全シール（融着）となり、夾雑物や内容物の影響が少ない。さらに剥離強度は層間強度に依存するため、シール条件に関係なく安定した強度が得られる。しかし第1層が適度な強度で破断するために、薄膜制御が必要となる。本方式は薄膜多層技術を要素技術に保有する当社が得意とするもので、

Table 3 Technical Data of Cast Film for Noodle

Properties	unit	DIFAREN® P2150T	DIFAREN® P2160T	DIFAREN® P1850T	Methods
Standard Gauge	μm	30	30	30	Dial gauge
Haze	%	3.3	3.1	2.8	JIS K7105
Gloss	%	125	130	125	JIS K7105
Stiffness (Secant Modulus)	MPa	470	730	700	ASTM D882
the coefficient of friction	—	0.60 0.12	0.40 0.15	0.15 0.1	ASTM D1892
Impact strength	J	0.5	0.15	0.13	DIC method
Packaging machine property	Lap seal	Excellent	Excellent	Excellent	
	Fin seal	Good	Good	Good	

Table 4 Peeling Method and Feature

De-lamination system		Seal stability	Contaminants	Ring seal	After peeling appearance
		Excellent	Good	Poor	Good-Excellent
Cohesive system		Good	Good	Good	Poor-Excellent
Interface system		Poor	Poor	Excellent	Excellent

DIFAREN®製品のほとんどがこの機構を利用したものである。

層間剥離強度は、1層の樹脂と2層の樹脂の層間(接着)強度に大きく影響される。その層間強度は各樹脂の相溶性に依存し、これは各ポリマー特有の溶解度パラメータ(SP)で数値化できると考えられる。つまり剥離面に隣接する2つのポリマーのSP値が大きく乖離していれば相溶性に劣るため、層間強度は弱くなる。Table 5で第1層と第2層に使用したポリマーSP値の差がそれぞれ0.43および0.50の2種類のフィルムを作成し、透過型電子顕微鏡(TEM)による層間のモルフォロジー観察と実際の層間強度測定結果を示す。

フィルム①はSP値の差が小さく(0.43)、シール層と中心層との相溶性が大きいため両層の界面は不明確であり、シール(層間)強度は大きい。一方フィルム②はSP値差が大きいため、TEM観察においても層間界面がクリアで、相溶性に劣ると判読され、実強度も弱めであった。

当社におけるイージーピールフィルム設計に際しては、過去からの実強度データと上記のようなパラメータ値やTEMによる観察等を相互利用して完成精度を上げている。

4.3.2.2 凝集剥離方式

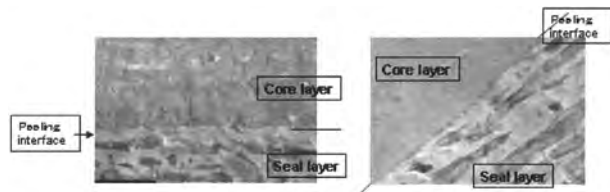
フィルムのシール層または中間層が凝集破壊(樹脂自体が破壊される)することで剥離する方式である。開封後は剥離痕が容器側に残存するため「改ざん防止や適正シール」をチェックできるメリットがある。しかし開封後に剥離部分の外観不良(糸引き現象・フィルム膜残り)が起りやすい欠点もある。

4.3.2.3 界面剥離方式

容器と蓋材フィルムとのシール界面で剥離する方式で、開封後の容器の剥離面がきれいである。しかし、

Table 5 Observation of Polymer Morphology between Seal Layer(1) and Core Layer(2) with TEM

	Film①	Film②
SP bias	$ \delta 1 - \delta 2 \cong 0.43$	$ \delta 1 - \delta 2 \cong 0.50$
Interlayer strength	20 (N/15mm)	10 (N/15mm)
Peeling strength	High	Low
Peeling interface	Fuzzy	Clear



容器の材質に接着可能なポリマー成分を配合することにより擬似的に融着させているため最適シール強度の管理や夾雑物シール性等は劣る。

4.3.3 イージーピールフィルムの開発動向

4.3.3.1 PP用層間剥離・凝集剥離タイプ

レトルト米飯やゼリー、豆腐、惣菜等の加熱殺菌時などの高温雰囲気下では、従来シール強度の急激な低下が見られる。そのため殺菌時、容器に内圧がかかった際、破袋等の問題が発生する場合がある。この解決策としては、高温下で高シール強度を維持することが有効と考えられ、DIFAREN® E3900Tは、加熱殺菌工程時のロス低減に貢献している (Fig. 6)。

一方、開封感、シール時のクッション効果から通常基材層は耐熱性を有したPE樹脂を使用している場合が多い。しかし殺菌効率を上げ、より長期保存を目的とする121℃以上のレトルト殺菌には使用が困難である。さらに内容物が高脂質系食品の場合、油脂成分の影響でシール強度が低下する状況もある。

解決策として耐熱性・耐油性に優れたPP樹脂を全層に使用することで、安定したレトルト殺菌が可能となり、更に油脂成分の多い食品においてもシール強度の変化が少ないフィルム(DIFAREN® E1900T)も開発されている (Fig. 7)。

4.3.3.2 PE用凝集剥離タイプ

易廃棄性の観点でリジッド容器から紙容器への形態

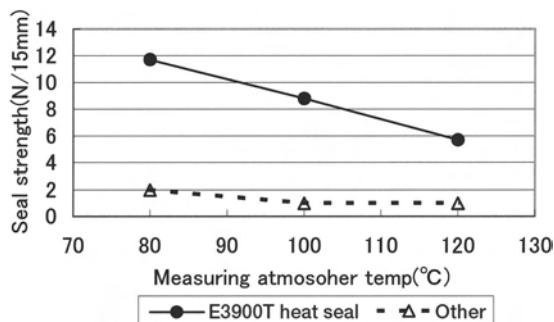


Fig. 6 DIFAREN® E3900T heat seal strength under high temp. atmospher.

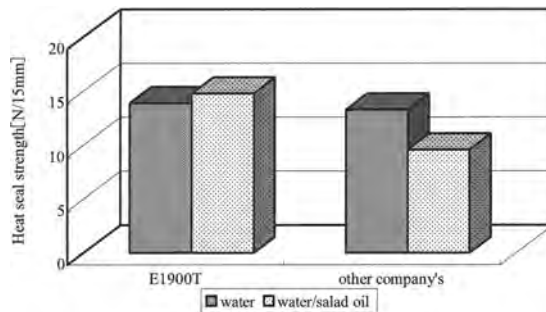


Fig. 7 Oil proof character of DIFAREN® E1900T.

変換も図られている。紙容器は耐漏洩性や製缶時のシール性からPEが紙の内面に被覆されている。その紙とPEの接着は弱く、蓋材として従来のEPフィルムを使用すると容器内でデラミ（紙剥け）が発生し、うまく開封できない等の問題があった。またリジッド容器と比べてフランジ（蓋材とのシール部分）のフラット性に限界があり、シールの安定性、封緘強度適性を考慮する必要がある。紙剥けが少ない、強度の安定したフィルム（DIFAREN® E7300T）も上市されている。食品分野で培った、「安全性」、「シール強度の経時変動が少ない」、「開封後の剥離痕が明瞭である」等の特性が評価され、医療器具包装分野にも用途が拡大している。

4.3.3.3 PET用層間剥離タイプ

DIFAREN® E7800PETは透明性・成形性が優れる特性から水産物、惣菜用途に近年急増しているPET容器向けグレードで、容器と同質のポリエステル系樹脂をシール層とした高透明な層間剥離タイプである。A-PET容器に対して確実なヒートシールが可能で、「密封性に優れかつ層間剥離特有の柔らかい開封感が安心感を与える」と好評である（Fig. 8）。

5 今後の製品開発動向

5.1 高機能性フィルム

5.1.1 低臭フィルム

さらに「おいしさ」を前提とする高品質食品の登場によって食品包材の果たす役割も大きく変遷してきた。食品包装の第一義である安全性はもとより、内容物保護性（酸素・光遮断性・密封性）は従来から重視されてきた。

一方、食品の香りは食品の価値・品質を担う差別因子として重要視されているにもかかわらず、包材内での消長、香気劣化に対する対策は後手に回っていた¹³⁾。近年、包装材料であるプラスチックフィルムへの「におい」成分の移行・吸着による香りの消失・変香、薄れ現象は特定食品系では一部解明しつつあり、実用化に進んでいる。

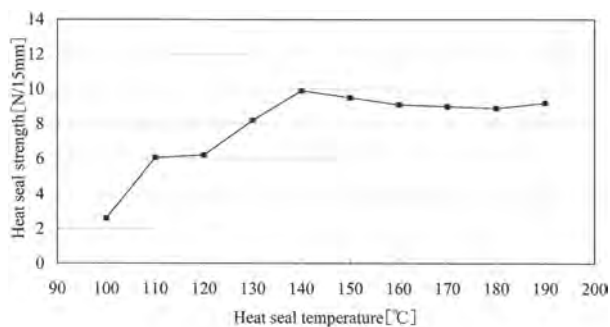


Fig. 8 Seal curve of DIFAREN® E7800PET.

また上記とは逆となるプラスチックフィルムから食品への成分の移行もある。例えば一般にポリ臭として表現されるポリオレフィン特有の「におい」も包装食品の品質に大きな影響を及ぼすため、「におい」成分の特定、同定の研究も近年活発に行われている^{14,15)}。これらの研究が進めば、何百も存在する香気性化合物からその「におい」（異臭）に起因する2、3の化合物をモニターすることにより包装食品の品質維持が可能になる。特定化により起因物質を含有しない、生成させない低臭原料・加工方法による低臭フィルムの開発も加速するものと思われる。

5.2 工業材料用プロテクトフィルム

5.2.1 開発背景

薄型テレビの大型化・薄型化の勢いに代表されるフラットパネルディスプレイ（FPD）用の光学部材に使用されるプロテクト（保護）フィルムの出荷量が増大している。液晶パネル（LCD）は偏光板、ガラス基板、カラーフィルター、液晶材料、バックライトなどから成り立ち、各部材・製造工程・輸送工程にあった個々のフィルムが使用されている。つまり要求品質が多岐にわたり、種々のプロテクトフィルムが必要とされている¹⁶⁾。そのため各社様々な特徴をもった高機能フィルムの開発が行われている¹⁷⁾。

従来プロテクトフィルムとしてはPET等のフィルム基材に粘着剤をコーティングした塗工型、自己粘着性を有するEVA等をPE共押出した自己粘着型の2タイプがある。しかしPE/EVA構成のフィルムでは、粘着層の化学的変質による被着体汚染、工程内での熱履歴による粘着力の上昇等の問題がある。さらにフィルムが柔軟であるため、被着体への貼合適性も劣る。当社は薄膜多層化積層技術と新規PP系粘着樹脂を利用した配合技術を活用し、上記要求特性を満足する自己粘着型のフィルムを開発上市している。

5.2.2 低汚染性

当社製品のDIFAREN® K8000は化学変質を生じにくいPP系樹脂を主原料に使用しているため、被着材表面の低汚染性に優れている（Fig. 9）。PMMAに各種プロテクトフィルムを貼合し、剥離後の濡れ張力を比較した場合、ブランクからの低下が小さいほど、被着材表面への汚染が少ないことを現しており、被着材への印刷等の2次加工が施される場合に、効果的であることを示唆している。

5.2.3 耐熱性と粘着特性

粘着力は粘着層に使用している特殊PPの配合量により制御可能である。さらに耐熱性は特殊PPの配合量に

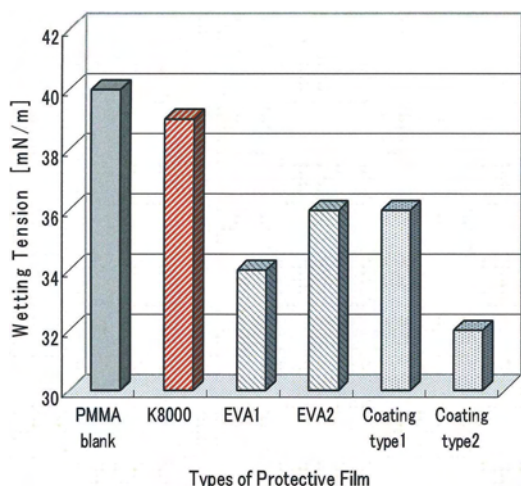


Fig. 9 Wetting tension change of PMMA surface.

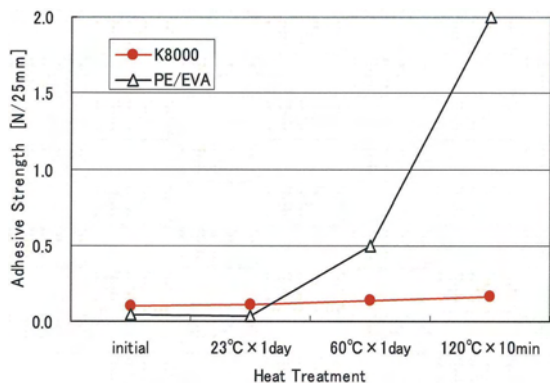


Fig. 10 Change of adhesive strength after heat.

依存しないことも確認されているため、PE/EVA系フィルムでは困難であった耐熱安定性に優れた、ユーザ仕様にあった粘着力を保持したフィルムの提供が可能である (Fig. 10)。

6 おわりに

食の安全・安心化、鮮度・生産地等にこだわった食の高級化、更には中国、東南アジアでの物流網の発展・整備に伴い、従来は廃棄されていた食物・果実を加工保存し、海外への輸出化による資源の有効活用及び外貨獲得等から、包装材料、包装技術、包装システムの重要性はますます増している。

また工業分野のフラットパネルディスプレイ市場は液晶、プラズマに加え、有機ELといった次世代の技術も日本を中心に開発が進められており、今後も成長が持続すると予想されている。

DIC株式会社は1970年台にパン、麺用のTダイ法による共押出多層フィルムを国内で始めて製造・販売、1980年に他社に先駆けてイージーピールフィルムを開発し、以来その包装文化や社会的普及の役割を果たし

てきた。近年のバリアフリー化の影響でかなりその機構・利便性は消費者に浸透してきたと思われる。食品用途では「内容物の品質を第一に重視」するメーカーと、「もっとおいしいものを、簡単、らくに開封できるように」と要望する消費者ニーズの両方の要求に応じていく必要がある。また非食品分野においては、従来から培った要素技術を活用し、更なる共押出多層フィルムの機能・性能アップ追及と新たな工業材料分野への展開に尽力していきたい。

参考文献

- 1) 富山秀樹, プラスチックス, 8, 79 (2008)
- 2) 井ノ本健, 梶原稔尚, 藤野茂, 名嘉山祥也, 成形加工学会講演予稿集, B-308 (2008)
- 3) P.LIN, Y.JALURIA, POLY ENG SCI, 37, 1582 (1997)
- 4) 吉川秀雄, コンバーテック, 3, 77 (2008)
- 5) 横田新一郎, コンバーテック, 3, 57 (2008)
- 6) 井口勝啓, コンバーテック, 7, 53 (2007)
- 7) 富山秀樹, プラスチックスエージ, 6, 79 (2008)
- 8) DIC, 特許第03134273号
- 9) DIC, 特許第03810638号
- 10) DIC, 特開2004-126684
- 11) DIC, 特許第03817990号
- 12) 松原弘明, 古根村陽之介, ジャパンフードサイエンス, 40, 20 (2008)
- 13) 松井利郎"包装材料の吸脱着の科学", P26~36, 日本包装学会 (2004)
- 14) 小林愛, 香川真一郎, 松原弘明, 松井利郎, 松本清, 日本包装学会講演予稿集 (2007)
- 15) 香川慎二郎, 小林愛, 石川洋哉, 松原弘明, 松井利郎, 松本清, 日本包装学会講演予稿集 (2008)
- 16) 高殿純雄, 杉本榮一, コンバーテック 5,121 (2008)
- 17) DIC, 特開2005-326006



DIC株式会社
石化技術本部
フィルム技術グループ
副グループマネージャー
松原 弘明
MATSUBARA Hiroaki



DIC株式会社
石化技術本部
フィルム技術グループ
古根村 陽之介
KONEMURA Younosuke

無黄変・高硬度ウレタン塗り床材用多分岐ポリオール合成

生島 直也, 森脇 雅幸, 大木 俊博

Synthesis of Hyperbranched Polyols for Polyurethane Applied to Floor Coatings with Non-Yellowing and High Hardness

IKUSHIMA Naoya, MORIWAKI Masayuki and OOKI Toshihiro

A polyurethane composite using novel hyperbranched polyetherpolyol (HBPP) for floor coatings with non-yellowing and high hardness property was developed. HBPP, prepared by ring-opening reaction of propylene oxide (PO) and 3-ethyl-3-hydroxy methyl oxetane (EOXA) catalyzed by boron trifluoride (BF₃), was found to achieve both high hardness property and long workable period in floor coatings application when formulated with 2,5(6)-bis (isocyanatomethyl) bicyclo [2.2.1] heptane (NBDI). In the HBPP synthesis, problematic residual monomer could be reduced by optimizing the feeding method of materials: dropwise addition of PO with longer feeding time than that of EOXA resulted in less than 1.0 weight% of the residual monomer content. Furthermore, hydroxyl value, viscosity and molecular weight of HBPP which determine the product performance could be optionally controlled by adjusting water content of raw materials and/or amount of the absorbent used in the catalyst removal process.

1 緒言

ポリオール成分とポリイソシアネート成分とからなるウレタン系樹脂組成物は、硬化性や硬化塗膜の伸びが良好であるという特長から建設材料用床材などの被覆材に広く用いられている。しかしながら、一般にウレタン系樹脂組成物は軟質であるうえ、塗膜が吸湿して発泡しやすく被膜外観に劣るという問題を有しており、硬質タイプのウレタン系樹脂組成物が種々検討されてきた¹⁾。この硬質化の方法として、ビスフェノール型エポキシ樹脂に高級脂肪酸を反応させた構造のポリオールとひまし油脂肪酸との混合物をポリオール成分として用い、イソシアネート成分として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（ピュアMDI）とポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI）とを配合したものをを用いる方法が知られている²⁾。このような塗り床材として、DIC株式会社よりプライアデック® HF-3500が上市されており、可使時間を十分に確保しながら硬質な塗膜が形成され、高温多湿下であっても発泡し難く、さらに、一般に硬質被覆剤として知られるエポキシ系床材に含有するアミン等の成分や溶剤を含有せず、環境への負荷が低いという特徴を有している³⁾。しかし、とりわけポリオール成分の粘度が著しく高いため、熟練を要することなく、かつ、表面仕上がりに斑の生じない、刷毛塗りやローラー塗り、スプレー塗布等の塗工方法への適用が困難

なものであり、被覆物が黄変するという課題もあった。黄変に関しては芳香族骨格が関与していることが知られており⁴⁾、脂肪族のイソシアネートとポリオールでポリウレタンを構成することが有効である。一方、最近盛んに研究されている多分岐構造を有するポリオールは、その構造から官能基数を高くすることが可能であり、イソシアネートとの反応で得られる樹脂組成物中の架橋密度を高くできるので、これを含有する塗り床材は高硬度となると考えられる。

これらのことから、本研究ではイソシアネート成分として脂肪族イソシアネートである2,5(6)-ビス（イソシアネートメチル）ビスクロ[2.2.1]ヘプタン（NBDI）を使用する無黄変の塗り床材について、高い硬度と十分な可使時間を確保できる多分岐ポリオールの合成方法を検討した。

2 結果と考察

2.1 多分岐ポリオールの選定

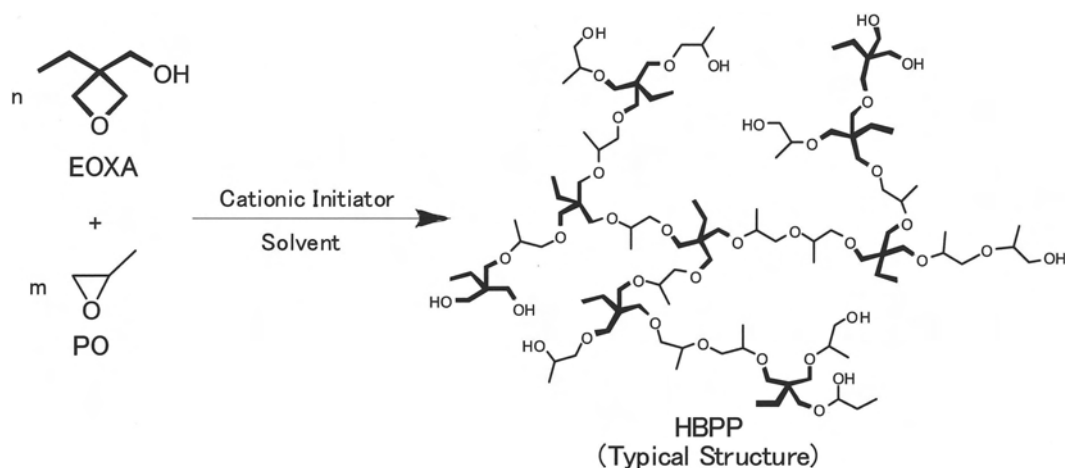
2.1.1 多分岐ポリオールのスクリーニング

まず、NBDIと組み合わせる多分岐構造を有するポリオールのスクリーニングを行った。多分岐ポリオールは、アジピン酸とエチレンオキシド変性トリメチロールプロパンからなるポリエステル型、ε-カプロラクタムと3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン(EOXA)の共重合体、プロピレンカーボネートとEOXAの共重

Table 1 Screening Results of Polyurethane Using Various Hyperbranched Polyols

Polyol	Polyester Type	Polycarbonate Type	Caprolactone Type	Polyether Type [HBPP]
Hardness ^{a)}	A65 - D56	A70 - D63	A82 - D57	D75 - D76
Blistering	Good - Fair	Poor - Fair	Good - Poor	Good

a) Hardness was measured after 7 days by shore D or JIS-A.



