

日本の化学産業の立場

取締役

島津 京太郎
SHIMAZU Kyotaro

メーカーの意義は言うまでもなく付加価値の創造にある。なかでも我々が属する化学産業は、例えば化学製品のひとつである発泡ポリスチレンだけでも、使用時の容積換算では粗鋼生産量に匹敵するなど、素材から応用製品にいたる幅広い分野で大量に製品を供給しており、メーカーの果たす役割がとりわけ大きく、質・量ともに高い技術力で裏打ちされた創造性が求められている。

化学製品があまりにも早いスピードで我々の生活の中に密着してしまったが故に、過去において化学産業は、公害の元凶、3Kの代表とまで言われた時代があった。これらの克服のため、化学産業が、製品の収率、物質の回収、エネルギーの回収、さらに公害処理などの面で、全知を絞った結果、現在では、過去とはまったく比較にならない極めて高い製品品質と高効率の製造プロセスを実現するにいたっている。

これも化学産業の開発研究費が、製造業の中で電気機械に次いで第2位、設備投資額も自動車に次いで第2位だと知ればなるほどと頷ける。しかし、化学産業の平均株価は電機の30%弱とその地位はむしろ低い。化学産業は素材から最終製品に至るまで守備範囲が広く、一概に評価するのは難しいが、規模において、日本の電機メーカーが海外と対等以上であるのに対し、化学メーカーの場合、日本のメーカーは海外に比較し圧倒的に小さいという現状や、国際競争力の差などを反映したものとなっている。

日本の化学メーカーには、何らかの形で総合力を発揮して、グローバルレベルの競争に勝ち抜くための基礎体力の向上が求められている。一刻の猶予も許されないし、もう独立独歩の時代ではない。産官学、産業間などあらゆる面での協調を考慮しなくてはならない。研究国家プロジェクト予算も過去には貿易型基幹産業向けが主体であったが、近年は化学産業にも大きな配分が行われている。あらゆる場面で協調こそがお互いの質の向上の場と心得て、胸襟を開くことが求められている。

また最近では、このような相互協調関係や従来のマスメディアに加え、ネットを通じた情報の活用が、極めて迅速かつ有効になっている。それはあらゆる活動領域をカバーして、利用の仕方次第でその効果は計り知れないものとなる。そのような中で当社のささやかな活動レビューもまた、地味ながら相互補完情報源であることを願いたい。

印刷インキ用新規レオロジー測定装置の開発

堀米 操, 磯田 武信

Development of a Novel Instrument for the Rheological Measurement of Printing Inks

HORIGOME Misao and ISODA Takenobu

The rheological properties of emulsified inks are important for controlling printability because printing inks are emulsified by dampener water on the printing press. This newly developed instrument can evaluate the rheological properties of emulsified inks in the high shear rate region. Consequently, this instrument has significantly contributed to the design of new products.

1 はじめに

我が国の印刷インキの生産量は1998年の調査¹⁾では43万トンを超え米国に次いで世界第二位である。印刷インキは版式により凸版インキ, 平版インキ, 凹版(グラビア)インキと孔版インキに大別される。その中で平版インキは, 生産量13万トン弱, 約30%を占めて出荷量金額共に第1位である。

現在の印刷工業では製版, 印刷工程が平版化を指向し, 平版を用いたオフセット輪転印刷機が最も広く使用され, その平版印刷物の品質水準は以前から高く評価されている。平版は大量高速印刷の代表である新聞印刷にも進出し, 1時間に15万部, 1秒に40部という高速度に達している。ところが, 平版インキは印刷時に水を使う(後述)ので複雑さはあらゆるインキの中で随一であり, オフセット印刷の刷り出しの損紙率の低減等, 平版インキの品質の改良が強く求められている²⁾。

前記のような問題を解決するため生産者はインキの改良に取り組んでいるが, 印刷機上のインキの流動挙動の解明は不十分なので, 最終的には実機(印刷機)を用いてインキを評価している。著者らは平版インキの評価法を研究する過程で測定装置の開発が不可欠であることを痛感し, 平版インキの特徴である水の混合を考慮に入れ, レオロジーを基礎にして平版インキに特化したレオメーターを開発したので報告する。

2 印刷や印刷インキの歴史

印刷の歴史は古く, 紀元前2世紀ごろ中国で発明された紙が, 紀元2世紀のはじめに中国の蔡倫によって改良・普及するにつれて経文の木版印刷が盛んに行われたようである。日本には刊行年代の明らかな世界最古の印刷物として百万塔陀羅尼³⁾(764年)が現存するが印刷法は定かでない。印刷と印刷インキの定義は

『印刷は版画像の印刷インキを画像複製を行なおうとする物体に転移させる技術の総称』, そして『印刷インキは, 原稿またはこれをもとに作られた版の画像を, 印刷手段によって被印刷物の表面に形成・固定する像形成材料』と印刷事典³⁾にある。定義に従えば, お経の木版印刷に使われている像形成材料(多分墨汁であろう)は当然『印刷インキ』ということになる。しかし, ここで取り上げる印刷インキは近代的な意味の印刷, グーテンベルク(ドイツ 1397~1468年)による活版(凸版)印刷機の作製と活字の鑄造, ずっと後になり1800年頃から開発された平版や凹版とあわせて三版方式が印刷の主流となり, その後に工業製品として供給された像形成材料こそ印刷インキと考えるのが自然であろう。

ちなみに大日本インキ化学工業(株)の前身である川村インキ製造所の創業が1908年2月(明治41年)であり, 現存する同業他社の創業は1890年代⁴⁾であった。

3 印刷インキの評価

この研究は印刷機上の平版インキの流動特性の評価法の探索である。ここでは日本工業規格「平版インキ及び凸版インキの試験方法」JIS K 5701 1980を参考にして, インキの流動に関連する試験項目を選定した。

3.1 評価項目

前記のJISの42ページ・試験方法の解説には『インキ自体の固有特性と, 印刷工程の諸条件や諸材料との関連で判断される印刷適性』という二つの評価項目があるので, 印刷インキの評価をこの二項目にそって検討する。

インキの固有特性として未乾燥インキの物理特性

(流動性, 粘着性, 練和度, 比重と乾燥性の5項目)を挙げ, 試料の採取法も含めて試験方法を制定している。

もう一方の印刷適性について, JISは印刷時の諸般の条件に依存する⁵⁾としている。ここでも印刷事典³⁾を参照すると『印刷適性とは目的にかなった印刷物に上げるために, 使用材料が必ず備え持つべき性質, その重点はおもに印刷用紙および印刷インキの上におかれる』, 『印刷インキの印刷適性には, 印刷機上で安定した流動性を示す性質(機上安定性)・乾燥性・トラッピング・被覆力・水負け・ドットゲイン・光沢・ミスチング・裏移りなどの特性があり, 印刷物の使用目的に応じた耐用性を要求される』とある。以上のように印刷適性は関与する広範な機材の相互の関係によって判断される内容であり, そして前出の固有特性は印刷適性に影響する因子である。また事典には『平版印刷を主な対象とした試験機はないが, 湿し水とインキとの乳化状態を正確に規制することが困難なためと思われる・・・』と平版インキ用の試験機の無い理由の説明がなされている。

前記の内容から, 平版インキの流動特性を評価するには平版の特徴である乳化インキの流動性と粘着性の測定が必要であることがわかる。

3.2 評価装置について

平版インキの固有特性のなかの物理特性・流動性(粘度)と粘着性を測定して平版インキの流動特性を評価する。JIS⁵⁾は機能の異なる粘度計2種(スプレッドメーターとL型粘度計)とインコメーターを用いた粘着性の試験方法を制定している。著者らは固有特性の測定機器の説明や制定された試験方法のいずれにも, 平版インキの特徴である湿し水による乳化の影響については触れられていないのに着目して, JIS⁵⁾に準じた装置で乳化インキの粘度と粘着性を測定して測定法の適否を検討した。

4. 装置の開発

4.1 平版印刷の原理と平版印刷機

Fig.1に平版印刷の原理を示した。親油性の画線部と親水性の非画線部をほぼ同一平面に形成し, ここに湿し水とインキを交互に供給する。画線部のインキと, 非画線部の水との反発作用で画線部のみに着肉したインキの画像を, 直接あるいは間接に紙に転写する。

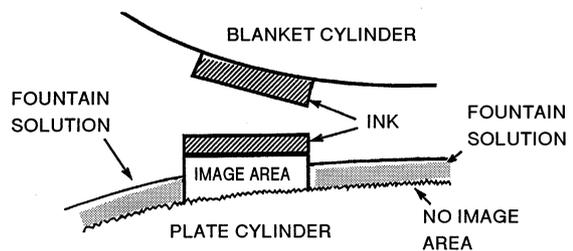


Fig. 1 Model of offset printing.

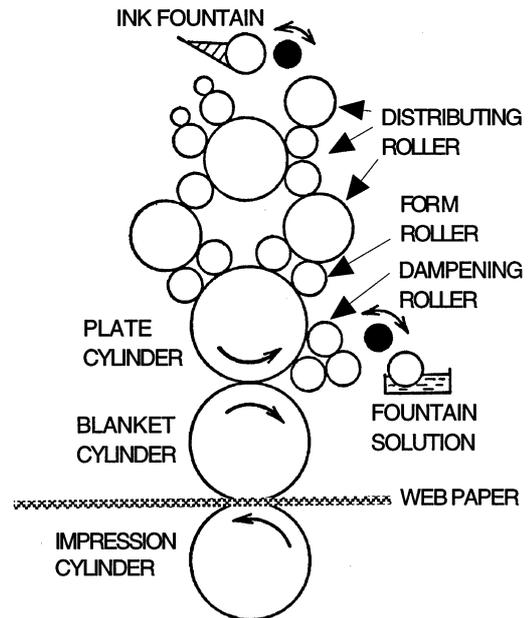


Fig. 2 Schematic diagram of web offset rotary press.

Fig.2にオフセット輪転印刷機の概略を示す。上部のインキ壺(INK FOUNTAIN)から, インキは多数のインキ練ロール(DISTRIBUTING ROLLER)を経て調質されてインキ付けロール(FORM ROLLER)から, また湿し水は湿しロール(DAMPENING ROLLER)を介して, 版胴へ供給される。したがって平版印刷ではインキは必ず湿し水と接触し, インキと水が混合した状態(乳化インキと呼ぶ)で転写されるのが特徴である。よって, 平版インキの印刷適性を評価するためには, 乳化インキの固有特性(粘度と粘着性)の測定が必要になることがわかる。

4.2 固有特性の測定

4.2.1 試料の調製

平版インキと水をdissolver型の攪拌羽根(Fig.3)を用いて5,000rpmで1分間攪拌し, 次に減圧脱泡して乳化インキを調製した。水分量はカールフィッシャー法で測定した。

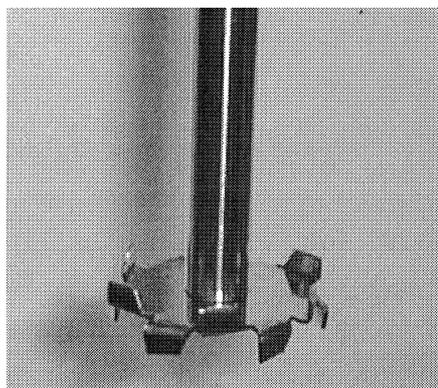


Fig. 3 Shape of dissolver.

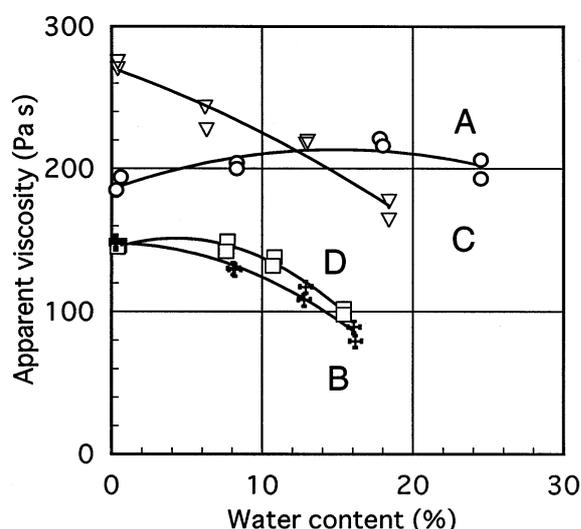


Fig. 4 Apparent viscosity of emulsified inks.

4.2.2 粘度の測定

JIS⁵⁾はL型粘度計の使用を規定しているが、本研究では速度制御型の回転二重円筒型粘度計（内筒径21mm，外筒径22mm）を使用した。外筒にインキを充填し，そこへ内筒を挿入し，外筒を所定の回転速度で回転してトルクを測定する。測定方法は次の2種である。

履歴曲線法による粘度測定

乳化インキの構造が壊れぬような低剪断速度範囲（0～10sec⁻¹）で測定した。乳化インキと生インキ（未乳化インキ）との履歴曲線の形状の差は小さく，印刷適性を評価できなかった。

定常流粘度の測定

一定剪断速度 4.7 sec⁻¹で測定した粘度と水分率の関係をFig.4に示した。図中A,B,C,Dの4種の乳化インキの粘度挙動は異なり，この形状はインキの印刷適性（機上流動安定性）と相関のあることがわかった⁶⁾。

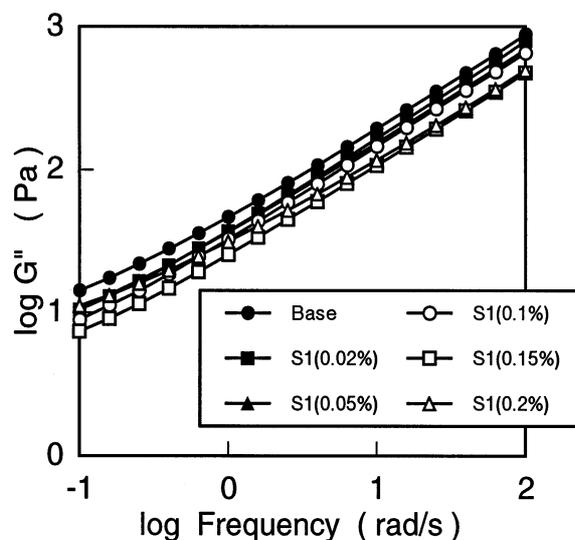


Fig. 5 Viscoelastic behavior of emulsified ink(water content 30%). The values in parenthesis are concentrations of surfactant in inks.

4.2.3 粘弾性の測定

JISに規定はないが，乳化インキの粘弾性を測定した。Fig.5は Rheometrics 社製RDS-II を用いて測定した乳化インキ（水分率30%）の粘弾性G''の挙動を示した⁶⁾。図中のパラメーターは界面活性剤の添加量である。Fig.5の周波数範囲では乳化水分率や歪み量によらず図のような粘弾性挙動が現れ，印刷適性との関係は希薄であった。これは，印刷機上の高速大変形の流動挙動と，粘弾性測定における小歪みの応力応答とは対応しないためと解釈できる。

4.2.4 粘着性の測定

粘着性はインコメーターで測定した⁵⁾。ロールに塗布したインキは薄膜（約0.01mm）の状態トップロールと金属ロールの間隙を通過する。ロールの出口でインキの剥離に要する力を測定して粘着性を求める。まずインコメーター上の乳化インキの水分率の変化を測定した。ロールを回転してから10，30及び60秒経過後に採取し測定した乳化インキの水分率をFig.6に示した。横軸は時間，縦軸は水分率である。水分率は急速に減少し，60秒後にはほとんど0%になっている。粘着性はロールの回転開始後60秒の測定値を用いるが，図示の水分の変化から乳化インキの粘着性は測定できないことがわかる。ここに現れた水分率の低下は，ロール上の乳化インキの薄膜からの水の蒸発や，ロール間を通過する際の乳化構造の破壊による水分の飛散によると推測される。

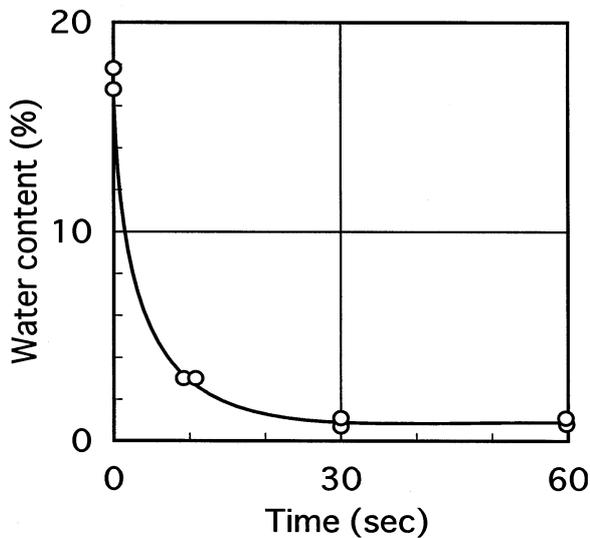


Fig. 6 Change of water content of emulsified ink on Inkometer roll.

4.2.5 装置の必要条件

固有特性の測定から、平版インキの印刷適性は Fig.4のような乳化インキの粘度挙動と関係することがわかった。

しかし一本の粘度曲線を得るために、水分率の異なる乳化インキを調製し、粘度と水分率の測定を繰り返す必要があり、一試料の測定に一日を要するので実用性に欠ける。

また乳化インキは不安定で粘度測定の際に包含した水を外部へ吐き出すので、測定可能な乳化インキの水分率の範囲は制限される。さらにインコメーターで乳化インキの粘着性の測定を試みたが水の散逸が激しく測定できなかった。

以上の結果から、平版インキの印刷適性の評価には広い範囲の水分率にわたって乳化インキの流動性（粘性）を測定できる装置が必要ことがわかった。

4.3 測定法の装置化

前記特性を有する装置を開発するため、インキの乳化、粘度測定と水分率の測定の各操作を検討した。そして、乳化インキの粘度測定に特化したレオメーターの設計に進んだ。

4.3.1 乳化法、粘度と水分測定法の検討

乳化インキの調製に使用したdissolver (Fig.3) の形状からわかるように、回転速度と寸法を指定してもインキに与える剪断速度は特定できない。dissolverの回転で容器内の粘稠なインキは乳化するが、容器内のイ

ンキを均等に攪拌混合する機構は備えていない。

インキの乳化状態を壊さぬため 4.7 sec^{-1} の低剪断速度で粘度を測定すると、トルクが平衡に達するのに長時間を要するからインキの状態は変化する。この速度は印刷機上のインキが受けている $100,000 \text{ sec}^{-1}$ ともいわれる剪断速度に比して極度に小さく、印刷機上のインキの挙動の評価には不適當な測定条件である。

カールフィッシャー法は乳化インキの水分の測定に要する時間が長いため、精度は多少落ちてでも簡便で短時間で済む方法を採用すべきである。

これらの考察から、測定器として必要な条件は試料は必ず規定の剪断を受けて乳化し、全体が均等に攪拌される。

インキの乳化と粘度測定を同時に行う。また水分率も同時に決定する。

印刷機上の剪断速度に近い条件で乳化し、また粘度を測定する。

解析が容易な容器形状。

となる。

4.3.2 装置の構造

開発した装置の正面外観をFig.7に示す⁷⁾。

基本構造は回転二重円筒型の粘度計に類似であるが以下三つの特徴を有する。

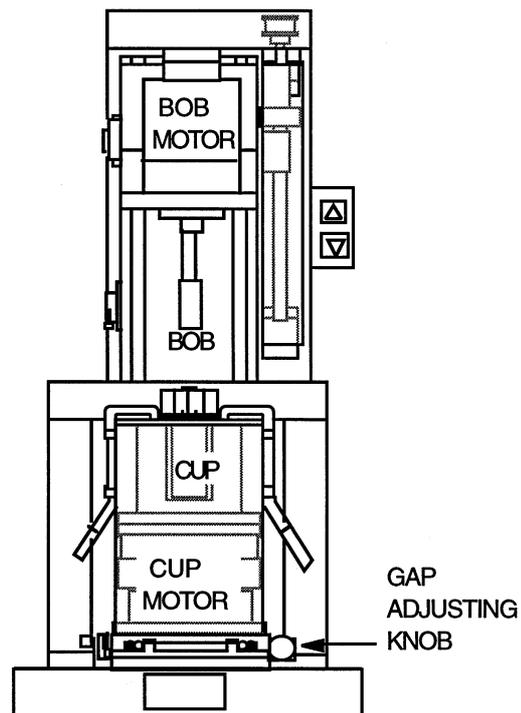


Fig. 7 Front view of a novel instrument for rheological measurement of offset inks.

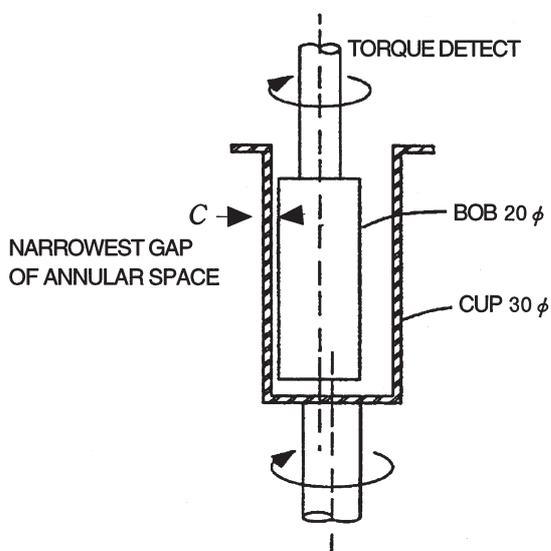


Fig. 8 Schematic diagram of test fixture.

内筒(BOB)と外筒(CUP)は独立のサーボモーターで駆動する。

内筒の回転速度範囲は100～4,000rpmで可変，その内筒に発生するトルクを測定する。外筒の回転速度は0～120rpmで，内筒に比して低速度で回転する。

外筒と内筒の回転軸は平行で，同軸の位置から外筒内面と内筒外面が接触する位置まで，内外筒間の間隙を調節する機構を有する。

試料に一定の速度で水を注入する装置を備えている。

Fig.8に試料容器の構造を示した⁷⁾。Fig.7の間隙調節ツマミによって調節する内外筒間の狭小部Cで最大の剪断速度を発生する。外筒の回転により試料は強制的に狭小部に送り込まれるので，試料インキと注入した水は均一に乳化する。また狭小部は常に試料が充滿しているのでトルク値も安定する。この乳化とトルク測定が同時に進行する機構のため，試料の乳化は注水量に応じた状態に保持され，試料中の水が外へ吐き出されることなく広範囲の水分率にわたって安定して乳化インキの流動性の測定ができる。

狭小部の間隙をC，内筒の外表面の線速度を V_i ，外筒の内表面の線速度を V_o とすると，剪断速度 D_m は次式で表される。

$$D_m = (V_i - V_o)/C$$

Fig.9は直径20mmの内筒を2,000rpm，内径30mmの外筒を60rpmで同方向へ回転した場合に狭小部に発生する剪断速度と間隙の関係である⁸⁾。狭小部を0.1mmに設定すると20,000sec⁻¹もの高い剪断速度が発生することがわかる。

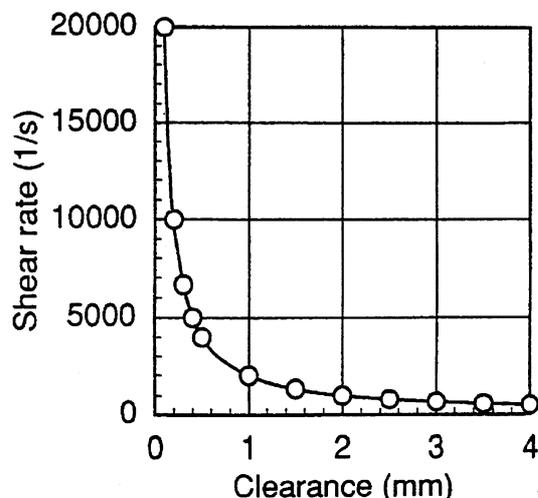


Fig. 9 Relation between shear rate and clearance of outer and inner cylinders.

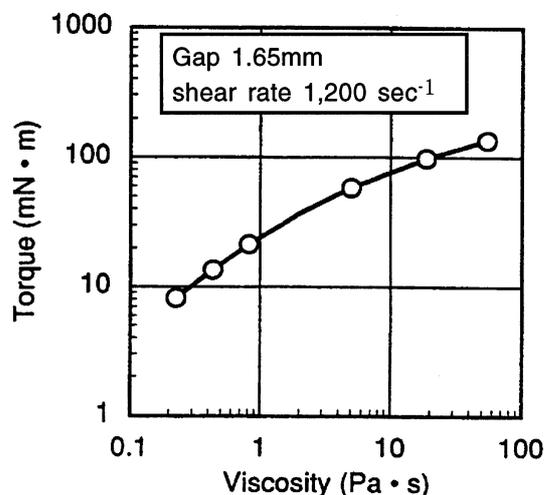


Fig.10 Relation between viscosity and torque.

4.3.3 装置の検定

開発したレオメーターの測定容器の形状は二重円筒型であるが，内外筒の回転軸は偏芯した位置にあるから容器内の試料の流れは viscometric flow ではない。ここでは内筒形状の円柱形に着目して，粘度標準液を用いて装置のトルクの検定を試みた。Fig.10は狭小部を1.65mmに，剪断速度を約1,200sec⁻¹に固定して粘度標準液6種を測定した結果である⁸⁾。標準液の粘度が小さいときはトルクは粘度に比例するが，粘度が大きくなるとトルクは比例関係より小さくなっている。これは粘性発熱による標準液の温度上昇による粘度の低下や二次流れの存在によると考えられる。このような誤差を配慮して，測定条件ごとに検定図を作成しておけば試料の粘度の概略を容易に知ることができる⁸⁾。

5 使用実例

5.1 インキの測定

Fig.11に平版インキについての測定結果を示した。横軸は時間、縦軸はトルク、Fig.10と同じ測定条件である。図中の記号 T を付けた曲線はインキのみのトルク挙動で、測定開始から急減しているが200秒あたりからほぼ一定になる。この挙動は攪拌によるインキの粘度低下と、その後は均等に攪拌された定常状態を示していると考えられる。 T_w と記した曲線は、 t_0 の点から定速度で注水を開始して測定したトルクの挙動である。注水するとトルクは増加し、最大値を経て減少に

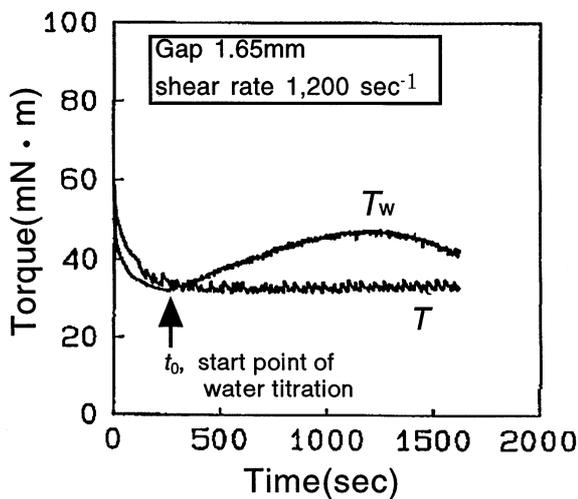


Fig.11 Torque behavior of lithographic ink.

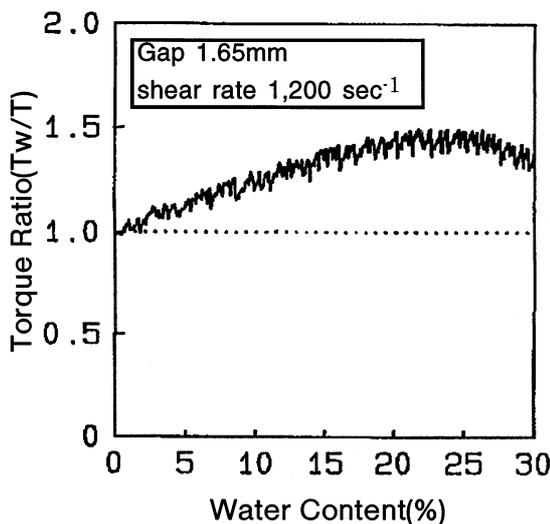


Fig.12 Relation between water content and torque ratio.

転ずる。色々な平版インキを測定すると類似のトルク挙動が観測された。

このような測定データは各試料固有のトルク挙動を示しているが、この測定値を印刷適性の一つの因子として扱うためには、乳化インキの水分率とトルク挙動の関係を他のインキと比較できる形に整理する必要がある。

Fig.12は、Fig.11の注水開始点 t_0 以降のトルク挙動を、縦軸をトルク比 (T_w/T , 無次元量)、横軸は乳化インキの水分率にして描いたものである。この形に整理すると、インキ間の比較が容易になる。

5.2 印刷適性との関連

Fig.13に A, B, C の3種のインキについて測定した水分率と、トルク比との関係を示した。どのインキも注水を開始するとトルク比は増加する。その後インキBは増加傾向を持続するが、インキAとCでは減少に転じている。多数のインキについてFig.13の様なトルク比の挙動を再現性良く測定できることを確認した。さらに、このような挙動が印刷適性と関係することを多数の平版インキや印刷機について確認した。その結果印刷機の特性、運転条件や紙の種類等によってインキの持つべき適性は異なることも判明した。

以上の結果から、このレオメーターは乳化挙動を定量的且つ再現性良く測定できることを確認した。

5.3 他の基礎的な測定例

Fig.14に平版インキの乳化挙動に及ぼす界面活性剤のHLBの影響を示す。使用した界面活性剤はHLB4.5 ~ 18.0のノニオン系で添加量は0.1%である。HLBが大

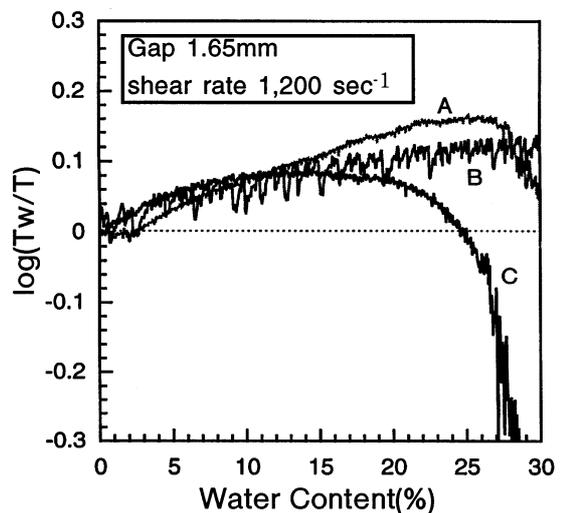


Fig.13 Relation between water content and torque ratio for various lithographic inks.

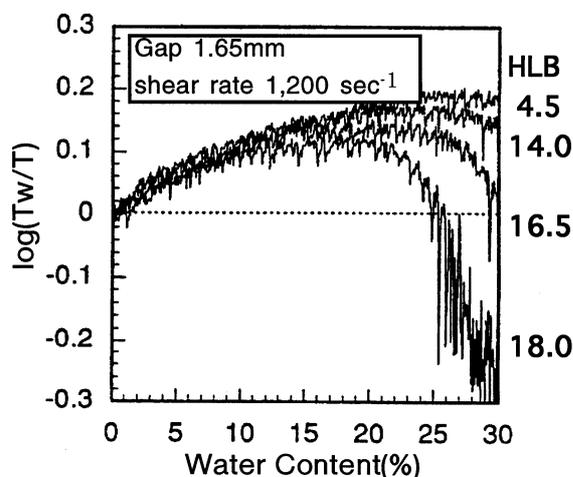


Fig.14 Effect of HLB value of surfactants on torque ratio(logarithmic scale) for various lithographic inks.