Scheme 1 Preparation of Hyperbranched Polyol from EOXA and PO

合体，酸化プロピレン (PO) とEOXAの共重合体を用いた。これらのポリオールについて、NBDIとのウレタン化反応時の発泡状態及び完全硬化後の硬度を指標に比較した結果、Table 1に示すようにPOとEOXAの開環反応で合成される多分岐ポリオール (HBPP) が両物性とも優れており、NBDIと組み合わせる多分岐ポリオールとして最適であることが示唆された。

2.1.2 HBPPの塗り床材用途での最適モノマー比

上記のスクリーニングで選択されたHBPPは、Scheme 1に示す開環反応でEOXAとPOから合成され、仕込み比率によってポリオールの水酸基数が変化するので、NBDIとの反応で生成するポリウレタン中の架橋密度はHBPPの共重合組成に影響される。そこで、

EOXAに対するPOのモル比を1.5~2.0として調製したHBPPを、ひまし油で同じ平均水酸基当量 (1水酸基あたりの分子量) に調整後、対応する当量数のNBDIと反応させて得たポリウレタン樹脂について、MDI系の高硬度床材であるプライアデック® HF-3500と機械物性を比較した (Table 2)。HBPPを使用したポリウレタンは共重合組成によらずHF-3500と同等以上の硬度を有した。また、引張及び引裂強度はPO比率が上昇するに従い高くなった。これは、HBPPをひまし油で希釈し水酸基当量を調整しているため、PO比率が高く水酸基価の低いHBPPの方がひまし油に対する混合割合が多くなり、結果としてアルコール成分の官能基数が高くなるためであると考えられる。すなわち、多

Table 2 Influence of Molar Ratio of PO to EOXA on Performance of Polyurethane Resin

		PO/EOXA of HBPP				PLAYADEK®
		1.5/1	1.7/1	1.9/1	2.0/1	HF-3500
Isocyanates	NBDI	NBDI	NBDI	NBDI	c-MDI	
Hardness	(Shore D)	70	69	72	72	69
Tensile Strength ^{a)}	(MPa)	19	21	23	24	17
Elongation ^{a)}	(%)	75	88	80	61	58
Tear Strength ^{a)}	(N/mm)	87	89	115	116	99
Resistance	Heat	-	Good	Good	-	Good
	Water	-	Good	Excellent	-	Good
	Wet Heat	-	Fair	Excellent	-	Good

a) JIS K-6911

Table 3 Evaluation of Floor Coatings

	HBPP 1.9/1 ^{a)}	PLAYADEK® HF-3500
Initial Viscosity of Formulation (mPa·s)	1800	2500
Workable Period (min)	97	61
Hardness ^{b)} After a day	64	48
	Two weeks	79
Wear Resistance	Excellent	Good

a) Molar ratio of PO/EOXA. b) Shore D

分岐構造による架橋密度のアップが機械強度の向上に寄与することを示唆している。一方、伸び率も試験を行った全ての組成でHF-3500以上であったが、PO/EOXAが1.7及び1.9の時に高くなる傾向が見られた。このことから、PO/EOXAが1.7と1.9であるHBPPから得たポリウレタン樹脂について、耐熱、耐水、耐湿熱条件下で機械物性を比較したところ、PO/EOXA比率が1.9のHBPPの方がより優れていた。

さらに、PO比率が1.9のHBPPを用いて塗り床を調製し、施工性、耐摩耗性、耐光性を評価した (Table 3, Fig. 1)。HBPPを用いたポリウレタン床材は、HF-3500に比べて初期粘度が低く可使時間も長いにもかかわらず、1日後及び完全硬化後の硬度が高いことが確認された。後述するようにHBPPは1級と2級の水酸基を併せ持つ多分岐構造を有しており、この2級水酸基の存在から可使時間が長くなり、多分岐構造により官能基数が高くなるので養生後の硬度が高くなっていると考えられる。

HF-3500は一般のエポキシ床材に比べて耐摩耗性が良好であるが、HBPPを使用した床材はこのHF-3500に比べて5倍以上の耐摩耗性を有する特徴がある。これは、HBPPが11以上という高い平均官能基数の多分岐構造を有することから、結果的に床材中のウレタン結合濃度が高くなるためと考えられる。また、HBPPと

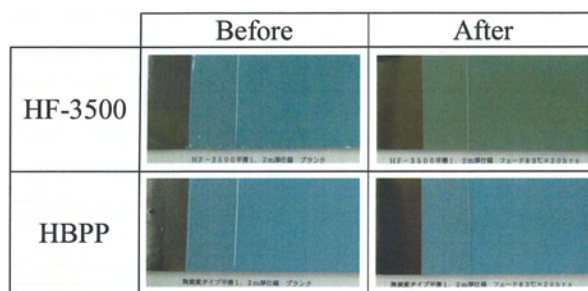


Fig. 1 Light-resistance test of HBPP and HF-3500. The test sample was exposed for 20 hrs at 83°C by Fade-O-meter.

NBDIを主成分とする塗り床材組成物はポリウレタン中に芳香族を有しないことから、Fig. 1に示すようにHF-3500に比べて高い耐光性を示した。

以上より、NBDIをイソシアネート成分とするポリウレタン樹脂組成物において、アルコール成分としてHBPPを用いることで、優れた機械強度と良好な施工性を両立した無黄変塗り床材が得られることがわかった。

2.2 安定した品質のHBPP合成

HBPPはScheme 1に既述した反応に従って、ルイス酸やヘテロポリ酸などの酸性触媒を開始剤として開環重合させることで合成できることが知られている^{5,6)}。しかし、HBPPは発熱を伴う開環重合で合成され、工業的に安定した品質で平均分子量や粘度などの諸物性を制御できる合成法については不明な点が多い。そこで、HBPPの合成法について詳細に検討した。Table 4に反応における添加順序、溶媒、触媒などの影響を示す。

2.2.1 添加順序

HBPPの合成ではモノマーと触媒を混合すると即座に反応が始まるため、モノマーもしくは触媒どちらかを、反応熱を制御しつつ反応系に供給する必要がある。そこで、反応時の添加順序について検討したところ、触媒滴下の方がモノマー滴下より低い平均分子量のHBPPが得られた (Table 4, Entry 1 and 2)。しかし、

Table 4 Results of Ring Opening Reaction of PO and EOXA^{a)}

Entry	Dropwise Feeding	catalyst	Solvent	Feeding Period [hrs.]	Temperature [°C]	Average Molecular Weight ^{f)}	
						M _n	M _w
1	Catalyst	HPF ₆ ^{b)}	Et ₂ O	0.2	< -13	890	2170
2	Monomers	HPF ₆ ^{b)}	Et ₂ O	2.5	< -22	1250	3620
3	Monomers	HPF ₆ ^{b)}	Et ₂ O	2.5	20	1350	3030
4	Monomers	HPF ₆ ^{b)}	MTBE ^{d)}	2.1	20	1080	2290
5	Monomers	BF ₃ ^{c)}	MTBE ^{d)}	1.0	20	1930	4540
6	Monomers	BF ₃ ^{c)}	CPME ^{e)}	1.0	20	1970	4900

a) Molar Ratio of PO/EOXA and concentration of monomers were 2.0/1.0 and 50 wt% respectively.

b) HPF₆: 60% solution of hexafluorophosphoric acid, c) BF₃: boron trifluoride diethyletherate,

d) MTBE: methyl tert-butyl ether, e) CPME: cyclopentyl methyl ether, f) Determined by SEC.

Table 5 Influence of Water Content on Activity of Catalysts^{a)}

Entry	catalyst ^{b)}	H ₂ O		Feeding Period [hrs.]	Conversion of EOXA (%) ^{d)}	
		mol% ^{c)}	mol% ^{c)}		After the Addition	End of Reaction
1	HPF ₆ (Lot A)	0.25	-	2.1	40.0	97.0
2	HPF ₆ (Lot B)	0.25	-	1.0	24.3	ND
3	HPF ₆ (Lot B)	0.25	0.25	1.0	91.0	ND
4	BF ₃	0.25	-	1.0	92.0	97.1
5	BF ₃	0.25	0.35	1.0	85.1	97.6

a) Molar Ratio of PO/EOXA was 2.0. The concentration of monomers is 50% in the MTBE.

b) See the footnote at Table 4. c) Molar percentage to all monomers. d) Conversion was measured by GC.

触媒滴下法では発熱の除熱のため反応温度を-10℃以下に保つ必要があるが、モノマー滴下法では20℃でも反応が可能であり、平均分子量の違いも少ない (Table 4, Entry 2 and 3)。さらに、密閉系でPOの沸点以上で反応させた場合でも重合が進行することが確認された。よって、工業的なスケールでの合成では、滴下速度で反応温度が容易に調整できるモノマー滴下で反応させることが好ましい。

2.2.2 反応溶媒

一般にカチオン開環重合では後処理の簡便性からジエチルエーテルやハロゲン系のジクロロメタン等の溶媒⁹⁾が使用される。前者は引火点が-45℃と非常に低く、かつ、過酸化物の生成の危険性があり、後者も揮発性が高く作業環境や水系、大気系への排出規制がある。そこで、より引火点が高いエーテル系の溶媒である、メチル tert-ブチルエーテル (MTBE) やシクロペンチルメチルエーテル (CPME) の使用を検討したところ、溶媒によらずジエチルエーテル使用時とHBPPの平均分子量に大きな違いはみられなかった (Table 4, Entry 3-6)。特に、MTBEは1年経過後でも過酸化物の生成が5ppm以下であり、ジエチルエーテルが70日間保管後に約70ppmに達することと比較して安定性の高い溶媒と言える。また、残留溶媒の点から、沸点が106℃であるCPMEよりMTBEの使用が適している。

2.2.3 反応触媒

触媒は、ヘキサフルオロリン酸 (HPF₆) の方が、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (BF₃) を使用した場合より平均分子量が小さくなる傾向があり、粘度の点から好ましいと考えられる (Table 4, Entry 4 and 5)。しかし、Table 5に示すEOXA転化率からの詳細な検討から、HPF₆は有効成分濃度の変動によると考えられるモノマー転化率の変動があった。さらに、触媒活性は反応系に存在する水分含有量により大きく変動した。一方、BF₃は孤立電子対を有する化合物と錯形成できることが知られており、水分存在下でも触媒活性の変動がない。このことは、Fig. 2のa)及びb)に示した

¹⁹F-NMRにおいて水に添加の有無によらずBF₃錯体のケミカルシフトである-150ppm付近にピークが確認されることから支持される。したがって、開環重合において安定した品質を得る点から、触媒活性が安定しているBF₃がHBPPの反応触媒に適している。

2.2.4 反応温度

BF₃触媒使用時の反応温度の影響を検討した結果、反応温度が高いほど、モノマー転化率が低くなる傾向が見られ、反応温度が50℃以上ではモノマーが残存し反応完結しない。そこで、40℃と60℃の反応混合物を¹⁹F-NMRで比較したところ、反応温度60℃ではFig. 2のc)に示すように、BF₃に由来するピークは完全に消失しており、BF₃アルコールやフッ素化されたMTBEなどの有機フッ素化合物に由来すると考えられる-180ppm

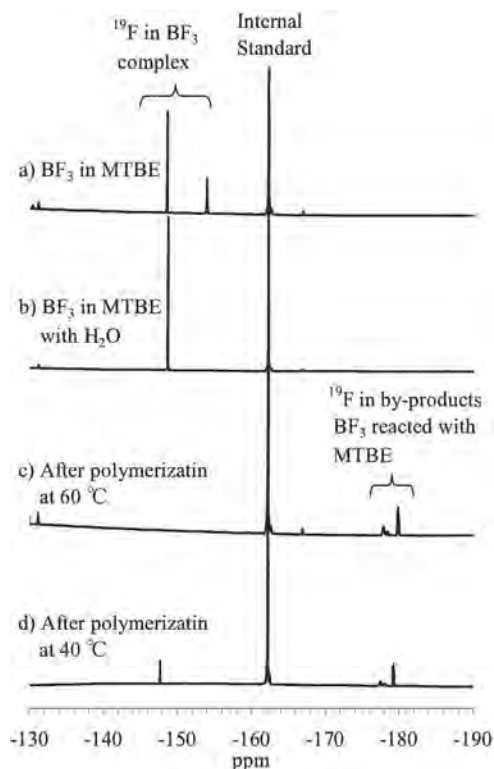


Fig. 2 ¹⁹F NMR of BF₃ solution and reaction mixture.

付近のピークが観測された。一方d)の40℃の反応では、上記のBF₃の副反応に由来するピークも見られるが、BF₃のピークも残存しており、結果としてモノマーが完全に反応したものと考えられる。しかし、触媒量を0.75モル%以上に増加すれば、50℃でも反応が完結する。よって、BF₃は反応時溶媒等との副反応を起こすが、その反応は開環重合より遅く、反応温度は触媒量とのバランスで調整可能である。

2.2.5 HBPP中の残存モノマー低減検討

床材用ポリウレタンでEOXAがHBPPに残存した場合、EOXAもNBDIと反応することから物性低下の原因となるので、HBPPの残存EOXAを低レベル（1%以下）に抑えることが重要となる。しかし、反応温度20℃で触媒溶液へPOとEOXAの混合モノマーを滴下する方法で開環反応させた場合、POは100%反応するが、EOXAの残存量が多く、POが全て反応したあとはEOXAの転化率が上昇しなかった。M. BednarekらのEOXA単独カチオン重合に関する報告⁷⁾では、BF₃触媒でEOXAを開環反応した場合モノマーの残存が避けられず、最も高い転化率は98%（クロロホルム中、60℃、>24hr）である。さらに、反応機構の検討から、EOXAの単独重合では、重合の進行に伴い高分子鎖内で水酸基が蓄積し、次第に分子内環化による重合停止が支配的になることが報告されている。このことから、POが存在すると重合中の活性末端はEOXAではなくPOに由来するカチオンとなっており、重合が停止しないが、POが完全に消費されると上記機構で重合が停止するため、POが100%反応した後はEOXAの転化率が上昇しないと推測された。

そこで、反応中は常時系内にEOXAとPOが共存できるように、EOXAよりPOの添加時間を長くした反応を検討した。Fig. 3にEOXAとPOを、それぞれ5時間及び8時間で添加した時の、モノマー添加直線と反応添加率とを示す。POは系内へ添加後直ちに反応しているが、EOXAは添加直線に対して転化率曲線が乖離しており、これが上記の機構でEOXAが残存する原因と考えられる。一方、EOXAの添加率は滴下終了1時間後で98%以上に達しており、POとEOXAを同じ速度で添加する

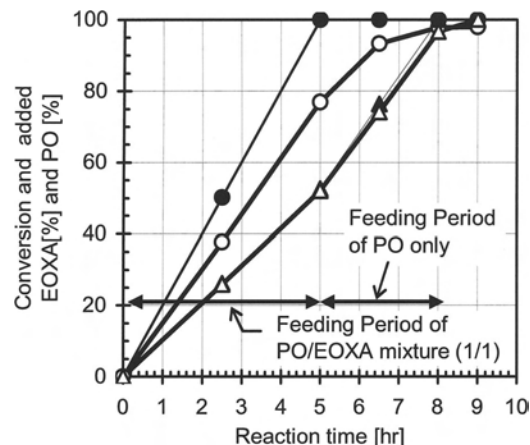


Fig. 3 Conversion and addition curve of monomers during the polymerization at 40 °C with 0.75 mol% BF₃: addition of EOXA (●) and PO (▲); conversion of EOXA (○) and (△).

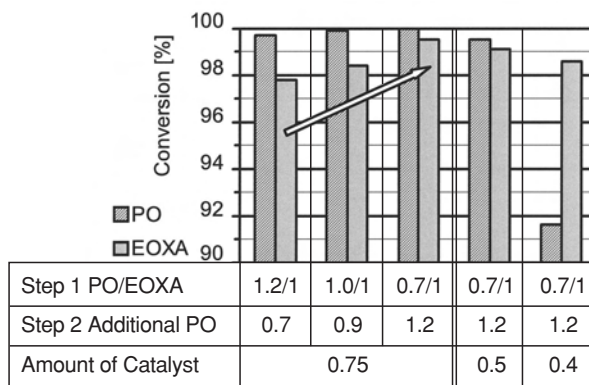


Fig. 4 Influence of monomer feeding method and amount of catalyst on conversion of monomers. Mixture of PO/EOXA (Step 1) and additional PO (Step 2) were dropwisely fed in 5hr and 3.3 hr respectively. Amount of catalyst means mol% to total amount of monomers.

場合に比べて転化率を改善できることが確認された。

さらに、HBPPを用いたポリウレタンの物性安定化のため残存EOXA含有量を低下させるべく、POとEOXAの添加速度の影響を検討した (Fig. 4)。HBPPとして最適化されたPO/EOXA=1.9の比率の場合、後半に単独で添加するPOの割合を増加することでEOXA添加率を向上できることがわかった。特に、EOXAに対して0.7倍モルのPOを同時に滴下し、残る1.2倍モルを

Table 6 Ratio of Hydroxyl Groups in HBPP and Unit Structure Connected to EOXA

Entry	Monomer Feeding		Molar Ratio of OH group in HBPP ^{a)}			Secondary OH group [%]	Unit Structure Connected to EOXA ^{a)}		
	Step 1 PO/EOXA	Step 2 PO					R=EOXA	R=PO	R=H
1	1.2/1	0.7	0.29	0.38	0.48	42	1.87	0.63	0.29
2	1.0/1	0.9	0.21	0.37	0.49	46	1.94	0.62	0.21
3	0.7/1	1.2	0.20	0.42	0.50	45	2.05	0.61	0.19

a) The ratio was determined based on ¹³C-NMR spectrum by using Cr(acac)₃ as relaxation agent.

EOXA滴下終了後に滴下することで、EOXA転化率を99%以上、すなわちHBPP中の残存EOXA含有量を0.5%以下に抑えることが可能である。また、この条件で開環反応を行うことで、触媒量をEOXAとPO総モノマーに対して0.5mol%まで低下させても反応を完結させることが可能である。

一方、HBPPは分子内にEOXAに由来する1級水酸基とPOの開環による1級及び2級の水酸基を有することから、緩和試薬を用いた¹³C-NMR分析にて、HBPPの構造に与えるモノマー添加方法の影響を検討した。Table 6にHBPP中に存在する各種水酸基の全EOXA骨格に対する割合、及び、EOXA骨格に隣接する各種置換基の割合を示す。Step 1のPO比率を低下させるに従い、EOXAに由来する水酸基が減少すると共に、EOXAに隣接する置換基としてEOXA及びHの割合の低下が見られた。これは、EOXA滴下中のPO供給量が少ない事に起因している。水酸基の組成に関しては、EOXA由来の水酸基が減少している分PO由来の水酸基が増加しているが、EOXAに由来する水酸基の含量が少ないことから、ポリウレタン床材の可使用時間に影響が大きいと考えられる1級と2級水酸基の割合への影響は小さく、ポリウレタン樹脂の物性への影響もほとんど見られない。

2.2.6 触媒除去

HBPPの反応で使用されるBF₃は反応後残存した場合、NBDIとのウレタン化反応において発泡の原因になるため、中和して除く必要がある。中和に無機塩基を使用した場合、これがポリオールへ若干溶解するためHBPPのpHが安定しない。また、有機塩基を使用した場合、中和塩がHBPPへ溶解するため完全除去できず、結晶が細かいことから濾別も困難で透明なポリオールが得られない。

一方、酸性物質の吸着除去にハイドロタルサイトが

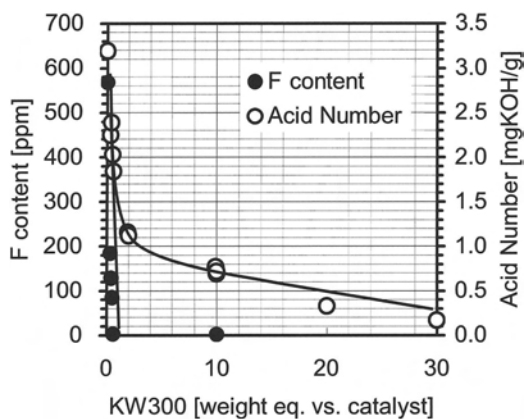


Fig. 5 Adsorption of BF₃ by KYOWAAD®300: residual F contents (●) and acid number (○).

有効であることが報告されている⁹⁾。このハイドロタルサイトとして協和化学工業株式会社製のキョワード®について、HBPPの酸価を指標に異なる組成を有する品番をスクリーニングしたところ、キョワード®300 (KW300) が有効であることが判明した。KW300による吸着処理では、吸着剤使用量とHBPPの酸価及び¹⁹F-NMRによる残留フッ素についてFig. 5の関係が得られ、フッ素含量はKW300の使用量を増加すると急激に低下し、BF₃に対して0.6倍重量の使用で定量限界以下になるが、酸価のKW300使用量依存性から明らかに2つの吸着挙動が存在することが示唆された。

そこで、HBPP中のBF₃の中和挙動を電位差滴定にて検討した結果、電位差0mV付近に変曲点を有する領域Aと塩基性でなだらかに中和が進行する領域Bが存在することが判明した (Fig. 6)。種々使用量のKW300で処理したHBPPについて、¹⁹F及び¹¹BのNMRにより検討した結果、領域AはFig. 5のフッ素含量の挙動に対応する過程であり、¹¹B-NMRでは-10~-20ppmにホウ酸誘導体と考えられるピークが残存する。さらに、中和を進めると塩基性領域に変曲点を有する領域Bが現れ、これはFig. 5のKW300を触媒に対して1倍以上の重量を使用した時の挙動に対応し、NMRのホウ酸誘導体のピークもKW使用量の増加に伴って消失する。したがって、後半の領域Bはフッ素がイオン交換された後に残存する弱酸性であるホウ酸及びその誘導体が中和される過程であると考えられる。HBPPの酸価測定はASTM D 1638に準拠したフェノールフタレインを指示薬とした方法で測定しており、その変色域がpH10~13であるため、ホウ酸及びその誘導体も酸価として測定される。一般にハイドロタルサイトによる吸着処理では、イオン交換によるアニオンの吸着と金属イオンの水酸化物吸着が同時に起こることが報告さ

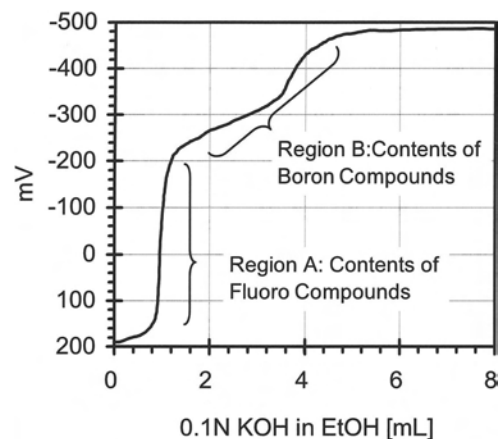


Fig. 6 Titration curve of reaction mixture: 10 g of reaction mixture was dissolved in 50 mL of DMF and titrated by KOH ethanolic solution.

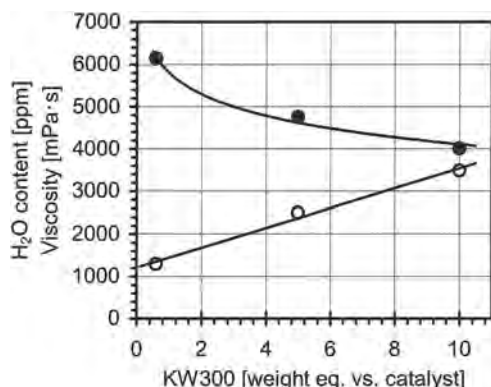


Fig. 7 Viscosity and water contents of HBPP after adsorption of BF_3 by KW300: viscosity (●) and water content (○).

れている⁹⁾。しかし、HBPP中の BF_3 をKW300で吸着処理する場合には、 BF_3 からのフッ素のイオン交換が優先して起こり、続いて弱酸性であるホウ酸及びその誘導体が吸着されていると考えられる。したがって、HBPP中の BF_3 の吸着処理では、KW300の使用量の調整で、目的に応じた中和度合いのHBPPを合成する事が可能である。

一方、ウレタン塗り床材の作業性に関わる重要な物性としてHBPPの粘度がある。一般に粘度は平均分子量に相関するが、興味深いことに同じ反応液についてKW300の使用量を変化させて得られたHBPPの粘度が異なることがわかった。すなわち、KW使用量の増加に伴ってHBPPの粘度が低くなる傾向を示した (Fig. 7)。この傾向は、上記の結果から見てHBPPに残存するホウ酸及びその誘導体の影響であると推測される。一般に、ホウ酸はマンニトールやグリセロールなどの多価アルコールとキレーションする事が知られている⁹⁾。よって、KW300の使用量が少ない時には、HBPP中に残存するホウ酸が多くなるため、キレーションにより分子間架橋されている成分が多くなり、結果として粘度が高くなっていると推定される。言い換えれば、触媒処理に使用するKW300の量を調整することでHBPPの粘度調整が可能である。

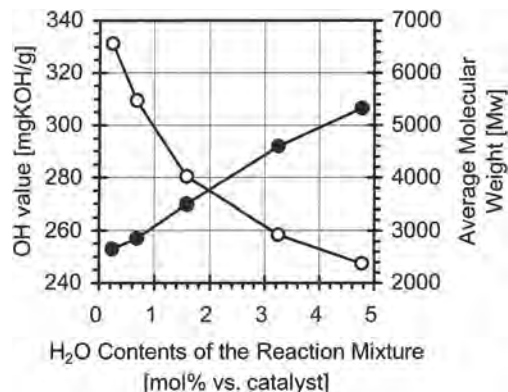


Fig. 8 Influence of water contents on the properties of HBPP: OHV (●) and average molecular weight (○).

2.2.7 反応溶媒の回収利用とHBPP物性

重合反応で使用する溶媒は環境の観点から回収再利用することが好ましい。上述のように、本反応では過酸化物の生成が少なく、かつ、沸点が比較的低いMTBEを使用しているため、容易に回収することが可能である。しかしながら、回収したMTBEでEOXAとPOの共重合を行った場合、HBPPの水酸基価と分子量が新品のMTBEを使用した場合と異なることがわかった。この原因を検討した結果、反応終了時には反応混合物中の水分含有量が200ppm以下であるにもかかわらず、吸着処理後のHBPP溶液ではKW300から溶出する水分の影響でFig. 7に示すように水分含有量が高くなることがわかった。さらに、この水分は溶媒回収工程でMTBEとともに蒸留され回収溶媒へ混入する。このことから、水分の反応への影響を検討した結果、反応時に系内存在する水分量とHBPPの水酸基価及び平均分子量にFig. 8に示す相関が確認された。上述したとおり、 H_2O は BF_3 と錯形成が可能であるため、MTBE中では触媒の失活に関与せず配位子として存在していると考えられる。しかし、モノマーが反応系に添加されると、 H_2O はモノマーと反応しジオール化合物を生成するので、結果として重合の成長点が多くなり、平均分子量が小さくなると共に、水酸基価が高くなると

Table 7 Properties of Polyurethanes by Using HBPP Prepared with Various Water Contents

Entry	Reaction ^{a)} Water content [mol%]	Properties of HBPP			Mechanical properties of Polyurethan				
		OH value [mgKOH/g]	Viscosity [mPa·s]	SEC Mw	Workable Period [min]	Hardness [shore D]	Tensile Strength [MPa]	Elongation [%]	Tear Strength [N/mm]
1	0.8	260	4608	6088	116	70	20	74	56
2	1.5	268	4264	4560	80	68	18	81	47
3	2.0	276	4096	4086	50	67	19	90	40

a) The reaction was carried out with 0.5 mol% of BF_3 at 40°C. Molar Ratio of PO/EOXA was 1.9 and the monomer mixture of PO/EOXA=0.7/1 was fed firstly and then residual PO was fed to the reaction mixture. The aftertreatment of reaction was done under the refluxing temperature for 2 hr by 0.6 weight equivalent vs. catalyst of KW300.

考えられる。

以上より、HBPPの合成で反応時系内水分量をコントロールすることで、さまざまな水酸基価や粘度（平均分子量）を有するHBPPを合成することが可能であり、反応で回収される溶媒も水分含有量を調整することで品質に影響なく再利用が可能である。

2.3 ポリウレタンの機械特性へ与えるHBPP物性の影響

以上述べた方法に従い、反応時の水分含有量を調整することで水酸基価、粘度、平均分子量の異なるHBPPを合成し、それぞれをNBDIと反応させて得たポリウレタンについて機械特性を比較した（Table 7）。回収MTBEと同程度の水分含有量で合成したHBPP（Entry 1）は、Table 3で示したものと同等の機械特性を有した。一方、反応時の水分含有量を増加させ、HBPPを高水酸基価、低粘度とすることで、硬度は若干低下するものの、硬化が速くかつ伸びの良いポリウレタンが得られた。すなわち、反応時の水分含有量を調整することで物性の異なるHBPPを作り分けることができるので、用途に合わせた塗り床材の設計が可能となる。

3 結論

脂肪族イソシアネートを使用する無黄変ウレタン塗り床材用のアルコール成分として、EOXAとPOの開環共重合で合成されるHBPPを使用することで、作業性に優れ、かつ、高硬度な床用被覆物が得られる。

また、HBPPは溶媒で希釈したBF₃溶液へ、モノマーであるEOXA及びPOをそれぞれ異なる速度で供給することにより、残存モノマーを1%以下に抑えて開環共重合させることで合成できる。さらに、反応系に存在する水分含有量や触媒吸着処理剤の使用量を調整することで、さまざまな粘度、平均分子量、水酸基価を有するHBPPを合成することが可能である。

現在、本報告で得られた知見をもとに、無黄変・高硬度・環境対応型ウレタン塗り床材用の多分岐ポリオールとして、HBPPが数百kgスケールで安定した品質で合成できることが確認され、数tスケールの製造が準備されている。

4 実験

4.1 試薬

POは関東化学株式会社製の酸化プロピレン（試薬特級）を、EOXAは東亜合成株式会社製の3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（商品名：アロンオキセ

タン® OXT-101）を未精製で使用した。また、溶媒は和光純薬工業株式会社製のジエチルエーテル（試薬特級）、ゴードー溶剤株式会社製のメチル tert-ブチルエーテル（MTBE）、日本ゼオン株式会社製のシクロペンチルメチルエーテル（CPME）を、触媒はシグマアルドリッチジャパン株式会社製のヘキサフルオロリン酸（60%水溶液）、森田化学工業株式会社製の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を使用して反応を行った。一方、後処理で使用したハイドロタルサイトは協和化学工業株式会社製のキョーワード®の#300SNを使用した。

4.2 実験装置

4.2.1 常圧反応

反応温度25℃以下の重合反応は、攪拌装置付きガラス製丸底フラスコに所定量の溶媒及び触媒を仕込み、氷水浴上で所定の温度を維持しつつ、EOXAおよびPOを定量ポンプで滴下し、さらに攪拌を続けた。GCの内部標準法で残存モノマー量を決定し反応を終了した。反応終了後、KW300を添加し2時間還流後、室温にてKW300を濾別して得た濾液から、溶媒を溜去することによりHBPPを得た。

4.2.2 加圧反応

反応温度が25℃以上の反応は、1000mLオートクレーブ（耐圧5MPa）を使用する以外は、常圧反応と同様の操作を行うことによりHBPPを得た。

4.3 分析

4.3.1 モノマー転化率及び残留量の測定

反応溶液中のモノマー及びHBPP中の残存モノマーは、n-ノナンを内部標準物質として、キャピラリーガスクロマトグラフィー（カラム：DB-1）にて、EOXA及びPOの含量を測定し算出した。

4.3.2 平均分子量測定

HBPPの平均分子量は、昭和電工株式会社製のShodex® KF-802（2本）、KF-803、KF-804を接続した日本ウォーターズ株式会社製の装置を用いて、THFを溶媒としたサイズ排除クロマトグラフィーで得られるクロマトグラムから、標準ポリスチレンで作成した検量線を用いて算出した。

4.3.3 NMR測定

¹H-NMR：HBPP中のPO/EOXA比率は日本電子株式会社製のJNM LA300にて、DMSO-d₆に溶解しTMSを基準物質として測定したスペクトルから算出した。

¹³C-NMR：120mgのHBPPを0.5mLのDMSO-d₆に溶解し、緩和試薬Cr(acac)₃を約10mg添加し、日本電子株式

会社製のGSX-400にてゲートデカップリング法にて測定し、各ピークの積分比よりHBPP中の水酸基の比率などを算出した。

¹⁹F-NMR：HBPPのMTBE溶液に、濃度既知の2,6-ジフルオロベンズアミドのDMSO-d₆溶液を封入したキャピラリーを入れ、日本電子株式会社製のJNM-ECA600にて測定したスペクトルの積分値から、Fの含有量を算出した。

¹³B-NMR：HBPPをDMSO-d₆に溶解し、日本電子株式会社製のJNM-ECA600にてスペクトルを測定し、別途測定したホウ酸のケミカルシフトからホウ素化合物のケミカルシフトを決定した。

4.3.4 酸価

5gのHBPPを、30mLのトルエン/エタノール=7/3の混合溶媒に溶解し、0.1Nのアルコール性KOH溶液にてフェノールフタレインを指示薬として滴定し、酸価を試料1gの酸分に相当する水酸化カリウムのミリグラム数として算出した。

4.3.5 水酸基価

1.8gのHBPPをアセチル化剤（無水フタル酸のピリジン溶液）に溶解し100℃にて2時間加熱後、10mLの水を加え0.5N-KOH水溶液でフェノールフタレインを指示薬として滴定し、水酸基価を無水フタル酸と試料中の水酸基の反応により生じたフタル酸ハーフエステルを中和するのに要する水酸化カリウムの試料1gに対するミリグラム数として算出した。

5 参考文献

- 1) 三洋化成工業株式会社, 特開昭57-92015 (1982).
- 2) 大日本インキ化学工業株式会社, 特開2001-187863 (2001).
- 3) 高田 泰廣, *DIC Technical Review*, 6, 74 (2000).
- 4) 古川 睦久, *高分子加工*, 45(10), 434 (1996).
- 5) DIC株式会社, 特許第4114012号 (2008).
- 6) Yiyong Mai, Yongfeng Zhou, and Deyue Yan, *Macromolecules*, 38, 8679 (2005).
- 7) Melania Bednarek et. al, *Macromolecules*, 34, 5112 (2001).
- 8) 宮田 茂男, *Gypsum & Lime*, 187, 333 (1983).
- 9) J. C. Bailar JR et. al, eds, "COMPRHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY", vol 1, P.886, Pergamon Press Ltd.



DIC株式会社
R&D本部
新機能材料研究所
機能材料1グループ
主任研究員
生島 直也
IKUSHIMA Naoya



DIC株式会社
樹脂第二技術本部
ディスプレイ技術
グループ
主任研究員
森脇 雅幸
MORIWAKI Masayuki



DIC株式会社
樹脂第二技術本部
ウレタン技術2グループ
大木 俊博
OOKI Toshihiro

熱分解GC-MS法によるエポキシ樹脂硬化物の組成分析

打矢 裕己, 小林 恒夫

Composition Analysis of Cured Epoxy Resin by Pyrolysis GC-MS

UCHIYA Yuuki and KOBAYASHI Tsuneo

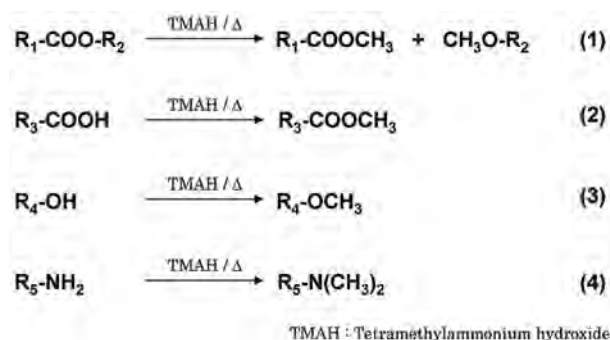
Epoxy laminates composed of a brominated bisphenol A (BPA) epoxy resin and an epoxy o-cresol novolac resin (ECN) were characterized using pyrolysis- gas chromatography- mass spectrometry (PY-GC-MS) and thermally assisted hydrolysis and methylation- (THM-) GC-MS. The brominated BPA epoxy resin could be debrominated by PY-GC-MS, but the debromination by THM-GC-MS did not proceed and the resultant was detected as brominated BPA-methylated derivatives which could easily be analysed. In the case of laminates including the brominated BPA epoxy resin and ECN, it was difficult to analyse phenols derived from the novolac by single-shot method using PY-GC-MS because of BPA decomposition. However, by double-shot method combining PY-GC-MS and THM-GC-MS, epoxy laminates including the novolac could successfully be determined by the detection of several phenols originating in the novolac without being much affected by BPA decomposition.

1 緒言

電子材料分野において使用されるエポキシ樹脂積層板は主剤である臭素化ビスフェノールA (BPA) 型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂と硬化剤をガラス繊維に含浸させ、熱処理により硬化させた成形物である。このような積層板の分析は無機系充填剤を大量に含む樹脂硬化物のため、IR法や熱分解GC法等の定性分析法に限定されてきた。また、積層板は一般的な有機溶剤に不溶のため、NMR法やGPC法等の分析法が適用できず、詳細な定性分析が困難であった。

近年、高分子分析分野においては、質量分析装置の高感度化、操作の簡便さ、低価格化によってGC法からGC-MS法が主流になってきた。さらに熱分解加熱炉の改良開発の結果、熱分解GC-MS法による研究が盛んに行なわれるようになった。

その中でも、熱分解 (Pyrolysis- : PY-) GC法で行なわれてきた微量の試料を瞬間的に熱分解する従来法だけでなく、試料を加熱しながらアルカリ加水分解条件下で試薬を用いてメチル誘導体化させるGC-MS法 (Thermally assisted Hydrolysis and Methylation- (THM-) GC-MS法、本稿では反応熱分解GC-MS法と呼ぶ) に関する分析事例が数多く報告されてきた¹⁻⁴⁾。例えば、Scheme 1の(1)式に示すようにエステル化合物はメチルエステル化合物とメチルエーテル化合物に分解・誘導体化される。この他にも(2), (3), (4)式のような末端カルボン酸基、水酸基、アミノ基もそ



Scheme 1

れぞれメチルエステル化合物、メチルエーテル化合物、ジメチルアミン化合物になることも知られている。熱分解GC測定では高沸点成分までGC分離することが多いため、300℃以上の高温下で測定可能な無極性または微極性のジメチルシロキサン系カラムがよく用いられる。このカラム使用時にはカルボン酸や水酸基のような極性基がある場合、液相との吸着現象によりピークがブロード・テーリングし、感度が低下する。この現象はメチル誘導体化することにより低減され、極性化合物の高感度分析が可能となり、微量成分の定性分析の際に有効な手法となっている。

熱分解GC-MS法は微量の試料を直接高温下で瞬間的に熱分解し、発生したガス成分をGC-MSに導入し分析する手法である^{4,6)}。熱分解加熱装置には加熱炉型、フィラメント型、誘導加熱型の三種類があるが、本

研究では温度可変が自由、かつ温度設定速度が速い加熱炉型を用いた。用いた装置は縦型構成で試料カップを固定した軸棒を加熱炉上部から自由落下方式で加熱領域へ導入し、試料カップ内の試料を瞬間的に熱分解させる。また、この軸棒を上下させることで加熱領域の内外への試料移動が可能であり、異なる加熱温度での測定、いわゆる多段階熱分解測定が容易となった⁷⁾。例えば、可塑剤や溶剤を含む高分子材料の場合、まず一段階目の低い加熱温度で低沸点成分である可塑剤や溶剤のみを試料から熱脱離させて分析する。その後、低沸点成分を除いたポリマーを二段階目の高い加熱温度で熱分解し、ポリマー成分を同定することができる。本稿では一段階で行なう一般的な瞬間熱分解法をシングルショット方式と呼び、二段階に分けて熱分解または反応熱分解測定する手法をダブルショット方式と呼ぶ。この測定方式により、積層板中の三次元架橋したエポキシ樹脂硬化物に対し、特定の部位を熱分解または反応熱分解させて分解物を分析することが可能となった。

そこで、本研究では、熱分解および反応熱分解GC-MS法により、積層板中の臭素化BPA型エポキシ樹脂の組成分析法を検討した。さらに、熱分解および反応熱分解GC-MS法を組み合わせた二段階方式により、積層板中のノボラック樹脂の組成分析法の検討を行なった。

2 実験

2.1 試料

積層板試料は [主剤+硬化剤] /ガラス繊維 ≒ 50/50wt比の試作成形品を切削し粉末状にして用いた。積層板Aは [主剤/硬化剤=低臭素化BPA型エポキシ樹脂/ジシアンジアミド (DICY)], 積層板Bは [高臭素化BPA型エポキシ樹脂/フェノールノボラック樹脂], 積層板Cは [(低臭素化BPA型エポキシ樹脂+オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (ECN)) /DICY], 積層板Dは [フェノールノボラック型エポキシ樹脂/フェノールノボラック樹脂] の組成物をそれぞれ使用した。

また、反応熱分解法におけるメチル化試薬は25% Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) メタノール溶液 (Aldrich社製) を用いた。

2.2 測定

熱分解GC-MS測定にはガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP2010 (島津製作所製) およびダブルショット・パイロライザーPY-2020D (フロンティア・

ラボ製)⁷⁾をそれぞれ用いた。試料量は全て有機成分として約100 μ g (積層板粉末試料としては約200 μ g) とした。

シングルショット方式：熱分解法では加熱炉温度500℃とし、反応熱分解法では加熱炉温度300℃、TMAHメタノール溶液添加量4 μ Lとした。TMAH添加は粉末試料を試料カップに秤量後、10 μ LマイクロシリンジでTMAHメタノール溶液を注入し行なった。

ダブルショット方式：一段階目は反応熱分解法、二段階目は熱分解法を用いた。加熱炉温度およびTMAHメタノール溶液添加量はシングルショット方式と同様としたが、一段階目で試料カップを加熱領域内に導入し、2分後に試料カップを領域外へ引き上げた。

3 結果および考察

3.1 臭素化BPA型エポキシ樹脂積層板

積層板に使われる汎用の低臭素化BPA型エポキシ樹脂はBPA骨格と2, 2', 6, 6'-Tetrabromo bisphenol A (TBBPA) 骨格を含む構造体であることが多い。そこで、最も単純な組成である積層板Aについて熱分解法 (シングルショット方式) による測定を行なった。その測定結果をFig. 1に示す。BPA骨格はBPAおよびモノグリシジルBPAとして検出された。BPAはグリシジルエーテル結合での開裂で生成し、モノグリシジルBPAは未反応エポキシ基が残存しているBPA単位がそのままグリシジルエーテル化合物として検出されたと推定される⁸⁾。また、BPAの分解により生成したフェノールやパライソプロペニルフェノール、パライソプロピルフェノールも検出された⁹⁾。一方、臭素化BPA骨格はモノ-, ジ-, トリブロム体 (ピークBr₁, Br₂, Br₃) として検出され (一部BPAも含む)、主成分であるはずのテトラブロム体は検出されなかった。Ludaら^{9,10)}やBalabanovichら¹¹⁾によるとTBBPAは270℃で分解による脱臭素によってトリブロムBPAに変化し、さらに270℃以上の高温では激しく脱臭素することを報告しており、Fig. 1の結果を裏付けるものである。積層板中に占める臭素化BPAの割合が高い場合は熱分解法により脱臭素してもモノ-, ジ-, トリブロムBPAなどから臭素化BPAが含有していると判断できるが、少量になるほど定性は困難と考えられる。なお、前述のグリシジルエーテル結合での開裂により検出されたBPAは脱臭素したBPAも含まれることが予想される。