きくなると高い水分率においてトルクが急速に減少している。このような界面化学的な特性の差異もこのレオメーターで観測できることが判った。またインキや塗料の開発において界面活性剤だけではなく諸材料の特性や量の影響を評価する測定器として活用できることがわかった。

5.4 レオメーターの特長

平版インキの乳化トルクを測定した研究^{9,10)}もあるが、その測定機構は3枚羽根の攪拌翼を使用して乳化トルクを測定したに止まり、平版インキの試験装置として実用化しなかった。

著者らの開発したレオメーターが平版インキの評価に有効な理由は

試料が受ける剪断速度が規定できる。

試料は規定した最大の剪断速度場の通過を強制される。また容器に澱み点が無く、試料は均一に攪拌される。

高い剪断速度下でインキの乳化と流動特性の測定が同時に可能である。

間隙に狭小部が存在するので、狭小部を通過する際に流体の伸長粘度の存在もトルクに寄与する。

等であると考えている。

6 おわりに

平版インキの乳化挙動の測定に特化したレオメーターを開発したが、測定装置として実用化するにはインキの乳化挙動と印刷適性との相関を検討して効用を実証する必要がある。

相関の検討にはインキの実機上の流動安定性に関する知識が必要であったが、インキの技術者の全面的な

協力を得て測定機能が実証された。また各種の平版インキを試料にして装置を評価する間に測定機の構造の改良点や運転とデータ処理ソフトの形もまとまった。著者らはこのレオメーターが平版インキの印刷適性の評価装置として技術水準の向上に寄与できることを期待している。

謝 辞

長年にわたってこの装置の開発と製作にご協力下さった方々、装置の実用化についていろいろとご検討下さった工場の皆様に感謝致します。

本報は日本レオロジー学会誌第27巻、第4号、227～239ページに発表した1999年度日本レオロジー学会技術賞受賞記念講演の内容を加筆修正したものである。

参考文献

- 1) 化学工業日報社，“13700の化学商品”，第22類 - 印刷インキ，p.1274～1284(2000年1月26日発行)。
- 2) 垣生真一編，“印刷用語の基礎知識200”，p.156，印刷学会出版部(1982)。
- 3) 日本印刷学会編，増補版“印刷事典”，日本印刷学会(1987)。
- 4) 大日本インキ化学工業株式会社60年史，p.3.大日本インキ化学工業株式会社(1969)
- 5) “平版インキ及びトッ版インキの試験方法” JIS K 5701-1980。
- 6) 堀米 操，秋庭 絵里香，磯田武信“平版インキのレオロジーについて”，第36回レオロジー討論会講演要旨集，長岡，p.76，(1986)
- 7) 大日本インキ化学工業，特開平6-11432(1996)。
- 8) 堀米 操，磯田武信“平版インキのレオロジー測定法の検討 - 乳化に伴うレオロジー特性の変化の測定について - ” '92 International Conference on Colour Materials (1992), Japan Society of Colour Material, 大阪, p.186 (1992)。
- 9) Wasilewski, O “ New test methods for lithographic characterization of web offset inks” American Inkmaker, Dec. 30(1991)
- 10) Durand, RR and Wasilewski, O “ A new technique for measuring water uptake of lithographic inks”, TAGA Proceedings, p339(1991)。



総合研究所
研究推進室
主任研究員
堀米 操
HORIGOME Misao



財団法人川村理化学研究所
顧問
磯田 武信
ISODA Takenobu

枚葉インキ用金属ドライヤーのカプセル化

猿渡 伸生, 笠井 正紀

Encapsulation of Offset Ink Drier

SAWATARI Nobuo and KASAI Masanori

Next generation sheet-fed inks are expected to have a very fast drying characteristic that provides quick work and turn. Since a highly reactive varnish is needed to achieve this objective, it is needed to control the catalytic activity of the drier to increase its latency, where the drier is inactive until the inks are printed on paper. Micro-encapsulation of the drier with a water-soluble shell appears to be the best approach to achieve this goal. We think that the intended encapsulated drier will be feasible by controlling the affinity between the core and the water-soluble shell and controlling the solubility of the shell.

1 緒言

ポスター、カタログ、高級出版物、チラシ、紙器などの印刷物の多くが、枚葉平版印刷と呼ばれる方法で印刷されている。この印刷方式では、分子中に二重結合を含むアマニ油などの乾性油を、乾性油の酸化重合を促進する金属ドライヤー（脂肪酸金属）の存在下、空気中の酸素により酸化重合させて、印刷インキの乾燥被膜を得る。著者らは、この枚葉平版インキの乾燥特性を制御するために、金属ドライヤーのカプセル化について取り組んできた。本稿では、著者らが考案したカプセル化の方法について例を示し、さらに試作したカプセル化ドライヤーから得られた知見について述べる。

1.1 開発の背景

近年のコスト低減・生産性向上の波は印刷業界にも押し寄せている。印刷インキに対しては、従来と同等の光沢や印刷適性を保持しつつ、作業時間の短縮のためにより紙面乾燥性に優れたインキが求められている。そのため枚葉インキでは金属ドライヤーの役割がより重要視されてきている。枚葉インキの場合、乾燥性を向上させるには、乾性油などの反応性成分と金属ドライヤーの添加量を増やせばよい。しかしながら、金属ドライヤーの増量は、インキの印刷適性を低下させ、さらに、印刷時のインキ壺・印刷ローラー上でインキの皮張りを引き起こし、印刷トラブルの原因となる。そのため、従来と同等以下の金属ドライヤー量で優れた紙面乾燥性を保持しつつも、紙面上に印刷されたとき以外は、全くインキ表面が乾燥しない（皮張り

しない）ノンスキインキが求められている。現状では、金属ドライヤーとその活性を抑制する重合禁止剤とを併用することで間接的にノンスキ性を実現している。しかし、環境問題への関心が高まっている今日、金属ドライヤー中に含まれる重金属と重合禁止剤の添加量を低減することが一つの課題となっている。そこで著者らは、重合禁止剤を用いずにノンスキ性を実現する方法の一つとして、金属ドライヤーのカプセル化に着目した。カプセル化により、触媒活性を潜在化することができれば、重合禁止剤を使用する必要がなくなり、結果的に金属ドライヤー量の低減につながる。

1.2 カプセル製造における設計思想

機能性カプセルとしては、ノンカーボン紙用カプセルやカプセル化香料などが知られおり、いずれも力学的にカプセルを破壊することで、機能を発現する。平版印刷にこれを取り入れた場合、印刷工程で発生する機械的応力を利用してカプセルの破壊を起こすことになる。しかし、印刷インキを製造する際に発生する機械的応力との差異が小さいため、印刷時に破壊され得るカプセルをインキ中に安定に分散させることは難しい。そこで著者らは、平版印刷に必然的に用いられる湿し水に着目した。湿し水は、平版の非画線部にインキが付着しないように、インキングに先だって版面に与える水を指す。平版印刷では、印刷機上で、この湿し水とインキとの乳化が起こるため、水溶性樹脂をカプセルの壁材に用いれば、印刷時に壁材は湿し水中に溶解し、カプセルが破壊される。従って、印刷紙面上

のインキ中では金属ドライヤーの触媒活性が、通常通り発現されると考えられる。そこで、著者らは、水溶性樹脂を用いた次の三つの方法について金属ドライヤーのカプセル化を試みた。

- (1) 水溶性樹脂再沈法
- (2) コアセルベーション法
- (3) 融解分散冷却法

次章では、これら三つの方法について、詳しく説明する。

2 実験

2.1 水溶性樹脂再沈法 (precipitation)

この方法は、水溶性樹脂溶液中に金属ドライヤー溶液を分散させたO/Wエマルジョンを(樹脂に対する)沈殿剤中へ滴下し、水溶性樹脂を析出させる方法である。この方法では、樹脂が析出する際、金属ドライヤーを取り込み、金属ドライヤーのカプセル化がなされる。例として、ポリビニルアルコール(PVA)を用いた場合について説明する。

PVA 1.3g を蒸留水5.5g に溶解させる。これにオクチル酸コバルト(Co-Oct)溶液(Co含有量:12wt%) 4.0g を加えてスターラーで攪拌し、O/Wエマルジョンとする。これを200mlのイソプロピルアルコール(IPA)中に滴下し、PVAを析出させる。沈殿を濾別し、フリーのCo-OctをIPAで洗浄する。洗浄後、真空乾燥し、IPAを除去する。乾燥後、粉碎し、カプセル化ドライヤーを得る。

2.2 コアセルベーション法 (coacervation)

この方法は、カプセルの壁材となる樹脂を溶解させた溶液に核となる物質を分散させ、これに沈殿剤を加えて、核の周りに樹脂を析出させるものである。概略をFig. 1に示す。

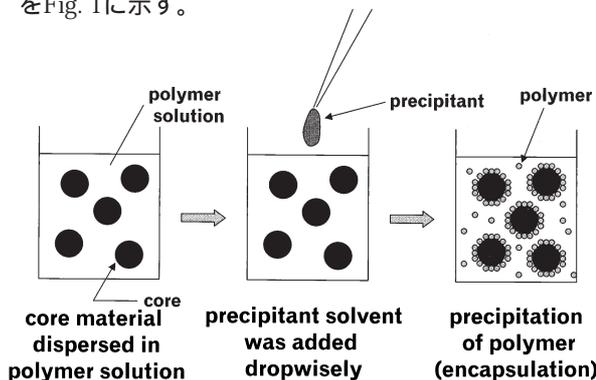


Fig. 1 Coacervation.

従来の方法¹⁾による金属ドライヤー溶液のカプセル化では、両親媒性である金属ドライヤーを液体状態で取り扱うため、カプセル化が十分になされない。そこ

で、著者らは、金属ドライヤーを粒径のそろった多孔質シリカゲルに吸着させ、これを核(芯材)としてカプセル化を試みた。この方法では、ドライヤーを微粉体として取り扱うことが可能となり、カプセル化が容易となる。さらに粒度分布の狭いシリカゲルを用いることで、粒径のそろったカプセルを得られる。以下で、この方法について簡単に説明する。

ナフテン酸コバルト(Co-Napht) 8.0g をベンゼン10mlに溶解させる。得られたベンゼン溶液を多孔質疎水性シリカゲル10gに滴下し、Co-Naphtをシリカゲル表面に吸着させる。一晚真空乾燥して、揮発成分を除去したものを芯材とする。得られた芯材1.0gを水溶性樹脂溶液中に分散させる。疎水性シリカゲルに金属ドライヤーを吸着させたことにより、芯材は水溶液中においても金属ドライヤーを吸着させたまま分散する。今回、溶液として3wt%PVA水溶液50mlを用いた。芯材を分散させた水溶液をホモミキサーで攪拌しながら、IPA160mlを滴下しPVAを析出させる。その際、PVAは芯材を核として析出するため、ドライヤーのカプセル化がなされる。粒子どうしの凝集を防ぐためにさらに20分間攪拌する。攪拌後、粒子を濾別・乾燥したものをカプセルとして得る。

2.3 融解分散冷却法 (hotmelt microencapsulation)¹⁾

この方法は、加熱すると融解し、冷却すると固化するワックスの性質を利用した方法で、一般に、Fig. 2に示したように行われる。

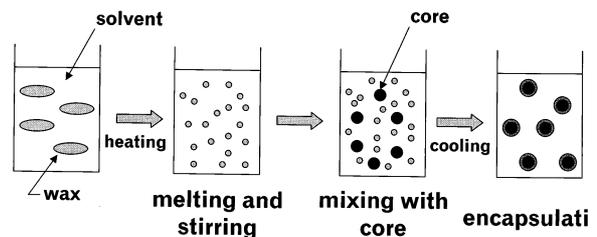


Fig. 2 Hotmelt microencapsulation.

すなわちワックスと混和しない溶剤中にワックスを分散させ、ワックスの融点以上に加熱する。その際よく攪拌してワックスエマルジョンにする。そこへ芯材を投入して融解したワックスを集め、徐々に冷却して固化したワックス中に芯材を閉じこめるものである。

著者らは、ワックスにポリエチレングリコール(PEG)を用い、芯材には多孔質シリカゲルに金属ドライヤーを吸着させたものを用いてカプセル化を試みた。以下でその概要を説明する。

疎水性多孔質シリカゲルの代わりに親水性多孔質シ

リカゲルを用いた以外は、コアセルベーション法のときと同様の方法にて芯材を調整する。得られた芯材1.0gとPEG2.0gを共に加温し、混合する。この熔融混合物を70℃に加温したインキ用溶剤AF6号ソルベント（日石三菱（株）製）40ml中に投入する。ホモミキサーで攪拌してPEGを十分に分散させた後、徐冷してPEGを沈積させる。さらに、濾過により溶剤を除去してカプセル化ドライヤーを得る。なお、PEGと芯材をあらかじめ混合したのは、金属ドライヤーが溶剤中へ溶出するのを防ぐためである。

2.4 コバルト含有量の評価

金属ドライヤーのカプセル化効果を確認するため、得られたカプセル化ドライヤーをインキに添加し、従来の（カプセル化されていない）金属ドライヤーを添加したインキと乾燥時間を比較した。その際、金属の添加量をそろえる必要があるため、得られたカプセル化ドライヤーの金属含有量を、X線蛍光分析法²⁾により評価した。測定には、セイコー電子工業製SEA2010を用い、硫酸コバルトと硫酸バリウムのピーク強度比とそれぞれの重量比から作成した検量線をもとに、カプセル中の金属量を評価した。Table 1に試作したカプセル化ドライヤーのCo含有量を示す。

sample CとDは、いずれも壁材にPEGを用いたもので、sample Dは高分子量PEGを用いてカプセル化したものである。

Table 1 Co Contents of Encapsulated Drier

sample	preparation	shell	Co content,
			wt%
sample A	precipitation	PVA	10.3
sample B	coacervation	PVA	2.0
sample C	hotmelt	PEG(L) ¹⁾	1.2
sample D	hotmelt	PEG(H) ²⁾	1.4

1):lower molecular weight PEG

2):higher molecular weight PEG

2.5 インキの試作

大日本インキ化学工業（株）製の高級枚葉プロセスインキGEOS-G藍から金属ドライヤーを除いた組成でインキを作製し、これにCo含有量が0.06wt%となるようにカプセル化ドライヤーを添加したものをテストインキとした。水溶性樹脂再沈法により得られたカプセルは、三本ロールでインキと混合し、コアセルベーション法または、融解分散冷却法により得られたカプセルは、クラボウ製遊星式攪拌機にてインキと混合した。

2.6 乾燥時間の評価

試作したカプセル化ドライヤーは、印刷時のインキ/湿し水の乳化に伴い、カプセルの壁材である水溶性樹脂が膨潤または溶解し、内包されていた金属ドライヤーが乾性油と接触可能になることで、乾燥促進剤として機能することを想定している。そこで、試作インキそのもの（以下非乳化インキ、インキ貯蔵時の状態に相当する）の乾燥時間と、これに15wt%の蒸留水を加えて強制乳化させたもの（以下乳化インキ、印刷時の状態に相当する）の乾燥時間を比較することにより、試作したカプセル化ドライヤーのカプセル化効果の評価した。インキの乾燥時間の評価には、朝陽会式乾燥試験機を用い、室温25.0℃、湿度60%の条件下にてインキの乾燥時間を評価した。

3 結果と考察

3.1 試作インキの乾燥時間

Table 2にカプセル化ドライヤーを添加した非乳化（neat）・乳化（emulsified）インキの乾燥時間と、インキ保存時における表面の皮張り開始日数（open time）を示す。インキ中のコバルト含有量は、いずれも0.06wt%である。表には、比較のため従来の（カプセル化されていない）Co-Octを添加したインキと、金属ドライヤー不含インキの結果も示す。カプセル化ドライヤーでは、インキに添加後、カプセル化効果の持続する時間（ライフ）も重要となる。そのため、各カプセル化ドライヤーのライフも示した。カプセルのライフは、インキ化から3日後、7日後、10日後...に非乳化インキの乾燥試験を行い、乾燥時間が1600分未満になった日数とした。また、表中のsample Dの結果は、sample Cより高分子量のPEGを用いて得られたカプセル化ドライヤーを添加したときのものである。従来のインキと比較すると、カプセル化ドライヤーを添加したインキは、インキ貯蔵時の状態に相当する非乳化インキの乾燥時間がいずれも1600分以上となり、金属ドライヤーの活性が潜在化されている。これに対応して、カプセル化ドライヤーを添加したインキの皮張り開始日時は、向上している。一方、印刷時の状態に相当する乳化インキの乾燥時間は、sample AとCが、従来のインキとほぼ同等の乾燥性を示す。BとDでは、若干乾燥性が劣る。これは、以下の原因によると考えられる。Bでは、親水性の高いPVAで芯材を完全に被覆したため、カプセルの親水性が高くなった。そのため、乳化時にはカプセルの一部が水相へ移動し、乳化インキの乾燥性が低下した。Dでは、壁材の分子量が大きくなり、水に対する壁材の溶解性が低

Table 2 Results of Drying Test for Inks with or without Encapsulated Drier

sample	preparation	shell	drying time,#min.		open time,	
			neat	emulsified	day	life
sample A	precipitation	PVA	>1600	400	3	3 days
sample B	coacervation	PVA	>1600	750	3	2 weeks
sample C	hotmelt	PEG(L)	>1600	450	6	1.5 months
sample D	hotmelt	PEG(H)	>1600	650	10	>3 months
	(std. liquid drier)		200	300	2	
	(without drier)		>1600	>1600	>10	

下したためと考えられる。このように、壁材と芯材との親和力や、壁材の水に対する溶解性がカプセル化ドライヤーの性能に大きく影響を及ぼす。Sample Cに用いたPEG(L)が、「芯材との親和力」と「水に対する溶解性」とのバランスに優れた樹脂と言える。

インキの乾燥性だけでなく、カプセルのライフも製造方法によって異なり、樹脂再沈法とコアセルベーション法で得られたカプセルのライフは、融解分散冷却法で得られたものに比べて短いものとなった。カプセルにとって、そのライフは最も重要な性能の一つで、カプセル化の方法によりライフの異なる原因を明確にすることは、今後の開発の上で重要である。そこで、次節では、その原因について考察する。

3.2 カプセルの製造方法とそのライフ

今回試作したカプセルで、そのライフに影響を及ぼす要因として、乾燥工程の有無が考えられる。すなわち、乾燥により溶剤が揮発し、得られるカプセルは多孔質性となる。そのような多孔質性のカプセルをインキに添加すると、徐々にインキがカプセル内部へ浸透し、インキ（乾性油）と金属ドライヤーとの接触がおこる。そのため、インキの乾燥が進行し、十分なライフを保持できないのではないかと推測される。これを確認するため、樹脂再沈型カプセル化ドライヤーについて、あらかじめAF6号ソルベント、またはアマニ油（乾性油）に浸漬したものをインキ中に添加し、そのライフを評価した。Table 3にインキ添加直後の非乳化・乳化インキの乾燥時間とライフを示す。比較のため、溶剤に浸漬していないカプセルを添加したとき（Table 2のsample A）の結果も示す。

Table 3 Drying Time and Life for PVA Capsule

solvent	drying time,#min.		life
	neat	emulsified	
AF6	>1600	400	3 days
linseed oil	400	400	0
	>1600	400	3 days

ここで、カプセルをAF6号ソルベントあるいはアマニ油に浸漬したとき、いずれも液相に金属ドライヤーによる着色は見られなかった。このことは、溶剤に浸漬しても金属ドライヤーはカプセル中に保持されていることを意味している。にもかかわらず、乾性油であるアマニ油に浸漬した場合には、カプセル化効果を全く示さない。これらの実験事実から、多孔質性のカプセルでは、金属ドライヤーがカプセル内に保持されていても、時間とともにインキ（乾性油）がカプセル内部へ浸透していく。このため金属ドライヤーとインキとの接触がおこり、見かけ上カプセル化効果が消失してしまうと考えられる。樹脂再沈法とコアセルベーション法でのライフの違いは、前者はカプセル内部に金属ドライヤーが均一に分散しているのに対し、後者は明確なコア・シェル型の構造をとっているためと考えられる。

十分なライフを維持するためには、カプセル中に金属ドライヤーを保持するだけでなく、融解分散冷却法のように、インキの浸透を防ぐ構造を持たせることが重要である。

4 今後の課題

水溶性樹脂を壁材に用いることで、印刷時に湿し水中へ壁材が溶解し、金属ドライヤーの活性が発現する種々のカプセル化ドライヤーを試作した。得られたカプセル化ドライヤーは、インキに添加したとき、インキ貯蔵時には優れた皮張り防止効果を示し、印刷時に相当する乳化インキでは、従来の非カプセル化ドライヤーとほぼ同等の紙面乾燥性を示した。これまでの研究から、カプセル化ドライヤーの壁材には、

「芯材との親和力」 / 「水に対する溶解性」のバランス

インキの浸透を防ぐ構造

が重要であることが明らかになった。

今後PEGよりも親水性が高く融点の高い樹脂を壁材に用い、融解分散冷却法によりカプセル化を行えば、

十分なライフを有するカプセル化ドライヤーが得られるものと期待できる。

参照文献

- 1) 近藤保也 “マイクロカプセル(その機能と応用)”, p. 5-14, 日本規格協会(1991).
- 2) 庄野利之, 脇田久伸, 入門機器分析化学, p. 120-125, 三共出版(1989)



平版インキ技術本部
開発研究グループ
猿渡 伸生
SAWATARI Nobuo



平版インキ技術本部
開発研究グループ
グループマネージャー
笠井 正紀
KASAI Masanori

DICオフセット標準印刷用ICCプロファイルの開発

中田 瑤子, 宍倉 正視, 三枝 尚一

The Profile Matched with the Color Appearance of the DIC Offset Color

NAKATA Yoko, SHISHIKURA Masami and SAEGUSA Shoichi

In this paper, the profile was studied in order to match with the color appearance of the DIC offset sheet-fed coated ink. The profile is digital data which describes the color appearance of each device for use in color management. The authors investigated it using the process described below. First, the two color spaces are confirmed. One is "C, M, Y, K", and the other is "L*a*b*". Next, designing and printing the color chart to find the exchange data. Then, construction of the exchange theory. One of the most important points in this paper is the derivation of the black values from the C, M, Y combinations. It includes the reduction of C, M, Y, due to the effect of adding black. Finally, a profile is made using the theory. Also, the accuracy of the profile is verified. As a result, we could get an effective profile comparison to those on the market. With this new process, we can apply it to other clients or press conditions.

1 緒言

最近の印刷業界においては印刷工程のデジタル化が普及し、スキャナ/ディスプレイ/プリンタ/印刷によって入出力された色を同じに見えるように色再現・管理するカラーマネージメントシステム(CMS)の必要性が急速に高まっている。Fig.1にカラーマネージメントによる色再現工程の概要を示す。このカラーマネージメントシステムの色再現の精度に最も影響を与えるものが、「プロファイル」と呼ばれているデバイスの色再現情報をデジタル化したものである。

プロファイルの主な役目は、対象デバイスに依存した色空間(CMYK, RGB等；以下デバイス色空間)とデバイスに依存しない色空間(CIEXYZ, CIEL*a*b*等；以下ハブ色空間)の関係を記述することであり、言語

翻訳における辞書に相当する。

著者らは、当社がオフセット印刷物の色の標準として定めた規格である「DIC標準色」の色再現情報をデジタル化した「DIC標準色プロファイル」を開発した。

同プロファイル開発にあたっては、デバイス色空間(CMYK)とハブ色空間(CIEL*a*b*)の関係を交換テーブルとして作成する必要があった。このうち、CIEL*a*b*(3次元)とCMYK(4次元)変換テーブルは一对一関係ではないため、ひとつのL*a*b*値に対するCMYK値は複数存在してしまう(Fig.2)

そこで、製版スキャナの墨(K)発生機構を応用した「あるL*a*b*値からひとつのCMYK値を特定する同変換テーブルの作成方法」を構築および評価したので、ここに報告する。

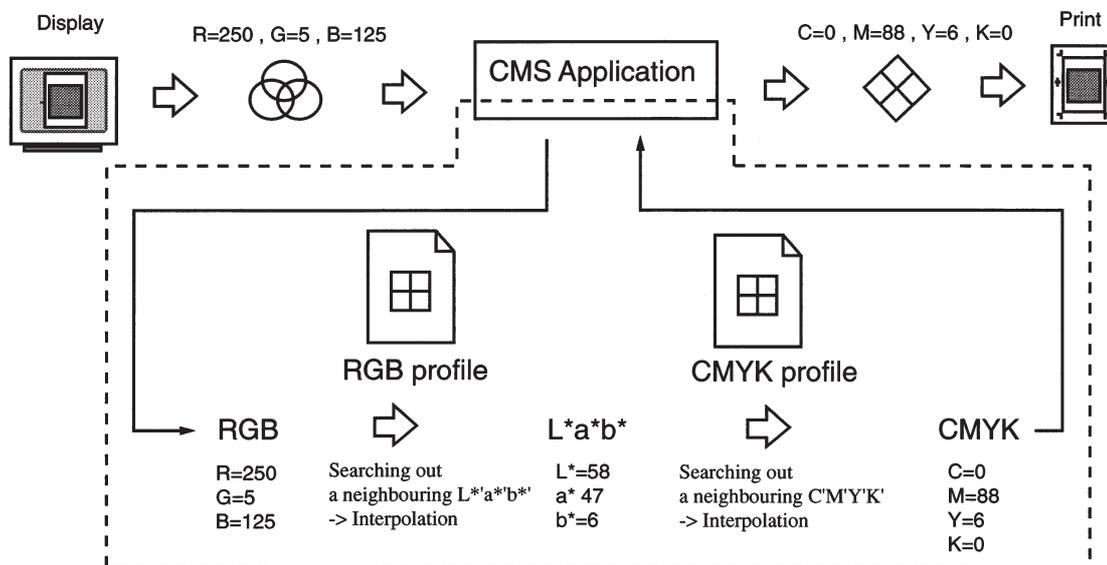


Fig.1 Exchange of color data in color management.

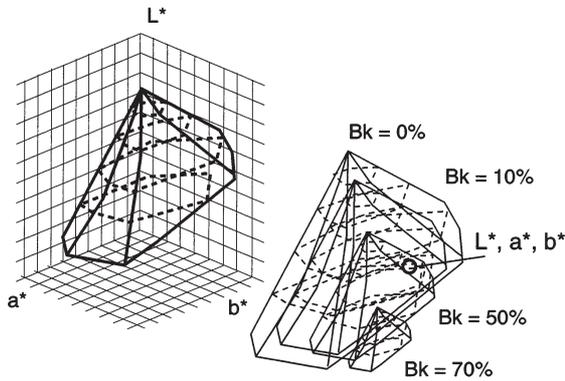


Fig.2 Plural CMYK values from the equivalent L*a*b* value.

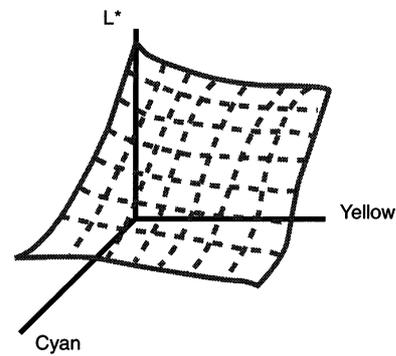


Fig.3 Appearance of L* correspond to C and Y group using CMYK L*a*b* exchanging table.

2 プロファイル作成用カラーチャートの設計

2.1 DIC標準色空間とプロファイル色空間の確認

DIC標準色の色度値 (D50 / 2deg) をその色再現領域であるCIEL*a*b*空間にマッピングし, L*a*b*各軸を16分割して色度値の分布範囲を明らかにした。

結果, 各軸の格子点数 = 17, L* = 0 ~ 100, a* および b* = -128 ~ 127としたとき, 全格子4913 (= 17 × 17 × 17) 点に対して, 色度値が含まれる格子点 (= 194点) の割合は, わずか3.95% (= 194 ÷ 4913 × 100) であることがわかった。

2.2 カラーチャート (DOT%) の設計

プロファイルのLUT(Look Up Table)は 等間隔グリッドが求められるため 本件では6レベルを設定した。

C, M, Y = 0, 20, 40, 60, 80, 100% (各6レベル)

K = 0, 20, 40, 80, 90% (各5レベル) と単色100%

サンプル総数: 1081色 = 6 × 6 × 6 × 6 + 1

3 プロファイルの設計

3.1 測色データからのLUTデータ (CMYK Lab, Lab CMYK) 算出

CMYK Lab変換データの算出手続きは, 以下のようにプロファイル作成用カラーチャートの実測データを利用して, 不足データを補間計算により算出した。実測データ: C, M, Y = 0, 20, 40, 60, 80, 100%, K = 0, 20, 40, 80, 90%

目的データ: CMYK各20%単位のCIEL*a*b*値 (=1296色, 評価用含める)

- ・実測値がある場合には, そのCIEL*a*b*値とする。
- ・実測値がない場合 (K = 60%, 100%時) には, 下記の近似式にて推定する。

$$l = f_l(c, m, y, k)$$

$$a = f_a(c, m, y, k)$$

$$b = f_b(c, m, y, k)$$

$f_l(), f_a(), f_b()$ は, 4次元空間上における3次の周期スプライン曲面である (Fig.3)

次に, Lab CMYK変換データの算出手続きについて述べる。

3.2 Lab CMYK変換データ算出方法の構築

3.2.1 Lab CMYK変換理論の構築

CIEL*a*b*空間からCMYK空間への変換は, 3次元から4次元への1対1の写像であり, かつ非線形変換である。

そこで, 以下の手順にて変換テーブルを作成した。尚, 求めるCIEL*a*b*の定義域は, CIEL*a*b*空間上の等間隔格子点 (33 × 33 × 33 = 35937点) とした。(L* = 0 ~ 100, a*, b* = -128 ~ 127)

3.2.2 特定のCMY組み合わせについて一意にKの定まる空間の導出 (UCR空間)

3.1で求めたCMYK組み合わせ (各20%単位) からなるCIEL*a*b*空間 (色再現領域 = ガモット) 上のサブ空間として, 特定のCMY組み合わせについて一意にKの定まる下記の空間を考える。

$$UCR = \{c, m, y, k \mid 0 \leq c, m, y \leq 100, k = f(c, m, y)\}$$

ここで, $f(c, m, y)$ は, 製版スキャナ「SG618 (大日本スクリーン製造(株)製)」の基本UCRテーブルによるグレースケールを実測したCMYK DOT% (スキャナのLEDにて数値表示) から推定した下記近似式である。

$$f(c, m, y) = \min(Kc, Kmy)$$

$$Kc = f_c(c), Kmy = f_{my}(\min(m, y))$$

尚, $f_c(), f_{my}()$ は, 1次元空間上における3次のスプライン曲線である。

次に $f(c, m, y)$ を使用して, $L^*a^*b^*$ サブ空間 CMYK の 1 対 1 の対応関係を算出した。

ここで, $L^*a^*b^*$ サブ空間 (ls, as, bs) とは, この CMY(K) 空間と対応する色域を指す。

対応関係を算出するプログラムのバグによる誤差を無くすために, 下記 2 通りの方法で計算を行い, 計算結果を比較することで算出データの保証をとった。

(A) 反復解法による cmyk 値の算出

CMYK 4 次元格子の解像度 (格子の大きさ) を変化させていき, 対応する $L^*a^*b^*$ サブ空間値 (ls, as, bs) を各々算出する。それら値について, 格子中のどこかに解があり, 格子点 (lg, ag, bg) との色差が 1.0 以下を満たすものを抽出した。その抽出した $L^*a^*b^*$ サブ空間値に対応する cmyk 値を算出した。

(B) 3 次元面補間値の探索による cmyk 値の抽出

実測値から CMYK 空間を 3 次のスプライン関数による 3 次曲面で表現し, CMYK 各 1 % 刻みの $L^*a^*b^*$ 空間値 (l', a', b') を求めた。この (l', a', b') と CIEL $^*a^*b^*$ 空間上の格子点 (lg, ag, bg) との色差が最小となる (l', a', b') を探索し, 対応する cmyk を抽出した。以下, この空間を UCR 空間とよぶ。

3.2.3 UCR 空間の補空間の導出 (DARK 空間)

上記で求めた UCR 空間は, 印刷物のガモット全てを包含しない。そこで, 下記の空間を補空間として定めることでガモット全てを包含することを考案した。

$$\text{DARK} = \{c, m, y, k \mid 0 \leq c, m, y \leq 100, \text{one of the cmy is } 100, f(c, m, y) < k \leq 100\}$$

尚, “one of the cmy is 100 : cmy のいずれか一つは 100” は, 算出するための限定条件である。

また, CMYK 4 次元領域を複数の CIE $L^*a^*b^*$ 3 次元領域で表現する場合には 重複するところがあるため, どちらの領域の値をとるかを決定するための条件でもある。

この DARK 空間における $L^*a^*b^*$ サブ空間 CMYK の 1 対 1 の対応関係は, 3.2.2 (A), (B) と同様に算出した。

3.2.4 集合演算によるガモットの導出

上記算出結果を集合演算に帰着させ, 以下の手順でガモットの導出を行った (Fig.4)。

Start : ガモット (GAMUT) は UCR 空間と DARK 空間との和集合である。

$$\text{GAMUT} = \text{UCR} \cup \text{DARK}$$

Step 1 : UCR および DARK の各空間は, 色差が小さいもの (< 1 とする) と, 色差が小さくないもの (> 1) に分けられる。

$$\begin{aligned} \text{OKUCR} &= \{a \mid E < 1.0, a \in \text{UCR}\} \\ \text{NGUCR} &= \{a \mid E \geq 1.0, a \in \text{UCR}\} \\ \text{OKDARK} &= \{a \mid E < 1.0, a \in \text{DARK}\} \\ \text{NGDARK} &= \{a \mid E \geq 1.0, a \in \text{DARK}\} \end{aligned}$$

Step 2 : 上記 OK² および, NG² 空間において, 重複する部分をそれぞれ除く。

$$\begin{aligned} \text{OK}^2\text{DARK} &= \text{OKDARK} - (\text{OKDARK} \cap \text{OKUCR}) \\ \text{NG}^2\text{UCR} &= \text{NGUCR} - (\text{NGUCR} \cap \text{OKDARK}) \\ \text{NG}^2\text{DARK} &= \text{NGDARK} - (\text{NGDARK} \cap \text{OKUCR}) \end{aligned}$$

Step 3 : 上記 NG²UCR および, NG²DARK 空間において, 重複する部分をそれぞれ除く。尚, 重複する部

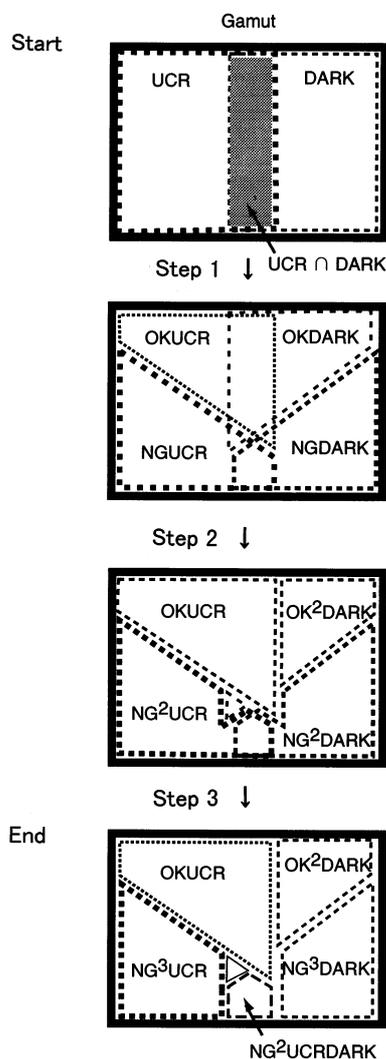


Fig.4 Disjoint union of GAMUT subset.