次に、積層板Aの反応熱分解法 (シングルショット方式) による測定結果をFig. 2に示す。グリシジル基

開環部位はグリセリントリメチルエーテル (1,2,3-Trimethoxypropane) として, BPA骨格はBPAジメチルエーテル体 (2,2-Bis(4-methoxyphenyl)propane; ピーク a) およびモノ- α -ジオールBPAトリメチルエーテル体 (2-(4-(2,3-Dimethoxypropoxy)phenyl)-2-(4-methoxyphenyl)propane; ピーク b), ジ- α -ジオールBPAテトラメチルエーテル体 (2,2-Bis(4-(2,3-dimethoxypropoxy)phenyl) propane; ピーク c) として検出された。これはテトラメチルビスフェノールAジグリシジルエーテル/フェノールノボラック樹脂系硬化物⁴⁾やBPA型エポキシアクリレート硬化物¹²⁻¹⁴⁾に対して反応熱分解法を適用した報告事例とほぼ同様の傾向を示した。メチル化試薬として用いるTMAHメタノール溶液はTMAH水溶液でもメチル誘導体化されることは反応熱分解法が紹介された当初から知られている¹⁾。その後, 石田ら¹⁵⁾は芳香族ポリエステル樹脂へ

の適用事例内で反応熱分解機構について検討し, TMAH重水素化メタノール溶液を用いると, メチルエステル化合物以外に一部重水素化メチルエステル化合物が生成することを報告した。これらのことから, メチル誘導体化にはTMAHとメタノールの両方が関与していると考えられる。また, 臭素化BPA骨格はテトラ-およびトリブロム体のジメチルエーテル化合物 (2,2-Bis(3,5-dibromo-4-methoxyphenyl)propane; ピーク MBr₄ および2-(3-Bromo-4-methoxyphenyl)-2-(3,5-dibromo-4-methoxyphenyl)propane; MBr₃) として検出された。この結果は臭素化BPAを含むBPA型ポリカーボネートに対して反応熱分解法を適用しテトラブロムBPAジメチルエーテル化合物 (本稿のピーク MBr₄に相当) を検出した報告事例¹⁶⁾と同じ傾向を示しており, BPA型エポキシ樹脂に対しても適用できることが確認できた。以上の結果から, 熱分解法に比べ, 反応熱分解法は脱臭素反応の影響を軽減して臭素化BPA骨格やBPA骨格を定性するのに適した方法であることが明らかとなった。

次に, 積層板Aに比べ, 臭素化率の高い臭素化BPA型エポキシ樹脂を用いた積層板Bについて反応熱分解法 (シングルショット方式) による測定を行ない, 積層板Aと比較した結果をFig. 3に示す。積層板BはBPA骨格全てに臭素が結合した構造体を含むため, 予期したように, 反応熱分解法により検出される成分はMBr₄およびMBr₃ピークが主成分であった。一方, 積層板BからBPA骨格由来のピーク a, b, cは全

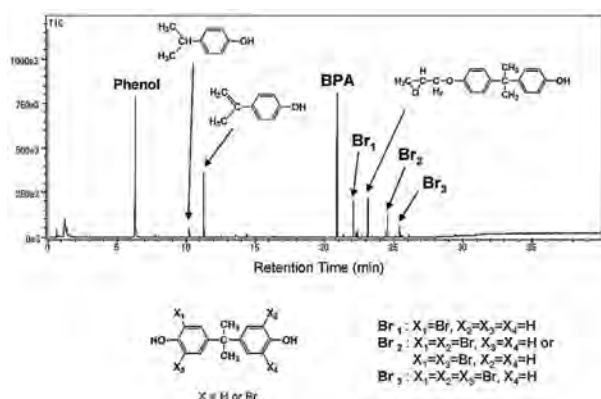


Fig. 1 Pyrogram of epoxy laminate-A by using Single-Shot method (PY-GC-MS). [Pyrolyser temperature: 500°C]

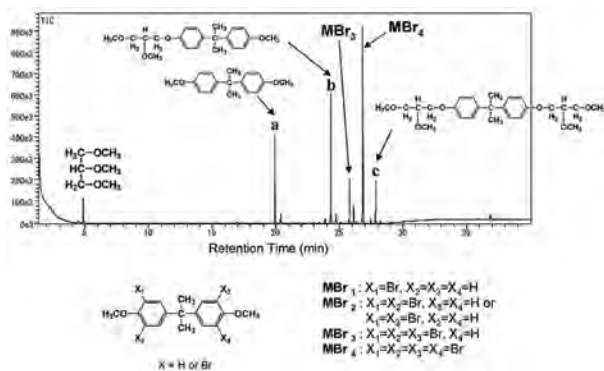


Fig. 2 Pyrogram of epoxy laminate-A by using Single-Shot method (THM-GC-MS). [Pyrolyser temperature: 300°C, TMAH solution: 4 μ L]

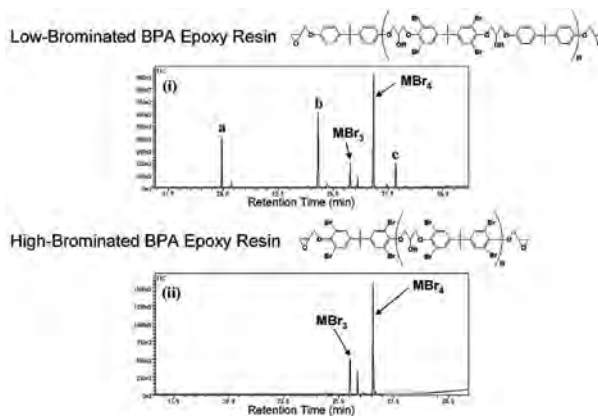


Fig. 3 Pyrograms of epoxy laminate-A and B by using Single-Shot method (THM-GC-MS); peak codes refer to compounds in Fig. 2.

([Pyrolyser temperature: 300°C, TMAH solution: 4 μ L])

- (i) epoxy laminate-A including low-brominated BPA epoxy resin,
- (ii) epoxy laminate-B including high-brominated BPA epoxy resin.

く検出されなかったことから、積層板Aにおけるピークa, b, cは臭素化BPA骨格が脱臭素した後に生成したピークではないことが明らかになった。これらの結果から、反応熱分解法の適用によりBPA骨格はピークa, b, cとして、臭素化BPA骨格はピークMBr₄, MBr₃としてそれぞれ検出されるため、この方法は試料中のBPAと臭素化BPAの含有比測定に適用できると考えられる。

3.2 臭素化BPA型エポキシ樹脂/ノボラック型エポキシ樹脂混合積層板

汎用積層板は主剤臭素化BPA型エポキシ樹脂に対し、さらにノボラック型エポキシ樹脂を加える場合も多い。そこで、積層板Cについて検討した。反応熱分解法および熱分解法（共にシングルショット方式）による測定結果をFig. 4に示す。通常ノボラック樹脂は熱分解法によりメチレン結合で切断することから、オルトクレゾールノボラック樹脂はフェノールのオルト位にメチル基を1つ以上含むオルトクレゾール、2,6-キシレノール、2,4-キシレノール、2,4,6-トリメチルフェノールが検出され、フェノールノボラック樹脂はオルト位およびパラ位のメチレン結合がランダムに切断し、フェノール、オルトクレゾール、パラクレゾール、2,6-キシレノール、2,4-キシレノール、2,4,6-トリメチルフェノールが検出される。Fig. 4(ii)の熱分解測定ではBPA骨格の分解によりフェノールや

パライソプロペニルフェノール、パライソプロピルフェノールが多量に発生するが、ノボラック樹脂由来のオルトクレゾールのピークが微小であるのでECN含有との判断が困難であった。一方、Fig. 4(i)に示した反応熱分解測定ではFig. 3と同様に臭素化BPA骨格由来物（ピークMBr₄, MBr₃）やBPA骨格由来物（ピークa, b, c）が検出されるが、ECN由来物はグリセリントリメチルエーテル以外検出されなかった。

そこで、反応熱分解法でECNなどのノボラック樹脂由来物が検出されない原因を調べるため、臭素化BPAおよびBPA骨格を含まない、全てフェノール骨格から構成される積層板Dについて温度300℃および400℃における反応熱分解法（シングルショット方式）による測定を行ない、反応熱分解法におけるノボラック樹脂の熱分解挙動を考察した。この測定結果をFig. 5に示す。Fig. 5(i)の温度300℃ではFig. 4(i)と同様にノボラック樹脂の分解物は検出されなかったが、Fig. 5(ii)の温度400℃になるとフェノール類が検出された。また、検出されたフェノール類はメチル化試薬があるにも関わらず、これらの水酸基がメチルエーテル化されていなかった。メチル化試薬はグリシジル基開環部位のアルカリ加水分解とメチル誘導体化で消費され、この反応は瞬間的に行なわれる。また、反応に寄与しない大過剰のメチル化試薬は加熱炉内に長時間滞在せず、テトラメチルアンモニウム塩が脱メチル化反応したトリメチルアミンや溶媒のメタノールとして気化する。TMAH試薬消滅後は400℃の加

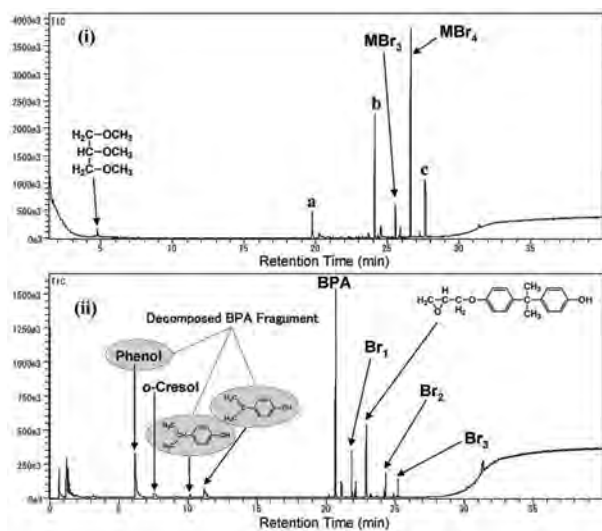


Fig. 4 Pyrograms of epoxy laminate-C by using Single-Shot method; peak codes refer to compounds in Fig.2.
 (i) THM-GC-MS [Pyrolyser temperature: 300℃, TMAH solution: 4 μL],
 (ii) PY-GC-MS [Pyrolyser temperature: 500℃]

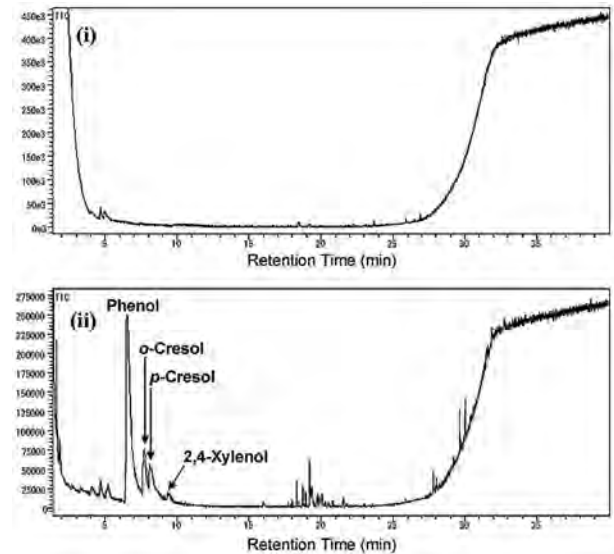


Fig. 5 Pyrograms of epoxy laminate-D by using Single-Shot method.
 (THM-GC-MS [Pyrolyser temperature: 300℃ (i) or 400℃ (ii), TMAH solution: 4 μL])

熱炉内に試料カップは置かれているため、試料は緩やかに熱分解し、フェノールノボラック樹脂由来のフェノール類が検出されたことが考えられる。これらのことから、試料カップ内にはメチルエーテル化されていないフェノールノボラック樹脂が存在していたことが示唆された。

そこで、これらの現象と二段階の熱分解測定が可能なダブルショット方式を利用して積層板中のノボラック樹脂の定性に応用できないかと考えた。このECNを検出するためのコンセプト図をFig. 6に示す。

積層板中では臭素化BPA型エポキシ樹脂やECNは硬化剤DICYにより三次元架橋構造を形成している。まず一段階目に温度300℃で反応熱分解測定を行ない、グリシジル基硬化部位を分解し、BPA骨格や臭素化BPA骨格、核体数の低いノボラック骨格(2,3核体)等を検出する。このとき、核体数の高いノボラック骨格(4核体以上)はメチレン結合が切断されずに試料カップ内に残渣として残る。続いて二段階目に高温(500℃以上)で熱分解測定を行なう。このとき、ノボラック樹脂中のメチレン結合は切断され、フェノール類を検出することから、積層板中のノボラック樹脂の有無を判断できると考えた。

ここで、積層板Cのダブルショット方式による測定結果をFig. 7に示す。ダブルショット方式一段階目の反応熱分解法(Fig. 7(i))において、Fig. 4(i)と同様に臭素化BPA骨格やBPA骨格が分解・メチル誘導体化され、各々の成分(ピークMBr₂, MBr₃, a, b, c)が検出された。ただし、核体数の低いノボラック骨格(2,3核体)は微量のため検出されなかった。続いてBPA骨格が減少した状態で二段階目の熱分解測定を行

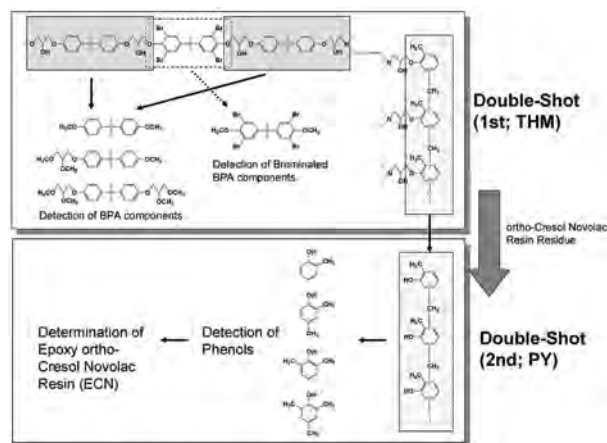


Fig. 6 Determination of epoxy ortho-cresol novolac resin (ECN).

なったところ (Fig. 7(ii)), 残存したノボラック樹脂骨格から発生するオルトクレゾールや2,6-キシレノール, 2,4-キシレノールの3種類のモノマーの発生量が増大した。このことから、大部分のBPA骨格は一段階目で分解・気化した結果、二段階目では積層板中にBPA分解物であるフェノールやパライソプロピルフェノール, パライソプロピルフェノールの発生量が減少したことが推定される。

ここで、シングルショット方式(熱分解法)とダブルショット方式(二段階目:熱分解法)の拡大比較図をFig. 8に示す。シングルショット方式に比べダブルショット方式の方がノボラック樹脂由来のフェノール類(オルトクレゾール, 2,6-キシレノール, 2,4-キシレノール)の発生量が多いことから、本方法はノボラック成分の有無を判定するのに適していると結論した。

最後に、ノボラック樹脂の熱分解挙動を調べた。一例として、フェノールノボラック型エポキシ樹脂未硬化物およびECN未硬化物、積層板Dをダブルショット方式による測定を行なった。これらの二段階目の熱分解測定結果をFig. 9に示す。全てフェノール骨格から構成されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂はフェノール核間のメチレン結合が三次元架橋であるため、フェノールやパラクレゾールを含むフ

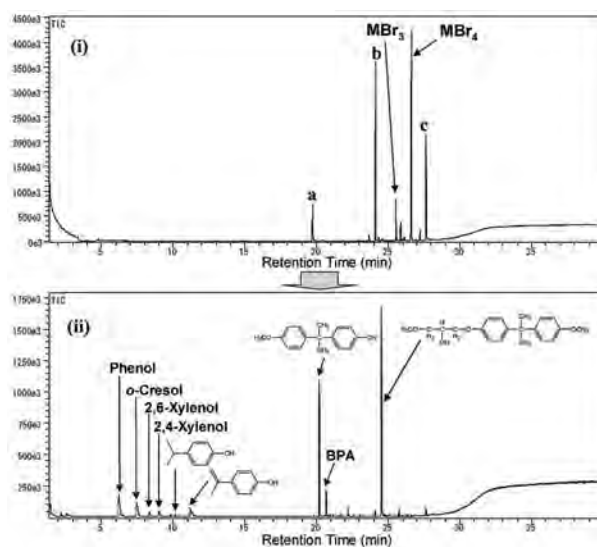


Fig. 7 Pyrograms of epoxy laminate-C by using Double-Shot method; peak codes refer to compounds in Fig. 2. (i) 1st Double-Shot [THM-GC-MS; Pyrolyser temperature: 300°C × 2 min, TMAH solution: 4 µL] (ii) 2nd Double-Shot [PY-GC-MS; Pyrolyser temperature: 500°C]

エノール類（フェノール，オルトクレゾール，パラクレゾール，2,6-キシレノール，2,4-キシレノール）が検出される（Fig. 9(i)）。一方，全てオルトクレゾール骨格から構成されるECNは前述したようにフェノールのオルト位にメチル基を1つ以上含むフェノール類が生成するため，フェノール，パラクレゾールを含まないフェノール類（オルトクレゾール，2,6-キシ

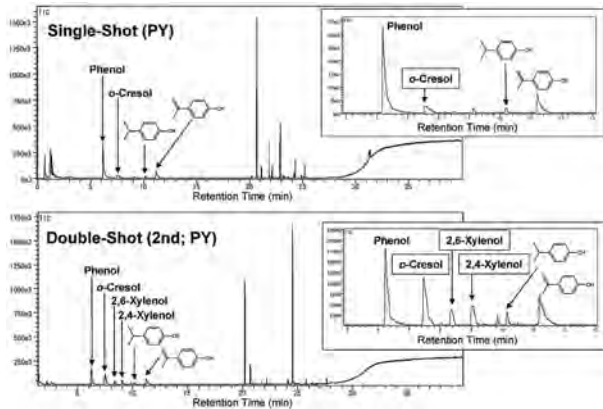


Fig. 8 Expanded pyrograms of epoxy laminate-C by using Single-Shot and Double-Shot methods. [Pyrolyser temperature: 500°C]

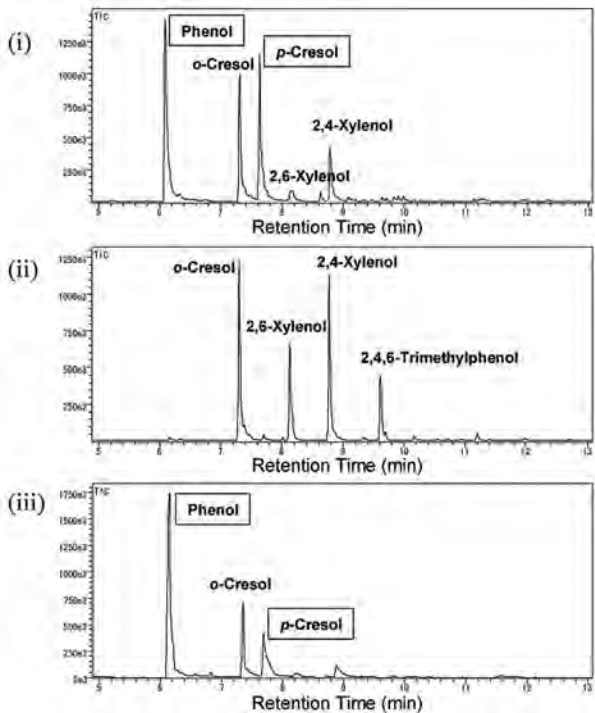


Fig. 9 Expanded pyrograms of novolac resins and epoxy laminate by using Double-Shot method. (2nd Double-Shot [PY-GC-MS; Pyrolyser temperature: 500°C])
 (i) epoxy phenol novolac resin, (ii) epoxy ortho-cresol novolac resin, (iii) epoxy laminate-D

レノール，2,4-キシレノール，2,4,6-トリメチルフェノール）が検出される（Fig. 9(ii)）。全てフェノール骨格を有する積層板Dはフェノールやパラクレゾールなどを検出し，Fig. 9(i)に類似した熱分解パターン（Fig. 9(iii)）となり，フェノールノボラック樹脂で構成されていることが推定できる。このことから，オルトクレゾールノボラック樹脂とフェノールノボラック樹脂の異なる含有率による熱分解パターンの違いから，含有するノボラック樹脂の結合様式を予測できると考えられる。

以上の結果から，ダブルショット方式により一段階目で臭素化BPA型エポキシ樹脂を，二段階目でノボラック樹脂を一括して定性できることがわかった。

4 結論

エポキシ樹脂積層板について，熱分解GC-MS法による組成分析を行なった結果，熱分解および反応熱分解GC-MS法を組み合わせた二段階方式により，エポキシ樹脂積層板中の臭素化BPA型エポキシ樹脂やノボラック樹脂の有無を一括して判断することが可能となった。

本研究の一部は2005年10月14日，第55回ネットワークポリマー講演討論会で口頭発表，2004年11月26日，第9回高分子分析討論会でポスター発表した内容であり，本稿は，ネットワークポリマー Vol.27, No. 3 (2006)に掲載された同名の報文を本誌用に編集したものである。

参考文献

- 1) 大谷肇，ぶんせき，292 (1991)。
- 2) 石田康行，大谷肇，柘植新，分析化学，47，673 (1998)。
- 3) J. M. Challinor, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 61, 3 (2001) .
- 4) 寒川喜三郎，大栗直毅編著“熱分解ガスクロマトグラフィー入門”，技報堂出版 (1994) p.166.
- 5) 武内次夫，柘植新共著“高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー”，化学同人 (1977) p.35.
- 6) 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会編“新版高分子分析ハンドブック”，紀伊國屋書店 (1995) p.53.
- 7) C. Watanabe, A. Hosaka, Y. Kawahara, P. Tobias, H. Ohtani, S. Tsuge, LCGC North Am., 20, 374 (2002) .
- 8) 柘植新，大谷肇共著“高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集”，テクノシステム (1977) p.290.

- 9) M. P. Luda, A. I. Balabanovich, A. Hornung, G. Camino, 2nd International conference on polymer modification, degradation and stabilisation , Poster presentation T23 (2002) .
- 10) M. P. Luda, A. I. Balabanovich, G. Camino, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 65, 25 (2002) .
- 11) A. I. Balabanovich, A. Hornung, D. Merz, H. Seifert, Polym. Degra. Stab., 85, 713 (2004) .
- 12) 延時由利子, 後藤貴和, 第2回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会要旨集 (1993) p.177
- 13) 松原秀樹, 吉田明日香, 大谷肇, 柘植新, 第6回高分子分析討論会講演要旨集 (2001) p.99
- 14) H. Matsubara, H. Ohtani, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 75, 226 (2006) .
- 15) Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 33, 167 (1995) .
- 16) 増田隆之, 大谷肇, 石田康行, 柘植新, 第5回高分子分析討論会講演要旨集 (2000) p.69



DIC株式会社
分析センター(千葉分室)
研究主任
打矢 裕己
UCHIYA Yuuki



DIC株式会社
分析センター
センター長
小林 恒夫
KOBAYASHI Tsuneo

High Quality Patterned Retarder for Transflective LCDs

HASEBE Hiroshi, KUWANA Yasuhiro, NAKATA Hidetoshi, TAKEUCHI Kiyofumi and TAKATSU Haruyoshi

A patterned retarder for transflective LCDs can be fabricated by photo polymerization of a liquid crystalline monomer. It is required for high quality patterned retarder that a pattern size is smaller than pixel size of LCDs and that retardation of the retarder is thermally stable against over 200°C. In addition, cross sectional shape of the pattern should be square as far as possible. We have optimized fabrication processes of the retarder and the liquid crystalline monomer to achieve these requirements and have attained critical dimension (CD) < 15 μm, projection length (PL) < 5 μm, normalized retardation after 60 minutes heating at 240°C > 90%, which are required for mobile Transflective LCDs.

1 Introduction

An in-cell patterned retarder makes it possible to improve brightness and contrast ratio of transflective LCDs.¹⁻³⁾ The retarder can be obtained by in-situ photo polymerization of a liquid crystalline monomer through a mask then flushing away of non-polymerized region.

It is important that resolution of the pattern is higher than that of a pixel of the LCDs because the pixel must be divided into transmissive and reflective area. In addition, cross sectional shape of the pattern should be square as far as possible, to distinctly divide transmissive and reflective area of the LCDs.

High thermal stability of the retarder is also important because the retarder is heated over 200°C during LCD fabrication processes such as sputtering to form ITO electrode on the retarder and baking to make polyimide alignment layer on the electrode. Change in retardation is necessary to keep a minimum through these high temperature processes.

We have focused on optimization of fabrication processes and liquid crystalline monomer (UV-curable liquid crystal) to meet these requirements.

2 Fabrication process

Fig. 1 presents processes to make the retarder. First, the UV-curable Liquid Crystal (UV-curable LC) is coated on a glass substrate with an alignment layer. Next, the UV-curable LC is irradiated with UV light

through a mask at room temperature to polymerize. Then the UV-curable LC in non-polymerized region is flushed away by using an organic solvent. As a result, a patterned retarder is obtained.

In this study, we have optimized UV energy, flushing time, gap which is distance between the mask and UV-curable LC layer illustrated in Fig. 1.

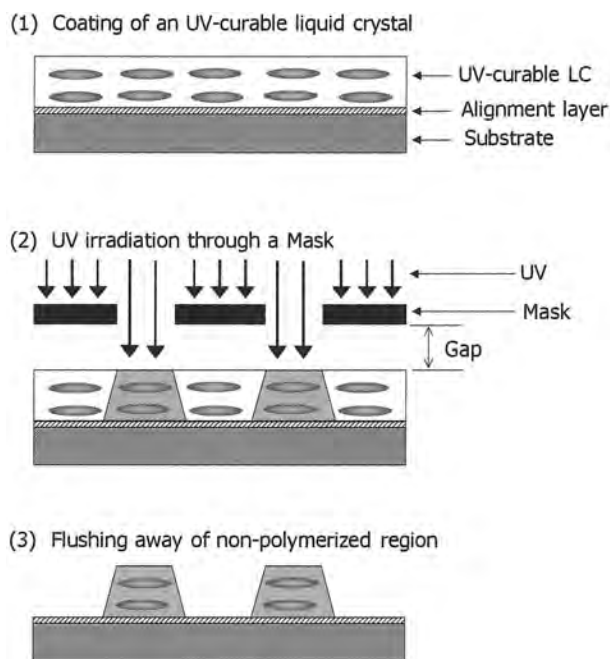


Fig. 1 Fabrication process of patterned retarder.

2.1 Cross sectional shape

Fig. 2 shows an example of SEM image of the patterned retarder. Contrast to lithographic material for a semiconductor, edge shape is rounded, which is disadvantageous for image quality of LCDs because retardation change becomes visible at boundary between transmissive and reflective area. Therefore, edge shape of the pattern should be square as far as possible.

Fig. 3 presents definition of cross sectional shape of the pattern. Critical Dimension (CD) is the smallest dimension of pattern correctly resolved. Our target is to achieve Critical Dimension < 15 μm and Projection Length (PL) < 5 μm when retardation value is half wave, to use the retarder for mobile LCDs.

2.2 UV energy

Table 1 summarizes effect of UV energy on CD, Side Wall Angle (SWA) and PL. It is found that LC-2 is

better material than LC-1 and that lower UV energy leads to a better CD. Therefore, we decided to use LC-2 for further optimization of fabrication processes. In case of using LC-2 with UV energy = 60 mJ/cm², we attained CD = 15.6 μm and PL = 5.9 μm and almost fulfilled our target. However, it is found that the retarder is undercure when UV energy is 60 mJ/cm². Therefore, it is required to polymerize by UV energy > 60 mJ/cm².

2.3 Gap

Fig. 4 shows dependence of CD on the gap. It is clear that narrowing gap leads to better result. CD is improved to around 20 μm even in case of 140 mJ/cm².

Fig. 5 shows dependence of PL on the gap. As the case with Fig. 4, PL is also substantially improved to under 4 μm when the gap is decreased. These results mean that our target can be achieved by narrowing gap even in case of UV energy = 100 mJ/cm². However,

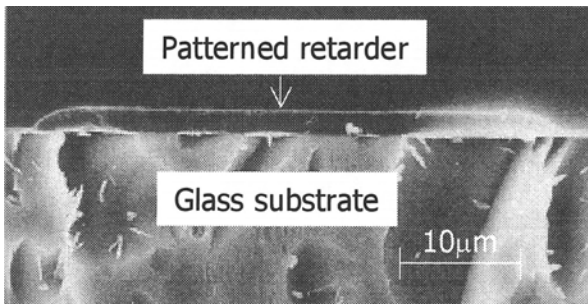


Fig. 2 SEM image of cross sectional shape of patterned retarder.

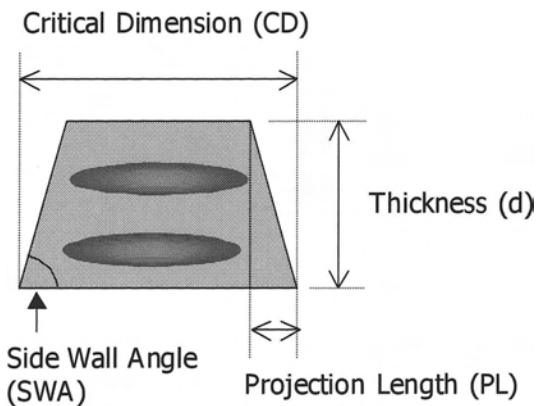


Fig. 3 Definition of cross sectional shape of pattern.

Table 1 CD, SWA and PL vs. UV Energy

UV-curable LC	UV energy (mJ/cm ²)	CD (μm)	SWA (degree)	PL (μm)
LC-1 Δn = 0.17	60	125.0	6.5	14.1
	100	> 140.4	4.4	20.7
	140	> 140.4	4.2	21.7
LC-2 Δn = 0.17	60	15.6	15.2	5.9
	100	31.3	15.7	5.7
	140	78.7	16.8	5.3

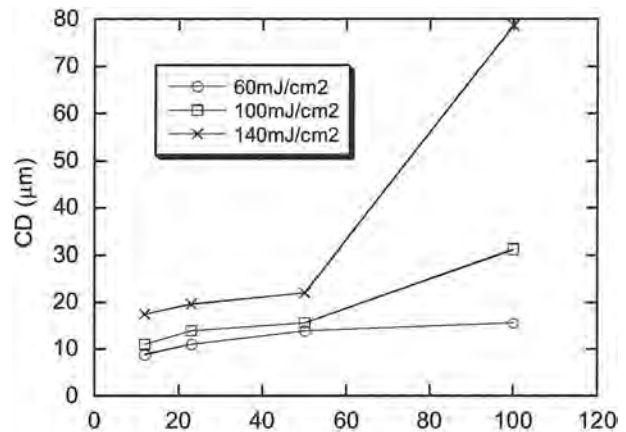


Fig. 4 Dependence of critical dimension (CD) on gap.

we encountered production difficulties to narrow the gap under 50 μm through this experiments. Taking production tolerance into consideration, the gap was fixed to 100 μm for further optimization.

2.4 Flushing time

Fig. 6 plots PL against flushing time. There is a steep decrease in PL from 7.5 μm to 6.0 μm by increase of flushing time from 15 to 30 seconds. Contrary to this, PL almost remains at 5.7 μm over 30 seconds. This means that it is preferred to flush over 30 seconds to obtain better PL and to ensure process margin.

Fig. 7 presents the variation in thermal stability, which is defined by $R_{60}/R_0 \times 100$ (%) [R_0 is retardation before heating. R_{60} is retardation after heating for 60 minutes at 240°C] as a function of flushing time.

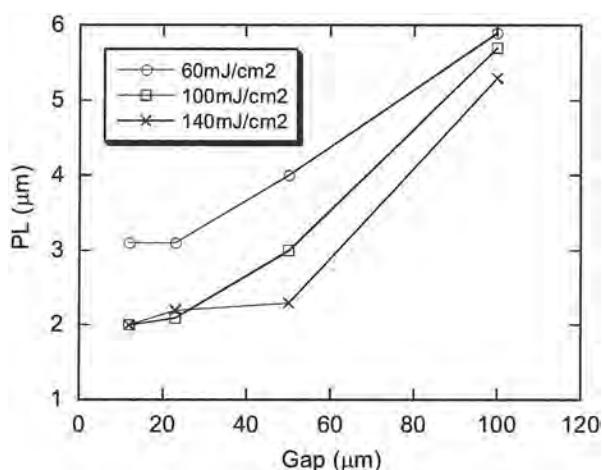


Fig. 5 Dependence of projection length (PL) on gap.

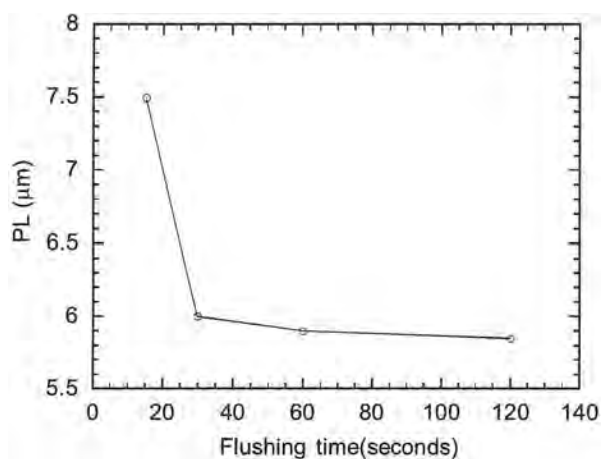


Fig. 6 Correlation between projection length (PL) and flushing time.

Thermal stability increases with flushing time and reaches almost constant at flushing time=60 seconds. Therefore, flushing time should be longer than 60 seconds to satisfy both of better PL and thermal stability.

3 UV-curable LC

We have optimized UV-curable LC material to achieve the target on the condition that thickness of retarder (d) = 1.6 μm , UV energy = 100 mJ/cm^2 , the gap = 100 μm and Flushing time = 60 seconds. Patterning characteristics of conventional material (LC-2) and optimized materials (LC-3 and LC-4) are summarized in Table 2. The target, $CD < 15 \mu\text{m}$ and $PL < 5 \mu\text{m}$ are achieved by using LC-4 material.

Fig. 8 shows an example of polarizing photomicrograph of patterned retarder with various width of pattern (Line/Space = 1/1), which is made of LC-4. It is clear that $CD < 15 \mu\text{m}$ is achieved.

4 Thermal stability of retarder

We measured thermal stability of the retarder made of LC-4 and investigated effect of post UV-irradiation (200 mJ/cm^2) after the flushing on the stability. Fig. 9 plots retardation normalized by initial value against heating time at 240°C. It is clear that post UV-irradiation is effective to improve thermal stability of retarder. We have attained normalized retardation after 60 minutes heating > 90%, which is sufficient for use as an in-cell retarder, by adding post UV-irradiation process.

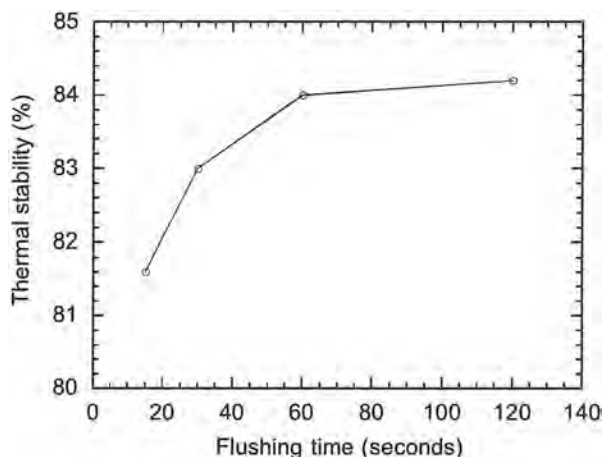


Fig. 7 Dependence of thermal stability on flushing time.

Table 2 Patterning Characteristics of Optimized Material

UV-curable LC	CD (μm)	SWA (degree)	PL (μm)
LC-2(Ref.) $\Delta n = 0.17$	31.3	15.7	5.7
LC-3 $\Delta n = 0.17$	22.1	19.2	4.6
LC-4 $\Delta n = 0.17$	11.0	20.0	4.4

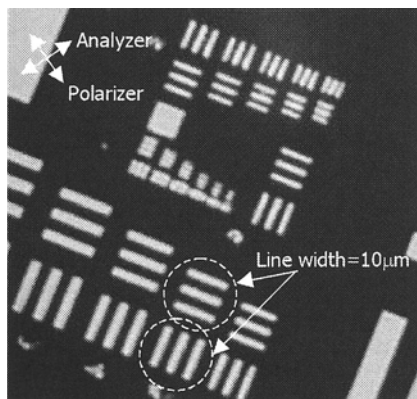


Fig. 8 Polarizing photomicrograph of retarder.

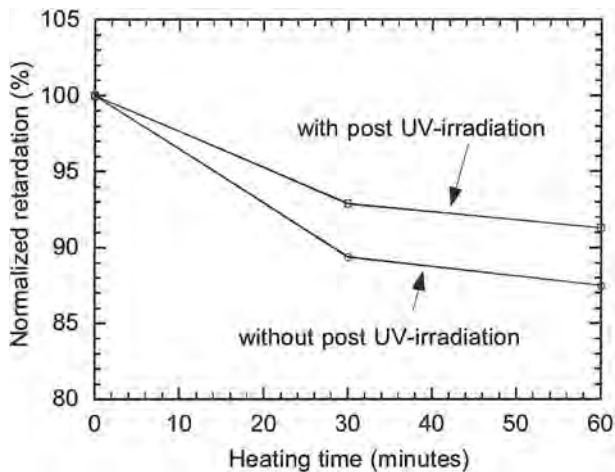


Fig. 9 Thermal stability of retarder.

5 Summary

We have optimized fabrication processes and UV-curable LC materials to realize high quality patterned retarder with high thermal stability, high resolution of pattern, square shape of cross sectional pattern. We have attained critical dimension (CD) $< 15 \mu\text{m}$, projection length (PL) $< 5 \mu\text{m}$, normalized retardation after 60 minutes heating at $240^\circ\text{C} > 90\%$, which are required for mobile Transflective LCDs.

Permission for Reprint, courtesy SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY.⁴⁾

6 References

- 1) C.Doornkamp, B.M.I. van der Zande, S.J. Roosendaal, L.W.G. Sofmeel, J.J. van Glabbeek, J.T.M. Osenga, J.A.M. Steenbakkers, Digest of International Display Workshop, p685(2003).
- 2) S.J.Roosendaal, B.M.I. van der Zande, A.C.Nieuwkerk, C.A. Renders, J.T.M. Osenga, C. Doornkamp, E.Peeters, J. Bruinink, J.A.M.M. van Haaren and S.Takahashi, Digest of Society for Information Display, p78(2003).
- 3) C.Doornkamp, S.J.Roosendaal, B.M.I. van der Zande, L.W.G. Stofmeel, J.J. van Glabbeek, J.T.M. Osenga, Digest of Society for Information Display, p670(2004).
- 4) SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY 2008 INTERNATIONAL SYMPOSIUM DIGEST OF TECHNICAL PAPERS VOLUME XXXIX, BOOK III, p.1904-1907



DIC株式会社
液晶材料技術本部
液晶材料開発グループ
主任研究員
長谷部 浩史
HASEBE Hiroshi



DIC株式会社
液晶材料技術本部
液晶材料開発グループ
研究主任
桑名 康弘
KUWANA Yasuhiro



DIC株式会社
液晶材料技術本部
液晶材料開発グループ
研究主任
中田 秀俊
NAKATA Hidetoshi



DIC株式会社
液晶材料技術本部
本部長付
主席研究員
竹内 清文
TAKEUCHI Kiyofumi



DIC株式会社
液晶材料技術本部
本部長
高津 晴義
TAKATSU Haruyoshi

Nano Silver Dispersion and Nano Silver Ink for Printing Fine Patterns

ナノ銀粒子分散体及びファインパターン作製用ナノ銀インク

R&D本部

海老根 俊裕, 金 仁華

<開発の背景>

ナノ銀インクは、ナノ銀粒子の表面効果により低い焼成温度で高い導電性が得られることから、低温処理を必要とするプラスチック基板を利用したフレキシブル有機トランジスタの電極や配線用途を始め、透明電極や電磁波シールドなど各種電子デバイス用の導電部材として現在脚光を浴びています。また近年、フォトリソグラフィやエッチング技術等を利用した従来の製造プロセスに比して簡便、設備が安価などの利点がある印刷法を電子デバイスの製造プロセスに応用する動きが活発化してきており、インクジェットやスクリーン印刷など各種印刷方式に適用可能なナノ銀インクの需要が高まっています。

当社ではこのような背景の下、簡便な化学的手法により製造可能で安価なナノ銀粒子分散体の高効率製法に目途を付けたと共に、ファインパターン形成に有利な反転印刷法に適合したナノ銀インクの開発に成功しました。

<ナノ銀粒子分散体>

当社は、自己還元機能を有する特定構造のポリマーを用いて銀イオンを還元し、ナノ銀粒子の凝集を抑制した安定なナノ銀粒子分散体を安価かつ効率的に製造可能な独自製造プロセスの確立に目途を付けました。ナノ銀粒子分散体は以下の特徴を有しています。

- ・ 銀の平均粒子系を 10nm～50nmの範囲で制御できる (Fig. 1)
- ・ 銀含有量が10質量%～50質量%の範囲において、水またはアルコール中で良好な分散性を示す (Fig. 2)
- ・ 低温焼成でもナノ銀の融着及び結晶成長により高導電性を発現する (Fig. 3)

<ナノ銀インク>

Fig. 4にボトムゲート・ボトムコンタクト(BGBC)型有機トランジスタの構成例を示します。最近、液晶ディスプレイや電子ペーパーなどのフレキシブル化の実現に向けた有機トランジスタの開発が、盛んに行われています。ディスプレイ品質を向上させるためには有機トランジスタの電極、配線を高精細に形成させる技

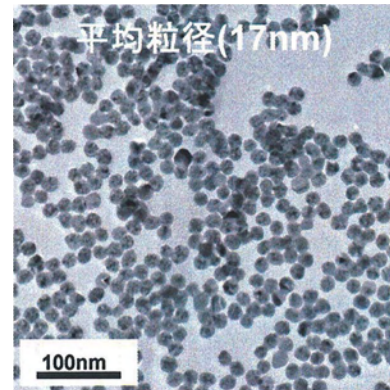
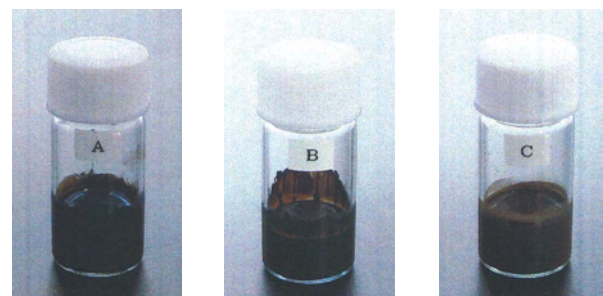