分においては、格子点からの色差が最小なものを抽出する。

$$\begin{aligned} &NG^2UCRDARK \\ &= \{ a \mid Ea = \min(Eb, Ec), \\ &\quad (b, c) \in NG^2UCR \cap NG^2DARK \} \\ &NG^3UCR \\ &= NG^2UCR - NG^2UCRDARK \\ &NG^3DARK \\ &= NG^2DARK - NG^2UCRDARK \end{aligned}$$

End：ゆえにガモットは以下部分集合の和集合により近似できる。

$$\begin{aligned} &GAMUT \approx OKUCR \cup OK^2DARK \\ &\quad \cup NG^2UCRDARK \cup NG^3UCR \cup NG^3DARK \end{aligned}$$

3.2.5 推定UCR，DARK空間の誤差評価

推定したUCR空間とDARK空間におけるLab値の誤差評価を下記のように実施した。

- 1) プロファイル作成用チャートをもとにCMYK CIEL*a*b*の推定UCR，DARK空間を作成した。
- 2) プロファイル作成用カラーチャートと同等に印刷した別のカラーチャート（以下別刷りチャート）を測色した (*l-m, a-m, b-m*)。
- 3) 別刷りチャートのサンプルCMYK % 値から CIEL*a*b*値を予測した (*l-e, a-e, b-e*)。
 - ・サンプル数：UCR空間 = 389色，DARK空間 = 123色
- 4) 各サンプルの実測値 (*l-m, a-m, b-m*) と推定値 (*l-e, a-e, b-e*) の誤差を算出した。評価結果をTable 1 に示す。

Table 1 Error of Each Spaces

	UCR space	DARK space
average	1.421	1.396
max	5.274	4.001
S.D.	1.421	0.613

3.2.6 推定UCR，DARK空間の誤差評価

誤差評価において最大値を示したサンプルを調査したところ、ガモット境界のサンプルであることが判った。これは、ガモット境界のサンプルには、補間用データが一部（ガモット内部方向）しかないために、全体に補間用データが存在するガモット内部サンプルに比べ、精度が悪いことが原因として考えられる。

この結果は、LUTを使わず、プロファイルを当社独自の色変換ソフトを使って計算したことに起因する。したがって、LUTの変換精度を評価するために、作成プロファイルと他メーカーの色変換ソフトを使用した色変換精度の評価を行うことが必要である。これに関しては、5で述べる。

4 理論の実装 - LUTデータ (CMYK Lab, Lab CMYK) のICCプロファイル化

上記にて作成したC LUTデータを、Apple Computer社製カラーマネジメントシステム “Color Sync” にて利用できるようにICCプロファイル化（デジタルデータファイルとして保存）を行った。

プロファイル化ユーティリティ：Profile Creator (当社開発ソフト)

開発環境：Codewarrior Ver 9.0 for Mac

動作環境：Mac OS 8.1 (Apple Computer社)

5 DIC標準色プロファイル色再現精度の検証

DIC標準色プロファイルの精度を独立に、また実際の使用にに合わせて評価する。ここで、プロファイルの精度とは、ある色空間をプロファイルにより色変換した場合の前後の色空間をL*a*b*で評価した時の一致度である。

評価にあたっては、ICCプロファイルを起動させるCMM (カラーマネジメントモジュール) が必要である。本件では、最も一般的仕様であるAdobe PhotoshopのColorSync Plug Inを利用する。

5.1 CMYK L*a*b*変換

Photoshop上のCMYK%サンプル (DIC標準色サンプル) を、DIC標準色プロファイルで色変換し、Photoshop上に表示されるL*a*b*を求めた。更に、このL*a*b*とターゲットである印刷物色度との色差、及び回帰分析から変換精度を求めた。また、比較としてPhotoshopの色分解設定による変換値を求めた。

出力条件：

Adobe Photoshop 4.0 ColorSync Plug In

Best match, Relative

(ただし、プロファイル側に紙白をL = 100,

a = b = 0と変換)

色変換サンプル DIC標準色347色，SCID (視覚評価用)

この変換前後の色差と回帰統計を求めた。色差はTable 2，重相関係数と分散比はTable 3に示す。

結果、Photoshopによる色変換に比べてDIC標準色プロファイルの精度がかなり良く、視覚評価でも同様

< ICC概要 >

「ICC」とは、International Color Consortiumの略であり、OS環境に依存しないプロファイルの仕様を決定している団体である。この仕様に準拠するものは「ICCプロファイル」と呼ばれており、業界標準として流通している。

ICCにおける主なメンバーは、Adobe Systems Inc., Agfa-Gevart N.V., Apple Computer, Inc., Eastman Kodak Company, FOGRA, Microsoft Corporation, Silicon Graphics, Inc., Sun Microsystems, Inc. である。

Table 2 E of CMYK L*a*b* Exchange

	MAX	AVE	MIN	S.D.
PROFILE	9.9	2.8	0.3	2.0
PHOTOSHOP	32.5	14.1	5.0	4.9

Table 3 Regression Analysis CMYK L*a*b* Exchange

	Multiple Correlation			Dispersive Ratio		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
DIC PROFILE	0.998	0.999	0.998	96316.6	252452.2	68641.3
PHOTOSHOP	0.980	0.981	0.983	8400.3	8814.3	9899.4

であることがわかった。

5.2 L*a*b* CMYK変換

実際に、印刷物の色再現をプリンタ出力物で得たい場合は、CMYK L*a*b* C'M'Y'K'変換という手順をとる。したがってL*a*b* C'M'Y'K'変換精度も重要である。また、作成したプロファイルと比較する上でもプリンタプロファイルの仕様であるL*a*b* CMYK変換の精度を求めることが必要となった。

プリンタプロファイルの選択とプリント出力は、プリンタメーカー各社に依頼し、以下のプリントサンプルを入手した。

- A：インクジェットプリンタ 1
- B：インクジェットプリンタ 2
- C：昇華熱転写プリンタ 1
- D：昇華熱転写プリンタ 2
- E：熱溶解プリンタ
- F：レーザープリンタ

サンプル値は、Photoshop上L*a*b*値である。これを上記各プリンタとそのプリンタプロファイルにて変換、出力、これを測色した。更に、変換前後のL*a*b*

Table 4 E of L*a*b* CMYK Exchange

	MAX	AVE	MIN	S.D.
A	24.8	4.2	0.2	4.8
B	17.7	5.9	0.4	2.8
C	20.1	5.5	0.6	2.9
D	16.8	6.4	2.6	1.9
E	27.2	12.8	1.0	4.3
F	26.1	13.6	4.5	4.2

Table 5 Regression Analysis L*a*b* C'M'Y'K' Exchange

	Multiple Correlation			Dispersive Ratio		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A	0.997	0.998	0.996	56971.7	14387.6	44669.6
B	0.999	0.997	0.996	128789.7	57246.7	48173.2
C	0.996	0.998	0.997	41475.9	70611.1	56156.5
D	0.997	0.996	0.998	54992.7	46010.2	68277.7
E	0.989	0.987	0.968	15636.9	13132.3	5036.0
F	0.980	0.979	0.979	8290.2	8290.2	7955.9

の色差を求めた (Table 4)。また、重相関係数と分散比はTable 5に示す。

視覚評価から、良かったサンプルは、A、Bの出力プリント、若干許容できないレベルであるのが、C、D、許容できないレベルであるものが、E、Fだった。特にAは視覚評価が良く、この精度はDIC標準色プロファイルと同程度である。

ところで、色再現に関しては、視覚と数値評価の一致が重要であるため、上記視覚評価をランク付け(良、中、不良)し、これらと分析結果の相関を求めた。中と不良の視覚差に関しては、相関が確認できたが、良と中の視覚差については、確認できなかった。

注意：評価の良不良はプリンタの出力方式の違いによるものではない。また、本テストはプリンタの基本出力性能とプロファイルとの組み合わせを評価したものである。

5.3 CMYK L*a*b* C'M'Y'K'変換

CMYK L*a*b*変換をDIC標準色プロファイル(入力側)L*a*b* C'M'Y'K'変換を各社プリンタプロファイル(出力側)としたときの精度を、ターゲットとなる印刷物L*a*b*と算出されたプリンタ出力L*a*b*の色差として求めた (Table 6)。重相関係数と分散比をTable 7に示す。

Table 6 E of CMYK C'M'Y'K' Exchange

	MAX	AVE	MIN	S.D.
A	24.5	5.6	0.6	4.5
B	18.0	5.0	0.3	2.7
C	19.4	7.9	1.1	3.8
D	22.5	7.7	2.3	2.4
E	24.5	11.9	3.1	3.8
F	23.0	12.5	2.8	3.9

Table 7 Regression Analysis CMYK C'M'Y'K' Exchange

	Multiple Correlation			Dispersive Ratio		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A	0.997	0.990	0.990	52111.7	15375.3	27189.4
B	0.998	0.997	0.994	68612.3	56508.2	28993.2
C	0.994	0.997	0.994	29785.5	56085.9	29635.0
D	0.995	0.996	0.995	32833.1	38282.4	34486.9
E	0.980	0.981	0.984	8440.8	8824.0	10399.8
F	0.981	0.982	0.981	8660.3	9461.7	8635.7

この結果から本変換では、入力、出力プロファイルの双方を合わせた傾向を反映していることが確認できた。また、L*a*b* CMYK変換で「不良」評価だった2プリントに関しては色差の改善効果が見られた。

6 まとめ

DIC標準色プロファイルの効果は大きかったもの

の、色空間の変換が独立しているため、入出力にプロファイルを使用する場合、双方のプロファイル精度が良くなければ、結果が良くなることがわかった。現在、DIC標準色プロファイルは、当社ホームページ (<http://www.dic.co.jp/>) からダウンロード可能となっている。

今回構築した色空間変換ソフトとプロファイルの導出工程をもとに、異なる印刷方式、あるいは個別ユーザーへのプロファイルの展開が可能となった。

謝辞

本研究に関し、ご協力いただきました印刷製版技術グループに感謝いたします。

参考文献

- 1) Specification ICC.1:1998-09 File Format for Color Profiles (1998).

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。



グラフィックセンター
インキ研究推進室
中田 瑤子
NAKATA Yoko



ディックカラーアンド
デザイン株式会社
宍倉 正視
SHISHIKURA Masami



インキ機材事業部
CTP販売推進部
担当課長
三枝 尚一
SAEGUSA Shoichi

新規トラン系液晶の合成と物性

梅津 安男, 小川 真治, 大石 晴己, 川上 正太郎,
竹内 清文, 竹原 貞夫, 高津 晴義

Synthesis and Properties of Nematic Dibutenyltolan

UMEZU Yasuo, OGAWA Shinji, OISHI Haruki, KAWAKAMI Shotaro,
TAKEUCHI Kiyofumi, TAKEHARA Sadao, TAKATSU Haruyoshi

A novel nematic tolan with two 3-butenyl terminal groups has been synthesized. The physical and electro-optical properties were measured and compared with those of conventional tolan. As expected, the new nematic tolan has a low viscosity, especially at low temperature. The properties of the new nematic tolan were evaluated in a host mixture and the elastic constants were also discussed. Furthermore, the STN (Super Twisted Nematic) -LCD characteristics filled with practical mixtures containing the new nematic tolan were discussed.

1 緒言

現在, 液晶表示装置 (LCD) は省スペース, 省エネルギーなどの特長により, 時計, 電卓からノートパソコンに至るまで, さまざまな分野で利用されるようになった。この中で近年特に注目されている市場は, 携帯電話用LCDである。携帯電話用LCDには, 省電力の関係からSTN (Super Twisted Nematic) -LCDが主に使用されている。携帯電話用STN -LCDに要求される特性の中で特に重要なものが, 広い温度範囲で使用できることである。このため, 液晶材料には

広い温度範囲で一定な動作電圧
広い温度範囲で高いコントラスト
低温域でも速い応答速度

の特長を有することが望まれている。著者らは広い温度範囲で動作電圧を一定にする技術^{1,2)}を開発し, 実施してきた。しかしながら, 急速な携帯電話の普及は携

帯電話メーカー間の競争を激化させ, その結果, 表示容量が増大し, 高いコントラスト, 高速応答の要求が厳しくなっている。本研究ではSTN - LCDの高コントラスト化, 高速応答化を目的に, 高コントラストが期待できるアルケニル系液晶³⁾と高速応答が期待できるトラン系液晶⁴⁾に注目し, 新規アルケニルトラン系液晶の合成を行った。この化合物の特性を調べた結果, 予想をはるかに越える低温域での低粘性化, 高速応答化の効果が確認された。さらに粘性と弾性定数との関係についても詳しく検討し, 携帯電話STN用液晶組成物へ応用した。

2 合成

新規アルケニルトラン誘導体(5)は, プロモベンジルプロミド(1)からFig.1に示す経路で合成を行った。(1)にアリルGrignard反応剤を反応させ(2)を合成した

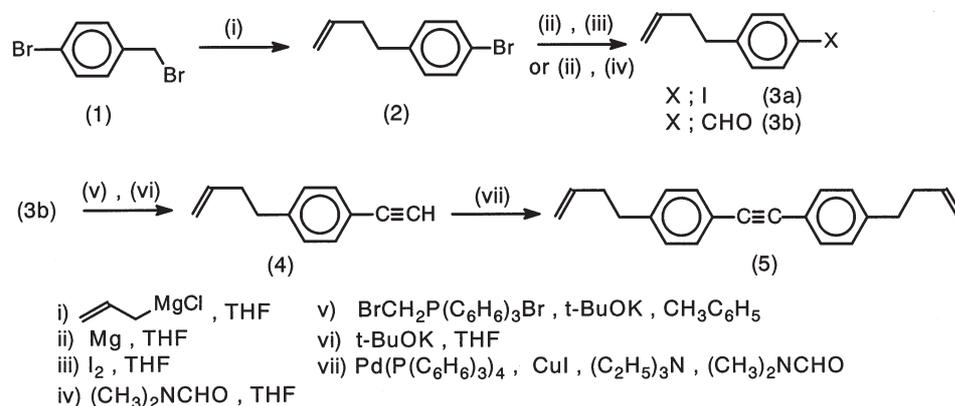
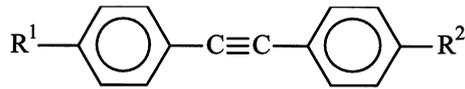


Fig. 1 Synthesis of dibutenyltolan.

Table 1 Physical Properties of Nematic Tolans



No.	R ¹	R ²	T _{NI} [*]	n [*]	K ₁₁	K ₂₂	K ₃₃	K ₃₃ /K ₁₁
M-1	n-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	38	0.261	9.3	5.2	17.6	1.90
M-2	n-C ₅ H ₁₁	OCH ₃	35	0.266	9.2	6.0	18.2	1.98
M-3	n-C ₃ H ₇	CH ₃	-15	0.258	8.9	4.9	17.0	1.90
M-4	CH ₂ =CHC ₂ H ₄	C ₂ H ₄ CH=CH ₂	18	0.256	9.0	5.0	17.9	1.99

*Extrapolated values

後、ヨード体(3a)とホルミル体(3b)を合成する。(3b)にプロモメチルWittig反応剤を反応させ、脱HBrしてフェニルアセチレン誘導体(4)を合成する。(4)と(3a)をパラジウム触媒存在下にカップリングさせることによって(5)を合成した。

3 物性

Table 1に新規トラン系液晶M-4と比較用に従来系トラン液晶M-1, M-2, M-3をホスト液晶 (Table 2参

Table 2 Composition of a Host Mixture for Measuring Basic Properties of Tolans Components

Structure	Structure
	30
	30
	40
T _{NI} (°)	102.9
n	0.121
Vth	1.36
(mPa·sec)	32.5

Table 3 Temperature Dependence of η for Mixtures Containing Tolans

Mixture	Temperature (°C)				
	0	20	25	50	70
M-1	104.1	25.6	20	7.4	4.5
M-2	103.3	25.5	19.8	7.4	4.4
M-3	87.2	22.7	17.8	6.9	4.4
M-4	79.9	23	18	6.9	4.3

(mPa·sec)

照)に10%添加した液晶組成物を調製し、相転移温度T_{NI}, 屈折率異方性 n, 弾性定数Kii (K₁₁, K₂₂, K₃₃)を測定した結果を示す。T_{NI}, nの値はホスト液晶の値から計算した外挿値を記載した。Kiiの値はホスト液晶に10%添加した液晶組成物の実測値をそのまま記載している。

ホスト液晶は携帯電話用STN液晶組成物への応用を考慮して、シアノフッ素系化合物,ジフッ素系化合物, n型3環系化合物の構成^{1,2)}とした。ホスト液晶の組成比,基礎物性値をTable 2に示す。

新規トラン系液晶M-4のT_{NI}および nは従来系アルキルアルコキシルトラン液晶M-1, M-2と比較してやや低いが,従来系ジアルキルトラン液晶M-3よりT_{NI}が高く,ほぼ同等の nを有している。弾性定数比K₃₃/K₁₁の値は, M-1, M-3より大きく, M-2と同等である。新規トラン系液晶M-4のK₃₃/K₁₁の値が大きいのは,両末端のアルケニル基の効果によると見られる。一般にSTN-LCDでは弾性定数比K₃₃/K₁₁の値が大きいほど電気光学特性の急峻性が良くなることから,新規トラン化合物によりコントラストや表示品位の向上が期待できる。

次に粘度の温度特性をTable 3に示す。新規トラン系液晶M-4の粘度の値は従来系トラン液晶M-1, M-2, M-3と比較して室温から低温域にかけて小さい値が得られた。特に低温域で粘度が小さいことは特筆すべきである。しかし高温域では新規トラン系液晶M-4の粘度は従来系トラン液晶M-1, M-2, M-3と同等である。すなわち新規トラン系液晶M-4は従来系と比較して粘度の温度依存性が小さいことがわかる。携帯電話等の用途では室温付近の応答速度はさほど大きな問題にはならない。しかし北欧を始めとする寒冷地域の使用も考慮するため,低温域での応答速度改良は最重要課題の一つであり,新規化合物M-4により低温域で

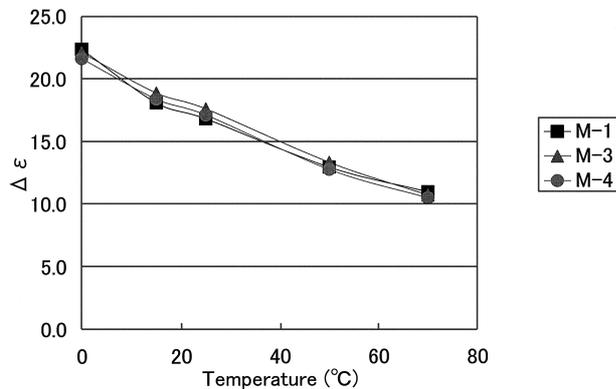


Fig. 2 Temperature dependence of $\Delta \epsilon$.

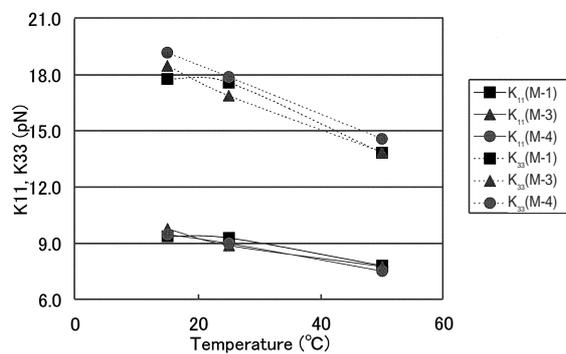


Fig. 3 Temperature dependence of K_{11}, K_{33} .

の応答改良が期待できる。逆に高温域の応答速度が速すぎるとフリッカーが発生し、表示のちらつき等の不具合を引き起こす場合もある。低温域での改良効果が大きく、高温域ではフリッカーを起こさない今回の新規化合物は携帯電話用途にはまさに理想的な化合物といえる。

Fig.2, Fig.3には新規トラン系液晶M-4及び従来系トラン液晶M-1, M-3の誘電率異方性、弾性定数値 K_{11}, K_{33} それぞれの温度依存性を示す。一般に液晶のしきい電圧Vthは下式で表される⁵⁾。

$$V_{th} = \frac{K_{11} + (K_{33} - 2K_{22})/4}{0}$$

式中 ϵ_0 は真空中の誘電率を表す。

液晶のしきい値電圧Vthは K_{11} と K_{ii} により決まり、その温度依存性も K_{ii} の温度特性に依存する。今回調製したM-1, M-3, M-4組成物それぞれの K_{ii} の温度による変化率は同等であり、上式の関係から、これら組成物のしきい値電圧は、温度依存性が小さいと期待できる。

また新規トラン系液晶M-4の K_{33}/K_{11} の値が従来系トラン液晶M-1, M-3の値よりも大きいことから広い温度範囲でSTN - LCDの急峻性改良が期待できる。弾性定数比 K_{33}/K_{11} は分子長Lと分子幅Wの比L/Wとよく

Table 4 The STN Characteristics of Mixtures Containing the New Tolan

		Mixture-A	Mixture-B
		including new tolan	
PHYSICAL -PROPERTIES	T_{NI} (°C)	88.9	90.9
	n	0.131	0.131
	(mPa·sec)	19.6	22.3
		4.5	4.6
		15.4	15.5
	K_{11} (pN)	10.9	10.9
	K_{33} (pN)	16.4	16.3
	K_{33}/K_{11}	1.505	1.495
	$(K_{33}/K_{11}) / (K_{33}/K_{11})$	0.194	0.198
ELECTRO-OPTICAL -PROPERTIES	Vth (V)	1.581	1.56
	Vsat (V)	1.725	1.721
	(Steepness: Vsat/Vth)	1.091	1.103
	Vth 1kHz / Vth 64Hz at -20	1.035	1.05
	Response Time at 25 (msec)	124	127
	at -20 (msec)	1949	2295

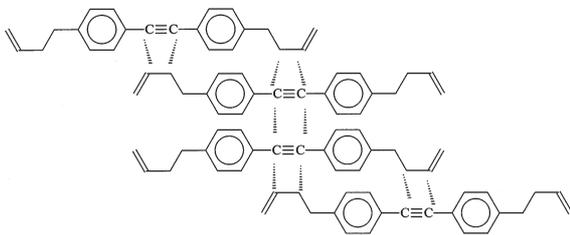


Fig.4 Configuration of a molecular ensemble. The dotted lines symbolize the interactions.

相関し、 L/W が小さい程 K_{33}/K_{11} が大きくなることが知られている。Schadtらの考察³⁾から、新規トラン系液晶M-4はFig.4に示すようにアルケニル基と三重結合との相互作用により、見かけ上の分子長 L と分子幅 W の比 L/W が小さくなっているのではないかと考えられる。

Table 4に新規トラン系液晶化合物を導入した新規系Mixture-Aを既存系Mixture-Bとの比較を示す。は両者とも約15.5で同等、 K_{33}/K_{11} の値が1.495から1.505へ大きくなっている。この結果、STN-LCDで測定した（急峻性）は1.103から1.091と向上し、携帯電話の表示容量増加に伴うHigh-Duty化に対応している。20℃の粘性は22.3mPa・secから19.6mPa・secへ低粘性化され、-20℃での応答速度も2295msecから1949msecと15%以上高速化されている。このように本報告の新規トラン系液晶化合物を使用することにより、携帯電話用途で問題となっている低温域での応答速度を大幅に改良できた。さらに-20℃での V_{th} の周波数特性も1.050から1.035へ改善されており、低温域での表示特性改善も期待できる。

携帯電話で重要な特性の一つである V_{th} の温度特性

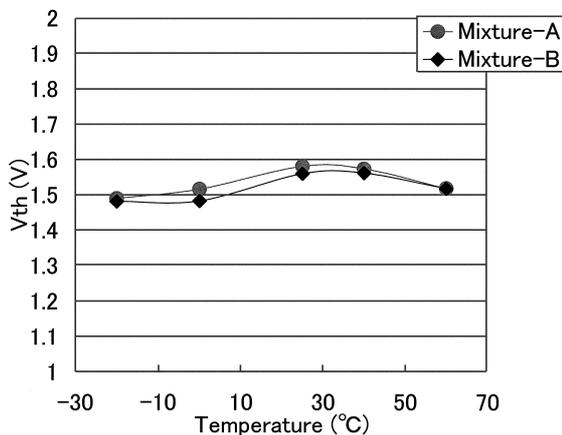


Fig. 5 Temperature dependence of V_{th} of new mixtures containing the new tolan.

をFig.5に示した。また、 K_{ii} の温度特性からも推定した通り、新規系Mixture-Aも既存系Mixture-Bと同様に広い温度範囲でフラットなしきい値特性を得た。

4 結論

新規トラン系液晶化合物の合成法を確立した。この化合物は大きな屈折率異方性及び高い T_{NI} を持ち、弾性定数比 K_{33}/K_{11} の値が大きいことがわかった。また粘性が小さく、特に低温域での粘性が小さいこともわかった。この特性を利用して携帯電話用STN-LCDの急峻性改良と最重要課題の一つである低温域での応答速度改良を達成することができた。

参考文献

- 1) 小谷他、第18回液晶討論会講演予稿集(1992)
- 2) 小谷他、第23回液晶討論会講演予稿集(1997)
- 3) M. Schadt, *Liq. Cryst.*, Vol. 5, 293 (1989)
- 4) H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 141, 179 (1986)
- 5) M. Schadt and W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, 18, 127 (1971)



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
梅津 安男
UMEZU Yasuo



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



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
大石 晴己
OISHI Haruki



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



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



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



液晶材料技術本部
本部長
高津 晴義
TAKATSU Haruyoshi

液晶 / 高分子複合膜の反応誘発型相分離機構

中田 秀俊, 矢田 真, 林 正直, 谷 雄一郎,
藤沢 宣, 松本 茂, 相沢 政男

The Photo Polymerization Induced Phase Separation Process in Liquid Crystal/Polymer Composite Films

NAKATA Hidetoshi, YADA Makoto, HAYASHI Masanao, TANI Yuichiro,
FUJISAWA Toru, MATSUMOTO Shigeru and AIZAWA Masao

Liquid crystal / polymer composite films are candidates for direct view LC displays. However their reflectance properties need to be improved for these films in direct view LCDs. Therefore we investigated the influence of various factors on the reflectance. It is determined that not only using high n LCs but also controlling the polymer network morphology were needed to obtain high reflectance films. The differences in morphology using various types of diacrylates can be observed by SEM. The shape of the network polymers is sensitively affected by the molecular structure. Based on observations using a confocal laser microscope, it was determined that the behavior of the nematic domains in the phase separation process can be distinguished by what kind of diacrylate is being used. It is presumed that the kinetics in the phase separation process plays an important role in determining the morphology.

1 緒言

近年, インターネット等の情報通信分野の急速な発展により, 携帯電話に代表される携帯情報端末機器 (PDA: パーソナルデジタルアシスタント) が普及しつつある。これらの機器においては, バッテリー駆動で長時間使用でき, 且つフルカラー表示が可能であることが望まれており, 現在主流の偏光板を用いたTN (ツイステッドネマチック) 方式の液晶ディスプレイに代わる, 低消費電力タイプの直視型液晶ディスプレイ開発が必要とされている。

液晶 / 高分子複合型素子の一つである, ポリマーネットワーク型液晶表示素子(PN-LCD)は, 高分子の3次元網目構造中に液晶の連続層を形成させた構造を持ち, 電圧印加により光の散乱状態と透過状態を制御した, 偏光板・配向膜フリーの光散乱方式液晶表示素子¹⁾であり, 次々世代の省エネルギータイプの直視型液晶表示素子に対する有望な技術として期待されている。本素子は, 液晶 / 光重合性モノマー混合物の光重合による反応誘発型マイクロ相分離により作製され, その電気光学特性及び反射率は, 相分離過程で形成される複合膜構造に大きく影響される。本研究では, 実用特性を有する液晶組成物 (フッ素系) / 各種光重合性モノマーにおける, 紫外線照射重合に伴う反応誘発型マイクロ相分離のメカニズムの解析, 及び光重合性モノマーの分子構造, 重合条件等が相分離過程に及ぼす影響についての解析を行い, 相分離過程と複合膜構造との関

連性や複合膜構造と反射率との関連性について検討した。

2 液晶 / モノマー組成の挙動

液晶 / ポリマー複合型表示素子は, 液晶 / 光重合性モノマーの混合物を反応誘発型マイクロ相分離させることによって作製される。その為, 重合相分離前の状態である液晶 / モノマー混合組成物の性質を把握することが必要となる。混合物の性質として, 系の相変化 (相図) があげられ, 相分離解析の場合に重要な指標となる。フッ素系液晶PAL-746 (Table 1) とアクリルモノマー (Fig. 1) との混合物, 及びシアノ系液晶RO571 とアクリルモノマー-C2000の混合物の顕微鏡観察等か

Table 1 Properties of LC Mixtures

LC (Type)	N-I transition temp(T _{ni})	Birefringence($n_o - n_e$)
PAL-746(-F)	92.8	0.266
RO571(-CN)	64.2	0.224

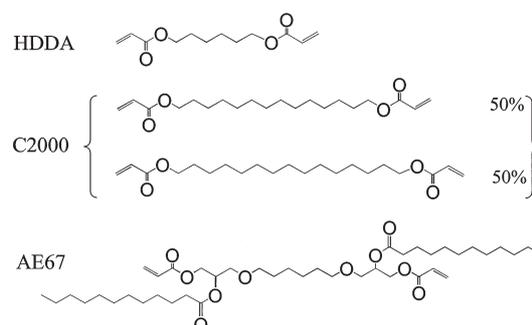


Fig. 1 Structures of bi-functional acrylate.

ら作成された相図をFig.2に示す。いずれの組成系に於いても液晶濃度の低下に伴い相転移温度が低下する傾向を示しているが、シアノ系液晶RO571に比べ、フッ素系液晶PAL-746は低下の割合が大きいことがわかる。更にモノマーとしてAE67を用いるとより低下割合が増す傾向にある。

Fig. 3は入力補償型示差走査熱量計DSC7 (PERKIN ELMER社製)を用いた、液晶/アクリルモノマー(組成比80/20mol%)におけるDSCチャートを示している。RO571/C2000 PAL-746/C2000 PAL-746/AE67の順で転移のピークが小さくなる傾向が測定された。また相転移の顕微鏡観察を行うと、RO571/C2000組成よりPAL-746/AE67組成の方が転移による液晶ドメインの成長スピードが遅いことが確認された。これらの現象より、フッ素系液晶PAL-746はシアノ系液晶RO571よりもモノマーとの相溶性が高く、特にPAL-746/AE67組成は相溶性に優れていることが判明した。

3 相分離過程

3.1 重合速度

従来、アクリレートモノマーの重合速度の解析にはフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) でUV光照射に伴うアクリル基の変化量から重合速度を算出する方法を用いていた。しかし、液晶にPAL-746を用いると液晶の赤外吸収とアクリル基由来の 810cm^{-1} に見られるC-H面外変角振動、 $1650\text{-}1628\text{cm}^{-1}$ に見られるC=C伸縮振動の赤外吸収が重なってしまいアクリル基の変化量を算出することが困難であった。今回用いた誘電体特性測定装置：A-100及びICAM-2000(共にmicromet社製)は、UV光照射に伴う液晶/モノマー混合溶液の誘電体特性変化から導かれるイオン粘度の時間変化より重合速度の評価を行う為、PAL-746液晶を用いた組成でも重合速度の解析が可能となった。Fig.4にRO571/C2000, PAL-746/C2000組成の紫外線照射に伴うイオン粘度変化を示す。なお、紫外光には250Wの超高压水銀灯(ウシオ電機(株)製)を用いた。RO571/C2000組成では紫外線照射直後から急激にイオン粘度が上昇しているが、PAL-746/C2000組成ではゆっくりと上昇し、RO571組成に比べ傾きが緩やかで、飽和までの時間が長い傾向を示した。これによりPAL-746組成は重合速度が遅いことがわかった。

重合速度が遅い原因を解析する為、液晶組成物中の液晶単体組成に着目すると、トラン系液晶の重合障害

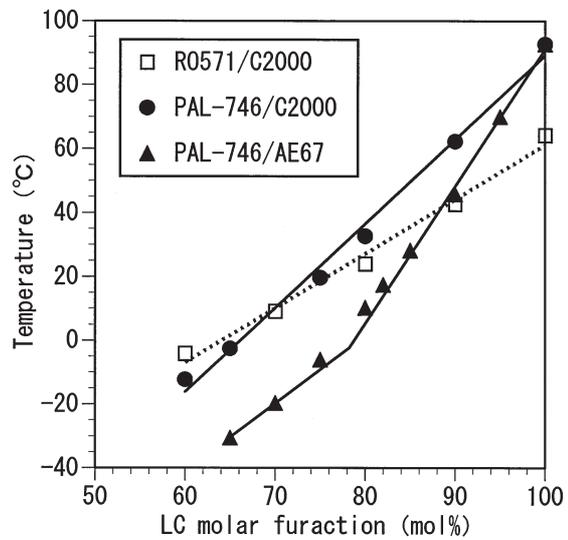


Fig.2 Phase diagram of LC/Monomer mixtures.

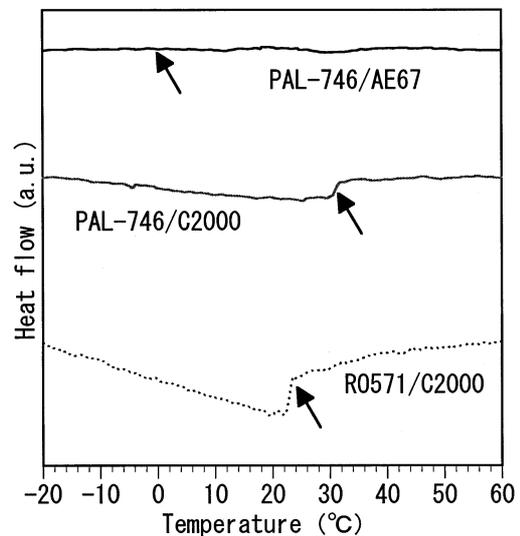


Fig.3 DSC curves of LC/Monomer mixtures.

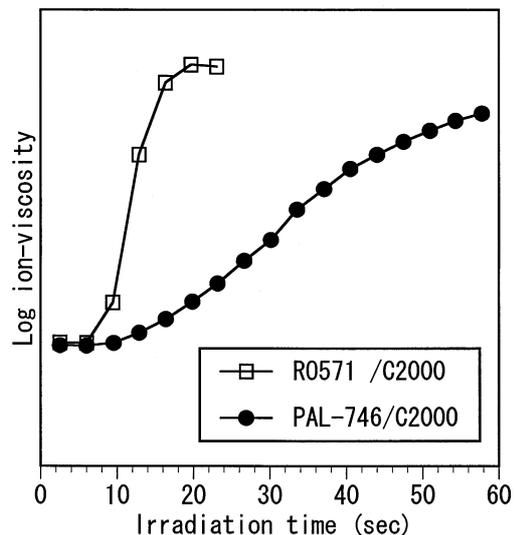


Fig.4 Polymerization rate in LC/Monomer mixtures with measurement of ion viscosity.

が原因であることが判明した。Fig.5はシアノ系液晶RO571に含まれる5CB（シアノビフェニル）を用いた組成とフッ素系液晶PAL-746に含まれるトラン系液晶を用いた組成（共に液晶/モノマーが20/80mol%組成）でのFT-IRによる重合速度の解析結果である。トラン系液晶を用いた組成の方が遅い重合速度を示していることがわかる。

3.2 光散乱測定

紫外線照射に伴う光散乱プロファイルの時間分解測定では、相分離速度、構造周期の有無等が測定される²⁾。測定には、光散乱測定装置DYNA100（大塚電子社製）を用いた。この測定における低角側の液晶散乱由来のピークより相分離速度が見積もられ、フッ素系液晶を用いた組成系での測定では、シアノ系組成に比べ相分離速度が遅い結果が得られた。これは前述の重合速度と同様の現象をとらえている。Fig.6及びFig.7はPAL-746/HDDA（65/35mol%）、PAL-746/AE67（80/20mol%）組成における液晶ドメインの散乱ピーク（ 5° ）と構造周期の散乱ピーク（ 28 or 29° ）の時間変化を示したグラフである。紫外線強度は $200\text{W}/\text{mm}^2$ で行った。HDDA組成を用いた系では液晶散乱ピークより構造周期ピークの方が速く出現し、AE67を用いた組成ではほぼ同時に出現する傾向となり、モノマー種の違いにより相分離過程が異なることが確認された。

3.3 共焦点顕微鏡による観察

更に相分離過程を詳しく検討するため、共焦点レーザー顕微鏡を用いてリアルタイムの相分離挙動を観察した。高圧水銀ランプを対物レンズ光軸上に入射できるように設置し、紫外線重合しながら対物レンズと検出器の間に置かれた分光器を用いてKrレーザー 473nm 、 488nm の反射光を 0.5sec 刻みで検出することにより相分離の時間変化を観察した。紫外線強度は $20\text{W}/\text{mm}^2$ に調節した。観測される反射光は液晶/ポリマー（またはモノマー）界面、及び液晶ドメインに由来する。Fig.8(a), (b)はPAL-746/HDDA（65/35mol%）組成における観察画像である。液晶相が観測されてから 1sec 後、 3sec 後の画像をそれぞれ示している。この組成の場合 $2\sim 3\text{sec}$ でほぼ観測される画像の形状は変化しなくなる。Fig.8(c), (d)はPAL-746/AE67（82/18mol%）組成での 3sec 後、 25sec 後の観察画像である。この2つの組成系での観測結果を比較すると、AE67を用いた組成系の場合、液晶の小さなドメイン

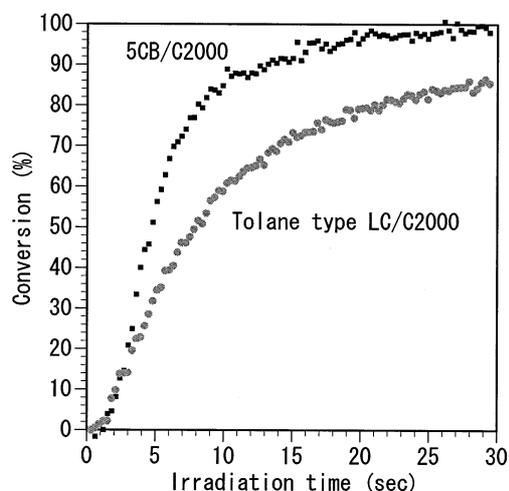


Fig. 5 Comparison of double bond conversion as a function of time between 5CB/C2000 and tolane type LC/C2000 mixture.

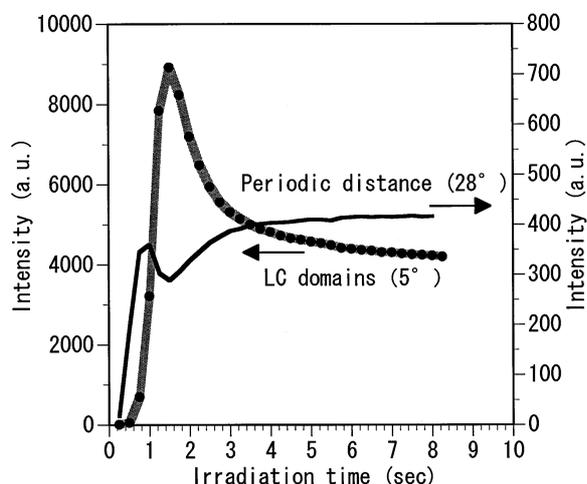


Fig. 6 The changes of scattering peak intensities in PAL746/HDDA (65/35mol%) mixture on UV irradiation time.

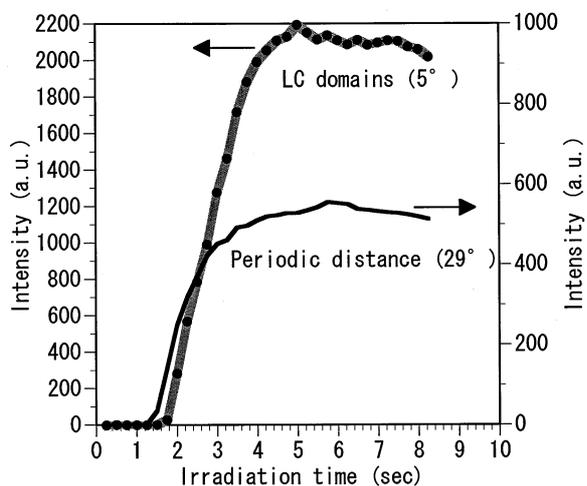


Fig. 7 The changes of scattering peak intensities in PAL746/AE67 (80/20mol%) mixture on UV irradiation time.

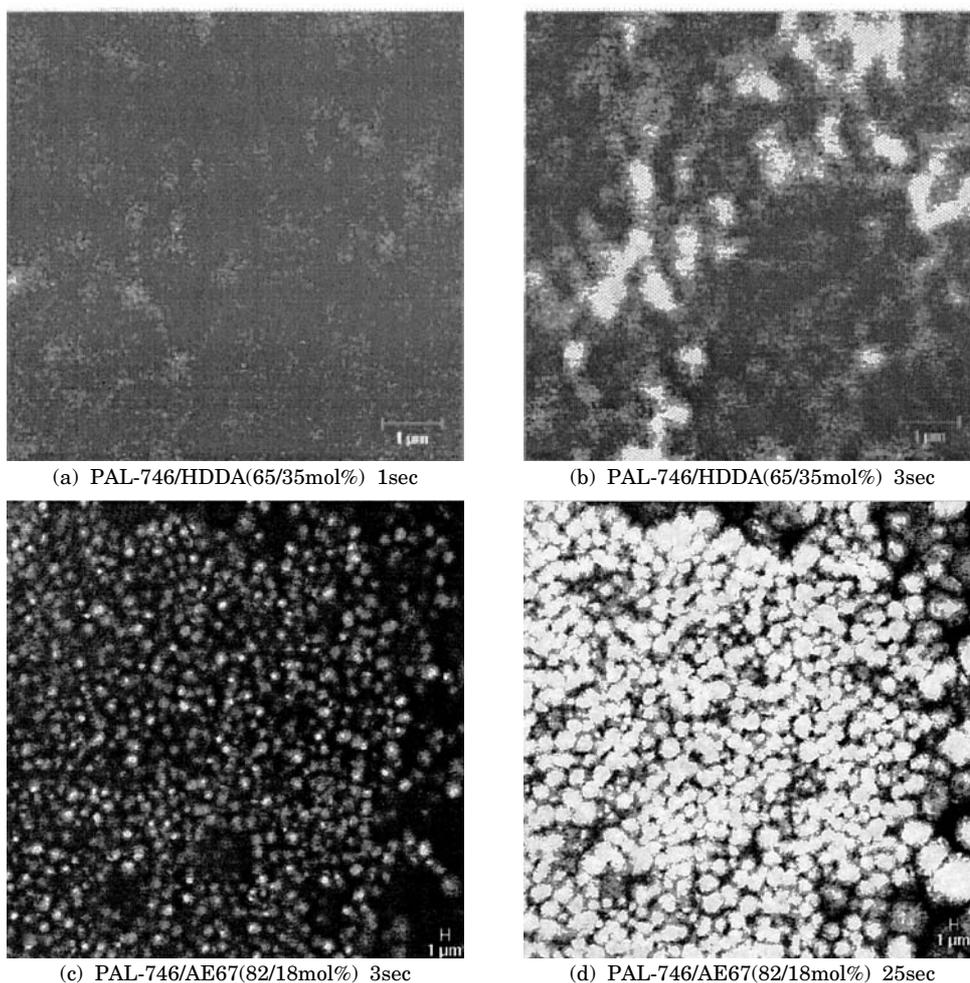


Fig.8 Confocal laser micrograph in phase separation process by UV irradiation.

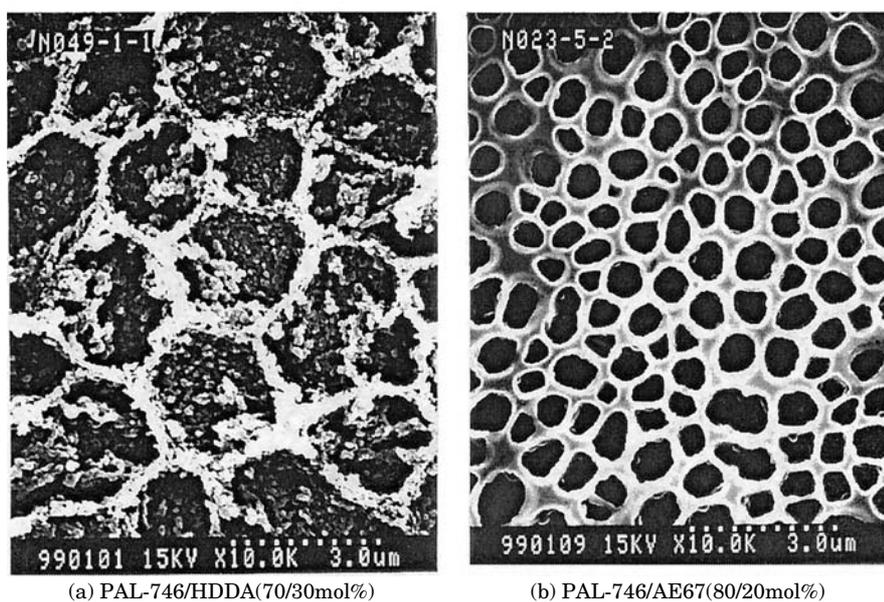


Fig. 9 SEM of network structure.

が発生し、それが時間と共に成長し、最終的に液晶の丸いドメインが接し合った構造が得られているのに対して、HDDA 組成系では、ドメインの成長はわずかで、線状等、様々な形状をした液晶部分が観察された。

AE67組成の場合、丸い液晶ドメインが観測されることから、液晶ドメインの成長に伴い、周囲のモノマーリッチ相がゲル化しているものと推定される。その為、ドメイン同士が接しても大きなドメインへの合体は起こらず、成長過程の形状を維持する。よって、散乱プロファイル測定で得られた結果のように、構造周期は変化せず、更に液晶散乱ピークと、構造周期ピークが同時に出現すると推察される。一方、HDDA組成では、構造周期が先に出現することから、まずゲル化が先に起こり、ポリマー相が出現する。続いて残りの液晶リッチ相で相転移が発生すると推定され、液晶相の形状は多種多様な形状として観察される。

4 相分離構造と反射率

4.1 SEM観察

重合相分離後の最終ネットワーク構造はSEMにて観察した。Fig.9(a)はPAL-746/HDDA (70/30mol%) 組成、Fig.9(b)はPAL-746/AE67 (80/20mol%) 組成におけるSEM写真であり、HDDA組成は粒子連結構造をとり、AE67組成は滑らかな界面構造を形成していることがわかる^{3,4)}。前述の相分離過程の解析で考察したように、HDDA組成系ではポリマーが先に出現するため粒子状の形状をとり、逆にAE67組成系では液晶ドメインの発生と、ポリマーリッチ相のゲル化が同時に起こるため球状に近く表面が滑らかな構造を形成していることがわかる。

更に、100 の温度条件、すなわち常にアイソトロピック状態の条件で紫外線照射を行うと、HDDA組成ではポリマーネットワーク構造が形成されるが、AE67組成では液晶部分が観察されない、すなわち相分離せずに全体がゲル化した構造が観察されることから同様の考察が推定される。

4.2 反射率との関係

最後に反応誘発型ミクロ相分離過程によって作製された素子における反射率とネットワーク構造、セル厚及び液晶の屈折率異方性 (Δn) との関係を検討した。SEM写真を画像処理することによりメッシュサイズを計測し、反射率との関係をプロットしたグラフをFig.10に示す。メッシュサイズとしては可視光波長程

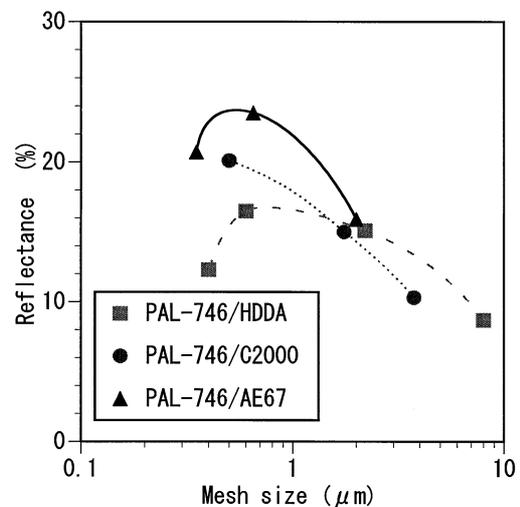


Fig.10 Dependence of reflectance on mesh size.

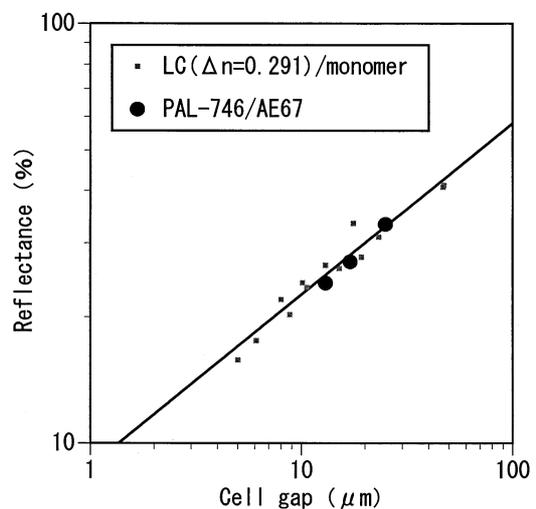


Fig.11 Dependence of reflectance on cell gap.

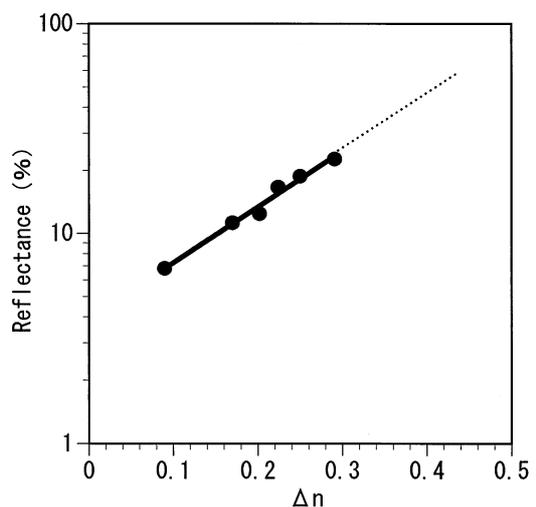


Fig.12 Dependence of reflectance on Δn .

度の0.6 μm前後が最適である。また構造としてはAE67組成系で見られるような液晶ドメインの連結構造において高い反射率を示すことが判明した。セル厚との関係はFig.11に示す通りで、反射率50%（新聞紙の反射率に相当）を得るためには n が0.291の液晶を用いて、70 μmのセル厚が必要となる。今回、AE67組成を用いて構造を最適化したことによって、 n が0.266の液晶を用いても同様の反射率が得られるようになり、セル厚25 μmで反射率33.3%の素子が得られた。より高反射率の素子を得るためには高 n 液晶が必要となる。 n と反射率の関係を示したグラフがFig.12である。これは同一ネットワークに異なる n の液晶を浸漬したセルの反射率を測定した結果を表す。反射率50%を得るためには0.4~0.45の n が必要であることがわかった。

5 結言

本研究では高分子分散型液晶表示素子において、フッ素系液晶を用いた実用特性を有する組成系での反応誘発型ミクロ相分離機構について検討を行った。その結果、AE67組成を用いた組成系で観察される、液晶ドメインの成長とゲル化を同時に起こす相分離過程によって作製される素子が高い反射率を有することが判明した。更に最適な構造、メッシュサイズ等を把握することができた。今後は、高 n 液晶を入手し、更なる高反射率を実証していくと共に、アンカリング力・界面配向等の界面現象を検討し、低電圧化を実現していく。

本研究は、通産省プロジェクト「超先端電子技術開発促進事業」の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) T. Fujisawa, M. Aizawa, H. Nakata: *IEICE TRANS. ELECTRON.*, Vol. **E81-C**, No. **11** p1675-1689 (1998)
- 2) A. Golemmé, A. Urso, et al: *Liquid Crystals*, Vol. **24**, No. **4**, 563-568 (1998)
- 3) 中田, 矢田 他: 第7回ホリマ-材料フォーラム予稿集 373-374 (1998)
- 4) T. Fujisawa, M. Hayashi et al: *IDW'98 proceedings*, p49-52 (1998)



総合研究所 研究推進室
中田 秀俊
NAKATA Hidetoshi



総合研究所 研究推進室
矢田 真
YADA Makoto



総合研究所 研究推進室
林 正直
HAYASHI Masanao



総合研究所 研究推進室
研究主任
谷 雄一郎
TANI Yuichiro



総合研究所 研究推進室
主任研究員
藤沢 宣
FUJISAWA Toru



分析センター 総合研究所
主任研究員
松本 茂
MATSUMOTO Shigeru



総合研究所 研究推進室
主席研究員
相沢 政男
AIZAWA Masao

セミIPN耐ファウリング性UF膜の開発及びその応用

高田 哲生, 菅沼 俊和, 黒木 勝仁

Preparation of Semi-IPN Type Antifouling UF Membranes and Their Application

TAKADA Tetsuo, SUGANUMA Toshikazu
and KUROKI Katsuhito

A novel hydrophilic ultrafiltration(UF) membrane having a semi-IPN(interpenetrating polymer network) structure of a linear polymer and hydrophilic cross-linked polymer was prepared. The adsorption of Bovine Serum Albumin(BSA) significantly decreased with the increase in the hydrophilic groups introduced into the membranes. A polyethylene glycol(PEG) introduced membrane showed good performance during blood filtration compared with the commercial polysulfon(PSf) UF membrane, and almost no decrease in flux occurred during a 6-hr. filtration. The PEG-introduced membrane also showed good filtration performance and antifouling during the filtration of oil-polluted drainage.

1 緒言

精密ろ過(MF)膜や限外ろ過(UF)膜は、生化学、医療、食品工業、浄水処理などの分野で広く利用されている。これらのろ過法を用いる時の最大の問題点は、ろ過物質(例えば、タンパク質、油脂等)の膜表面への吸着である^{1,2)}。吸着を起こすと、膜のろ過特性、特に膜透過流束(フラックス)が急激に低下してしまう。フラックスを回復させるには、逆洗浄や薬品洗浄等が用いられるが、膜表面に強く吸着している物質層は通常の洗浄ではなかなか除けない。その上膜寿命の低下、作業工程の増加によるコストの上昇と効率の低下等大きな問題が新たに生じてしまう。現在使用されているMF膜やUF膜のほとんどがこの問題を抱えている。一方、医療用膜の場合は再利用できないため、これらの方法は適用できない。溶質の膜表面への吸着を抑制する通常的手段として、表面グラフト処理や製膜時の親

水性ポリマーのブレンドなど膜の親水化処理が知られている^{3,4)}。しかし、官能基のない汎用ポリマーの場合、活性点生成のための前処理条件の制御や膜表面のダメージの回避などが困難であるため、表面グラフト法の適用は容易ではない。また、親水性ポリマーのブレンドについては、製膜時の相分離過程に膜の孔径制御の困難さや親水性ポリマーの溶出などの問題もある。

著者らは従来の湿式製膜法とほぼ同じ工程で、親水基の種類や導入量などを幅広く制御でき、且つ親水基が架橋ポリマーとして導入されているため溶出することのない、セミIPN親水性UF膜を開発し、親水基の種類および導入量を調節することにより、タンパク質の膜への吸着量を制御できることを見出した⁵⁻⁷⁾。

また、溶質の膜への吸着抑制と耐ファウリング(汚染)について、血液及び油濁海水を用いて検討し、市販の酢酸セルロース膜、ポリスルホン(PSf)膜と比較

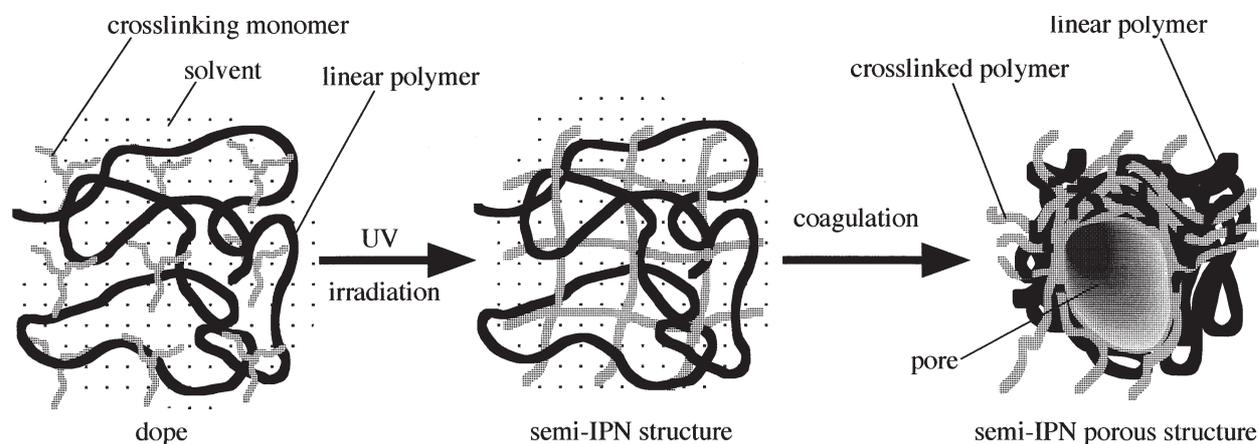


Fig. 1 Schematic diagram of formation of semi-IPN porous structure.

した。

更に、著者らが開発したポリエチレングリコール (PEG) 導入UF膜を用い、牛全血ろ過時のフラックスの経時変化や透析モニターシステムに組み込んだ時のモニタリング特性などについて検討した。

2 実験

2.1 UF膜の作製

市販の親水性モノマーと架橋性モノマーを、汎用ポリマー（例えばポリアミド、ポリスルホン）と溶剤（例えばN,N - ジメチルアセトアミド）の溶液に混合し、基板に流延した後、まず紫外線でモノマーを架橋重合させ、次いで水に浸漬し膜を相分離させて、親水性架橋ポリマーと汎用リニアポリマーで構成されたセミIPN構造を持った多孔質膜を調製した (Fig.1)。

2.2 元素分析

膜表面の元素組成分析は 株 島津製作所 X線光電子分析装置ESCA-850を用いて行った。表面近傍の深さ方向の組成分析は試料角度変化法 (depth-profiling) によって行った。

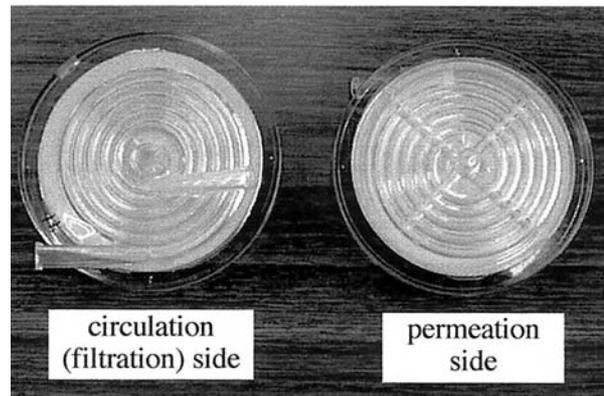


Fig.2 UF filter consisting of an antifouling UF membrane and housings having spiral channels.

2.3 膜のタンパク吸着能測定

直径47mmの膜を20mlの牛血清アルブミン水溶液 (50mg/dl, pH7.0) 中で室温24時間浸漬し、浸漬前後のアルブミン濃度減少より、膜の単位重量当りのタンパク吸着量を算出した。

2.4 人工油濁海水の調製

3000mlの標準人工海水を超音波照射部を通して循環しながら、A重油を重量濃度1000ppmになるよう

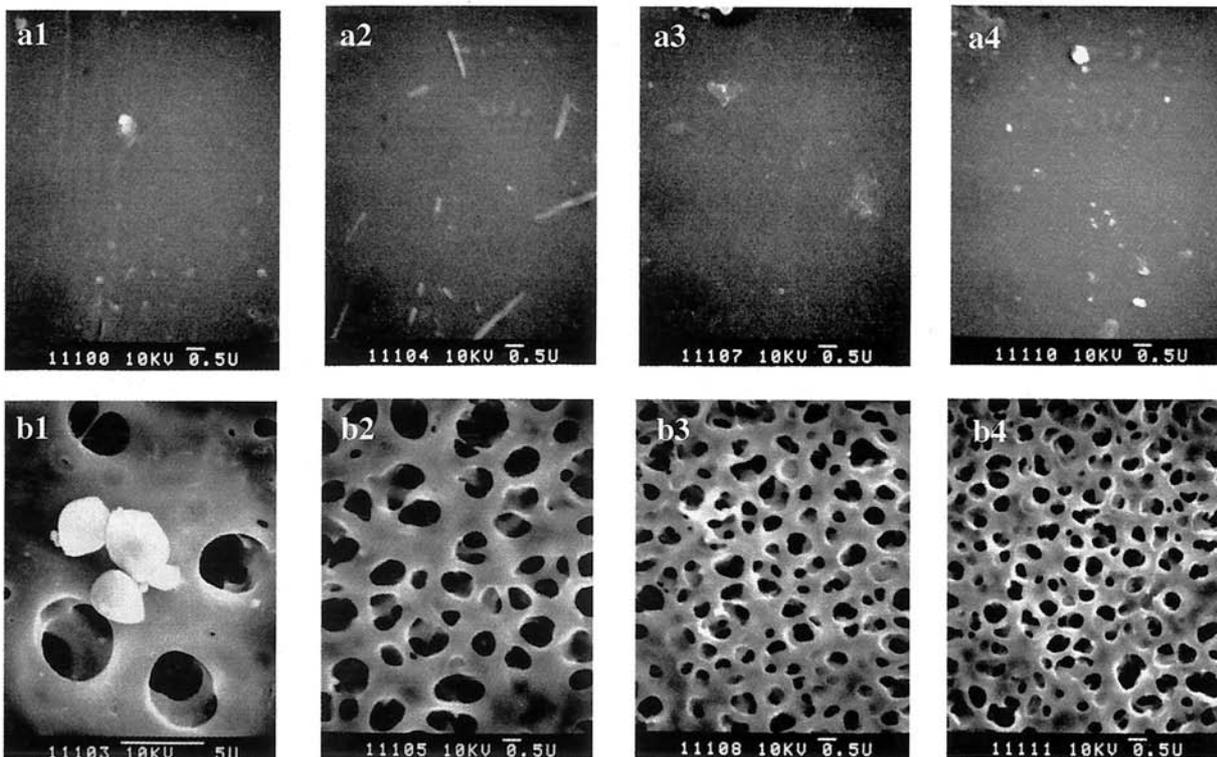


Fig. 3 Change in pore size of membranes with the content of crosslinking monomer.

a is the air-side(membrane surface), b is the substrate-side; a1,b1, 10wt%; a2,b2, 20wt%; a3,b3, 26wt%; a4,b4, 33wt%.

に添加し，10分間循環照射して油を分散させた。この油濁海水を更に油の濃度が100ppmになるように標準人工海水で希釈して処理原水とした。

2.5 ろ過流量(Q_F)の経時変化測定

膜の耐ファウリング性試験は，Fig.2に示す螺旋状流路を持ったハウジングに膜を組み込んで成形したろ過セル（有効ろ過面積17.5cm²），及び市販の牛保存血液（ヘマトクリット値(Ht) 30-35%，総タンパク値(T.P.) 5-6g/dl，日本バイオテスト研究所(株)製）または人工油濁海水を用いて行った。ろ過は循環流量200ml/min（圧力は牛血液の場合200mmHg，油濁海水の場合49kPa）で6時間行い， Q_F 値を30分間隔で自動計測した。また，膜からのタンパクの漏洩については，アルブミン(BSA)阻止率で評価した。

2.6 Na⁺，K⁺及び尿素窒素の定量

Na⁺，K⁺はカイロン348血液ガス分析装置(Chiron Diagnostics Co.)を用いて定量した。尿素窒素(UN)は尿素窒素B-テストワコーキット(和光純薬(株))を用いて定量した。

3 結果及び考察

3.1 セミIPN多孔質膜の構造

本研究の膜構造は，先ずモノマーをリアポリマーの溶液中で架橋させてから，凝固液中でリアポリマーを相分離させる方法で形成されるものである。従って製膜溶液に架橋ポリマーが形成されることにより，リアポリマーの動きが制限され，水中での凝固によ

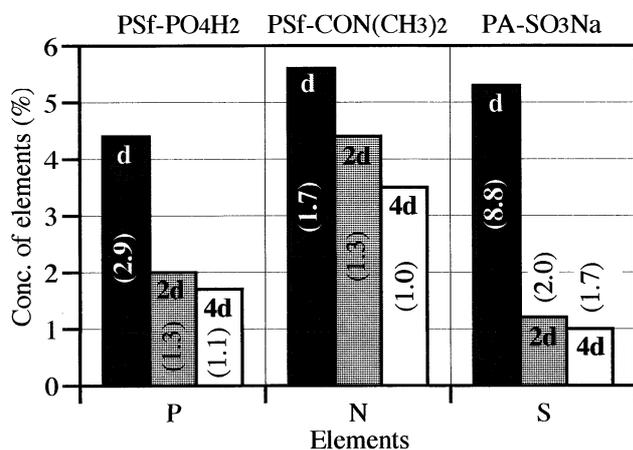


Fig.4 The element composition of the surface of semi-IPN type hydrophilic UF membranes. d stands for the depth from the front surface of the membranes. The values in parentheses are segregation rates.