Fig. 1 ナノ銀粒子のTEM写真



A:水分散液 B:エタノール分散液 C:IPA分散液

Fig. 2 ナノ銀粒子分散液

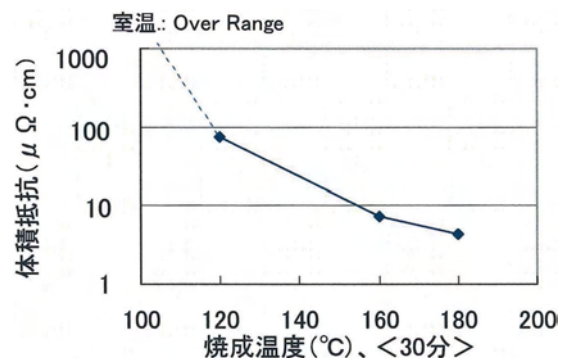


Fig. 3 ガラス基板上バーコート銀膜の体積抵抗率

術が必要となるため、当社はファインパターンの作製に有利な反転印刷法に着眼し、同印刷法に適合した前記ナノ銀粒子利用のナノ銀インクを開発致しました。

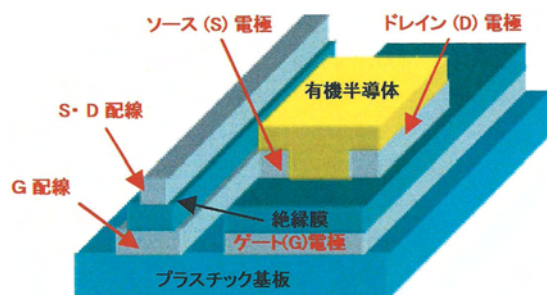


Fig. 4 BGBC型有機トランジスタの構成例

Fig. 5に、反転印刷プロセスの概略を示します。同プロセスは、

- ・ミクロンレベルのファインパターンを形成可能
 - ・サブミクロンレベルの薄膜を形成可能
 - ・ナノレベルの表面平滑性が得られる
- 等の特徴を有します。

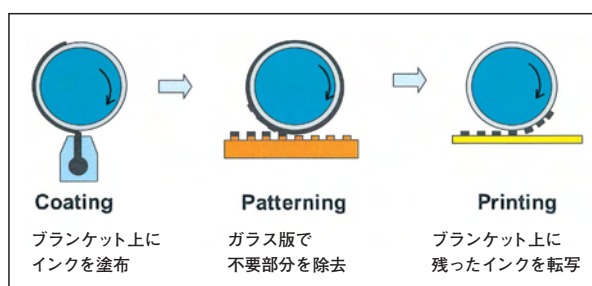


Fig. 5 反転印刷プロセス

アルコール系ナノ銀インクを同プロセスに適用した時の印刷適性及び印刷物の特徴は次のとおりです。

[印刷適性]

- ・印刷レンジ（転写可能なレンジ）が長い
ブランケット塗布後30秒～120秒（注1）

（注1）印刷レンジは次の印刷条件下でのデータです。

- 塗工速度：50mm/秒
- インク除去ニップ圧：4～5mm
- インク転写ニップ圧：5～5.5mm
- インク除去速度，転写速度：30mm/秒
- 温度：22℃，湿度：45～48%RH
- 基板：1.3mm厚ガラス板

[印刷物の特徴]

- ・高解像度のファインパターンを形成できる
L/S [ライン&スペース] = $5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ (Fig. 6)
- ・180℃，30分焼成で高導電性を発現する
ガラス基板上で $20\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [膜厚 $0.1\mu\text{m}$]
PEN基板上で $65\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [膜厚 $0.1\mu\text{m}$]
- ・表面平滑性は数10nm以下

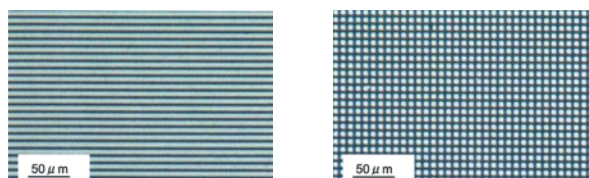


Fig. 6 アルコール系ナノ銀インクを用いて、反転印刷法によりL/S= $5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ の細線を作製した例

Fig.4に示しますように、ナノ銀インクを有機トランジスタのソースまたはドレイン電極に適用する場合、良好なトランジスタ特性を得るためには、各電極と有機半導体との界面に高いキャリア注入効率が要求されます。不純物はキャリア注入を阻害するため、ナノ銀インクより得られる印刷物表面の不純物を少なくすることが望まれます。

印刷物表面に存在する不純物量の評価手法に大気中光電子分光法を適用し、アルコール系ナノ銀インクからの印刷物表面の光電子放出量を測定しました。ナノ銀粒子分散体合成時の精製方法やインク化のための添加剤等を工夫することにより、高い光電子放出量を示す電極を作製できました。このようなナノ銀インクを用いて作製した有機トランジスタでは高いON/OFF電流比が観測されており、良好なトランジスタ特性を付与することができます。

<将来の展望>

150℃以下の低温焼成で高導電性($10^{-6}\Omega\text{cm}$ オーダー)を発現できるナノ銀インクの開発、またインクジェットを始めとする各種印刷方式に対応したナノ銀インクのラインアップ拡充を中心に、今後も顧客ニーズに対応した製品を開発して参ります。

お問い合わせ先

R&D本部 DP開発センター
DPプロジェクト
TEL：03-5392-2487

C. I. Pigment Green 58 for Color Filter “FASTOGEN® Green A110”

カラーフィルタ用ピグメントグリーン58「FASTOGEN® Green A110」

R&D本部

嶋田 勝徳, 木村 亮

＜開発の背景＞

液晶テレビの大画面化と急速な販売価格の低下に伴い、テレビ市場における液晶テレビの普及率は急速に高まってきています。これに伴い、液晶テレビの画質に対し、コントラスト比や色再現性の向上といったさらなる高画質化が求められています。一方、近年では地球温暖化を背景とした炭酸ガス排出量削減が世界的に注目されており、液晶テレビに対しても消費電力の低減が強く望まれています。

当社は液晶テレビを含む液晶ディスプレイ向けカラーフィルタ用新規グリーン色顔料として、従来のピグメントグリーン36 (C. I. Pigment Green 36) に代わる、ピグメントグリーン58：臭素化塩素化亜鉛フタロシアニン (C. I. Pigment Green 58) の開発を行って参りました。今回、これら時代の要求に応えるべく、液晶テレビの高画質化及び消費電力削減の課題解決を目的に、新規製品“FASTOGEN Green A110”を開発いたしました。

＜製品の特徴＞

顔料の開発を行う上で、使用用途に合わせて顔料の適性を最適化するためには、顔料の化学構造、粒子径及び粒子形状の制御が重要となります。“FASTOGEN Green A110”の開発では、液晶テレビの高画質化及び消費電力削減の課題解決のため、以下の方策を実施いたしました。

● 高輝度化

液晶ディスプレイは、液晶パネルの背面にある冷陰極管もしくはLEDが発生する光が、RGB 3色からなるカラーフィルタを透過することによりカラー画像を形成します。したがってカラーフィルタの特性の違いにより透過光のスペクトルや強度が変化し、この特性が液晶ディスプレイの性能に大きく影響します。そのためカラーフィルタには、いかに効率よく背面からの光を透過させるか（高輝度化）が求められ、カラーフィルタ用顔料の輝度特性向上が重要となります。当社は“FASTOGEN Green A110”の開発に際し、従来品ピグメントグリーン58のハロゲン置

換率を最適化することで透過スペクトルを調整し、輝度特性の向上を図りました (Fig. 1)。この結果、“FASTOGEN Green A110”は、当社従来品のグリーン色顔料に比べ、同一色度での輝度特性が向上し、従来よりも少ない光量で同等の明るさを表現できるため、液晶ディスプレイの大幅な消費電力削減が可能となります。

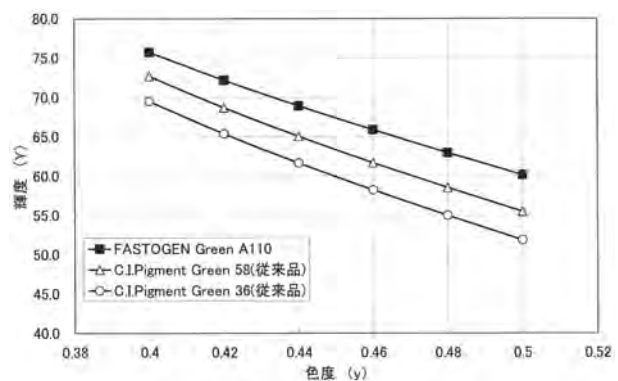


Fig. 1 FASTOGEN Green A110と従来品との輝度比較

● 高コントラスト比

最近の液晶テレビの高画質化において、特に要求の高まった特性としてコントラスト比が挙げられます。コントラスト比とは、ディスプレイにおける明状態（白）と暗状態（黒）との輝度の比であり、数値が大きいほど画像の鮮明さに優れることを表す指標です。コントラスト比を低下させる要因の一つとして、カラーフィルタ中の顔料による光の散乱が挙げられます。この散乱の影響は、顔料の粒子径が可視光波長に比べて十分に小さいためレイリー散乱の領域に相当し、その散乱係数 k_s は下記式で表されます。

$$k_s = \frac{2\pi^6}{3} n \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{d^5}{\lambda^4}$$

式中、 d が粒子径を意味することから、散乱光の強度は粒子径の5乗に比例して大きくなります。したがって粒子径を微細化するほど散乱の影響が小さくなり、コントラスト比が向上することが分かります。

“FASTOGEN Green A110”では、当社独自の微細化法により、これまでの市販グリーン色顔料で達成することが困難であった微粒子化を実現しました (Fig. 2, 3)。

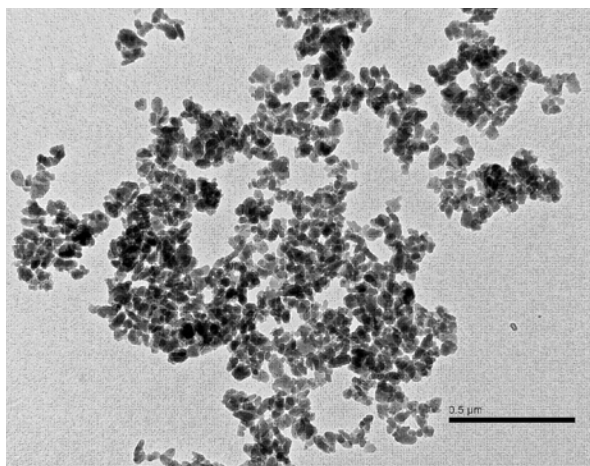


Fig. 2 当社従来品ピグメントグリーン58TEM像

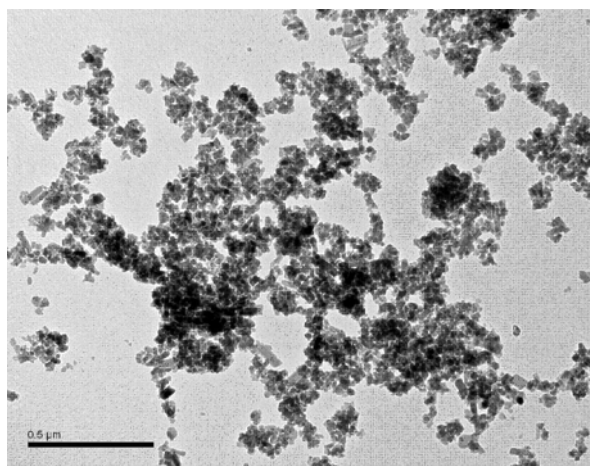


Fig. 3 当社新規開発品ピグメントグリーン58TEM像

この結果、光の散乱によるコントラスト比の低下を低減することができ、液晶テレビを始めとする高画質液晶ディスプレイで要求が高まっている、コントラスト比の大幅な向上を可能にしました。当社従来品のピグメントグリーン58に対し約2倍で、市場に流通しているカラーフィルタ用グリーン色顔料製品においては、トップレベルの高コントラスト比を実現しています (Fig. 4)。

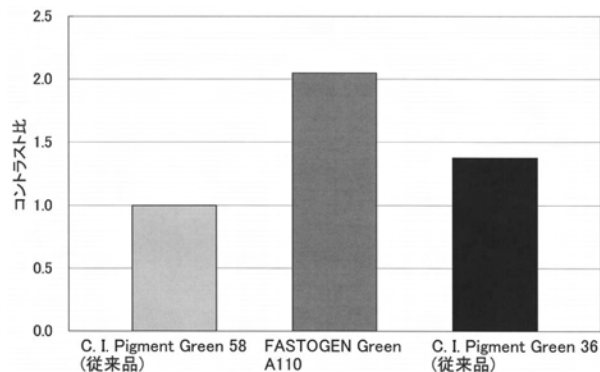


Fig. 4 当社カラーフィルタ用グリーン顔料におけるコントラスト比

● 色純度向上

化学構造の最適化及び粒子径の微細化により、“FASTOGEN Green A110”の透過スペクトルは、当社従来品のピグメントグリーン58に対して、グリーン色には本来不要な冷陰極管バックライトの585 nm以上の透過率が低減し、色純度が向上しています (Fig. 5)。従来品比での色純度の改良は、液晶ディスプレイの色再現性の向上が可能となります。

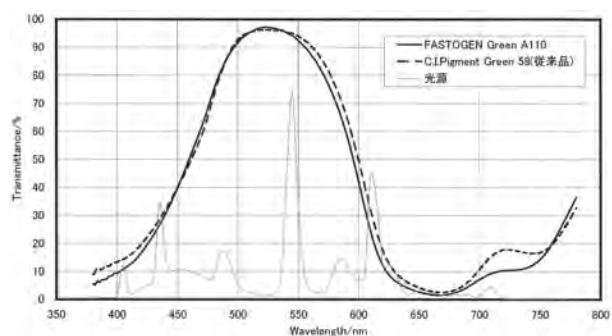


Fig. 5 FASTOGEN Green A110の透過スペクトル

< 将来の展望 >

当社では今回上市しました“FASTOGEN Green A110”を基に、更に各種適性の向上を目指して開発を続けて参ります。また今後残るRGB色中のレッド色及びブルー色につきましても、開発を進めていく予定です。

お問い合わせ先

R&D本部 DP開発センター
CF顔料プロジェクト
TEL:0299-93-8158

SPD Emulsion for Smart Window “CONFOVIEW®”

調光ガラス用新規SPDエマルジョン「CONFOVIEW®」

顔料技術本部

杉山 和弘, 佐藤 隆

＜開発の背景＞

「調光ガラス」とは、透過光量（明るさ）を調節できるガラスです。住宅や乗り物の窓に適用すると日射光量を自在にコントロールできるため、快適空間の維持とエアコン等のエネルギー負荷削減が可能な、環境調和型の製品です。調光技術としては、液晶やエレクトロクロミズムを利用したものが実用化されつつありますが、前者は白濁⇄透明間の制御であり、明るさや熱線の制御ができません。後者は応答速度が不十分で、大面積化が困難です。これらの課題を解決できる技術がSPD（Suspended Particle Device）です（Table 1）。当社はこの技術に着目し、SPDを開発した米国ベンチャー企業のResearch Frontiers Inc. (RFI) 社より特許ライセンスを受け、商業化に向けた開発に着手しました。

Table 1 調光技術の比較

技術分野	SPD	液晶	エレクトロクロミズム
原理	微粒子配向	分子配向	酸化還元
駆動	電圧（交流）	電圧（交流）	電流（直流）
色	濃紺⇄透明	白濁⇄透明	濃紺⇄透明
遮光性	○	×	△
階調性	○	×	○
応答速度	○	○	×
ヘイズ	○	△	○
消費電力	○	△	○
大面積化	○	○	×
用途	屋外・屋内	主に屋内	小型ミラー等

＜製品の特徴＞

SPDは通常濃紺色に着色していますが、電圧をかけると透明に変化します（Fig. 1）。電圧を切ると元の濃紺色に戻ります。電圧の大きさを調節することにより、濃度を自由に変えることができます。

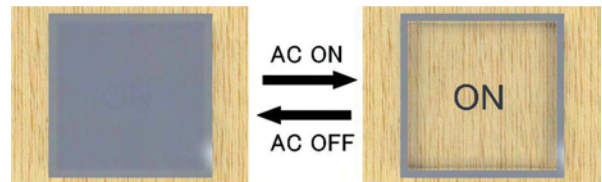


Fig. 1 SPDの色変化

● 原理

今回上市した“CONFOVIEW”は、SPDフィルムの元となる塗料（エマルジョン）です。この塗料は顧客の側で加工され、調光フィルムが作製されます。SPD調光フィルムの断面図をFig. 2に示します。図の左側のように、SPDフィルムは2枚のPETフィルムの上にSPD層をサンドイッチした3層構造をしています。2枚のPETフィルムにはSPD層側に透明で導電性を有するITO（Indium Tin Oxide）が蒸着されており、この2か所のITOに電圧をかけることにより、SPD層内に分散されたSPD粒子（図中の青い棒状粒子）が図の右側のように配列し、光を透過できるようになります。SPDフィルムをガラス板・プラスチック板等の基材と貼り合わせることで、調光ガラスとして使用できます。

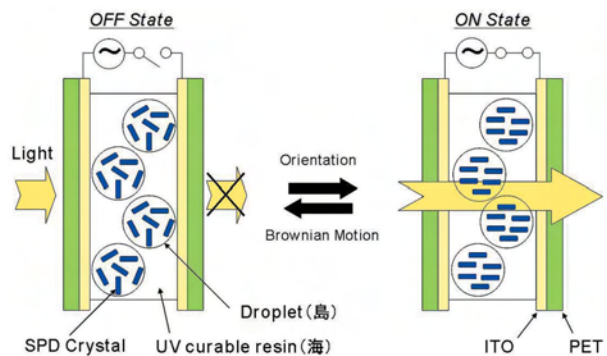


Fig. 2 SPDフィルムの調光原理

● SPDフィルムの構成

Fig. 2に示したように、SPD層は海島構造となっており、UV硬化性樹脂（海）に液滴（島）が分散されています。Fig. 3はSPDフィルムの顕微鏡写真ですが、島（濃い青の部分）の大きさは $5\mu\text{m}$ 程度と目視では判別できないため、均一な濃紺色を示します。島の中には、粒子径の揃った棒状のSPD粒子（Fig. 4）が分散されています。島の内部は液体であるため、SPD粒子は電圧に応じて自由に配向できます。この液体は液状の樹脂（分散樹脂）であり、SPD粒子を分解や凝集させることなく均一に分散させる働きをします。海を形成するUV硬化性樹脂（媒体樹脂）は、液滴を均一に分散させ、UV硬化して液滴を固定化する働きをします。

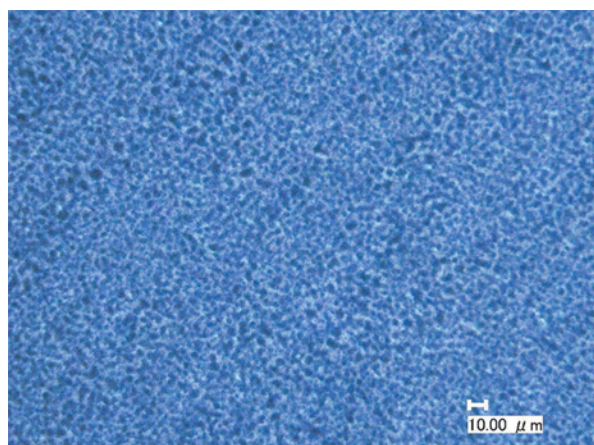


Fig. 3 SPDフィルムの光学顕微鏡写真

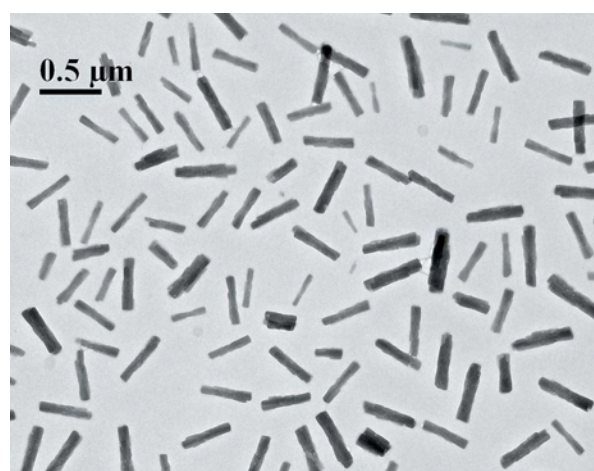


Fig. 4 SPD粒子の電子顕微鏡写真

● SPDエマルジョン

SPDエマルジョンは顧客の側でITO-PETに塗工、UV照射されてフィルム化されます。当社では、これまで、①SPD粒子の粒子径と粒度分布、②分散樹脂・

媒体樹脂の分子量、屈折率、極性、③前記構成材料の配合比、を最適化することによって、後述する調光特性を実用可能なレベルまで引き出すことに成功し、エマルジョンとして上市しました。このように、SPDは粒子合成技術、樹脂合成技術、分散技術、材料技術、UV技術等を結集させた製品です。

● 光学特性と応答速度

当社のSPDエマルジョン“CONFOVIEW”から調光フィルムを作製したときの、特性の一例をTable 2に示します。可視光の透過率は、電圧をかけると2%から59%へと大きく変化します。OFF時の透過率はフィルム製造時に任意に調節でき、0.1%以下の完全遮光も可能です。ON時のヘイズ（濁り具合）は6%と低く、クリアな視野を与えます。応答速度はON時が1秒以内、OFF時は3秒以内です。また、可視光だけでなく近赤外光の透過率も大きく変化するため、熱線の効果的な取り入れが可能です。紫外光はほとんどカットするため、ガラス内側での日焼けや物体の光劣化を防止できます。

Table 2 CONFOVIEWの調光特性

特性		0V (OFF)	100V (ON)	
光学特性	透過率	可視光	2%	59%
		紫外光	2%	10%
		近赤外光	38%	81%
	ヘイズ	55%	6%	
応答速度	OFF→ON	<1秒		
	ON→OFF	<3秒		

<将来の展望>

“CONFOVIEW”は、現在、RFI社のライセンスを取得した顧客向けに販売を開始しています。顧客では長期安定性試験等の最終試験段階に入っており、近い将来実用化が期待されます。用途として住宅等の建材や乗り物に限らず、意匠的な応用も含めた大きな需要を見込んでいます。当社としては、耐久性を中心とする品質の安定性をさらに向上させ、幅広い分野への展開を目指します。

お問い合わせ先

鹿島工場
顔料技術本部
色材開発技術グループ
TEL: 0299-93-8156

High Durable Organic-Inorganic Hybrid Resin “CERANATE®”