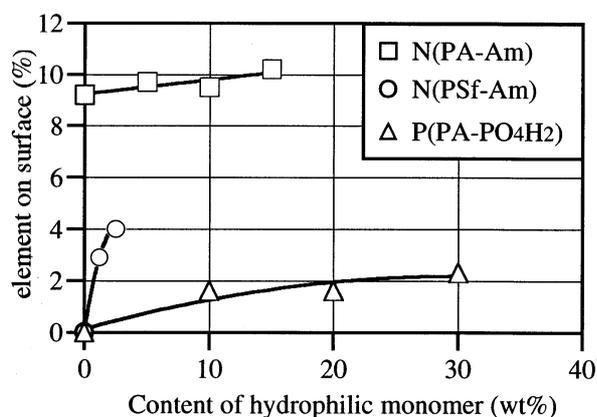


Fig.5 Change of element composition of surface with introduction of hydrophilic groups into the membranes. PA stands for the polyamide; PSf, for the polysulfone; Am, for the amide group.

る多孔質構造の形成も影響を受けると考えられる。そこで，架橋性モノマーの含有量（架橋密度）の異なる膜を作製し，膜の構造を比較した。Fig.3から判るように，架橋モノマーの含有量が増えるにつれ，気相側の表面構造は変化が見られないが，基板側の表面ではポアサイズが小さくなり，紫外線による架橋重合後のセミアンポリマーが次第に相分離しにくくなる様子が見られた。

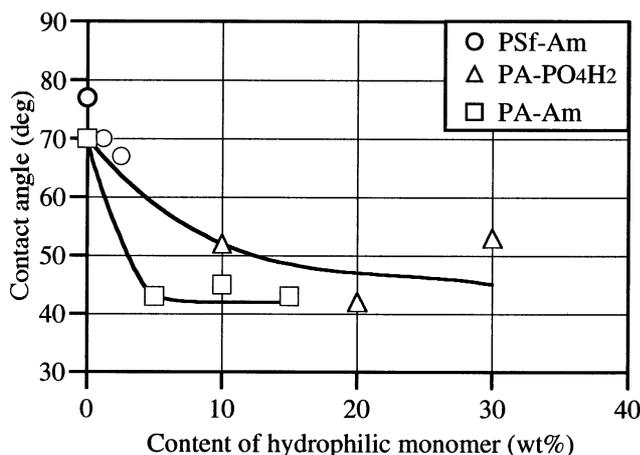


Fig.6 Contact angle of surface of semi-IPN UF membranes.

3.2 親水基導入膜の元素組成

製膜液中の親水基を有するモノマーの添加量を増した場合の膜の内部及び表面の親水基濃度の変化をESCAによる元素分析で調べた。Fig.4に示されたように，親水基（リン酸基，アミド基及びスルホン基）由来の元素が同定された。また，膜表面に近いほど，

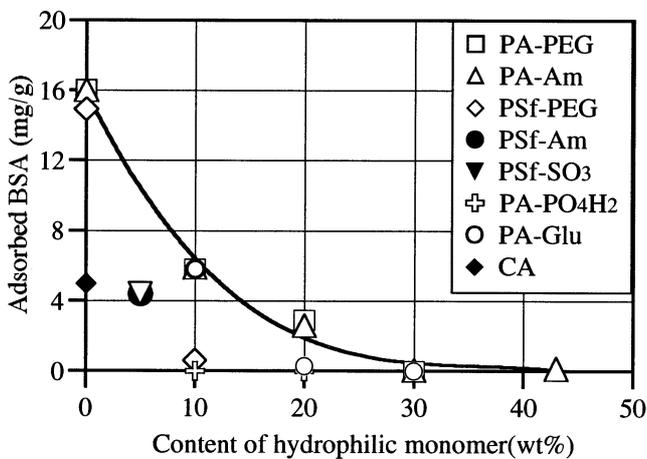


Fig. 7 Change of BSA adsorptivities with introduction of the hydrophilic groups into the membranes. PA stands for polyamide; PEG, for polyethylene glycol; PSf, for polysulfone; Am, for amide group; CA, for cellulose acetate.

親水基の組成比が高く、芳香族ポリアミド膜に導入されたスルホン基の表面元素濃度は平均分布値の約9倍にもなっている。これは膜を水中で凝固させるとき、親水基がポリマーの内部よりも、水との界面に偏析しやすいためと思われる。一方、表面親水基の濃度は製膜液中の親水性モノマー量の増加と共に増加し、その増加割合はポリマーの種類に依存することが判明した (Fig.5)。これら膜の水接触角が親水性モノマーの増加と共に大きく低下し (Fig.6), 膜が親水性になっている事がわかった。

3.3 親水基の導入による膜のタンパク吸着能の変化

ポリマー及び親水基の種類、導入量の異なる膜のタンパク (BSA) 吸着の結果を Fig.7 に示す。親水性モノマーの添加量を増すにつれ、膜のタンパク吸着量が大きく低下し、ある添加量以上になると、タンパクをほとんど吸着しなくなった。また、親水基の導入によるタンパク吸着量の低下割合はポリマーの種類にも依存する。なお、この製膜法を用いることにより、数種類の官能基を同時に膜に導入することも可能である。

3.4 架橋ポリマーの導入による膜の耐熱性の変化

本研究の製膜法は膜に導入する親水基の種類のみならず、架橋ポリマーの架橋密度も自由に調節できる。従って、膜の耐ファウリング性 (低タンパク吸着性) の他に、耐熱性の向上も期待される。異なる架橋モノマー及び架橋密度の膜の耐熱試験の結果を Fig.8 に示す。縦軸の F_t/F_0 は熱処理前後の膜の水フラックスの

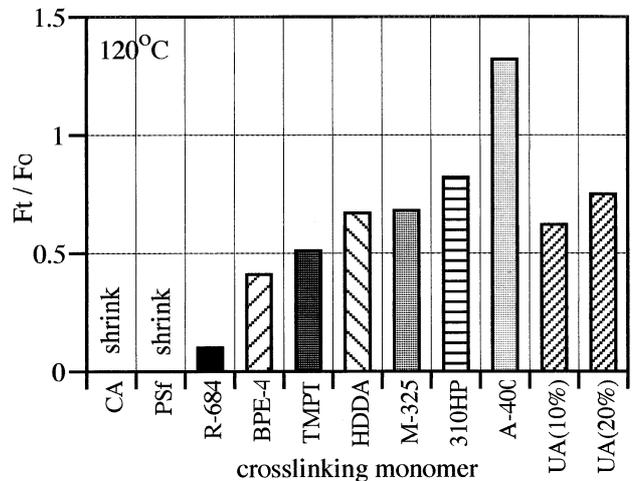


Fig. 8 Heat resistance of UF membranes having semi-IPN structures of polysulfone and crosslinked polymer. CA stands for cellulose acetate; PSf, for polysulfone; BPE-4, for bisphenol A ethoxylate diacrylate; TMPT, for trimethylolpropane triacrylate; HDDA, for hexanediol diacrylate; 310HP, for tripropyleneglycol diacrylate; A-400, for polyethylene glycol diacrylate; UA, for 3 functional urethane acrylate. Heat treatment condition is 120 steam for 20min.

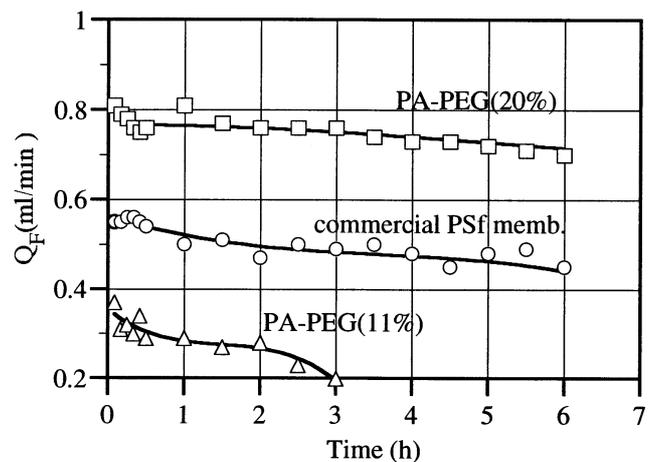


Fig. 9 Change of flux with time during the filtration of 6 hours with bovine whole blood. The filtration condition is 200 mmHg, 200ml/min. PA-PEG stands for the PEG-containing polyamide UF membrane; the values in parentheses are the content of PEG-containing monomer; commercail PSf memb., for the commercial UF membrane with molecular weight cut off of 50000.

比である。架橋ポリマーを含有しない酢酸セルロース膜 (CA) 及びポリスルホン (PSf) 膜は、熱処理により膜が大きく収縮し、水フラックスの測定が不能となった。一方、ポリスルホン内に架橋ポリマーを導入したもの

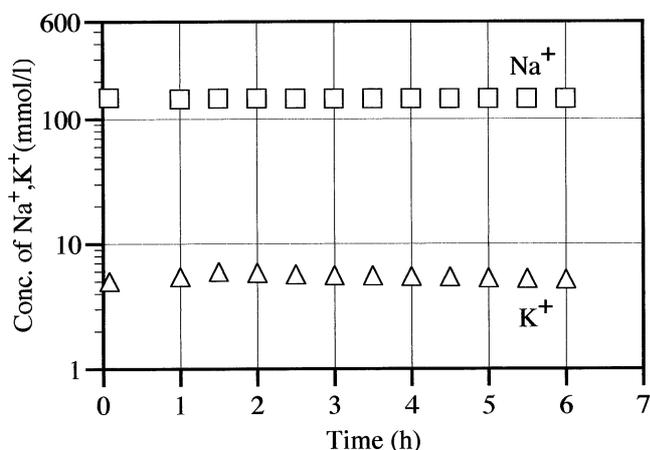


Fig. 10 Change of ion concentration in permeate with time during the filtration of 6 hours.

は、熱処理の後も膜が高いフラックス値を維持し、蒸気滅菌が可能な耐熱性を有していた。

3.5 親水性UF膜の牛全血ろ過挙動

親水基導入膜の耐ファウリング性を調べるために、牛全血を用い、6時間のろ過試験を行った。比較のため、市販のポリスルホンUF膜についても同様な実験を行った。Fig.9より、PEG基を持ったモノマーの含有量が20%では、6時間ろ過の間、膜のろ過流量 Q_F 値が極僅かな低下を示したものの、連続モニタリングに必要な最小測定量(0.3ml/min)を上回る高い Q_F 値を維持できることがわかる。市販のポリスルホンUF膜については、水フラックス値は本研究の膜とほぼ同じであるが、牛全血ろ過時の Q_F 値は本研究の親水性膜の約半分であった。また、ろ液中の Na^+ 、 K^+ イオン濃度を測定したところ、Fig.10に示したように、変化は全く認められなかった。タンパクの漏洩については、ろ過10分後及び6時間後のろ液を調べたが、タンパクの阻止率は99.9%以上であった。ろ過終了後、ろ過セルを生理食塩水でリンスし、血液側の流路を肉眼で観

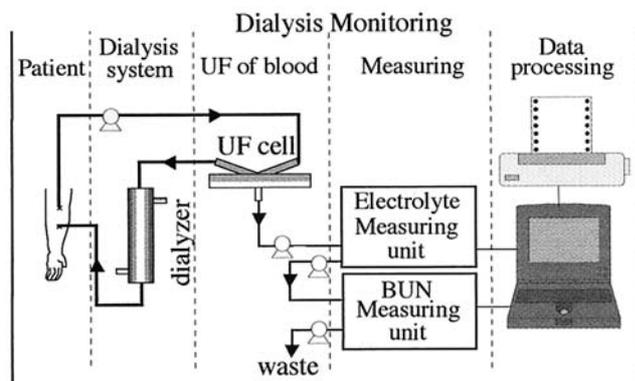


Fig. 11 Schematic diagram of hemodialysis monitoring system.

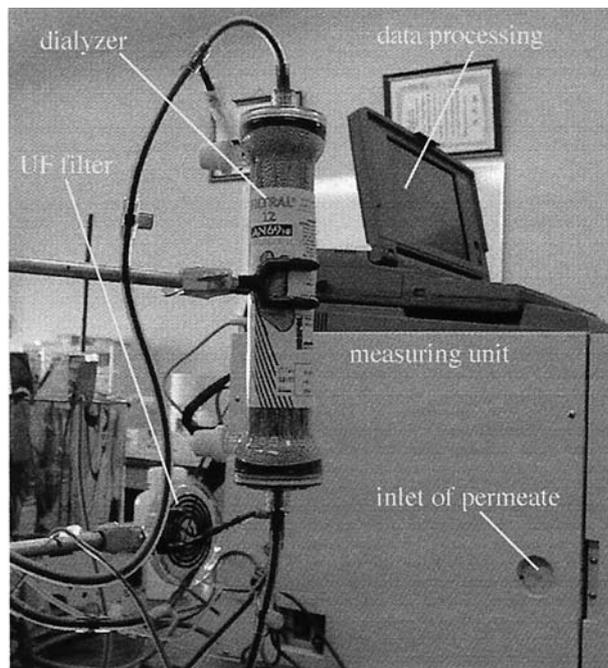


Fig. 12 Picture of hemodialysis monitoring system.

察したところ、凝血は認められなかった。

3.6 親水性UF膜の透析モニタリング挙動

血液透析モニターシステムは、透析時の患者の状態把握、特に新規導入透析患者に対して、至適透析条件の設定や合併症、血圧の急激な低下などを防ぐ面で、非常に有用であると言われている^{6,8)}。従来、血清の生物学的データ(Na^+ 、 K^+ 、尿素窒素(UN)など)の測定は頻繁な採血と血清分離の操作が必要で、貧血傾向の強い透析患者にとっては、血球や栄養分のさらなる低下を引き起こす要因の一つになる。

透析モニターシステムは、患者とダイアライザー(透析器)の間に小型のUFセルを組み込み、UFセルから得られるろ液の生物学的データ(Na^+ 、 K^+ 、UN

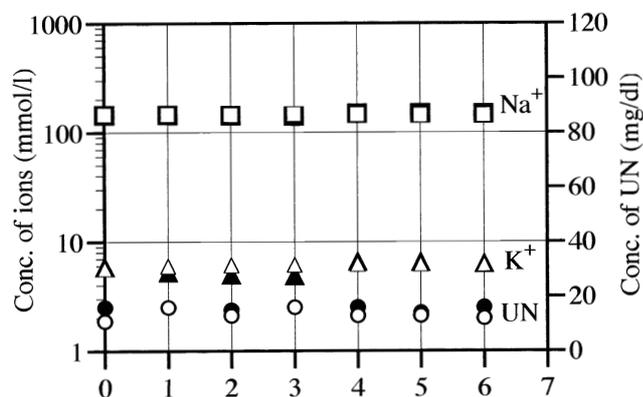


Fig. 13 Change of ions, UN concentration with time during the filtration of 6 hours. , , are the values in blood; , , are the values in permeate.

等)を経時的に測定し、透析状況をオンラインで監視できるシステムである(Fig.11,12)。このシステムにより、採血することなく、生物学的データや透析の状況等をリアルタイムに把握でき、より効果的で患者の負担を軽減する透析治療が実現できる。

このシステムのUFセルに対する要求性能は、血液凝固や溶血がなく、コンスタントに0.3ml/min以上のろ液量が得られることである。そこで、牛全血を用いて、UFセルを透析回路に組み込んだ透析モニターシステム(Fig.11, 12)で血液を6時間循環し、ろ液の生物学的データ(Na⁺, K⁺, UN)の経時変化や血中の値との相関を調べた。Fig.13から判るように、ろ液中のNa⁺, K⁺及びUN濃度とも安定した測定値が得られ、血中の値ともほぼ同じで、膜表面へのタンパク吸着による低分子透過への影響はなかった。測定開始直後及び測定終了時のろ液を測定したところ、タンパク質はほとんど検出されず(阻止率99.9%)、膜からのタンパクの漏洩がないことが判った。試験時間中(6時間)膜間圧力差(TMP)は安定しており、測定開始及び測定後のろ過セルからのろ液流量もほとんど変化なかった。試験終了後、ろ過セルに凝固した血液の存在は認められなかった。これらの結果から、著者の開発したUF膜は血液凝固や血中タンパクの吸着によるファウリングが起らないことが裏付けられた。

3.7 油濁海水のろ過挙動

タンパク質や油脂などの膜表面への吸着原因は主に疎水性相互作用である¹⁰⁾。膜表面を親水化することにより、タンパク質などの吸着を抑制できることはFig.7に示されたが、油の場合は、タンパク質に比べて遥かに膜に吸着し易く、膜に吸着された油分は溶剤洗浄でさえ落ちにくく、洗浄等による膜性能の回復は困難であると思われる。一方、同じ溶質に対しても吸着の程度は、膜素材や親水基の種類によって異なることが多い。そこで、著者らは素材の異なる市販UF膜、及びPEG鎖を導入したセミIPN耐ファウリング性UF膜を用い、油濁海水をろ過した場合の耐油ファウリング性について検討した。

Fig.14から判る様に、孔径0.2 μmの硝酸セルロース製MF膜(CN, 0.2 μm)の場合、ろ過の初期に、フラックスが大きく低下したが、30分後ほぼ一定となった。6時間後のフラックス値は $1266 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-sec-kPa}$ であった。一方、UF膜については、フラックス値が時間と共に徐々に低下し、3時間後、やや安定となった。芳香族ポリアミドとPEG鎖をもった架橋ポリマーのセミIPNのUF膜(PA-PEG)は分画分子量20,000の酢酸セ

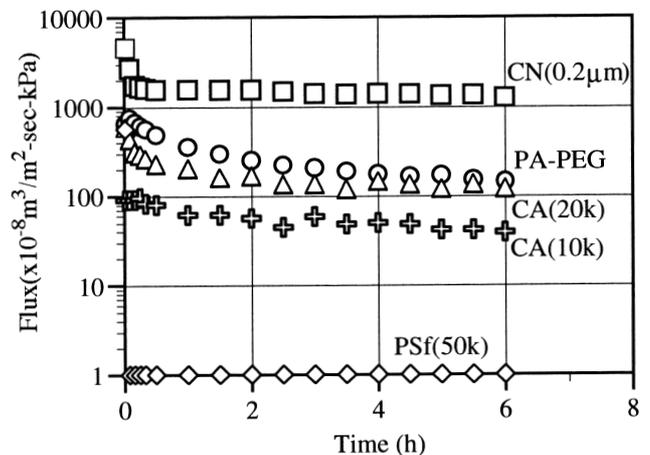


Fig. 14 Changes of flux with the filtration time of fuel oil dispersed sea water for different UF and MF membranes. CN(0.2 μm) stands for the cellulose nitrate MF membrane with pore size of 0.2 μm; PA-PEG, for the semi-IPN antifouling UF membrane of polyamide/crosslinked polymer containing PEG(molecule weight cutoff, 20,000); CA, for the cellulose acetate UF membrane with molecular weight cutoff of 20,000 and 10,000 respectively; PSf (50k), for the polysulfone UF membrane with molecular weight cutoff of 50,000.

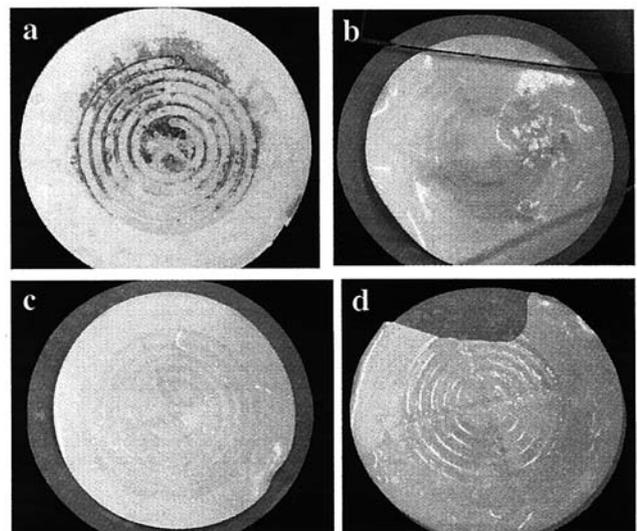


Fig. 15 Photographs of MF and UF membranes after filtration of fuel oil dispersed sea water. a, CN (0.2 μm); b, PSf (50k); c, PA-PEG; d, CA (20k).

ルロースUF膜(CA, 20k)とほぼ同じろ過挙動を示した。PA-PEG膜とCA膜の6時間後のフラックス値はそれぞれ 146×10^{-8} 、 122×10^{-8} 及び $39 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-sec-kPa}$ で、MF膜(CN, 0.2 μm)よりも1桁小さかった。しかし、このMF膜は油分を完全に阻止できないことを確

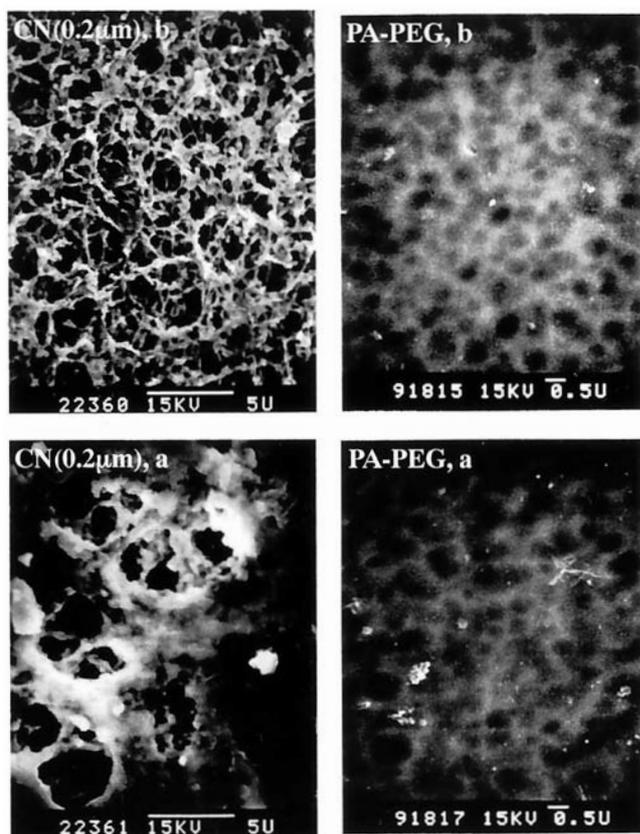


Fig.16 SEM of MF and UF membranes before(b) and after(a) filtration of fuel oil dispersed sea water.

認している。ポリスルホンUF膜(PSf, 50k)については、フラックス値はゼロであり、油分が膜表面へ吸着し易いことが窺える。ろ過後の膜表面を肉眼で観察したところ(Fig.15), MF膜(CN, 0.2 μm)表面はかなり濃い茶色になっていた。(p. i 参照) この膜をソックスレーを用いて2, 2, 4-トリメチルペンタンで6時間洗浄したが、膜表面の色はほとんど変わらなかった。この膜を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、ろ過後の膜表面は多孔質構造が見えなくなる程、厚い油の層で覆われている様子が観察された(Fig.16)。また、溶剤による洗浄でも油が落ちないことから、油分が膜表面だけでなく膜の内部にも入り込んでいられると思われる。一方、UF膜のPA-PEGとCA(20k)の場合は、膜表面の着色が殆ど無く、油分の膜表面への吸着が非常に少ない。これらのUF膜をSEMで観察したところ、ろ過後の膜表面も油の吸着層は認められなかった(Fig.16)。ポリスルホンUF膜表面もFig.16のPA-PEG膜のようにはっきりとした油分吸着層は認められなかったが、フラックスの極端な低下(Fig.14)から、SEMで観察できない程度に細かい細孔が油分によって閉塞していると考えられる。

4 結言

親水性架橋ポリマーと汎用リニアポリマーのセミIPN構造を持った新規なUF膜を開発した。この製膜法を用いることにより、親水基の種類や導入量などを幅広く制御でき、且つ従来の湿式製膜法の装置や技術がそのまま利用できることが判った。PEG鎖やリン酸基などの親水基の導入量が増えるにつれ、膜のタンパク吸着量が大きく減少し、ある導入量以上になると、膜がタンパクを吸着しなくなった。PEG鎖導入膜による牛全血のろ過試験を行った結果、ろ過速度の低下が殆どなく、透析モニターの連続測定に必要な最小測定量(0.3ml/min)を上回るろ過流量が得られ、良好な耐ファウリング性を示した。6時間ろ過の間、血中Na⁺, K⁺の濃度変化はなく、タンパクの漏洩もなかった。牛全血による透析モニターシステムを検証した結果、安定した測定値が得られ、ろ液中の生物学的データが血中のそれらとほぼ同じ値を示し、該システムにより信頼できるモニタリングが行えることが判った。

一方、膜による模擬油濁汚染海水のろ過分離試験を行い、膜のろ過性能や耐ファウリング性の評価、比較を行った。膜に油分が吸着すると、フラックスが著しく低下し、洗浄しても回復できないことが判った。フラックスの経時的低下は油分の吸着層と油分の濃度分極のろ過抵抗によるものと考えられる。濃度分極は処理水の流速や流れの方向(クロスフロー)などを変えることにより改善でき、吸着層は親水基の導入により改善できるものと考えられる。PEG鎖を導入した膜は良好な耐ファウリング性を示した。

謝辞

本研究に際し、御指導頂きました財団法人川村理化学研究所穴澤孝典理事に深く感謝致します。

本報はニューメンブレンテクノロジーシンポジウム'99での発表内容に加筆修正したものである。

参考文献

- 1) H. Reihanian, C.R. Robertson and A.S. Michaels, *J. Membrane Sci.*, **16**, 237(1983).
- 2) 柳下 宏, 他, 膜, **14**(1), 64(1989).
- 3) 大段 剛, 他, 人工臓器, **26**(2), 418(1997).
- 4) 小澤英俊, 他, 腎と透析43別冊ハイパフォーマンズメンブレン97, 50(1997).
- 5) H.S. Chang, Y. Watanabe, T. Suganuma, M. Miyajima,

and T. Anazawa, *RadTech'97*, 832(1997).

- 6) 高田哲生, 他, 腎と透析45別冊ハイパフォーマンスメンブレン98, 52(1998).
- 7) 高田哲生, 他, 川村理化学研究所報告, 35(1997).
- 8) 矢内 充, 他, 透析会誌, **29**(3), 205(1996).
- 9) 山田明夫, 日本臨床, **43**(3), 205(1985).
- 10) 山田明夫, 他, 人工臓器, **27**(4), S-16(1998).
- 11) 高田哲生, 他, 川村理化学研究所報告, 35(1996).



総合研究所
高分子研究室
主任研究員
高田 哲生
TAKADA Tetsuo



総合研究所
高分子研究室
主任研究員
菅沼 俊和
SUGANUMA Toshikazu



総合研究所
高分子研究室
黒木 勝仁
KUROKI Katsuhito

Optimization of Bias Magnetic Tape in a Remote Readable Data-Carrier using Amorphous Magnetostrictive Strip

SUENAGA Wataru

The magnetic characteristics of a magnetic tag device composed of a magnetostrictive strip and a bias magnetic tape were investigated with the purpose of finding the optimum material properties for use as a remote readable data carrier. We found that the magnetostrictive strip in the device assumes a maximum magnetomechanical coupling coefficient at an optimal strength of bias magnetic field, that varies along the length of the strip and is generated by the magnetic tape with appropriate thickness. The results are explained by a simple model where the strip is regarded as a linear array of rectangular domains. The model leads to the following conclusions:(1) the average direction of the local magnetization of a domain is determined by the bias magnetic field generated by the magnetic tape, and (2) an optimum value of the magnetic tape thickness exists, which gives the maximum coupling coefficient irrespective of the characteristics of the amorphous alloy strip. The most appropriate bias magnetic field by the magnetic tape is about 850 A/m in this study.

1 Introduction

A magnetostrictive material resonates at certain frequencies depending on its size, when ac and static biasing magnetic field are applied to it. The resonance mode of the magnetostrictive strip can be governed by the spatial variation of a bias field. The field strength is continuously varied along the strip in order to selectively couple the magnetic energy by an external ac field into a given mechanical resonance mode. This well known fact opens the possibility of using such a device as a data carrier, which is a device for remotely readable data storage.¹⁾ This device is composed of a magnetostrictive strip and a magnetic recording material that generates a bias magnetic field. Data are stored on the magnetic recording material as the spatial variation of the magnetization by the conventional technique of magnetic recording. Information is represented by data coded by a combination of resonant frequencies. Then, the data are read by a detector composed of coils, a decoder, and a control unit.²⁾

Such a device has a variety of potential uses; for instance, an antitheft system which has been commercialized recently, a data carrier system, and an intelligent pile system for location detection.³⁾ The last two examples are used with a multiple bit

data device. Such a multiple bit data device will hereafter be termed a magnetic tag.

A magnetic tag is comprised of a magnetic tape by coating and an amorphous magnetostrictive strip contained in a housing.⁴⁾

The magnetostrictive strip is under the bias magnetic field generated by a magnetic tape whose local magnetization varies according to a certain function of the position along the length of tape. We will call this function the magnetic pattern of the tape. The space pattern should match the strain distribution of the strip corresponding to the mechanical resonance mode of the strip, so that the strip resonates either at fundamental or harmonic frequency in ac magnetic field. It can be an array of spikes or a sinusoidal wave along the magnetic tape. We adopted a spike-array pattern in this paper, because it is encoded more easily by an ordinary magnetic head and gives a larger magnetostrictive coupling coefficient than the sinusoidal pattern.⁵⁾

The magnetization rotation of the strip assembled with the bias magnetic field, which gives a base for the development of the magnetic tag, has not been studied to date. We report here the magnetic characteristics of a magnetic tag. The purpose of this study is to determine the optimum conditions for the composite strip to be used as a data carrier.

The conditions on the strength of the bias field are derived for the maximum magnetomechanical coupling coefficient. Out of six kinds of magnetostrictive strips examined, E-4533B ($\text{Fe}_{46}\text{Co}_{45}\text{Si}_9$) is the most suitable when used in a magnetic tag.

2 Experimental

The construction of the magnetic tag is depicted in Fig.1. A magnetostrictive strip is supported within a frame made of polyethylene terephthalate (PET). A strip of bias magnetic tape and a base plate are adhered to the both sides of the frame. The size of the bias tape was 10 mm \times 105 mm.

The magnetic tape was made by coating a 50 - μm -thick PET base film with magnetic paint, so that acicular metal particles oriented along the length of the film. As for the fundamental characteristics of the tape material, the coercive force, the residual flux density and the squareness ratio were 125 kA/m, 0.23 T and 0.82, respectively. These data were obtained by measurement at room temperature by a vibrating magnetometer (Riken Denshi, BHV-50). The measuring field was between 400 and -400 kA/m. Eight different thicknesses d of the magnetic tape between 26.0 μm and 72.5 μm were adopted in order to vary the strength of bias magnetic field by the magnetic tape.

Cast amorphous ribbons, VITROVAC4040 ($\text{Fe}_{41}\text{Ni}_{37}\text{Mo}_3\text{B}_{19}$), E-4533B($\text{Fe}_{46}\text{Co}_{45}\text{Si}_9$), Metglas 2826MB ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$), 2605CO ($\text{Fe}_{66}\text{Co}_{18}\text{B}_{15}\text{Si}_1$), 2605SC ($\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$), 2605S2 ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$), and 2714A ($\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{B}_4\text{Si}_{15}$) were used as magnetostrictive strips. They were cut into the size of 2 to 6 mm width \times 75 mm length. The last one, 2714A, is a near-zero magnetostrictive material which was adopted for comparison. The characteristics of these strips, when ac field is applied longitudinally

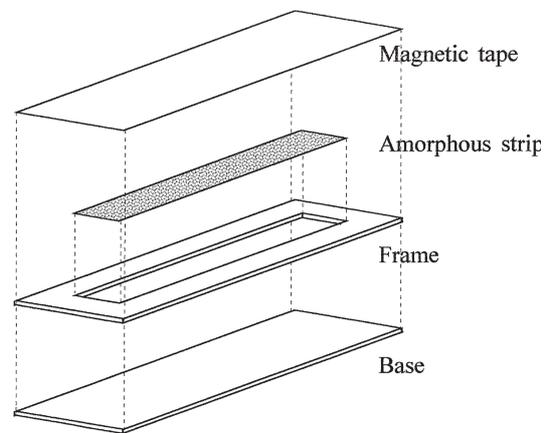


Fig. 1 Construction of a magnetic tag.

on them, are shown in Table 1. They were obtained by measurements similar to those for the tape materials.

Magnetization curves of these strips and magnetic tag samples at room temperature were recorded with an ac magnetometer of the magnetic flux integrating type (Riken Denshi, ACBH-100K) with the ac magnetic field of 33 Hz and 3000 A/m amplitude, in the longitudinal direction of the samples.

In a magnetic tag sample, the magnetostrictive strip is magnetized longitudinally into a spike-array pattern through the local magnetization of the bias tape. Fig.2 shows the schematic diagram of the local magnetization in a magnetic tag. It is magnetized by a composite Nd-Fe-B ring magnet so that the magnetic tape generates a bias field along the strip with a spike-array pattern, as shown in Fig.2. The interval between individual spikes was 75/n (mm), when the length of the magnetostrictive strip was 75 mm. Here n is 0 or an integer from 4 to 9. In the case of n = 0, the magnetic tape is demagnetized. The sample shows the properties of the amorphous strip itself as expected for the

Table 1 Properties of Amorphous Strips

Product name	Metglas 2826MB	Metglas 2605CO	Metglas 2605SC	Metglas 2605S2	Metglas 2714A	VAC4040	E-4533B
Composition	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$	$\text{Fe}_{66}\text{Co}_{18}\text{B}_{15}\text{Si}_1$	$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$	$\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$	$\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{B}_4\text{Si}_{15}$	$\text{Fe}_{41}\text{Ni}_{37}\text{Mo}_3\text{B}_{19}$	$\text{Fe}_{46}\text{Co}_{45}\text{Si}_9$
Size(width \times length)	2mm \times 75mm	2mm \times 75mm	2mm \times 75mm	2mm \times 75mm	2mm \times 75mm	6mm \times 75mm	4.4mm \times 75mm
Coercivity (A/m)	19.3	22.1	18.8	15.6	8.06	12.4	15.4
Saturated flux density (T)	0.84	1.52	1.34	1.28	0.51	0.51	1.34
Residual flux density (T)	0.04	1.14	0.08	0.06	0.04	0.01	0.02
Initial permeability($\times 10^{-3}$)	2.15	6.34	5.64	5.08	5.64	0.78	1.98
Magnetostriction ^{a)} ($\times 10^{-6}$)	12	35	30	27	< 1	8	unkown

a) "Technically Superior Data" from Allied Signal Co., Ltd.

thickness $d = 0$ of the magnetic tape.

The magnetomechanical coupling coefficient K is defined by the relation $K^2 = E^u D^2 / \mu$. Here, E^u , D , and μ are Young's modules, the stress-sensitivity constant, which is the field derivative of the stress $(S/H)_T$, and the incremental permeability, respectively. K is obtained by measuring the complex impedance of a search coil containing the magnetostrictive strip. The outline of the apparatus is depicted in Fig.3. A sample was set within the differential search coil of 2.5 mm (height) \times 10 mm (width) and 50 turns. It was placed within another coil that generates a dc biasing field in such a way that both coils are coaxial. The diameter and the number of turns of biasing coil were 60 mm, and 200 turns, respectively. The impedance of the sample was measured with an impedance analyzer (HP4194A) connected to the search coil. The measurement was made in the frequency range of 50 kHz to 500 kHz. The magnetomechanical coupling coefficient was calculated by a conventional way from the impedance circle on the Z -plane.⁶⁾ The impedance traces out a circle which begins and ends at point $Z=Z_0 + i \cdot X$. Z_0 and X denote the blocked resistance and reactance, respectively. The magnetomechanical coupling coefficient K is given by

$$K^2 = \frac{1}{1+Q \cdot X/R} \quad (1)$$

$$Q = \frac{f_0}{f_1 - f_2} \quad (2)$$

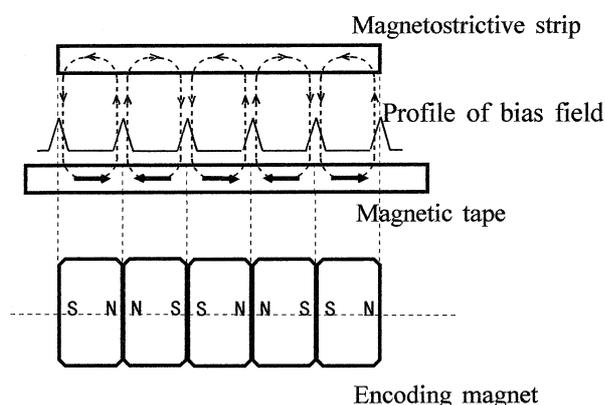


Fig. 2 Schematic diagram showing the geometry of the Nd-Fe-B magnet, the magnetic tape with magnetization pattern, and the amorphous strip, when the magnetic tag is encoded. Dotted curves show the magnetic flux lines generated by the magnetic tape. The spike array pattern is the profile of the bias field.

when R is the diameter of the impedance circle. The quadrantal frequencies and the resonant frequency on the impedance circle are denoted by f_1 , f_2 , and f_0 , respectively.

3 Results

The incremental permeability μ and the magnetic flux density B of the six magnetostrictive materials (VAC4040, E-4533B, 2826MB, 2605CO, 2605SC, and 2605S2) satisfy the relationship of Gans⁷⁾.

$$\mu / \mu_i = [1 - (B/B_s)^2] \quad (3)$$

Here, μ_i , and B_s are the initial permeability and the saturated flux density, respectively. This is demonstrated in Fig.4, where we show the plot of $\{1 - (B/B_s)^2\}$ against μ / μ_i for 2826MB. Similar plots were obtained for other samples. If a magnetostrictive material is isotropically magnetostrictive and satisfies the eq. (3), the magnetomechanical coupling coefficient shows a maximum at $B/B_s = 0.7$.⁸⁾ This is consistent with our results in Figs. 5 and 7. Therefore, we assume that the magnetostrictive strips in this study are isotropically magnetostrictive.

We studied the hysteresis loops of the amorphous strips in the magnetic tag, and compared them with the magnetomechanical coupling coefficient, to know the influence of the bias magnetic field with the spike-array pattern. In this measurement, we chose the thickness d of the magnetic tape as parameter, which corresponds to the strength of the bias magnetic field.

In Fig.5, we show the hysteresis curves of the magnetic tag sample ($n = 5$) comprised of 2826MB. The magnetic field strength at which the magnetic flux density saturates increases while the initial permeability decreases with increasing thickness of

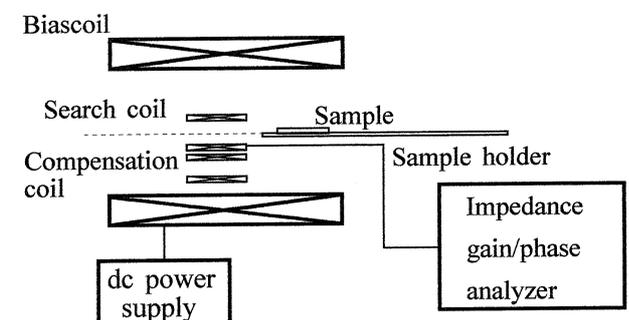


Fig. 3 Apparatus for impedance measurement.

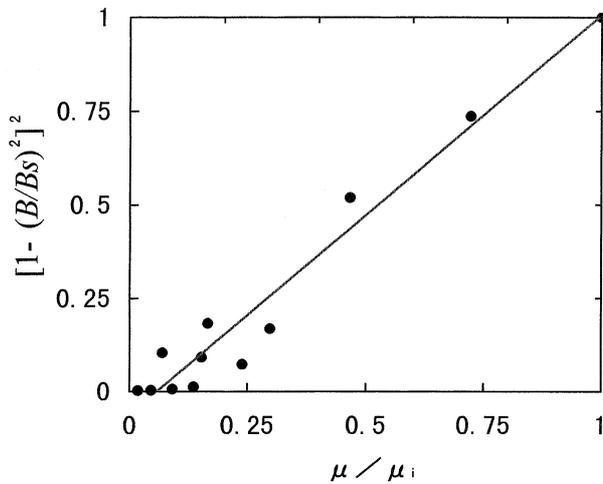


Fig. 4 $[1 - (B/B_s)^2]^2$ vs μ/μ_i plot of the strip of alloy 2826MB.

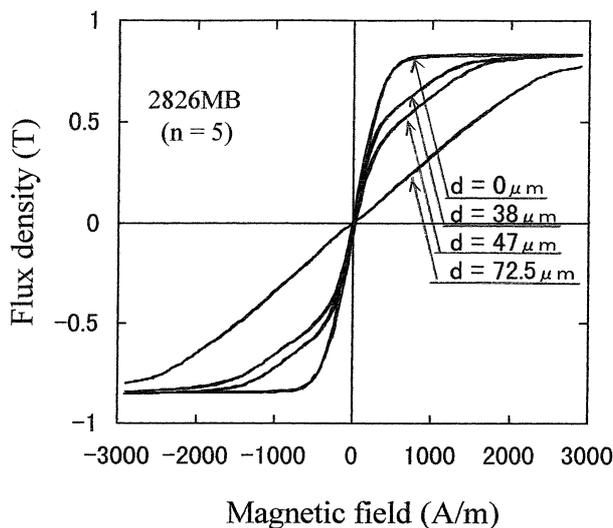


Fig.5 Hysteresis curve of a magnetic tag ($n = 5$) comprised of alloy 2826MB magnetized by a spike-array pattern. d denotes the thickness (in μm) of magnetic tape.

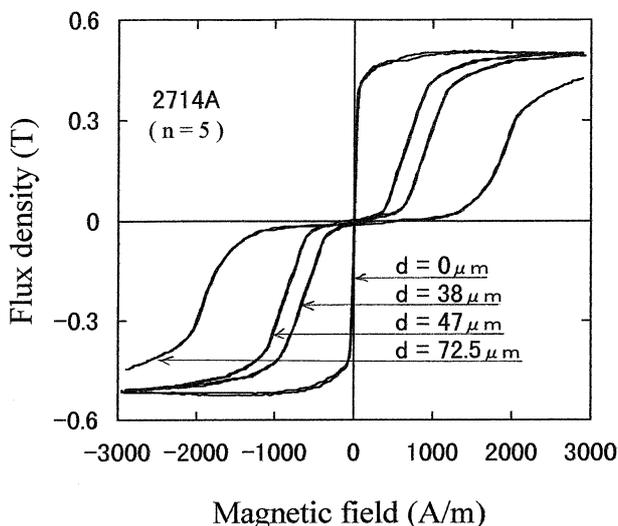


Fig.6 Hysteresis curve of a magnetic tag ($n=5$) comprised of alloy 2714A magnetized by a spike-array pattern. d denotes the thickness (in μm) of magnetic tape.

the magnetic tape. The hysteresis loop of these magnetic tags becomes more flattened with increasing thickness of the bias magnetic tape. This means that the magnetostrictive material under the bias field with a spike-array pattern behaves as an isopermeability material. In other words, incremental permeability is controlled by the strength of the bias magnetic field. The hysteresis curves of the other three samples showed a similar tendency.

A remarkably different hysteresis curve (Fig.6) was observed in the sample ($n = 5$) with a near-zero magnetostrictive strip 2714A. The initial permeability is very low due to very low magnetic anisotropy, but the tendency of increasing saturation field with increasing thickness is conserved even in this case.

The magnetomechanical coupling coefficient K of the four samples depends on the biasing field H_B generated by a coil and the thickness d of the magnetic tape, as shown in Figs. 7-9.

A static biasing field H_B by the coil is applied on the magnetic tag samples ($n = 0$) to determine the magnetic characteristics of the samples without the bias field of the magnetic tape. Fig.7 shows the relationship between the strength of H_B and K .

The bias field generated by the magnetic tape is applied along the strip in the magnetic tag samples ($n = 0$). The thickness d was varied between $26.0 \mu\text{m}$ and $72.5 \mu\text{m}$ in order to determine the relationship between the bias field strength and K . Figs. 8 and 9 show the relationship in the cases of $n = 5$ and $n = 9$, respectively, when $H_B = 0$. In these measurements, adopting $n = 5$ and $n = 9$ does not break the generality, because the strip with an aspect ratio of $75/2$ resonates at a single mode from $n = 3$ to $n = 20$. When n is close to the aspect ratio of the strip, two different resonant modes appear simultaneously due to the coupling between the longitudinal and lateral resonance modes⁹⁾ and the magnetomechanical coupling coefficient of each resonant mode is different from in the case of the single mode without the coupling mode.

In the case of $n = 0$, K reaches a maximum at a certain value of H_0 of biasing field strength H_B . The value of H_0 differs for different magnetostrictive

strips. On the other hand, there is an optimal thickness of the magnetic tape to magnetize the sample for a maximum coupling coefficient. The K versus d plots show a similar tendency for $n = 5, 8$ (not shown in the figure) and 9. K takes a maximum at nearly the same thickness if the small difference in peak position is neglected. Figs. 8 and 9 are typical examples. Preliminary results for $n = 4$ show a similar tendency. This thickness is apparently insensitive to the shape of the hysteresis of the magnetostrictive strip and independent of the interval between the spikes in a magnetic pattern. The thickness where K shows a peak will not depend on the interval of the spikes on a magnetic tape for n ranging from 3 to 20.

We tabulate in Table 2 the Q values at resonant frequencies for $n = 5$, and $n = 9$ patterns. In these cases, tape thickness is appropriately $47 \mu\text{m}$. The highest Q value of 69 - 75 is obtained when the strip E-4533B is used and thickness of the tape is $47 \mu\text{m}$.

4 Discussion

In this section, we give a simple analysis of the magnetic field-magnetization relationship of an amorphous magnetostrictive strip in a magnetic tag. Because the magnetomechanical coupling

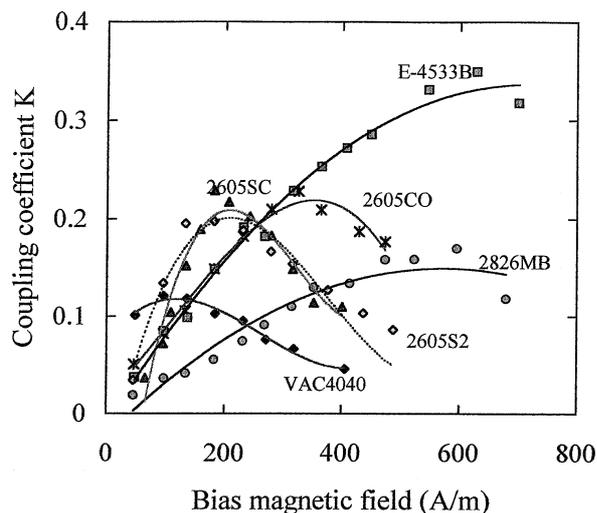


Fig.7 Dependence of magnetomechanical coupling coefficient of an amorphous strip on static bias magnetic field. Circles, triangles, squares, open diamonds, solid diamonds, and asterisks represent the results for 2826MB, 2605SC, E-4533B, 2605S2, VAC4040, and 2605CO, respectively.

coefficient K is a function of $M/M_s (= B/B_s)^{10}$, the relationship between the bias magnetic field of the magnetic tape and K will be explained by the magnetization rotation process in the magnetostrictive strip.

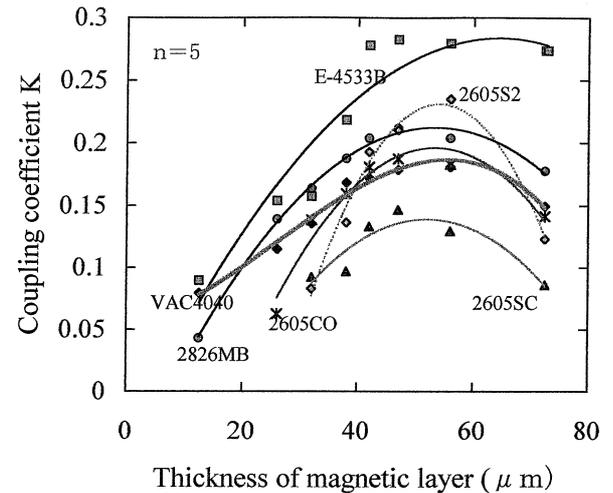


Fig.8 Dependence of magnetomechanical coupling coefficient of an amorphous strip on thickness of magnetic tape with spike-array pattern of $n = 5$. Circles, triangles, squares, open diamonds, solid diamonds, and asterisks represent the results for 2826MB, 2605SC, E-4533B, 2605S2, VAC4040, and 2605CO, respectively.

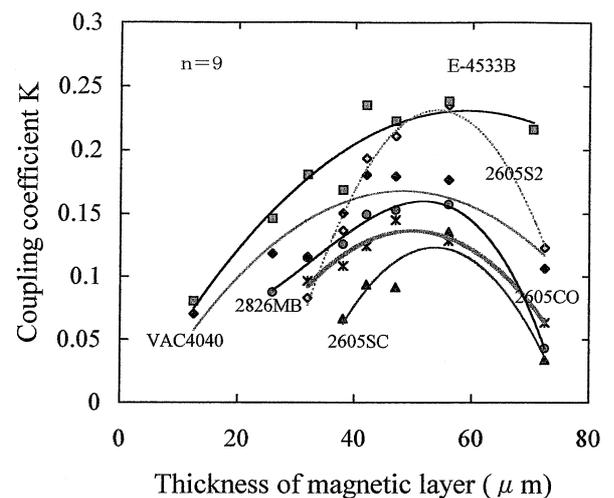


Fig.9 Dependence of magnetomechanical coupling coefficient of an amorphous strip on thickness of magnetic tape with spike-array pattern of $n = 9$. Circles, triangles, squares, open diamonds, solid diamonds, and asterisks represent the results for 2826MB, 2605SC, E-4533B, 2605S2, VAC4040, and 2605CO, respectively.

Table 2 Q Value at Resonant Frequencies with the Magnetic Tape of 47 μm

	Mode 5	Mode 9
Metglas 2826MB	78	58
Metglas 2605S2	15	14
Metglas 2605CO	39	30
Metglas 2605SC	31	29
VAC4040	130	78
E-4533B	69	75

The strip is under a magnetic field of two different origins when the tag is at work. They are the alternating field by a transmitting coil of the detecting system and the bias magnetic field by a magnetic tape. We call the former external magnetic field H_{ex} hereafter. The strip has a form-induced uniaxial magnetic anisotropy along the ribbon axis caused by the chill casting process of producing glassy alloys.¹¹⁾ There is another origin of anisotropy when it is used in a magnetic tag. Because of its magnetostriction, an applied tensile stress induces uniaxial anisotropy. In the ribbons of positive magnetostriction, it is in the same direction as the form-induced anisotropy. We denote the sum of the total uniaxial anisotropy as K_u .

As a simple model to explain the kinks in the hysteresis loop of a magnetic tag, we approximate a magnetostrictive strip with a linear array of rectangular domains, as depicted in Fig.10. Flux lines change their directions gradually at the boundary region between neighboring domains so as to reduce exchange energy. Magnetostatic self-energy of a single domain is much smaller than the Zeeman energy (the interaction energy between magnetization and external magnetic field), and can be neglected because of a large interval between the magnetic poles of domains. This is because the demagnetizing factor N of the rectangular domain is calculated to be approximately of the order of 10^{-2} .¹²⁾ The magnetostatic interaction energy among domains is much smaller, because the relevant demagnetizing factor is less than the order of 10^{-3} .

When the magnetization of the domains rotates uniformly from the ribbon axis by an angle θ , the total energy density E of a single domain, including

the Zeeman energy, the magnetic anisotropy energy, and the magnetostatic self-energy, is given by,

$$E = (H_{ex} + H_b) M_s \cdot \cos \theta + K_u \sin^2 \theta + 1/2 \cdot N \cdot M_s^2 \cdot \cos^2 \theta \quad (4)$$

where M_s is the saturation magnetization of the strip. The components of external magnetic field along the ribbon axis and the bias magnetic field are denoted by H_{ex} and H_b , respectively. The demagnetizing factor N of a domain is approximately equal to 0.01, and the third term is negligible, as mentioned above.

In the case of a strip 2826MB where $M_s = 0.85T$ and K_u is varied, the total energy density E is given as a function of θ , as shown in Fig.11.

First, we focus on a single domain (e.g. domain B in Fig.10) whose magnetization is directed opposite to the external field H_{ex} . Fig.11(a) indicates that the magnetic moment of the domain remains at the original position ($\theta = 180^\circ$) for $H_{ex} < H_b$, and does not depend on the anisotropy energy K_u . When $H_{ex} = H_b$, the term of the anisotropy energy takes a minimum at $\theta = 0$ or $\theta = 180^\circ$ and the magnetization is either parallel ($\theta = 0^\circ$) or antiparallel ($\theta = 180^\circ$) to the direction of H_{ex} . All the magnetic moments are parallel ($\theta = 0^\circ$)

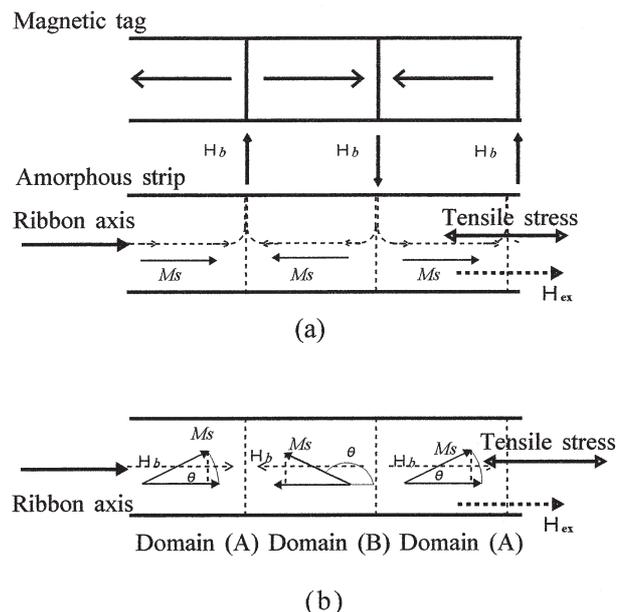


Fig.10 Schematic illustration of the cross section of a magnetized magnetic tag and the magnetization rotation in a ribbon plane. (a) and (b) are the cross section of a magnetic tag and the cross section of an amorphous strip along the ribbon plane, respectively.

0) to the direction of H_{ex} when $H_{ex} > H_b$, from Fig.11(b). The situation is the same not only in other magnetostrictive strips but also in the near-zero magnetostrictive strip 2714A.

The above result shows that the Zeeman energy of the strip decreases with increasing H_{ex} as far as $H_{ex} < H_b$. Then, the magnetoelastic energy, which we think is the main part of the anisotropy energy, is the main factor determining the total energy density. This magnetization rotation leads to the decrease in incremental permeability with increasing thickness of the magnetic tape in Fig.5. The direction of the magnetic moment along the ribbon axis is determined by the balance between the strength of the bias magnetic field H_b and the external field H_{ex} , and does not depend on the magnetostriction. This means that the magnetic moment of any magnetostrictive strip with a bias

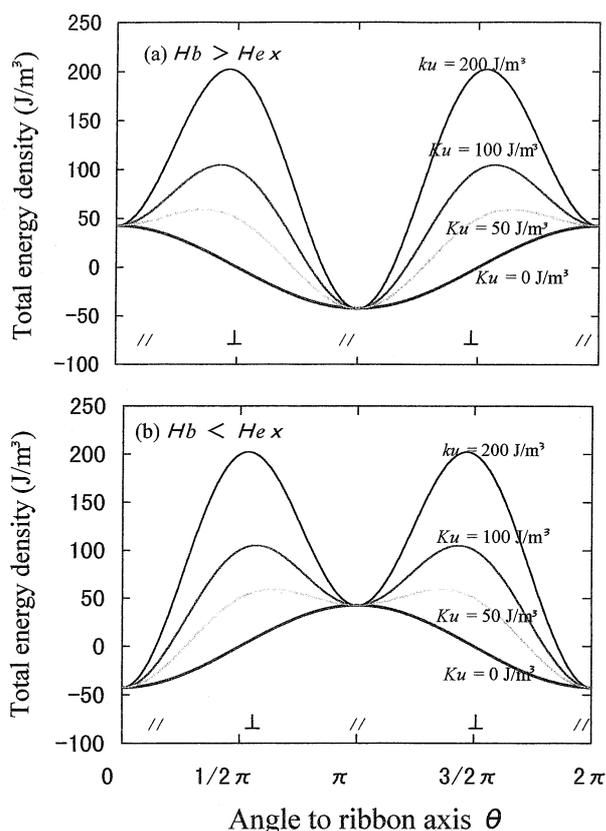


Fig.11 Dependence of total energy density on the angle between the direction of M_s and ribbon axis, calculated for 2826MB alloy, where $M_s = 0.85\text{T}$, $N = 0.043$, and the anisotropy energy was varied as parameter. (a) and (b) are in the case of $H_{ex} < H_b$ ($H_{ex} + H_b = -50 \text{ J/m}^3$) and $H_{ex} > H_b$ ($H_{ex} + H_b = 50 \text{ J/m}^3$), respectively.

magnetic tape rotates at the same field H_{ex} .

Fig.12 shows the hysteresis loops of the magnetized magnetic tags (except 2714A). The ordinate is normalized by the saturation flux density B_s . The bias magnetic tape with a thickness of $47 \mu\text{m}$ in these tags is magnetized by a spike-array pattern with $n = 9$. It is clear that all of the magnetic tags show almost the same normalized hysteresis loop. This result indicates that the magnetization rotation in a magnetic tag is depend on the thickness of the magnetic tape, which is proportional to the bias field of the magnetic tape, as expected by the calculation. This is the reason why all the normalized hysteresis curves are coincident in Fig.12.

Fig.6 shows that the magnetic moment rotates at an external field H_{ex} ($= H_b$) of about 850 A/m in the case of thickness of $47 \mu\text{m}$. Considering that the magnetization rotation process is independent of the magnetostriction, the magnetic moment rotates at the same external field in all the magnetic tags in Fig.12. The reduced magnetic flux density B/B_s is approximately 0.8 at this magnetic field. This magnetic field H_b gives the maximum coupling coefficient of all the magnetostrictive strips.

The average direction of the local magnetization is determined by the balance between H_{ex} and H_b in all the strips in this study. As mentioned at the

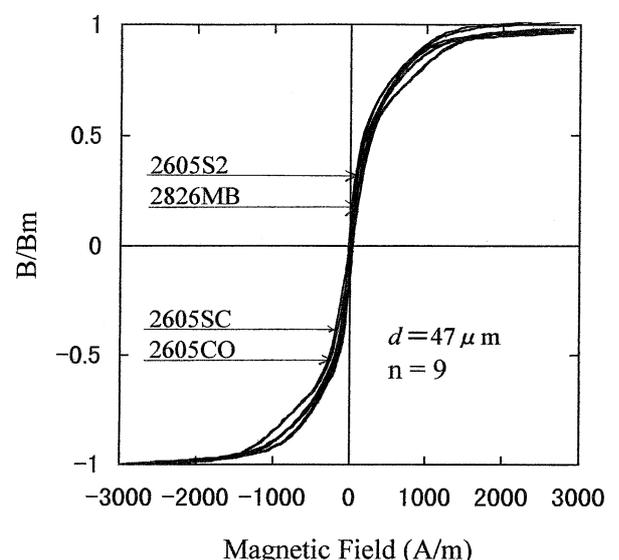


Fig.12 Normalized hysteresis curve of magnetized magnetic tags composed of the magnetic tape of $47 \mu\text{m}$ thickness and 2826MB, 2605SC, 2605CO, or 2605S2.

beginning of, this section the coupling coefficient is a function of B/B_s . B/B_s as a function of the magnetic field coincides for all the magnetostrictive strips. Therefore, the strength of the bias magnetic field to give the maximum coupling coefficient is common for all the amorphous strips studied here. This explains why the most suitable magnetic tag can be obtained using the bias magnetic tape with a thickness of $47\mu\text{m}$ and E-4533B for the alloy strip with the highest Q value, as indicated in Table 2.

5 Conclusion

We investigated the properties of a composite magnetic device in view of developing a magnetic tag for information storage use. It is composed of an amorphous magnetostrictive strip and a magnetic tape to generate a bias magnetic field with a spike-array pattern.

The results are qualitatively well described by a model in which the magnetostrictive strip in the device is approximated by a linear array of rectangular domains. This model leads to the result that the average direction of the local magnetization is determined by the bias magnetic field generated by the magnetic tape. There is an optimal thickness of the magnetic tape which gives the maximum coupling coefficient. We proposed a condition for the saturation magnetization and the thickness of the magnetic tape to give the highest magnetomechanical coupling coefficient. It is easily controlled by the process of coating of the magnetic tape. The highest Q value of the magnetic tag, which is demanded by a detector for a reading distance, was obtained when the strip of E-4533B is used and the thickness of the magnetic tape is $47\mu\text{m}$ to give the maximum magnetostrictive coupling coefficient.

Acknowledgements

The author deeply appreciates Professor Kay Kohn and Dr. Tesshu Miyahara for valuable advice and critical reading of the manuscript. This paper is revised from Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp.2747-2752, adding the data of new samples VAC4040 and E-4533B.

References

- 1) N. Asume, T. Namikawa and Y. Yamazaki: J. Appl. Phys. **76** (1994) 10.
- 2) A. N. Dames and P. J. Hyde: International Patent WO92/12402 (1992).
- 3) W. Suenaga: U. S. Patent 5602527 (1997).
- 4) W. Suenaga and T. Takada: J. Magn. Soc. Jpn. **21** (1997) 11 [in Japanese].
- 5) W. Suenaga: J. Magn. Soc. Jpn. **22** (1998) 4 [in Japanese].
- 6) H. T. Savage, A. E. Clark and J. M. Powers: IEEE Trans. Magn. Magn **11** (1975) 1355.
- 7) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism* (Van Nostrand, Princeton, N. J. 1951) 554.
- 8) H. Shimizu: *Jiseitai Handbook* (The Handbook of Magnetic Materials), ed. S. Chikazumi *et al.* (Asakura, Tokyo, 1975) p.1176 [in Japanese].
- 9) W. Suenaga: J. Magn. Soc. Jpn. **22** (1998) 2 [in Japanese].
- 10) H. Shimizu and Y. Kikuchi: Tohoku University Dentsu Danwakai Kiroku **28** (1959) No.1, 43 [in Japanese].
- 11) R. Hasegawa: *Glassy Metals: Magnetic, Chemical, and Structural Properties* (CRC Press, Cleveland, 1983) p.169.
- 12) M. Matsumoto: *Jiki Kiroku* (Magnetic Recording) (Kyoritsu, Tokyo, 1972) p.44 [in Japanese].



記録材料技術本部

記録材料研究開発グループ

主任研究員

未永 涉

SUENAGA Wataru

Blockcopolymerization by Macroinitiators having Acetophenone-type Photoinitiator Moieties

TOKUDA Hiroyuki and Rainer B.FRINGS

Some photo-macroinitiators were synthesized by reaction of 4-(2-hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone, corresponding prepolymers and several isocyanate compounds. These macroinitiators were used for photopolymerization of styrene and methacrylates to produce blockcopolymers. It was confirmed that polyurethane-*b*-polystyrene and polyurethane-*b*-polyisobutylmethacrylate were formed by using polyurethane type photo-macroinitiator with high yield. Polydimethylsiloxane-*b*-polymethylmethacrylate, polyester-*b*-polymethylmethacrylate and polystyrene-*b*-polymethylmethacrylate were also synthesized with the similar method.

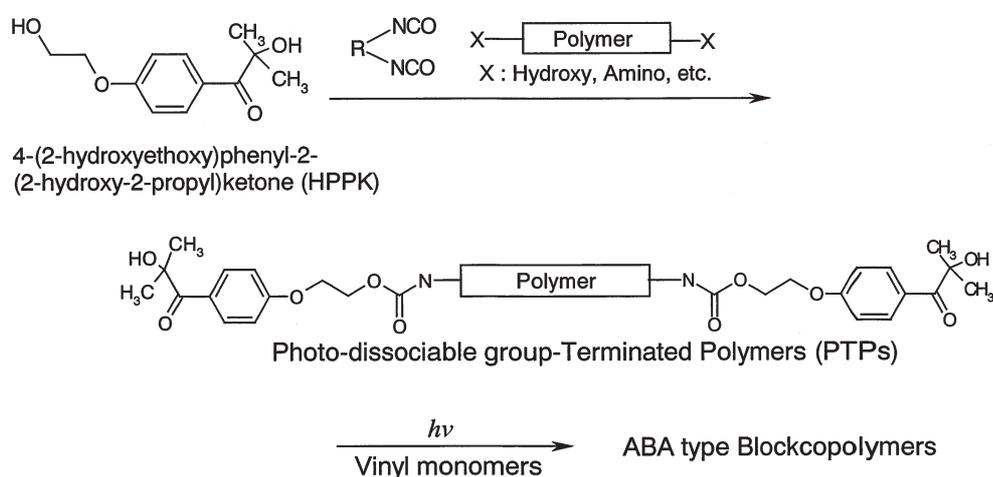
1 Introduction

Development of synthetic technology for structurally regulated polymers such as block- and graftcopolymers has been an attractive field in chemical industry. For example, in the field of emulsifiers, compatibilizers, surface modifiers and so on, the structure of the additives strongly influences the properties of final products. Therefore the selection of additives is one of the key-technologies when a new product is developed. If a tailor-made additive having a suitable structure for individual products can be synthesized, it could be possible to give the best performance for the products.

In the synthesis of block- and graftcopolymers, utilizing light-induced initiation has an advantage because it is applicable at low temperatures, especially at room temperature, compared to other thermal methods of free radical polymerization.¹⁾ Besides, it is

easier to produce polymers having specific structures because of the selective absorption of photo-dissociable groups. And it is expected to have the advantage of higher productivity, when products like films are produced.

It is well-known that 4-(2-hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone (HPPK) shown in Scheme-1 is a useful water soluble photoinitiator. The photo-dissociable group of HPPK is thermally stable. Furthermore, HPPK has two hydroxyl groups as modifiable reactive groups. Accordingly it can easily afford photo-dissociable group-terminated polymers (PTPs) as photo-macroinitiators by reaction of hydroxy- or amino-terminated polymers with diisocyanate compounds. Then ABA type block copolymers can be produced by photopolymerization of some vinyl monomers. This paper describes the results obtained by using this technique.



Scheme 1 Blockcopolymerization by PTPs

2 Experimental

2.1 Materials

4-(2-hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl) ketone (Irgacure 2959) was purchased from Ciba Specialty Chemicals. Styrene and methacrylate monomers were purified in the usual way, and distilled under reduced pressure just before the photopolymerization. Solvents and other raw materials from industrial resource were used without any treatment.