高耐候性コーティング用有機—無機複合樹脂「セラネート®」

樹脂第一技術本部

日高 博幸

＜開発の背景＞

コーティング用樹脂市場では、従来より高耐候製品への要求が強く、既にフッ素樹脂等の耐候性に優れた製品が上市されています。当社は高度の耐候性を有するコーティング用水性樹脂の新規開発に当たり、珪素原子—酸素原子の高結合エネルギーに着目し、この結合構造をコーティング用樹脂として設計自由度の高いアクリル樹脂に取り入れる事により、高耐候性を有する有機—無機複合型水性樹脂“セラネート”（Table 1）の開発に成功致しました。

Table 1 セラネートのラインアップ

品番	WSA-1070	WSA-1060
ポリシロキサン含有率*	30%	75%
不揮発分	39-41%	34-36%
pH	7.5-8.5	7.0-8.5

*樹脂固形分中

＜製品の特徴＞

● 製品設計

“セラネート”は、無機成分であるポリシロキサンを、有機成分であるアクリル樹脂と複合化させ、水中に分散した水性ディスパーション樹脂です。粒

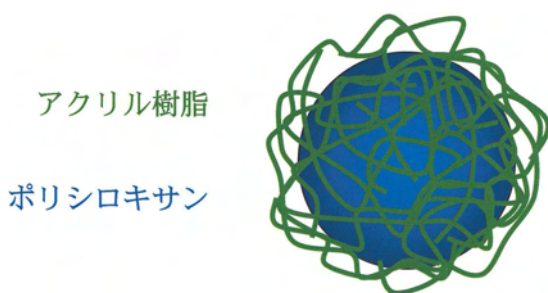


Fig. 1 セラネート粒子構造イメージ



Fig. 2 ウォーターゾールWSA-950

子構造のイメージをFig. 1に示します。

“セラネート”は、専用硬化剤“ウォーターゾールWSA-950”（Fig. 2）と複合架橋し、種々の物性に優れた硬化塗膜を形成します。

● 塗膜構造

“セラネート”は特殊な製造プロセスにより、高含有量の無機成分を有機成分中にナノオーダーで分散しています（Fig. 3）。この微分散構造により、ポリシロキサンを混合した水性樹脂（Fig. 4）とは異なり、後述の特長的な機能を発現します。

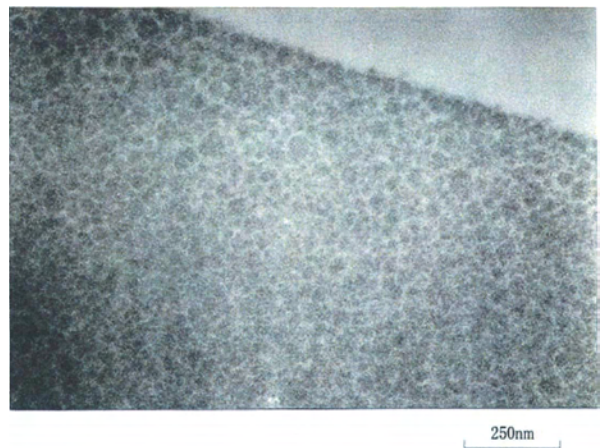


Fig. 3 セラネート塗膜断面のTEM写真
黒色：無機成分，白色：有機成分

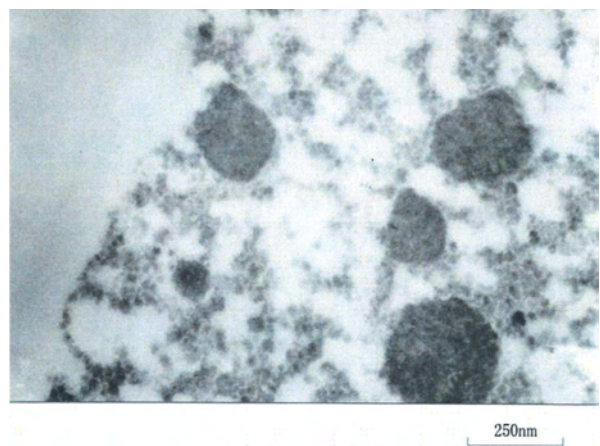


Fig. 4 ポリシロキサンを混合した水性樹脂塗膜断面のTEM写真
黒色：無機成分，白色：有機成分

● コーティング剤配合処方

“セラネート”は以下の配合処方により、簡単にコーティング剤として使用できます。

セラネートWSA-1070	100.0	
プロピレングリコール		
-n-プロピルエーテル*	6.0	
ウォーターブールWSA-950	5.3	
合計	111.3	重量部

*造膜助剤として使用

● 耐候性

“セラネートWSA-1070”（上記配合処方）硬化塗膜の、実曝試験における表面60度光沢保持率の推移をFig. 5に示します。セラネートは汎用的なコーティング用樹脂であるアクリルウレタンを遥かに凌ぎ、高耐候性コーティング用樹脂の代表であるフッ素樹脂と同等以上の耐候性を示します。

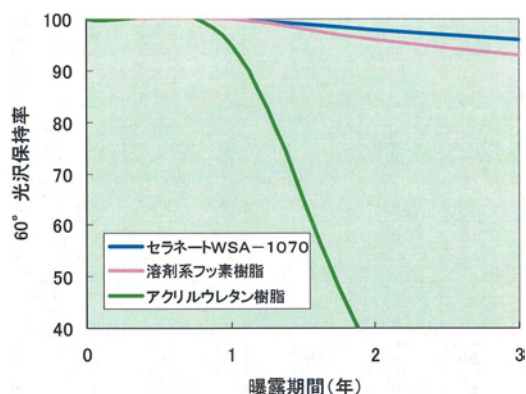


Fig. 5 実曝試験による光沢保持率変化 (曝露地：沖縄)

● 耐汚染性

“セラネート”の特徴の1つに、塗膜構造中のシラノールに起因する塗膜表面の高極性化があります。

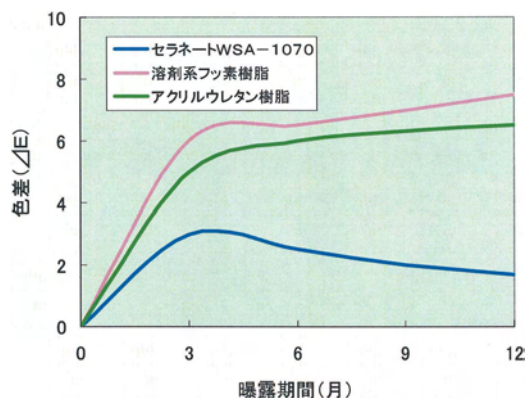


Fig. 6 実曝試験による色差変化 (曝露地：大阪)

アクリルウレタン樹脂

セラネート

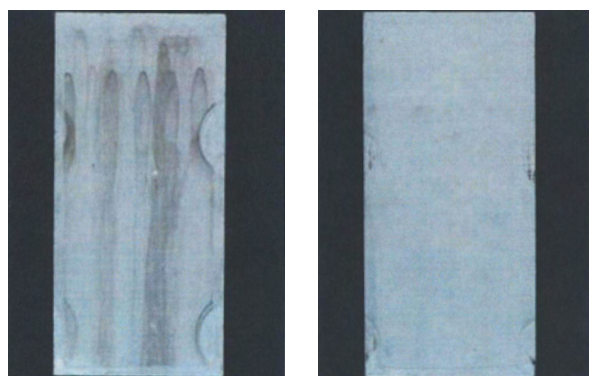


Fig. 7 実曝6か月後の塗膜外観写真

この特性から、セラネートは外装用途に使用した場合、雨水によるセルフクリーニング機能を発現し、耐汚染性に優れた塗膜を形成します。Fig. 6に、実曝試験における表面色差変化を示します。他樹脂塗膜より変化が少ない事がわかります。

また、実曝6か月後の塗板外観写真をFig. 7に示します。“セラネート”は優れた耐汚染性を発現しています。

● 金属付着性

“セラネート”は無機成分を高率で含有するため、金属付着性に優れた塗膜を形成します (Table 2)。

Table 2 セラネートの金属付着性

未処理銅板	25/25
熔融亜鉛メッキ銅板	25/25
ガルバリウム鋼板	25/25
未処理アルミニウム	25/25
アルマイト処理アルミニウム	25/25
クロメート処理アルミニウム	25/25

※クロスカットテープ剥離による評価
25/25; 未剥離

< 将来の展望 >

“セラネート”は、耐候性、耐汚染性、金属付着性等に優れる、コーティング用水性樹脂です。現在これらの特性を生かし、高機能塗装剤用途、金属表面処理用途、電子材料用途等に幅広く展開すべく、応用開発を進めています。

お問い合わせ先

堺工場

樹脂第一技術本部

コーティング樹脂技術1グループ

TEL: 072-268-3916

Cationic Polyurethane Dispersion “HYDRAN® CP” Series

カチオン性水性ポリウレタン樹脂「ハイドラン® CP」シリーズ

樹脂第二技術本部

長尾 憲治, 田中 一義

＜開発の背景＞

水性ポリウレタン樹脂は、近年のVOC（揮発性有機化合物）規制などを背景に、ポリウレタン樹脂本来の弾性、強靱性、優れた接着性などの特長を活かし、環境に優しいエコ材料として接着剤、塗料、紙やフィルムのコーティング剤、繊維処理剤、ガラス繊維や炭素繊維のサイジング剤などの広範な用途分野に展開されています。水性ポリウレタン樹脂は、基本的には水分散させるために必要な親水成分をポリマーの主鎖内に導入することで得られ、親水成分の電荷によってアニオン性、カチオン性、ノニオン性に大別されます。

その中でカチオン性水性ポリウレタン樹脂は、各種アニオン性材料との接着性、耐薬品性、帯電防止性、抗菌性、金属やフィルム基材への密着性などのカチオン性ならではのユニークな機能を発現する可能性がある機能性材料で、現在、インクジェットインク受理剤に代表される情報メディア材料へ普及しつつあり、各種コーティング材料などへの可能性も模索されています。

この様な背景から、当社は、新しい機能の追及と用途展開を目指して、当社独自のアイオノマー設計技術によって、水分散性、保存安定性に優れたカチオン性水性ウレタン樹脂を開発しました。

＜製品の特徴＞

本稿にて紹介する“ハイドラン CP”シリーズは、自己乳化型の水性ポリウレタン樹脂です。従来のカチオン性水性ポリウレタン樹脂は、N-メチルジエタ

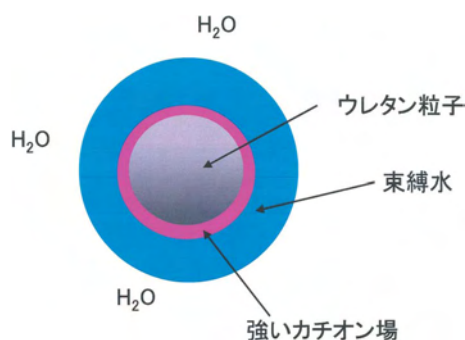


Fig. 1 水中におけるカチオン性ポリウレタン粒子の状態

ノールアミンなどのカチオノマーをウレタン骨格に導入し4級化によってカチオン性を付与しています。それに対して当社は、独自に開発したカチオノマーにより、ウレタン骨格中に従来のものよりモビリティの高いカチオン基を導入しました。そのため、ウレタン粒子-水界面へのカチオン基配向性の高効率化に成功し、強いカチオン場形成によって多くの束縛水が存在します (Fig. 1)。その結果、従来に比べて優れた水分散性、保存安定性を可能にしました。また、カチオン強度を高めることで、粒子間の静電反発を促進して高次構造形成を抑制し、微粒子でありながらハイソリッド化を実現しました (Table 1)。

Table 1 ハイドラン CPシリーズの一般的性状

	CP-7020 (強カチオンタイプ)	CP-7050 (弱カチオンタイプ)
外観	半透明淡黄色液体	乳白色液体
不揮発分 (%)	40	25
粘度 (mPa・s)	80	25
pH	6.8	5.0
粒子径 (nm)	30	75
100% モジュラス (MPa)	0.5	1.5
抗張力 (MPa)	2	10
伸度 (%)	1150	520
流動開始温度 (°C)	70	190
表面固有抵抗率 (Ω/sq.)	10 ¹⁰	>10 ¹⁵

注1) 表中の数値は代表値です

注2) 皮膜作製方法： 乾燥23°C, 65%RH, 熱処理150°C×5分, 膜厚150 μm

注3) 流動開始温度は高化式フローテスターの数値

注4) 表面固有抵抗率測定条件： 23°C, 65%RH

● 優れた機械安定性

“ハイドラン CP”シリーズは、ハイシェアーの条件下でも優れた機械的安定性を示します。これは、CPシリーズの優れた水分散性、保存安定性を示唆するもので、当社独自のカチオノマー設計に起因するものと考えます (Table 2)。

Table 2 ハイドラン CPシリーズの機械的安定性試験結果

	CP-7020	CP-7050
機械的安定性	凝集物なし	凝集物なし

注1) 機械的安定性試験： マーロン試験にて実施

試験条件： 試料50g, 負荷10Kg, 1000rpm×10分

● 優れた耐薬品性

“ハイドラン CP” シリーズは、酸、アルカリ、水、各種溶剤などに対して耐久性があり、特に“CP-7050”は特殊な架橋構造を有しているため優れた耐薬品性を示します (Table 3)。

Table 3 耐薬品性試験結果

		CP-7020	CP-7050
耐温水性	溶出率(%)	2	1
耐酸性	溶出率(%)	8	1
耐アルカリ性	溶出率(%)	68	1
耐溶剤性	トルエン	溶出率(%)	100
	IPA	溶出率(%)	6
	MEK	溶出率(%)	100
	エチレングリコール	溶出率(%)	4
	NMP	溶出率(%)	100

注1) 皮膜作製方法：乾燥23℃、65%RH、熱処理150℃×5分、膜厚150μm
 注2) 溶出率：各液浸漬試験⇒108℃乾燥後の初期値に対する重量減少率
 注3) 耐温水性試験：40℃イオン交換水に24時間浸漬
 注4) 耐酸性試験：10%酢酸水溶液に60℃×3時間浸漬
 注5) 耐アルカリ性試験：1%水酸化ナトリウム水溶液に80℃×30分浸漬
 注6) 耐溶剤性試験：各溶剤に室温24時間浸漬

● 種々の基材に対する優れた密着性

“ハイドラン CP” シリーズは、基材によって若干の差異はあるものの、一般的に各種プラスチックから金属、ガラスまで様々な有機、無機基材への密着性があります (Table 4)。

Table 4 セロテープ基盤目剥離試験結果

	CP-7020	CP-7050
ガラス	0	100
SUS304	0	100
アルミニウム	0	100
PVC	100	100
PC	100	100
PMMA	100	0
ABS	100	100
6-ナイロン	100	100

注1) 塗膜作製：70℃×30分乾燥、膜厚10μm
 注2) 基盤目合計100個に対して基材に残存した基盤目数

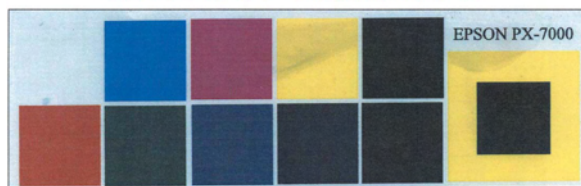
● インクジェットインク受剤への応用

“ハイドラン CP” シリーズは、インクジェットインクの定着性に優れ、市販品メディアと比較して優れた顔料インク発色性、印刷画像の耐水性向上を可能にしました (Fig. 2)。また、マイクロポーラス型受剤層を形成させる際のシリカやアルミナなどの無機フィラーバインダーとしても優れた効果を発揮します。

● 優れた耐加水分解性

特に“CP-7050”は、優れた耐加水分解性を示します。そのため、過酷な条件下においてもポリウレタン樹脂本来の弾性、強靭性を維持します (Fig. 3)。

ハイドラン CPシリーズを使用したメディア



市販品メディア



耐水処理条件：水中1時間浸漬 (温度25℃)

Fig. 2 印刷イメージの耐水試験結果

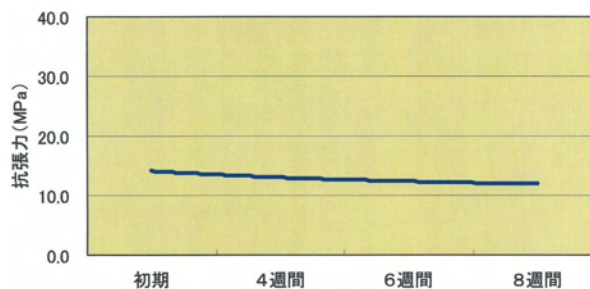


Fig. 3 CP-7050の耐湿熱性試験結果

注1) 皮膜作製方法：乾燥23℃、65%RH、熱処理150℃×5分、膜厚150μm
 注2) 耐湿処理条件：95%RH、70℃

< 将来の展望 >

カチオン性水性ポリウレタン樹脂は、インクジェットインク受剤に代表される情報メディア材料、各種コーティング材料だけでなく、当社水性ポリウレタン樹脂の広範な設計技術を駆使することで、更にカチオン基の機能を活かして、ガラス繊維や炭素繊維のサイジング剤、接着剤、塗料など、幅広い分野に跨る機能性樹脂として新しい用途分野へ積極的に展開していきたいと考えます。また、他の樹脂との複合化により、更に新しい機能の提案も行っていきたいと考えます。

お問い合わせ先

堺工場
 樹脂第二技術本部
 ディスパーション技術グループ
 TEL：072-268-3751

Cationic UV Curable Resin “TYFORCE® Exp.FP” Series (R&D sample)

UVカチオン重合性樹脂「タイフォース® Exp.FP」シリーズ（試作品）

樹脂第二技術本部

坂本 高章, 田中 浩二郎

<開発の背景>

UV硬化性樹脂は、省資源、省スペース、高生産性などの特徴により、塗料、粘接着剤、インキ、感光性材料、造形用材料など、その適用範囲が多種多様な分野に広がっています。UV硬化性樹脂としては、ラジカル型、カチオン型などに大きく分類できます（Table 1）。中でも、酸を開始剤種として重合が進むカチオン型は、酸素阻害を受けないため空気下での表面硬化性に優れる、硬化収縮が小さいため基材への密着性の向上が期待できるなどの特徴を有しており、UV硬化性樹脂の市場を更に拡大することが可能な材料として期待されています。

Table 1 UV硬化性樹脂の特徴

重合系	カチオン型	ラジカル型
開始剤種	酸	ラジカル
重合性モノマー	エポキシなど	アクリレート
酸素阻害	受けない	受ける
後硬化性*	有り	無し
硬化収縮	小さい	大きい

*UV照射終了後も反応が進行する特性

しかしながら、UVカチオン型は、原材料がエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物などに限定されるため、設計の自由度が狭いという課題をかかえています。

当社は、UVカチオン重合の技術と、弊社の要素技術であるポリウレタン、特殊ポリオール設計技術との複合化により、UVカチオン重合性樹脂の設計の自由度を飛躍的に高めることに成功しました。

<開発品の特徴>

● 硬化性

カチオン重合は、一般的にUVを照射している間のみ重合が進行するラジカル重合と異なり、後硬化性を示します。当社は、これらの特徴を活かし、UVカチオン重合性樹脂“タイフォース Exp.FP”シリーズとして、接着剤市場への展開を視野に、硬化挙動の異なる3タイプの試作品を用意しました。代表品番の性状をTable 2に、硬化挙動イメージをFig. 1に示します。

《硬化形態；接着剤としての加工工程を想定》

・後硬化タイプ；

塗布→UV照射→貼り合わせ→養生→最終接着

*UV照射後の貼り合わせが可能であるため、UV透過性の無い基材同士の接着が可能。

・速硬化タイプ；

塗布→貼り合わせ→UV照射→最終接着

*養生レス。

・UV+熱硬化タイプ；

塗布→UV照射→貼り合わせ→加熱→最終接着

*養生レス。

*約50℃（樹脂温度）の加熱で反応が終了。比較的低温であるため、基材へのダメージが少ない。

● 硬化収縮性

UVカチオン重合は、硬化収縮率が低いという特徴を有しています。当社が開発しました速硬化タイプとUVラジカルとの比較例をFig. 2に示します。

Table 2 TYFORCE Exp.FPシリーズの代表品番の性状

品番	硬化形態	外観	25℃粘度 (mPa·s)	25℃液比重 (g/cm³)
Exp.FP-1010	後硬化タイプ	淡黄色液体	約7,500	1.1
Exp.FP-2010	速硬化タイプ	無色透明液体	約450	1.1
Exp.FP-3010	UV+熱硬化タイプ	無色透明液体	約160	1.1

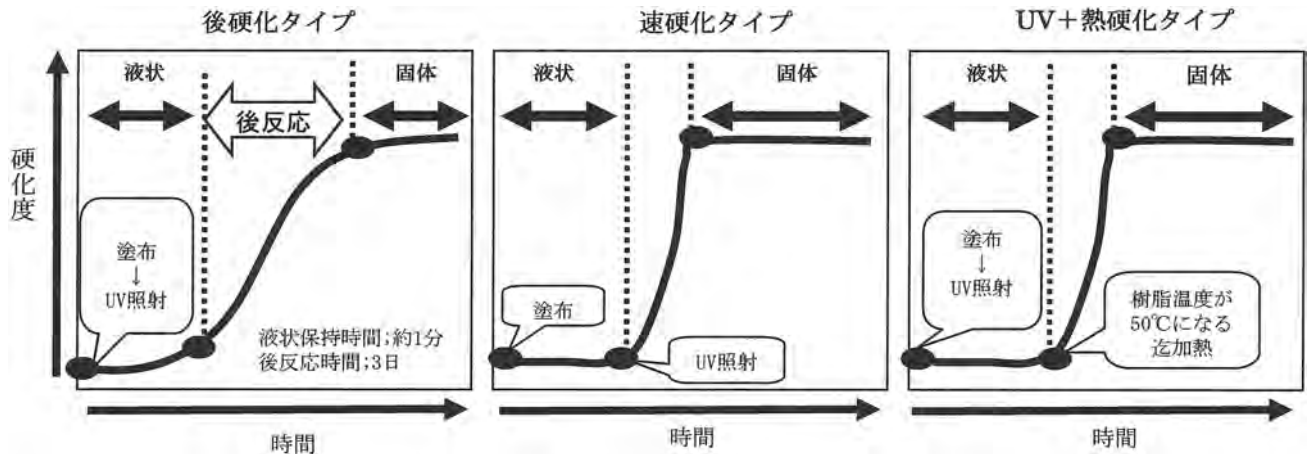


Fig. 1 TYFORCE Exp.FPシリーズの硬化イメージ

*評価条件

環境 ; 約23℃, 50%RH

塗布厚 ; 約50 μ m

UV照射条件 ; 照射エネルギー 600mJ/cm²(280-320nm)