2.2 Preparation of photo-macroinitiators

2.2.1 Polyurethane type macroinitiator (PTPU)

Polypropyleneglycol (PPG-425, 39.8 g) and hexamethylene diisocyanate (HMDI, 16.4 g) were reacted under dibutyltin dilaurate catalysis (DBTDL, 55mg) in toluene (84.0 g) for 2.5 hr at 65 °C. Irgacure 2959 (0.9 mole eq./-NCO) was added to the solution, and it was reacted at 65 °C for 4 hr. The solution was evaporated to remove the solvent under reduced pressure.

2.2.2 Polyester type macroinitiator (PTPE)

Irgacure 2959 (4.9 g) and isophorone diisocyanate (5.0 g) were reacted under DBTDL catalysis (5mg) in MEK (15.0 g) for 2.5 hr. at 50 °C. A solution of polyesterdiol (Polylite ES56 from Reichhold, 35.8 g) in MEK (15.5 g) was added into the reaction solution, and it was stirred for 16 hr at 70 °C. The solution was poured into MeOH/H₂O = 95/5 (weight), and was dried under reduced pressure.

2.2.3 Polydimethylsiloxane type macroinitiator (PTPSi)

Irgacure 2959 (5.6 g) and isophorone diisocyanate (5.7 g) were reacted under DBTDL catalysis (5mg) in acetone (17.0 g) for 2.5 hr. at 50 °C. Aminopropyldimethyl terminated polydimethylsiloxane (PS510 from ABCR, 22.8 g) was added into the reaction solution, and was stirred for one night at room temperature. The solution was poured into MeOH/H₂O = 95/5 (weight), and was dried under reduced pressure.

2.2.4 Polystyrene type macroinitiator (PTPSt) Isocyanated HPPK

Irgacure 2959 (2.2 g) was reacted with an excess of hexamethylenediisocyanate (5.1 g) under DBTDL catalysis (8mg) in acetone (30.0 g) for 1.5 hr at 40 °C. After reaction, the reaction mixture was poured into petroleum ether, and reprecipitated once from toluene/petroleum ether. The product was used for the next reaction immediately.

Hydroxy group terminated polystyrene

Hydroxy group terminated polystyrene was syn-

thesized by polymerization of styrene (100.0 g) initiated by 2,2'-azobis(2-(hydroxymethyl) propionitrile) (VF-077 from Wako, 1.0 g) in toluene (100.0 g) for 5 hr at 80 °C. The polymer was reprecipitated twice from CHCl₃/methanol. (conversion : 14%, OH eq.= 1 mmole / 62.0 g assumed from the molecular weight)

Polystyrene type macroinitiator (PTPSt)

Hydroxy group terminated polystyrene (6.2 g) and a large excess of isocyanated HPPK (3.9 g) were reacted in toluene (90.0 g) with DBTDL (50mg) for 5 hr at 75 °C. The polymer solution was poured into methanol, and reprecipitated twice from CHCl₃/warm methanol. The polymer was dried under reduced pressure.

2.3 Photopolymerization

Photo-polymerization of styrene and methacrylates were carried out by using two fluorescence lamps (TL8W/08; product of PHILIPS, radiation power = 0.043 W/cm/lamp) from a distance of 2.6 cm in a sealed tube (made of DURAN glass) at room temperature. Conversion of monomer was determined by measurement of non-volatile components for 60 min at 110 °C.

In the case of photopolymerization by PTPSt, the reaction mixture separated into two phases after irradiation. MEK was added to the mixture until it becomes a clear solution before the non-volatile measurement.

3 Results and Discussion

3.1 Preparation of photo-macroinitiators

Photo-dissociable group-terminated polymers (PTPs) as photo-macroinitiators for blockcopolymerization were synthesized by reaction of HPPK and corresponding hydroxy- or amino-terminated polymers with diisocyanate under dibutyltin dilaurate (DBTDL) catalysis according to Scheme 1.

Polyurethane type photo-macroinitiator (PTPU, Fig.1) was synthesized by reaction of HPPK and corresponding polyurethane diisocyanate from polypropyleneglycol (PPG) and hexa-methylene-diisocyanate (HMDI).

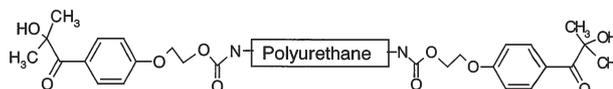
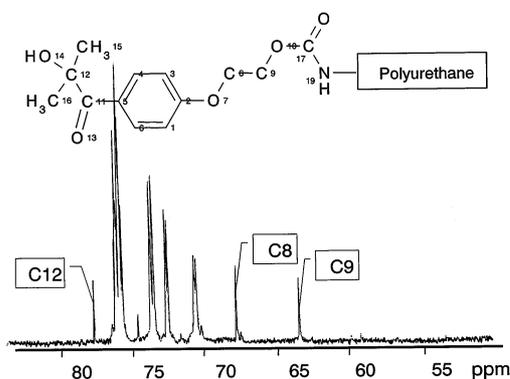
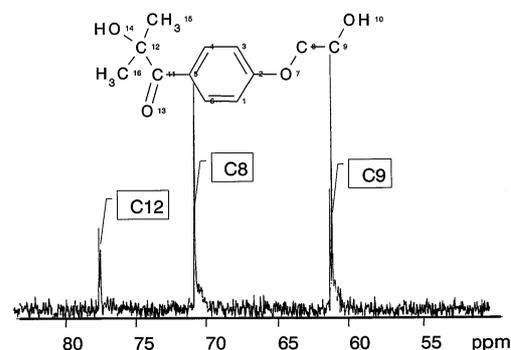


Fig. 1 Polyurethane-type photo-macroinitiator (PTPU).

HPPK has two hydroxyl groups as modifiable reactive groups: one is the primary OH-group, the other is the tertiary OH-group. It is expected that the reactivity of the primary OH-group is higher than the tertiary one

Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of PTPU.

with isocyanate group. ^{13}C NMR spectra of PTPU and HPPK between 50 and 85 ppm are shown in Fig.2 and Fig.3. In the case of PTPU, the peaks of carbons at the 1-position and the 2-position of primary OH-group were shifted completely. The peak of a carbon at the 1-position of tertiary OH-group, on the other hand, was not shifted, in contrast to the primary one. Accordingly it is considered that only the primary OH-group of HPPK react with the isocyanate group under this

Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of HPPK.

condition.

GPC measurement of PTPU was carried out with both RI and UV detection with polystyrene standards in THF. The results are shown in Table 1 and Fig.4. The chromatograms of RI and UV detectors showed different forms, especially in the range of higher molecular weights. The polyurethane segment of PTPU, which has an aliphatic structure from PPG and HMDI, has little UV absorption in the GPC measurement. Therefore, in this reaction, HPPK reacts with polyurethane diisocyanate having low molecular weight, and a small amount of polyurethane of higher molecular weight having no HPPK moiety remained in the PTPU.

Polyester type (PTPE), polydimethylsiloxane type (PTPSi) and polystyrene type photo-macroinitiator (PTPSt) were also obtained. Molecular weights of these PTPs calculated by GPC are shown in Table 1. By using this method, there are many possibilities to synthesize other various types of PTPs.

3.2 Photopolymerization of vinyl monomers by PTPU

Photopolymerizations of styrene and isobutyl methacrylate (iBMA) were carried out with different PTPU/monomer ratios in toluene. After the photopolymerization, the reaction mixture was evaporated to remove toluene and residual monomer in the dark, and further dried under reduced pressure in the dark at 50°C over night. The conversion of styrene was calculated from the non-volatile components. Experimental details and results are shown in Table 2.

The concentration of PTPU influenced the yield of blockcopolymer. The conversion of the monomers increased with increasing proportion of PTPU. This may be due to the different concentration of the photo-initiator units in PTPU. Polymerization rate of styrene is very slow compared with the rate of iBMA. The conversion of iBMA for 10 hr reached 86% in the case of PTPU/iBMA=25/75 (run 2b in Table 2), compared with the case of PTPU/St (run 1c in Table 2). It is

Table 1 Molecular Weight of Synthesized PTPs

Macro-initiator	Type	Detector of GPC	Molecular weight(g/mole)		
			Mn	Mw	Mw/Mn
PTPU	Polyurethane	RI	4,100	19,000	4.66
		UV ^{*)}	2,700	11,000	3.95
PTPE	Polyester	RI	4,700	7,700	1.63
PTPSi	Polydimethylsiloxane	RI	10,000	16,000	1.55
PTPSt	Polystyrene	RI	91,000	180,000	1.98

^{*)} UV detector: 254nm

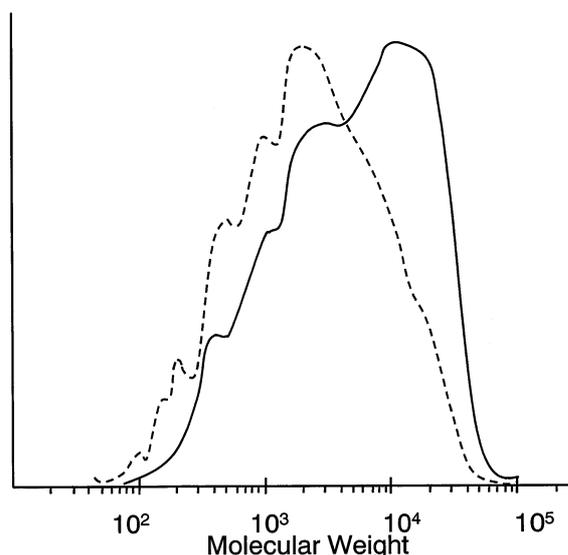


Fig. 4 GPC chromatogram of PTPU.

RI detector (—), UV detector (---)

Table 2 Photopolymerization Initiated by PTPU

Run	Feed					Irradiation time (hr)	Conversion of monomer (%)
	PTPU (g)	St (g)	iBMA (g)	Toluene (g)	PTPU/Monomer (wt./wt.)		
1a	none	4.00	-	none	-	15	4
1b	0.20	1.80	-	2.00	10/90	15	24
1c	0.50	1.50	-	2.00	25/75	15	43
1d	1.00	1.00	-	2.00	50/50	15	58
1e	1.40	0.60	-	2.00	70/30	15	80
2a	0.20	-	1.80	2.00	10/90	10	78
2b	0.50	-	1.50	2.00	25/75	10	86
2c	1.00	-	1.00	2.00	50/50	10	99

Table 3 Composition of Reaction Mixture (1), Polymerization of Styrene by PTPU

Run	Conversion ^{*)} of St (%)	Composition of reaction mixture (wt.%)			Molecular weight (Mw, g/mole)		
		Insoluble part	Soluble in methanol	Soluble in cyclohexane	Insoluble part	Soluble in methanol	Soluble in cyclohexane
1b	24	60	1	39	79,200	-	27,100
1c	43	67	3	30	65,700	17,700	15,000
1d	58	84	5	11	53,800	15,900	5,100
1e	80	86	9	5	46,900	31,000	1,100

^{*)} polymerization time: 15hr

known that phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone (Irgacure 1173) acts very effectively as an initiator for curing systems based on methacrylates because the triplet-excited phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone is much less effectively quenched by methacrylate compared with styrene.²⁾ That is one of the reasons why the rate of styrene block-copolymerization is slower than the rate of iBMA in this system.

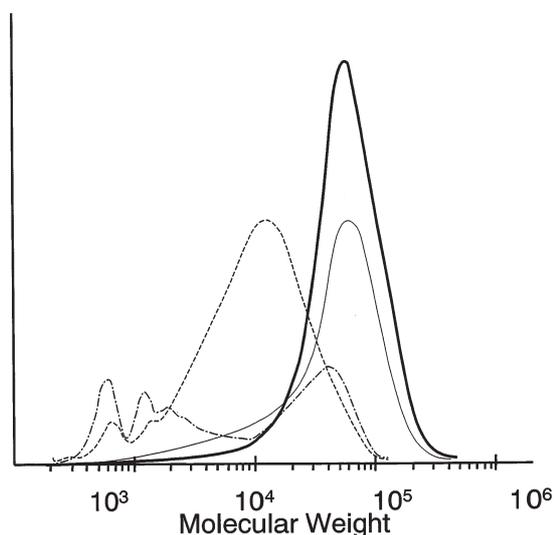


Fig. 5 GPC chromatogram of extracted polymers of run 1c.

Reaction mixture (—), Insoluble (---),
Soluble in methanol (-·-·-),
Soluble in cyclohexane (·-·-·)

3.3 Extraction of styrene-blockcopolymers by PTPU

The reaction mixture containing polyurethane-*b*-polystyrene and both homopolymers was separated by extraction due to its different solubility in boiling methanol and cyclohexane. The turbid extract solutions of the reaction mixture were centrifuged at room temperature for methanol extraction, and at 40°C for cyclohexane extraction because polystyrene is soluble in cyclohexane above 35°C. Experimental details and results are shown in Table 3 and Fig.5.

The composition of the reaction mixture shows that the majority of the mixture is insoluble, i.e., polyurethane-polystyrene blockcopolymer. Furthermore the GPC chromatogram also shows that the main part of the reaction mixture is the insoluble part. In all cases, both homopolymers that are soluble in either solvent were detected in the mixture. However the soluble parts are contained in very small amounts. Especially the composition of the insoluble part of run 1d and 1e reached 84% and 86%. These results indicate that this technique is as effective as the blockcopolymer synthesis by using iniferter-systems,³⁾ macroazo-systems⁴⁾ and macroperoxide-systems,⁵⁾ which are well known as techniques to achieve high yield, about 80 wt% of blockcopolymers.

Blockcopolymer syntheses with macroinitiators having terminal benzoin methyl ether group were reported by Yagci et al.⁶⁾ (Fig.6).

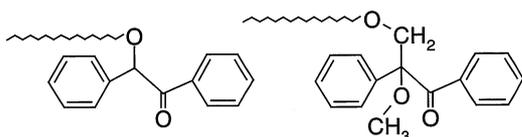
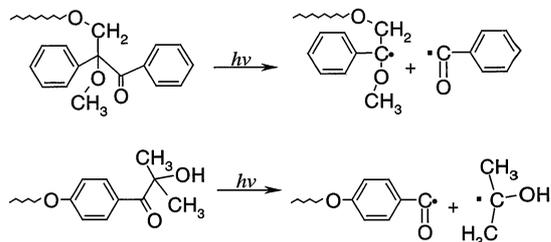


Fig. 6 Photo-macroinitiators having benzoin methyl ether group.

In the case of benzoin methyl ether, UV-irradiation of the macroinitiator resulted in the generation of a pair of radicals. Both radicals are capable of initiating the polymerization of unsaturated monomers. By this means, a mixture of homopolymer (initiated by benzoyl radicals) and block copolymer is produced. Therefore the content of blockcopolymer in the reaction mixture is not so high. On the other hand, UV-irradiation of the alkylphenone moiety in PTPU causes α -cleavage and provides benzoyl radicals bound to the polymer chain end and 2-hydroxy-2-propyl radicals (Scheme 2). From our results, it is suggested



Scheme 2 Photochemical Reaction of Polymer Chain End of Macroinitiators

that the initiation activity of the both radical species is different, and that the 2-hydroxy-2-propyl radicals have little initiation activity in this system. This is one of the reasons of the high yield of block-copolymer formation by using this technique.

IR measurements of the soluble and the insoluble part of the mixture were also carried out. In the chart of the soluble part in cyclohexane, both of the two peaks were observed at 699 and 759 cm^{-1} assigned to polystyrene and the peak at 1718 cm^{-1} assigned to polyurethane. And in the case of the soluble parts in methanol, both peaks were also observed. Therefore both soluble parts most probably contain polyurethane-*b*-polystyrene, where one block has only a short block length.

Homo-polystyrene, the soluble part in cyclohexane, increases with increasing ratio of styrene monomer to PTPU. As shown in Fig.4, PTPU contains low molecular weight part having HPPK moieties. A part of homo-polystyrene may be formed by

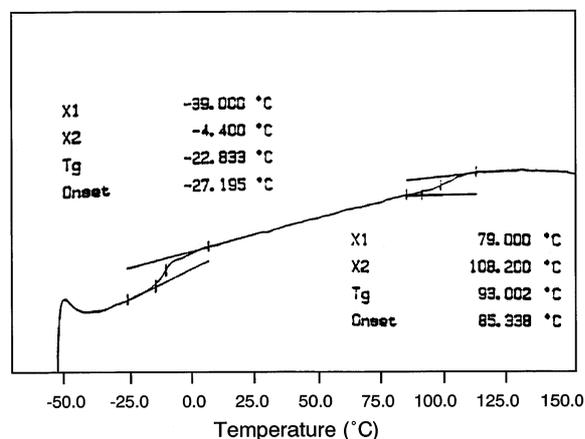


Fig. 7 DSC curve of insoluble part of run 1b.

photopolymerization initiated by the PTPU oligomers such as HPPK-HMDI-HPPK. Furthermore styrene monomer polymerized a little without initiator under this condition, as shown in Table 2 (run 1a). Therefore, the formation of the homo-polystyrene may be not only due to photopolymerization initiated by HPPK moieties, but also due to self-polymerization of styrene and/or chain transfer reactions in this polymerization system. On the other hand, homo-polyurethane, the soluble part in methanol, increased with decreasing proportion of styrene monomer to PTPU. The GPC chromatogram of the soluble part in methanol roughly indicated two distributions, one is the part over 10,000, and the other is below 10,000. The higher one is very similar to the high molecular weight part having no HPPK moiety in PTPU described above (see Fig.4). Therefore, it seems that the soluble part in methanol is formed not only by inactivation of PTPU but also from the polyurethane having no HPPK moiety.

Tg of the insoluble part was measured by DSC. Tg of PTPU and homo-polystyrene were measured previously, and a Tg of -31°C for PTPU and of 99°C for homo-polystyrene were obtained. DSC curve of insoluble part of run 1b in Table 2 is shown in Fig.7. Two shoulder peaks were observed in the DSC curve, and Tg's of -23 and 93 were calculated. Therefore it seems that both Tg's can be assigned to the polyurethane segment and the polystyrene segment of polyurethane-*b*-polystyrene. In the case of run 1c, two shoulders were also observed similarly. However in the case of run 1d and 1e, only one peak on the basis of polyurethane was observed. This may be due to the short chain length of the polystyrene block, so that no real polystyrene Tg-peak appeared but only a shoulder.

3.4 Extraction of iBMA-blockcopolymers by PTPU

The reaction mixture containing polyurethane-*b*-poly-iBMA and both homopolymers was separated by extraction based on the different solubility of polyurethane segment and poly-iBMA segment. In all cases, the extracted solutions were dispersed.

Table 4 Composition of Reaction Mixture (2), Polymerization of iBMA by PTPU

Run	Conversion ^{*)} of iBMA (%)	Composition of reaction mixture (wt.%)			
		Insoluble part	Dispersed in methanol	Dispersed in cyclohexane	Dispersed in both
2a	78	2	15	81	2
2b	86	2	20	56	22
2c	99	1	21	14	64

*) polymerization time: 10hr

Table 5 Photopolymerization of MMA Initiated by PTPs

Run	Macro-initiator (PTP)	Feed				Conversion ^{*)} of monomer (%)	Molecular weight(g/mole)		
		PTP (g)	MMA (g)	Solvent ¹⁾ (g)	PTP/MMA (wt./wt.)		Mn	Mw	Mw/Mn
3	PTPE	0.50	1.50	2.00	25/75	57	14,000	54,000	3.90
4	PTPSi	0.50	1.50	2.00	25/75	55	32,000	87,000	2.75
5	PTPSt	1.00	1.00	2.00	50/50	46	(See Table 6)		

1) Run 3 and 4 : acetonitrile, Run 5 : toluene

2) Polymerization time : 4 hr

Table 6 Composition of Reaction Mixture (3), Polymerization of MMA by PTPSt

Run	Conversion of ^{*)} MMA (%)	Composition of reaction mixture (wt.%)			Molecular weight (Mw, g/mole)		
		Insoluble part	Soluble in acetonitrile	Soluble in cyclohexane	Insoluble part	Soluble in acetonitrile	Soluble in cyclohexane
5	46	78	13	9	261,000	82,000	161,000

*) polymerization time: 10hr

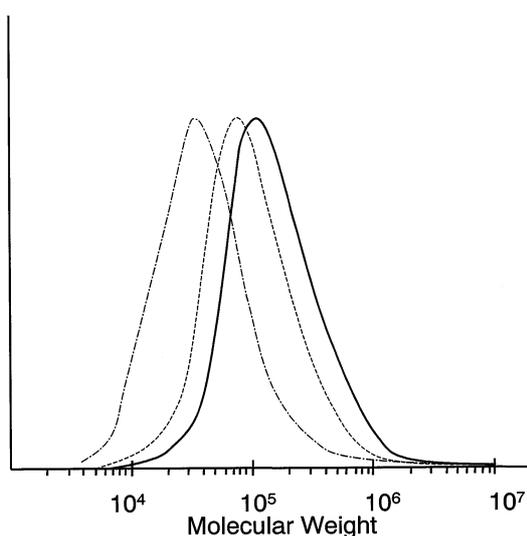


Fig. 8 GPC chromatogram of extracted polymers of Run 5. Insoluble (—), Soluble in acetonitrile (---), Soluble in cyclohexane (----)

Experimental details and results are shown in Table 4.

The results of the extraction were quite different from the case of polyurethane-*b*-polystyrene. The turbid solutions were tried to separate into each component by centrifugation. However it was inseparable into each component clearly. Most of the reaction mixture was dispersed in either methanol or cyclohexane, and a small amount of precipitate was obtained. This insoluble part shows a different solubility from the both homopolymers, i.e., polyurethane-*b*-poly-iBMA. An interesting point is, that some part of the mixture could be dispersed in both methanol and cyclohexane, especially in the case of PTPU/iBMA=50/50 (run 2c in Table 4). This dispersed part in both solvents also shows a different solubility from both homopolymers, namely this part could be also polyurethane-*b*-poly-iBMA which is composed of a long chain of either polyurethane or poly-iBMA and a short chain of the other segment.

3.5 Photo-polymerization of methylmethacrylate by using various PTPs

Photopolymerizations of methylmethacrylate (MMA)

by using other photo-macroinitiators, polyester type (PTPE), polydimethylsiloxane type (PTPSi) and polystyrene type (PTPSt) shown in Table 1, were carried out to obtain corresponding blockcopolymers. Experimental details and a molecular weight of the reaction mixtures containing blockcopolymers are shown in Table 5.

It was confirmed that MMA was polymerized by irradiation in all cases. Accordingly it is considered from these results that the corresponding blockcopolymers were formed similarly to the case of the experiment by using PTPU.

In the case of photopolymerization by PTPSt, the mixture of blockcopolymer and homopolymers was separated by extraction with cyclohexane and acetonitrile. The reaction mixture after irradiation separated into two phases, a somewhat cloudy solution and a white precipitate. MEK was added to the mixture until it becomes a clear solution. The solution was poured into methanol, and the polymer was dried under reduced pressure.

The composition of the reaction mixture shown in Table 6 shows that most of the mixture was insoluble, i.e., polystyrene-polyMMA blockcopolymer. This result indicates that styrene type photo-macroinitiator also acts very effective for the synthesis of vinyl polymer-vinyl polymer blockcopolymers. The molecular weight of soluble part of the reaction mixture in cyclohexane is very similar to PTPSt, and the insoluble part has a higher molecular weight than PTPSt. A GPC chromatogram of the separated polymers is shown in Fig.8.

4 Conclusion

It has been demonstrated that HPPK which has a modifiable functional group can easily react with various pre-polymers, and that photo-dissociable group-terminated polymers containing HPPK act as effective photo-macroinitiators for blockcopolymer synthesis. Polyurethane -*b*- polystyrene were synthesized in very high yield, and could be easily separated from the reaction mixture. Our results indicate that this technique is one of the most effective methods to achieve high yields in blockcopolymer synthesis. By using this technique, it is possible to synthesize various blockcopolymers with interesting properties, which might be useful as e.g. polymeric emulsifiers and compatibilizers.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge Dr. Hiroshi

Kinoshita for helpful technical discussions.

本稿は、「Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.12, p.141 (1999)」に掲載された報文をもとに加筆修正したものである。

References

- 1) Y.Yagci and W.Schnabel, *Prog. Polym. Sci.*, 15, 551 (1990)
- 2) A.Salmassi et al., *Polymer Photochemistry*, 2, 209 (1982)
- 3) for example, T.Otsu and M.Yoshida, *Polym. Bull.*, 7, 197 (1982)
- 4) for example, A.Ueda and S.Nagai, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 22, 1783 (1984)
- 5) for example, S.Suzuki, Y.Moriya and T.Yamamoto, *Kobunshi Ronbunshu*, 44, 81 (1987)
- 6) Y.Yagci and A.Oenen, *J. Macromol. Sci-Chem.*, A28, 129 (1991)



樹脂第一技術本部
UV樹脂技術グループ
主任研究員
徳田 博之
TOKUDA Hiroyuki



DIC Berlin GmbH
R&D Laboratory
Head of Department Polymer Synthesis
Rainer B.FRINGS

New Offset Ink Series with Less than 1% of VOC

“New Champion Naturarith® 100”

低VOC型枚葉インキ「ニューチャンピオン ナチュラルリス® 100」

平版インキ技術本部

福田 幸一, 石井 秀夫

< 開発の背景 >

近年の環境問題への意識の高まりは工業製品の品質特性、製品仕様を大きく変えつつあります。環境対応に優れた会社は品質に優れた会社とのイメージもできつつあります。平版印刷産業においても種々の環境対応型製品が発売されてきました。溶剤中のアロマ成分を1%以下に削減したエコマーク対応インキ、リサイクルが困難なPP貼りに代わるUVクリヤーニス、カレンダーの留め金を廃止し、リサイクル可能にした熱圧着型カレンダー等です。この中で最も話題となったものが、大豆油インキです。大豆油インキの特徴はインキ中に使用される溶剤の代わりに大豆油を使用し、インキ中のVOC（揮発性有機化合物）を削減するものです。

しかしながらこの大豆油インキの問題点は、米国大豆油協会が定めた大豆油インキの定義が実用性を重視するあまり、従来インキに比べてVOCの削減量が充分ではない点にあります。

例えば枚葉インキの場合従来インキのVOCが30%前後であるのに対し、大豆油インキも20%前後ありVOCは約5~10%削減できにすぎません。

このような状況の中、当社はソニー株式会社殿より、真に環境対応となるインキの開発依頼を受け、VOCを極限まで削減し、かつ印刷適性が従来インキとほぼ同等となるインキの開発に着手しました。これがVOCが1%以下で溶剤分に100%大豆油を使用したインキ“ニューチャンピオン ナチュラルリス100”(以下、ナチュラルリス100と略記)誕生の発端です。

おかげさまで本インキは『99年日経優秀製品賞』を頂き社会的にも認知して頂くことができました。

< 製品の特徴 >

“ナチュラルリス100”は前述したとおり、VOC 1%以下*)で、溶剤分に大豆油を100%使用したインキです。組成面での従来の大豆油インキとの違いをTable 1に示します。4月以降に製造される“ナチュラルリス100”はこれをさらに発展させ全く溶剤を含まないゼロVOCインキとなっております。

Table 1 Ink Formulation

	Conventional Ink	Common Soy Ink	Naturarith 100
pigment	10-30	10-30	10-30
resin	30-40	30-40	30-40
vegetable oil	10-15	20-25	40-50
solvent	20-30	10-25	0
additives	0-5	0-5	0-5
	100%	100%	100%

*)VOC 1%以下の定義

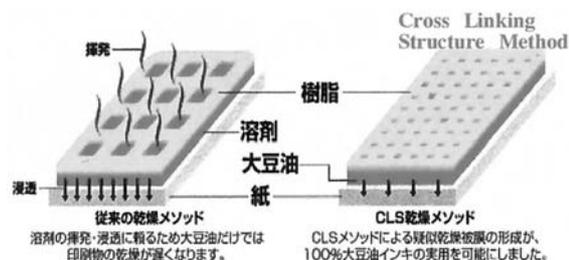
VOCの定義は米国EPAのMethod 24を採用しました。これはサンプルを110±5℃で1時間加熱し、水分量を除いた蒸発量をVOCとみなす方法です。

さて肝心のインキ性能が製品開発上最大の問題でした。平版インキを紙に印刷した場合、インキ皮膜中の溶剤が紙に浸透し(紙の毛細管現象)、インキ皮膜中の樹脂が析出することで、インキはセット状態となり印刷物が裏移りしなくなります。したがってセット状態を作る為には溶剤が必須であると考えられていました。

事実最初のVOC 1%インキのセットは非常に遅く、実用に耐えうるものではありませんでした。

溶剤が入っていないのにいかに速くインキをセット状態にするかについて種々議論・検討を行った結果、植物油が少し紙に浸透するとインキ皮膜の表面に非常に緻密な樹脂層が形成される樹脂を開発する事ができました。この緻密な樹脂層は従来の樹脂層と異なり、インキ被膜中の大豆油をインキ層の内部にとどめ、いわゆる疑似乾燥被膜を作り、インキをセット状態にする事ができます。当社ではこれをCLS (Cross Linking Structure)と呼んでいます。

この技術を基に種々の新規原料の検討等を行い、従来の一般インキ以上の速いセット性を確保できました。



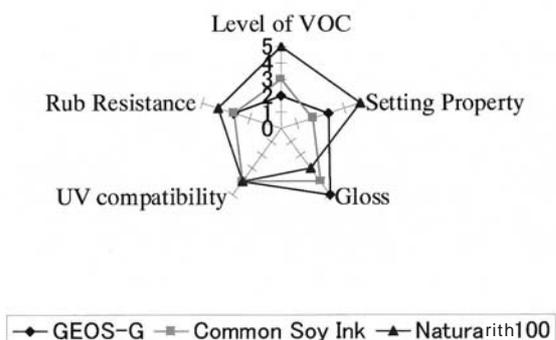


Fig.1 Ink characteristic.

Fig.1に一般枚葉インキ“GEOS-G”，一般大豆油インキ，“ナチュラルリス100”の特性値をレーダーチャートで示しました。

この図からわかるように“ナチュラルリス100”の特徴は、環境面（VOCレベル）とインキに必要な諸特性がうまく調和されている点にあります。特にセット性が従来インキよりも向上しているのは画期的といえます。以下に、もう少し詳細に“ナチュラルリス100”の特徴を述べます。

VOCレベル（環境面）

1960年代後半以降、有機溶剤と窒素酸化物が太陽光線の紫外線により光化学反応し、発生した光化学オキシダントによる大気汚染とこの光化学オキシダントによる針葉樹の枯死が、国際的な問題となりました。“ナチュラルリス100”は前述のようにVOCを極限までに減少させたインキであり、平版インキの環境対応インキとしては最高レベルのインキと確信しております。

セット性

“ナチュラルリス100”のセット性は従来インキと異なるセット性を示します。具体的にはFig.2に示すように時間

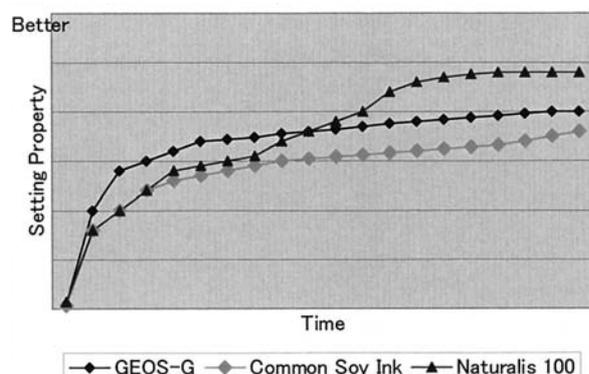


Fig.2 Setting property.