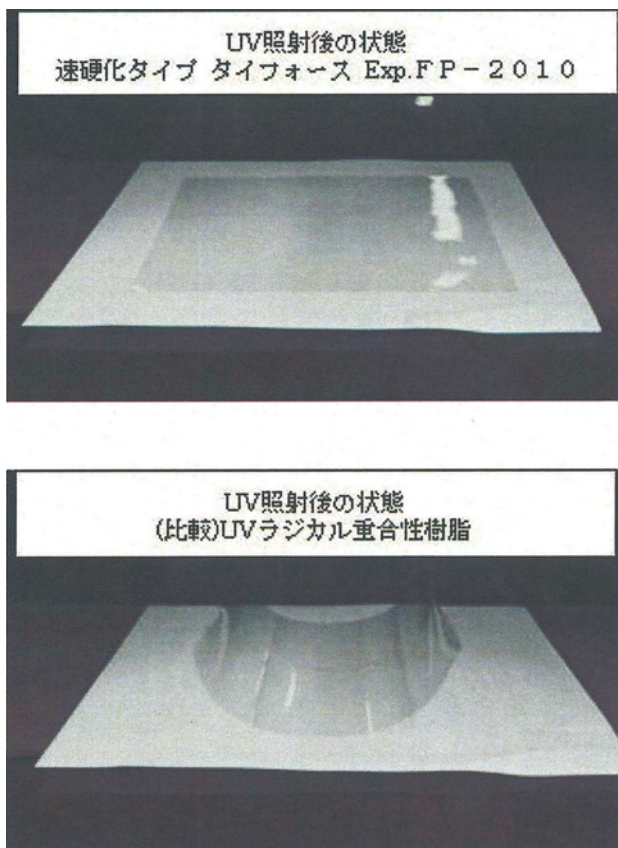


Fig. 2 硬化収縮性
*実験条件
基材 ; PETフィルム (50 μ m)
塗布厚 ; 50 μ m

● 使用上の注意事項

“タイフォース Exp.FP” シリーズは、使用環境（温度、湿度など）により硬化性が変化する事があります。23±2℃, 50±10%RHの条件での使用を推奨します。

“タイフォース Exp.FP” シリーズは、カチオン型ですので、UV照射により酸が発生します。ご使用の際には、設備、基材への影響を事前にご確認下さい。

<今後の展望>

今後、UV硬化性樹脂の適用範囲は、益々広がって行くことが予想されます。中でも、カチオン型は、ラジカル型に無い特徴を有する、注目を集めている材料です。当社は、今回見出したポリウレタン、特殊ポリオールとUVカチオン重合との複合化技術を更に深耕することにより、従来のUVカチオン重合性樹脂の枠を超えた新たな機能を付加できるUVカチオン重合性樹脂を開発していきます。これにより接着剤分野だけでなく、塗料、インキ、感光性材料などの幅広い分野に跨って、市場ニーズに適合したUVカチオン重合性樹脂の提供が可能と考えています。

お問い合わせ先

堺工場

樹脂第二技術本部

ディスプレイ技術グループ

TEL: 072-268-3751

Heat-sensitive Adhesive Tape for Mobile Phone “DAITAC® LT6003W”

携帯電話部品固定用熱接着シート「DAITAC® LT6003W」

タック技術本部

武井 秀晃, 山上 晃

＜開発の背景＞

近年、携帯電話には、本来の通信機能に加え、音楽配信、カメラ、ワンセグ、GPS、フェリカ等、様々な機能が追加され、私たちの日常生活に不可欠な存在となっています。また、消費者はデザインや薄さで携帯電話を選ぶ傾向があり、携帯電話端末メーカー各社は薄型でスタイリッシュな端末の開発にしのぎを削っています。

携帯電話を操作するキースイッチ部も、より薄型の部品が望まれています。従来、樹脂成型品が使用されていましたが、より薄いシート状部品（以下キーシート）が開発され急速に普及しています。このキーシートの固定には、厚みが均一で、任意の形状に加工できる薄型の両面粘着テープが一般に使用されてきました（Fig. 1）。しかし、キーシート部品は構造上、接着面積が小さく、従来の粘着テープでは接着性が不十分であることに加え、指で操作されるため、長期使用では皮脂により粘着テープが浸され、キーが剥がれる危険性を内包しています。

当社は、これら携帯電話端末メーカーやキーシートメーカーのニーズである「薄型化」「接着性向上」「耐油（皮脂）性向上」にいち早く対応した、熱接着シート “DAITAC LT6003W” を開発上市しました。

＜製品の特徴＞

“DAITAC LT6003W” は接着性に優れる感熱接着剤層を、離型処理したPETフィルムと離型処理したポ

リエチレンフィルムで挟み込んだ構成になっています。特徴を次にまとめます。

- ①シート厚が薄い。
- ②加熱により高い接着力を発現する。
- ③皮脂等の耐油性に優れる。
- ④打ち抜き加工性に優れる。
- ⑤常温での保存が可能。

“DAITAC LT6003W” の構成をFig. 2に、特性をTable 1に示します。

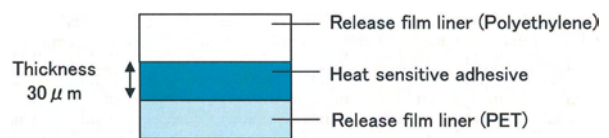
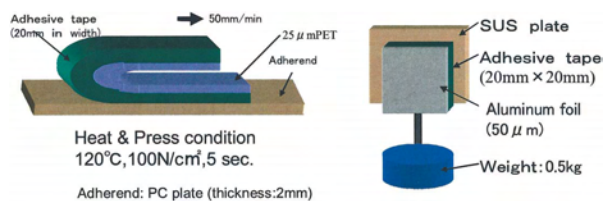


Fig. 2 Construction DAITAC LT6003W.

Table 1 Properties of DAITAC LT6003W

	Unit	LT6003W
Thickness	μm	30
Peel strength at 180° angle	N/20mm	25
Holding power (100°C 0.5kg)(JIS Z0237)	h	24 <



● 接着力が粘着テープの2倍以上

“DAITAC LT6003W” は、接着剤成分の分子量や構造を最適化した新規開発のポリエステル系感熱接着剤を採用しています。Fig. 3に “DAITAC LT6003W” と粘着テープの接着力の比較を示します。“DAITAC LT6003W” は粘着テープの2倍以上の接着力を発現しています。Fig. 4からは、比較的低温のプレス条件でも高い接着力を発現できることがわかります。

また接着剤成分の架橋構造の最適化により、高温

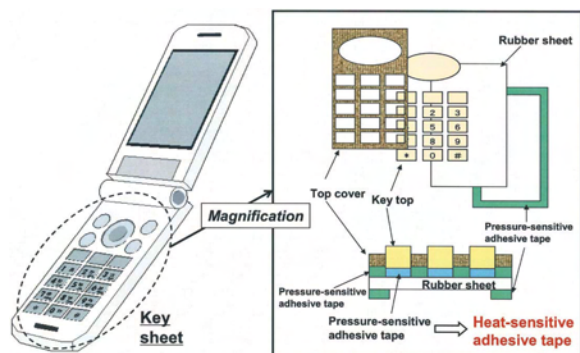


Fig. 1 Application of adhesive tape for mobile phone.

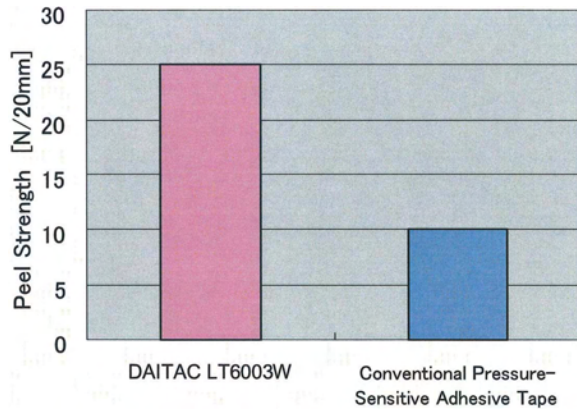


Fig. 3 Peel strength of DAITAC LT6003W.

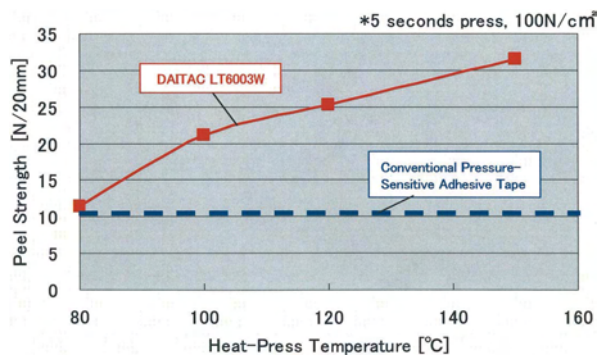


Fig. 4 The effect of heat-press temperature for peel strength.

下での保持力試験でも落下がなく、優れた耐熱性を実現しました。

● 皮脂に強い

携帯電話のキーシートは、指で直接操作されるため、皮脂に対する耐性（耐油性）が要求されます。Fig. 5に示す通り、粘着テープに比べ耐油性試験後も接着力の低下が殆どありません。Fig. 6は耐油性試験後のテープの外観写真です。接着力が大きく低下した汎用粘着テープは、粘着剤層が浸されています。一方、“DAITAC LT6003W”は、接着剤層に殆ど変化がなく、優れた耐油性を有することが確認できます。

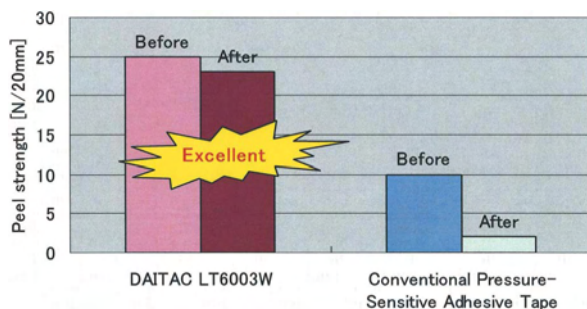


Fig. 5 The influence of oil (squalene).

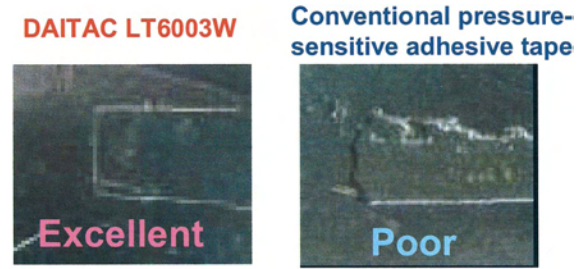


Fig. 6 Photograph of tape after oil test.

● 加工しやすい

“DAITAC LT6003W”は、離型処理したフィルムの剥離力や素材を最適化することで、優れた打ち抜き加工性を実現しました。Fig. 7のように汎用粘着テープと同一の工程で容易に加工できます。

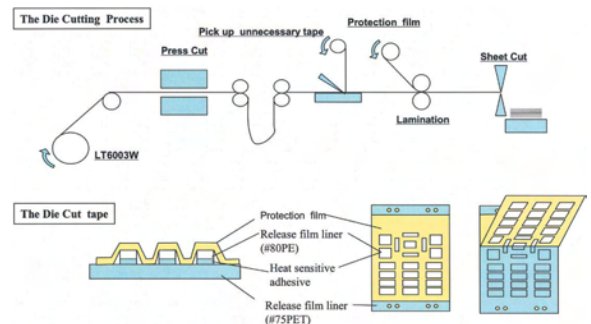


Fig. 7 The die cutting process.

● 常温で保管可能

“DAITAC LT6003W”は、従来の熱接着シートのように低温保管は不要で、常温で保管できます。

< 将来の展望 >

熱接着シート“DAITAC LT6003W”は、国内の携帯電話のキーシートに採用いただき、既に量産が始まっております。携帯電話の薄型化に対応可能な日本発のキーシート部材は、今後、海外での普及拡大が期待されており、“DAITAC LT6003W”は、キーシート部材の「薄型化」「接着性向上」「耐油性向上」に貢献できる製品になると確信しています。

当社は、「化学で彩りと快適を提案する」の経営ビジョンの下、粘着テープ及び熱接着シートの開発を通し、顧客・社会・地球環境の持続可能な発展に貢献してまいります。

お問い合わせ先

タック事業部

工業テープ営業本部

TEL: 03-5256-3221

Degassing Module for Ink Jet Printer “SEPAREL® EF-MICRO” Series

インクジェットプリンター向け脱気モジュール「SEPAREL® EF-MICRO」シリーズ

メンブレン本部

菅沼 洋平, 菅沼 俊和

<開発の背景>

脱気モジュールとは、中空糸膜を介して、液中に存在する溶存気体、気泡等の気体を除去するための製品です。使用例としては、ボイラー給水からの脱酸素、超純水製造工程での脱酸素・脱炭酸・脱窒素などの超脱気、ジェットインクカートリッジへのインク充填時のインクの脱気・脱泡などがあります。

それらの中で、近年需要が拡大している用途がジェットインクからの脱気です。

インクジェットプリンターではインク中の溶存気体がヘッドの吐出運動の際に気泡化し、その気泡が原因で生じる印字抜けなどの印刷不良が発生する問題があります。その解決方法として、インクを脱気することが有効で、カートリッジへのインク充填時に脱気を行う方法が一般的に用いられています。

しかし、従来の印刷方法からインクジェット方式へ印刷技術の転換が進む中、産業用ワイドフォーマットプリンターではより高画質・高速化が求められ、脱気インクを充填したカートリッジを使用しただけでは気泡除去が十分ではなく、これらの品質要求に答えることができなくなりました。そこで、連続的に脱気・脱泡されたインクを供給できるシステムをプリンター自体に搭載することが必要になりました。プリンター搭載に適したモジュールは圧力損失が低くかつ小型であることが必須条件であり、従来品のままでは使用できないことから、プリンター搭載用小型低圧損モジュールの開発を行いました。

以下に、プリンター搭載に適した、小型・低圧損タイプの脱気モジュール“SEPAREL EF-MICRO”シリーズを紹介いたします (Fig. 1)。



Fig. 1 脱気モジュール写真

<製品の特徴>

本製品は、各種インクジェットプリンター搭載用に、性能、大きさなどを最適化した膜面積の異なる3種類の製品“EF-MICRO”、“EF-G2”、“EF-G3”があります。以下に主な特徴を示します。

● 小型化

Table 1に本製品と従来モジュールの比較を示します。従来品と比較して“EF-MICRO”は1/10, “EF-G2”は1/5, “EF-G3”は1/2の大きさ(体積比)に小型化されています。これにより、限られた小さなスペースに搭載するというニーズに対応できます。

Table 1 モジュール寸法

	膜面積 [m ²]	モジュール体積 [mL]	使用流量域 [mL/min]
EF-MICRO	0.018	35	0.5~10
EF-G2	0.06	70	1.0~60
EF-G3	0.2	200	5~300
従来品 (PF-001D)	0.4	410	5~1000

● 最適な脱気性能

Fig. 2に本製品と従来モジュールのUVインクからの脱気性能を示します。なお脱気性能は下式で表すことができ、脱気率が高いほど性能が良いことを表します。

$$\text{脱気率} = (1 - (\text{処理水DO値} / \text{原水DO値})) \times 100$$

※ DO = 溶存酸素

インクの種類(水系インク, UVインク, 溶剤系インク)及びプリンターの仕様により、求められる脱気性能は異なります。脱気率は流量と真空度により変化しますので、製品選択と運転条件の組み合わせで、幅広い使用条件での適用を可能にしています。

● 低圧力損失

Fig. 3に本製品と従来モジュールの圧力損失を示します。従来品と比較すると“EF-MICRO”では1/3に, “EF-G2”, “EF-G3”においては1/10以下の圧力損失に

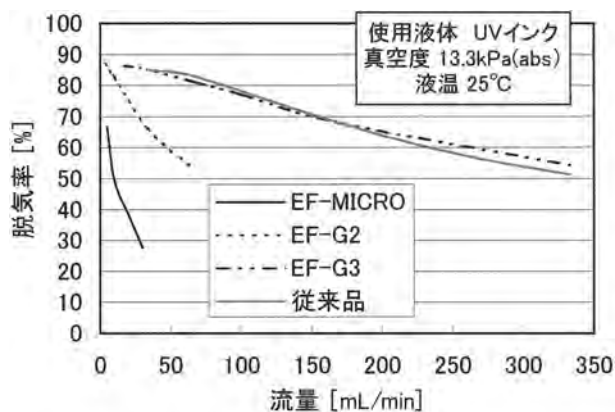


Fig. 2 脱気性能グラフ

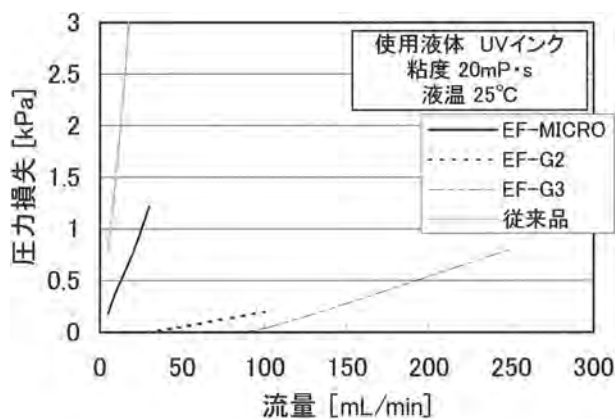


Fig. 3 圧力損失グラフ

なっていることが分かります。

これはモジュール構造を圧力損失の低い外部灌流方式に変更し、更に圧力損失が生じる原因となる給水管を排除することにより実現しました。

● 長寿命

モジュールに使用している中空糸は当社独自の中空糸であり、Fig. 4に示す構造をしています。表面にスキン層を有しており、インクなどの表面張力の低い液体の脱気にも長期間耐えられます。

また、外部灌流方式を採用したことにより、膜と液体の境界部分が乱流域になります。それが膜表面でのインクのゲル化を防ぎ、脱気性能を安定させると考えられます。UVインクでは6か月、水性インクでは12か月まで連続使用可能です。例としてFig. 5にUVインク連続脱気運転時の脱気率の変化を示します。

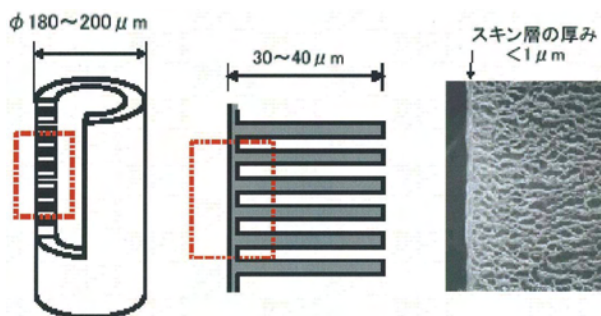


Fig. 4 当社中空糸の構造

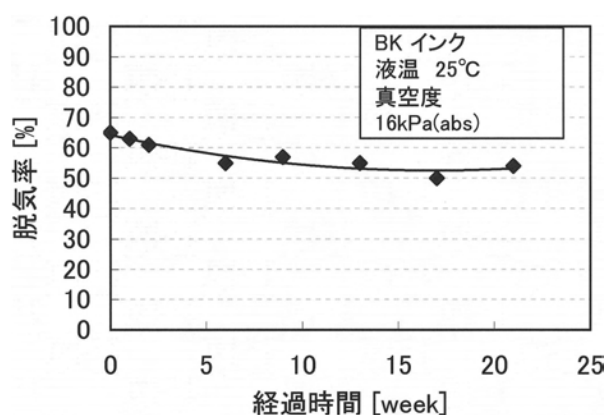


Fig. 5 脱気性能の経時変化

初期の性能低下は見られますが、1か月以降は安定した脱気性能を示しています。また、試験後のモジュールに破損などは見られませんでした。

<将来の展望>

今回紹介した超小型低圧損タイプの脱気モジュールは、これまでにないユニークな特徴を持った製品です。産業用インクジェットプリンターの高品質化が進むにつれ必須アイテムになりつつあり、需要拡大が期待されます。当社は、今後の需要増に対応した生産体制の確立を進めていきます。

お問い合わせ先

千葉工場

メンブレン生産・技術部

TEL : 0436-41-4549

DIC Technical Review No.14

2008年10月15日発行

発行人 DIC Technical Review 編集委員会
発行所 D I C 株式会社
〒103-8233 東京都中央区日本橋3-7-20
電話 03-3272-4511 (大代表)
<http://www.dic.co.jp/>

印刷所 光村印刷株式会社
〒141-8567 東京都品川区大崎1-15-9
電話 03-3492-1181 (大代表)

本誌に掲載している物性値は保証値では有りません，参考値です。
実際の使用に当たりますは事前に十分な性能チェックを実施して下さい。
記載されている会社名，製品名は，各社の商標または登録商標です。

© D I C 株式会社 2008 無断転載を禁じます。

編集委員

委員長	小西 明				
委員	阿部 文彦	清水 誠一	高橋 誠治	花井 透	林 宗和
事務局	村田 春夫				
	西脇 徹				

本誌はVOC成分ゼロの100%植物油型インキ「ナチュラルリス®100」を使用しております。