の経過によりインキの乾ききりが急速に向上する点にあります。この理由は前述したCLSにより強靱な疑似インキ被膜が形成された為と考えております。

光沢

残念ながら上記のようにセット性を速めると従来インキよりは若干光沢は劣りますが、実用レベルでは全く問題はないと考えております。インキのセット性と光沢のバランスを考えると従来インキ以上のパフォーマンスを持ったインキといえます。

耐摩擦性と後加工適性

本インキシリーズは強靱なインキ皮膜を持つ為に強い耐摩擦性と高い後加工適性を保っております。

< 将来の展望 >

平版インキの約30%が“ナチュラルリス100”タイプに変わると約14,000トン/年の石油系溶剤が削減できる計算になります。“ナチュラルリス100”は、このように環境面で素晴らしい特性を持っております。当社ではこの特性を活かすべく本インキの印刷適性、光沢等の諸特性をさらに向上させ、社会への普及を図り、提供していく義務があると考えております。

お問い合わせ先

本社 インキ営業推進部

TEL 03-5203-7826

Gravure ink for metallized package “XS-610”

メタライズドパッケージ用グラビアインキ「XS-610」

グラビアインキ技術本部

杉坂 茂揮，高橋 茂和

< 開発の背景 >

飲料容器分野では、従来の缶・ガラス容器に加え、PETボトル・スタンドパウチ・カートカンなど、素材・形状の多様化が進んでいます。その中、易廃棄・リサイクル対応可能な紙製の飲料容器が注目を浴びています。

紙製の飲料容器はチルド（10℃以下）で流通する「チルド・タイプ」と、常温で流通が可能な無菌充填包装「アセプティック・タイプ」の2種類に大別されますが、流通の便の良さから「アセプティック・タイプ」の割合が高くなっているのが現状です。また無菌充填包装の分野で、アルミ蒸着フィルムを原紙の外面に貼合し、金属光沢感を引き出した「メタライズド・パッケージ」が1997年に登場し、その優れた美粧性が市場で高い評価を得ています。

この「メタライズド・パッケージ」では被印刷基材が従来のコート紙からポリプロピレン（OPP）や、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチックフィルムになり、インキ設計の見直しが必要となります。当社では早期からこの紙製飲料容器用インキの開発に取り組み、この度環境に優しい包材にマッチした環境調和型インキ“XS-610”シリーズの上市に至りました。

< 製品の特徴 >

環境に優しいアルコール型インキ

トルエン等の芳香族系溶剤やメチルエチルケトン（MEK）等のケトン系溶剤を含まない、アルコール系溶剤主体のグラビアインキです。

印刷時の粘度調整には、アルコール系100%の溶剤にて希釈が可能です。

塩化ビニル系樹脂を使用しておりません

食品包材に使用されるインキは廃棄されることを宿命としています。“XS-610”シリーズは焼却処理時等に発生する有害物質の発生原因と考えられる塩化ビニル系樹脂を一切使用しておりません。

優れた印刷適性

印刷速度300m/min.を越える高速印刷においては、版かぶりや圧胴汚れなど印刷適性の更なる向上が求められます。“XS-610”シリーズは顔料分散技術、樹脂系の選択、及び評価技術を駆使し、高速印刷時にも優れた階調再現性と安定したロングラン印刷適性を実現しております。

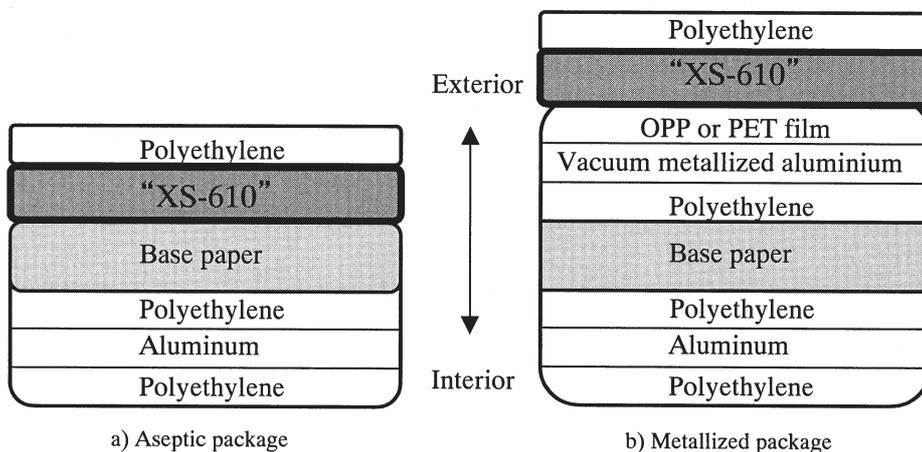


Fig. 1 Composition of the multi-layer container.

優れた透明性

「メタライズド・パッケージ」が有する金属光沢感を保持するために、透明性の優れた印刷インキが要求されます。“XS-610”シリーズは透明性の高い顔料の選定と分散機械の選定、顔料分散技術を駆使し、透明性の高いインキ皮膜を形成します。従って店頭では、アイキャッチ性の高い、高級感ある外観を得ることができます。

基材への優れた密着性

一般的なグラビアインキでは、被印刷基材に適した製品の使い分けが必要ですが、“XS-610”シリーズは、プレコート紙等の紙基材、及びポリプロピレン (OPP)・ポリエチレンテレフタレート (PET) 等のプラスチックフィルムに対する密着性が良好であり、広範囲に適用可能です。

優れたラミネート適性

容器の成形やインキ皮膜の保護のために、熱圧着可能なポリエチレン層がインキ皮膜上にラミネートされます。一般にポリエチレンのラミネート加工には接着剤やアンカー剤が使用されますが、“XS-610”シリーズの皮膜はこれらを必要とせずにポリエチレン層を直接ラミネートすることができます。又、得られたラミネート物は実用に充分な剥離強度を示します。

アセプティック充填適性

“XS-610”シリーズの皮膜は常温で流通可能な無菌充填包装「アセプティック・タイプ」における容器成型後の滅菌工程にも充分な耐性を有しています。

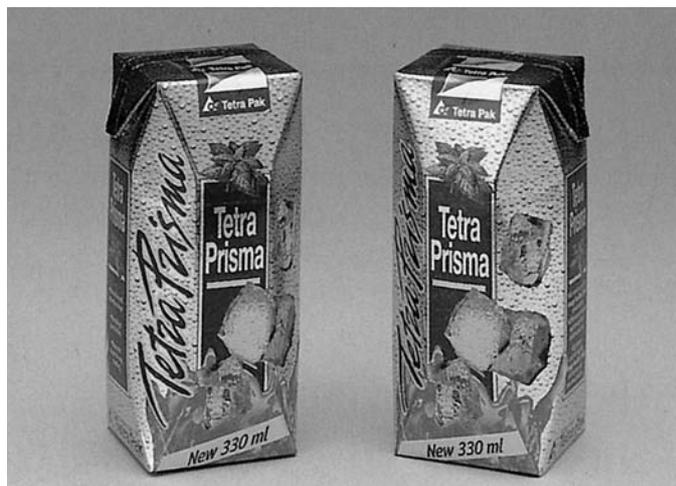
Table 1 Properties of “XS-610”

Surface	paper	OPP	PET
Adhesion	E	E	E
Scratch Test	E	G	E
Lightfastness	E	G	G
Peel strength(N/(15mm width))	0.30	0.25	0.35
Hot water (70° C) resistance	E	G	E
H ₂ O ₂ resistance	E	E	E

E : excellent , G : good , F : fair , P : poor

< 将来の展望 >

環境、安全、健康の問題は、我々企業にとって最重要課題のひとつとなっています。食品包装を主とする軟包材分野でも、包装の多様化、高機能化が進む中、包装材料自体の安全性や印刷現場での作業環境がますます重要視されています。“XS-610”シリーズはこれらの課題を解決するグラビアインキですが、さらなる今後の地球環境、安全性を考慮し、より安全で環境に優しいインキの開発研究に取り組んでいきます。



テトラ・プリズマ・アセプティック330スクエア (TPA330Sq)

写真提供：日本テトラパック株式会社

お問い合わせ先

吹田工場
 グラビアインキ技術本部
 グラビアインキ技術2グループ
 TEL : 06-6381-8413

Digital Asset Management System “Cudic®”

印刷業界向け画像データベースシステム「Cudic®」

印刷材料技術本部

藤岡 英男

< 開発の背景 >

紙媒体に加えてインターネットコンテンツ制作などの情報加工産業を目指す印刷業界では、文字や画像などのデジタルデータを共用・活用するためのデータベース構築が重要なテーマになっています。印刷会社のデータベースに対する期待は、DTPが普及、発展した1995年ごろから、急速に高まりを見せます。その理由としては、

自社の作業効率を追及

増大するデジタルデータの管理負荷軽減，データ消失などの事故防止，制作工程の効率化による納期短縮，トータルコストの削減。

クライアントに利便性を提供

商品情報データベースやデータベースを応用した受発注支援システムを提供。顧客との関係強化を狙う。

情報の二次利用による新規ビジネスへの参入

インターネットコンテンツやCD-ROM制作の支援システムとして活用。マルチメディア市場への展開を狙う。

があります。

当社は、こうした印刷業界の要求仕様に応える画像データベースソフトウェア“Cudic”を開発、上市しました。

< 製品の特徴 >

“Cudic”は、フルカスタマイズデータベースの開発で得たノウハウを投入し、導入と同時にすぐ運用できるパッケージソフトウェアとしたことにより、データベース構築の手間、期間、コストを大幅に削減できるクライアント・サーバ型の文字画像統合データベースです。

データベースのエンジン部にSYBASE社のRDBMS(Relational Database Management System)を採用、DTPサーバとの組み合わせにより、強力なスケラビリティ、オープン性、データ保全性を確保しています(Fig.1)。

以下に、“Cudic”の主な特徴を示します。

使いやすいインターフェース

直感的で使いやすいユーザインターフェースを備え

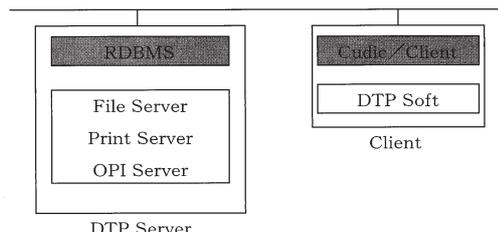


Fig. 1 Cudic architecture and interface.



Fig. 2 Cudic graphical user interface.

(Fig.2)，リレーショナルデータベースの知識に乏しいユーザでも無理なく、データベース運用ができるように作られています。

また、操作や管理形態のテンプレートを利用した、柔軟で強力なカスタマイズ機能を有していますので、目的に合致したデータベース構築が可能です。

高速な処理速度

一般の画像データベースでは、画像はビットマップ形式としてテーブルに格納しますが、管理数の増加に伴ってテーブルが肥大化し、データベース処理速度の低下を招く恐れがあります。

“Cudic”は、画像を管理する情報(文字や数値、表示用画像)のみテーブルに登録し、画像データ本体は独立して保管する、独特のデータベース構造を持っています。このため、容量、管理点数に影響を受けにくいフラットな速度性能を実現しています。

簡単な検索・登録操作

“Cudic”は、3種類の属性(分類・ファイル項目・グループ項目)で画像を管理します。これらすべての項目で検索できますので、目的の画像を迷うことなく瞬時に閲覧、使用することができます。

一方、データベースへの画像登録は、ファイルをドラッグ&ドロップするという極めて簡単な操作で行うことができます。また、画像に附随する商品名やJANコードなどの文字情報は、CSV形式の情報を取り込むこともできますので、Excelデータで入稿されたカタログ掲載情報などを簡便にそして正確に登録することが可能です。

多彩な管理機能

プリプレス特有のファイル管理

DTP制作では、DCS(5ファイル形式)やOPI(Open Prepress Interface)運用時の実画像/粗画像などのプリプレス特有の画像ファイルが存在します。“Cudic”は、これら画像の管理機能が強化されていますので、一般の画像データベースでは成し得ない、DTP制作現場に対応したデータベース運用を実現しています。

履歴管理

データの登録日、更新日、最終使用日、使用回数などの履歴を管理しますので、画像の使用状況の把握や一定期間使用されていない画像の削除判断などが行えます。

セキュリティ管理

データベースを使用するユーザー毎に詳細なアクセス権の設定ができますので、画像を公開するユーザや、情報を更新できるユーザを限定する、といったユーザ管理、セキュリティ管理が柔軟に行えます。

画像変換機能

“Cudic”の画像変換機能を利用すれば、印刷用途の高解像度データ(EPSF)からCD-ROM、インターネット用といったマルチメディア用途の画像データ(JPEG)を自動生成することもできます。解像度を任意に指定できますので、用途に応じて、適切なJPEG画像を生成し、管理することができます。

他のソフトウェアとの連携

“Cudic”は、Apple Scriptの仕組みを利用して他

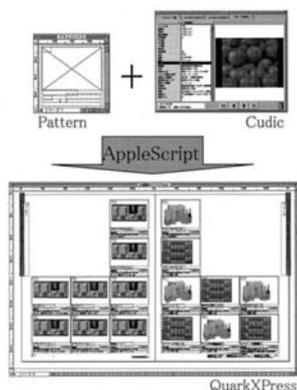


Fig. 3 Database publishing system by the combination of QuarkXPress and Cudic.

のソフトウェアとの連携が行えます。現バージョンでは、QuarkXPress(ページ編集ソフト)との連携に対応、“Cudic”に登録された文字画像情報を自動的に編集ソフトのページ上に流し込むことができます。制作効率向上とミス防止を実現しています(Fig.3)。こうした連携機能は、データベースを幅広い分野で有効活用する為に重要な機能になっています。

遠隔利用を考慮した設計

ネットワークプロトコルとしてWAN環境で標準的なTCP/IPを採用しているため、ISDN回線で接続された端末に“Cudic”のクライアントソフトウェアを投入することにより、ローカルな環境での使用と同じ操作が行えます。また、表示用画像は、転送効率を考慮した最適化が図られていますので、実用的な速度でのデータベース操作が可能となっています(Fig.4)。

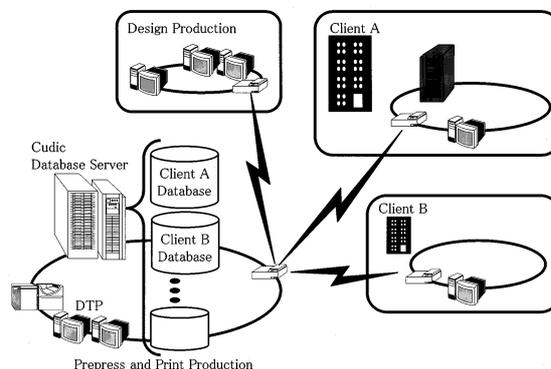


Fig. 4 Cudic network diagram.

< 将来の展望 >

印刷業界の様々な用途に適応するよう、今後もソフトウェア開発を進め、“Cudic”で培ったノウハウを生かすべく、新たな応用を図っていきます。

これに加えて、ラインアップの充実を図ります。既にイントラネット・インターネットの環境からデータベースを利用する機能の開発に着手しています。この仕組みは、汎用のパソコンとインターネット用のブラウザからのデータベース利用を可能にするものです。印刷会社で構築したデータベースのより進んだ利用形態として期待されています。製品化に向け鋭意開発を進めていきます。

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。

お問い合わせ先

東京工場
印刷材料技術本部
印刷材料技術グループ
TEL:03-5392-2645

New Crystal Form of Indanthrone Blue Pigment

“FASTOGEN® Super Blue 6101”

新規結晶型インダンスロンブルー顔料

「FASTOGEN® Super Blue 6101」

顔料技術本部

鷲海 功

< 開発の背景 >

自動車外装用塗色の場合、その意匠性が非常に重要であり、使用される顔料の種類も多岐に及んでいます。しかし、従来から使用されている顔料では、新たな意匠性を醸し出すことが難しく、従来にない色相を有する顔料が望まれています。また、ここ数年間、ダークブルー調の塗色も多くなってきています。この塗色に用いられる青色顔料としては、フタロシアニン顔料がよく知られておりますが、Fig.1 に示すようなインダンスロンブルー顔料も挙げることができます。

インダンスロンブルー顔料 (C.I.Pigment Blue 60) は、赤味の青色で耐候性等に優れ、自動車外装用塗色としてアルミニウムやパールマイカ顔料と併用して使用されています。しかしながら、市販されている顔料の結晶型は α 型であり、ハイライト部¹⁾ は緑味、シェード部²⁾ は赤白く見えるといったフリップフロップ性³⁾ を示すため、深み感がありません。

インダンスロンブルー顔料の結晶型は、 α 型の他、 δ 型、 β 型さらには γ 型があることが知られています。当社は、 δ 型インダンスロンブルー顔料が色調的に特徴があり深みがあることを見出し、フリップフロップ（方向）性の少ない赤味ブルーである“FASTOGEN Super Blue 6101”を開発、上市いたしました。化学構造的に見た場合、この顔料は既存化学物質であり、CAS No., 既存化学物質番号などの各種登録番号や法的規制等は、“FASTOGEN Super Blue 6070S”などの従来品と同一です。

< 製品の特徴 >

“FASTOGEN Super Blue 6101”は、C.I.Pigment Blue 60 に分類され、Fig.1 のような化学構造を有し、 δ 型の結晶型を有しています。

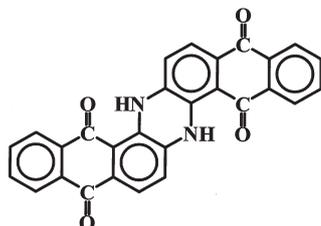


Fig. 1 C.I.Pigment Blue 60

結晶型

α 型、 δ 型結晶の粉末 X 線回折ピークを Table 1 に示します。 δ 型結晶の場合、 2θ が 6.3° 、 13.0° に特徴的なピークが存在し、 α 型結晶とは異なっています。

Table 1 X-ray Reflective Peak (2θ : deg)

Type	5.6	11.2	12.3	23.0	24.5	26.3	27.1
Type	6.3	11.1	13.0	16.6	22.5	23.8	27.0

色相

“FASTOGEN Super Blue 6101”と α 型の代表銘柄を用い、以下のようにしてフリップフロップ性を比較しました。すなわち、インダンスロンブルー顔料に対し同重量のアルミニウム顔料を混合したメタリック塗料の塗装板を作成し、入射角を 45° に固定し、受光角を変えた場合の色相角 (Hue angle: H^*) と彩度 (Chroma: C^*) を測定しました。その結果を変角色度図として Fig.2 に示します。

δ 型インダンスロンブルー顔料は、受光角が $60^\circ \sim 30^\circ$ のハイライト部の場合、色相角が約 270° と緑味の青に見えますが、受光角が $-15^\circ \sim -75^\circ$ のシェード部の場合、色相角が約 300° となり赤味の青に見えます。これに対して“FASTOGEN Super Blue 6101”のハイ

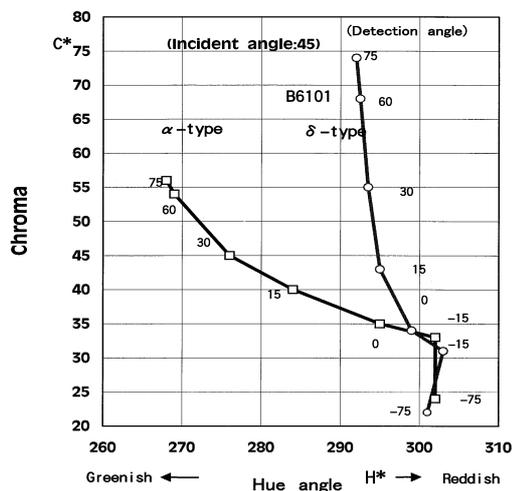


Fig. 2 Chromaticity diagram of metallic paint panel used C.I.Pigment Blue 60; Incident angle: 45° ; the numbers show detection angle.

ライト部の色相角は約290°であり、型の従来品よりかなり赤味ですが、シェード部の色相角も約300°であり、ハイライト部とシェード部の色相角の差が少なく、フリップフロップ性が少ないことを示しています。このことによって、濃色域では塗膜の深み感、厚み感が得られ、高級感を与えます。また、シェード部での明度が低下し、黒味になるため、自動車に塗装したときに引き締まって見えます。

耐候性

塗装板をフロリダで2年間屋外暴露し、暴露前後の色差を求めた結果を Fig.3 に示します。この結果より、“FASTOGEN Super Blue 6101”の耐候性は、型の従来品と同程度であることが判明し、優れた耐候性を有していることがわかりました。

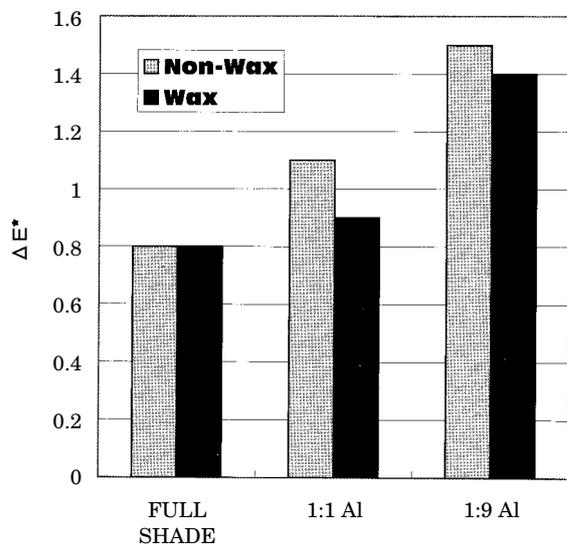


Fig. 3 Outdoor exposure test of paint panel for 2 years in Florida; Acryl-melamine.

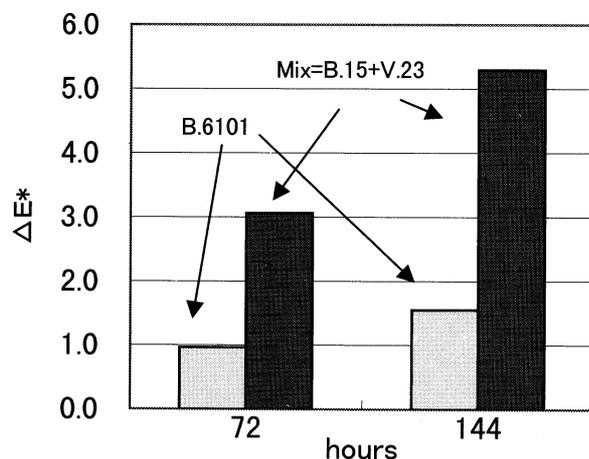


Fig. 4 Color difference of metallic paint panel to accelerated exposure test; Pig/Al=1/9.

また、このような赤味ブルーの色出しをする場合、銅フタロシアニン顔料にジオキサジンバイオレット顔料(C.I.Pigment Violet 23)を加える方法が一般的です。しかし、ジオキサジンバイオレット顔料の耐候性が銅フタロシアニン顔料に比べてやや劣るため、その使用範囲は限られています。“FASTOGEN Super Blue 6101”と混色系（銅フタロシアニン顔料とジオキサジンバイオレット顔料を用いて調色）とのメタリック塗膜（1/9 = 有機顔料/アルミニウム顔料）における促進耐候性試験の結果を Fig.4 に示します。

“FASTOGEN Super Blue 6101”は混色系よりも耐候性に優れています。従いまして、これまで耐候性に難のあった塗色にも使用できるようになり、塗色の範囲が広がります。

<今後の展望>

“FASTOGEN Super Blue 6101”は全世界の塗料メーカーに紹介中であり、特に自動車塗料用においては色相的に特徴があるため、デザイナーの皆様の好評を頂いています。また、自動車塗料以外の用途にも応用展開中であり、すでにバイク等に使用されております。今後、分散性の更なる向上や水性塗料系での諸適性の付与等により、ユーザーの皆様にさらに満足して頂けるような製品を提供していく予定です。

(注)

- 1)ハイライト部：正反射光が見える部分。
- 2)シェード部：正反射光以外の光が見える部分。
- 3)フリップフロップ性：見る角度により見える色が変化する現象。

お問い合わせ先

鹿島工場
 顔料技術本部
 顔料技術グループ
 TEL:0299-93-8164

High Chroma Turquoise Phthalocyanine Pigment

“FASTOGEN®Blue 10GN”

高彩度ターコイズ調フタロシアニン顔料

「FASTOGEN®Blue 10GN」

顔料技術本部

鷺海 功

< 開発の背景 >

塗料，プラスチック，印刷インキ用着色剤として，ブルーは銅フタロシアニン顔料(C.I.Pigment Blue 15)，グリーンは高八口ゲン化銅フタロシアニン顔料(C.I.Pigment Green 7, Green 36)が一般的に使用されています。また，ブルーとグリーンの間色は，ターコイズブルー色とも呼ばれ，これらの顔料が混合された形で使用されています。しかし，色相や構造の異なる顔料を混合すると，減法混色により色がくすむため，高彩度の色相を得るには限界がありました。

彩度を高くする一つの方法として，単一化学構造の顔料を用いることが挙げられます。銅フタロシアニンの場合，導入される塩素数が増加するにつれて色相が緑味に変化していきます。そこで，塩素数の異なる顔料を試作，評価し，平均塩素数が10である銅フタロシアニン顔料が，ターコイズブルー色で高彩度になることを見い出しました。さらに，本顔料の諸適性をさらに詳しく評価し，高彩度のターコイズブルー調銅フタロシアニン顔料“FASTOGEN Blue 10GN”を上市いたしました。この顔料は既存化学物質としても登録済みで，カラーインデックス番号はC.I.Pigment Blue 76です。

< 製品の特徴 >

“FASTOGEN Blue 10GN”は，Fig.1のような化学構造を有しています(n=10)。

本構造のポリクロルフタロシアニン顔料は，耐候性，耐熱性など，非常に優れた諸耐性を持ち，塗料やプラ

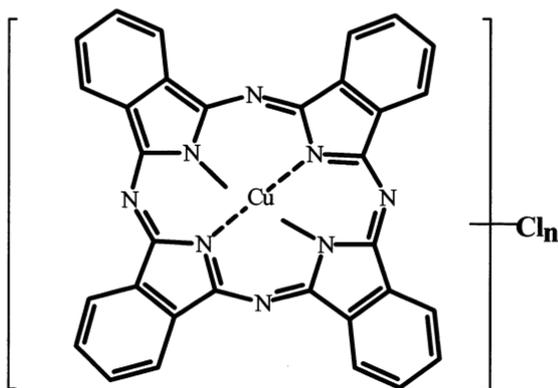


Fig. 1 C.I.Pigment Blue 76.

スチック着色用に適しています。

色相

“FASTOGEN Blue 10GN”は，ブルー顔料とグリーン顔料の混色系に比べ，非常に彩度の高いターコイズブルー色の顔料です。混色系（銅フタロシアニンプールと銅フタロシアニングリーン）との白希釈塗膜（青色顔料：酸化チタン顔料 = 5:5）での色相比較をFig.2 に示します。

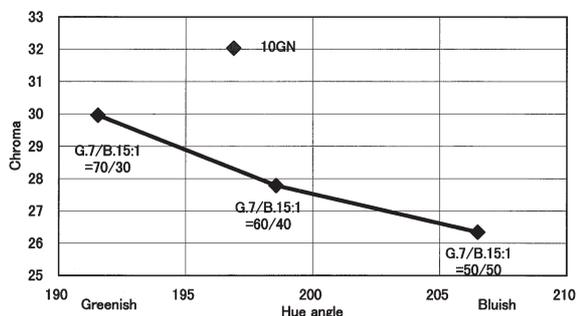


Fig. 2 Chroma comparison of the paint used Blue 10GN only with mixed paint; Pig/TiO₂ = 5/5.

同様に，メタリック顔料やパールマイカ顔料を含む塗料系においても，“FASTOGEN Blue 10GN”を使用することで，従来にない高彩度塗色が得られます。ま

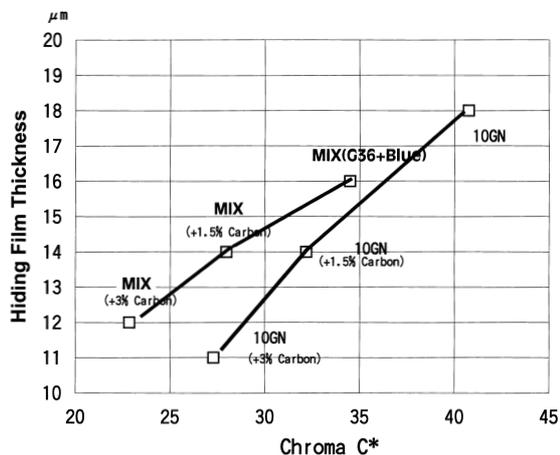


Fig. 3 Relationship between Chroma and Hiding film thickness on adding carbon black in metallic paint; Pig/Al = 5/5.

たフリップフロップ性*)が大きいことも特徴です。このように、“FASTOGEN Blue 10GN”を使用することにより調色の範囲を広げることが可能です。

また、隠蔽力を出すためのカーボンブラックのような「濁し」顔料を入れることができます。カーボンブラックを配合した塗料におけるメタリック塗膜（有機顔料：アルミニウム顔料 = 5:5）での完全隠蔽膜厚と彩度の関係を Fig.3 に示します。“FASTOGEN Blue 10GN”は、混色系に比べ同一隠蔽膜厚での彩度が高いことがわかります。逆に同一彩度を得るための完全隠蔽膜厚は薄く、これにより塗料使用量を削減でき、経済的です。

*) フリップフロップ性：見る角度により見える色が変化する現象。

耐候性

“FASTOGEN Blue 10GN”は、銅フタロシアンブルーや銅フタロシアニングリーンと同様、優秀な耐候性を有しています。

塗装板をフロリダで2年間屋外暴露した際の暴露前後の色差を Fig.4 に示します。

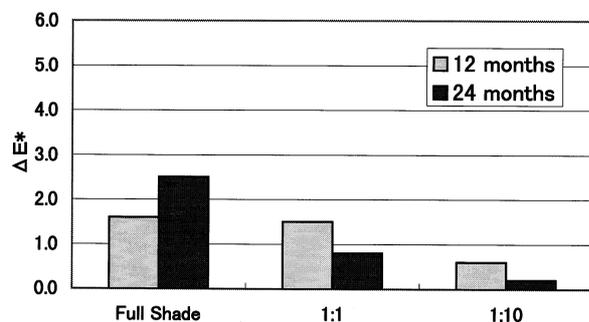


Fig. 4 Outdoor exposure test of paint panel coated with full shade and tinted by TiO_2 paint for 1 year and 2 years in Florida.

その他の性能

“FASTOGEN Blue 10GN”は、従来の銅フタロシアン顔料と同様、優れた耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を有しています。

< 将来の展望 >

“FASTOGEN Blue 10GN”は、色相面での特徴に加え、耐候性や耐熱性などの諸物性にも非常に優れているため、既に自動車塗料に使用されております。

今回は自動車塗料用顔料として必要なデータの一部をご紹介しましたが、今後、この顔料を広範囲に使用して頂けますよう、水性塗料、プラスチック着色用途向けなどのデータを拡充していく予定です。

お問い合わせ先

鹿島工場

顔料技術本部

顔料技術グループ

TEL:0299-93-8164

DVD Bonding Resin “ DAICURE®CLEAR SD-661 ”

DVD-ROM用新規接着剤 “ ダイキュア®クリア SD-661 ”

記録材料技術本部

橋内 崇

< 開発の背景 >

大量の情報を記録、再生するために光ディスクが注目を浴びています。特にDVD (Digital Versatile DiscまたはDigital Video Disc) はデジタル方式で音声・文字・映像を記録再生できるため、CDやビデオテープに置き換わる記録媒体として有望視されています。

DVDは2枚のディスクを貼り合わせた構造を有しているため、各種の貼り合わせ方法が検討されています。接着方法にはホットメルト型接着剤、粘着シート、カチオン重合型UV接着剤、ラジカル重合型UV接着剤等を使用する方法があります。DVD-ROM (再生専用DVD) の場合、CDの生産技術を展開できる点と接着剤層に光学的透明性が必要となるDVD-9にも対応できることから、ラジカル重合型UV接着剤が広く使用されています。

DVD-ROM用接着剤に求められる特性として、硬化性、反射膜に対する接着性、ディスクの耐久性があります。“ DAICURE CLEAR SD-661 ” はこれらの特性に優れ、世界中のユーザーに広く使用されています。

< 製品の特徴 >

“ DAICURE CLEAR SD-661 ” の代表的な物性値をTable 1に示します。DVD-9の場合、接着剤層の厚さは規格化されており、膜厚の均一性をコントロールしやすくするため、粘度を約600mPa・s前後となるように設計しています。また、DVDは記録密度が高くディスクの反りの影響を受けやすいため、反りを小さく抑える必要があります。アクリル系のUV材料にとって、硬化収縮は避けられない現象ですが、ディスクの反りを考慮すると、硬化収縮率はなるべく小さい方がよいといえます。そのため、新製品SD-661の硬化収縮率は6.7%と低い値に抑えています。

DVD-9に対応

DVD-ROMにはDVD-5、DVD-9、DVD-10、DVD-18の4種のフォーマットがあります。DVD-9はFig. 1に示すように、片方の基板 (半透明反射膜、L0) を通してもう片方の基板 (反射膜、L1) の情報を読みとるため、光学的に透明な接着剤が必要とされます。通常、L1にはアルミニウムが用いられますが、L0には金やシリコン化合物が使われています。そのため、貼り合わせた基板が容易に剥がれないようにアルミニウム反射膜、金やシリコン化合物等の各種半透明反射膜、およびポリカーボネート基板との接着性が必要になります。新製品SD-661はこれら各種反射膜やポリカーボネート基板との優れた接着性を示すため、DVD-9も含めたあらゆるタイプのDVD-ROMの生産に適用することができます。

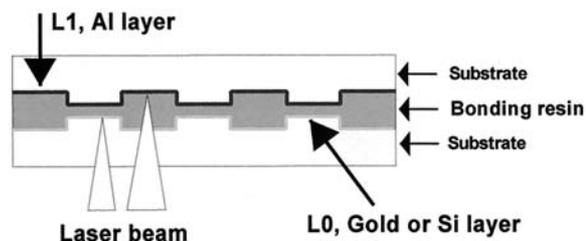


Fig. 1 Structure of DVD-9.

硬化性

DVD-ROM用接着剤は反射膜のついた基板を透過した紫外線で数秒以内に硬化する必要があります。紫外線が直接UVコート剤に照射されるCD用コート剤と比較し、より高感度化を図る必要があります。通常、アルミニウム反射膜は50 nm前後の厚さがあるため、基板を透過し減衰した非常に弱い紫外線でも十分硬化できるように光重合開始剤を選定し、配合量の最適化を行っています。

Table 1 Physical Properties of SD-661

Item	Typical data	Condition etc.
Before curing		
Color	Pale yellow	Visual
Viscosity	590 mPa·s	25 , Brookfield viscometer
Refractive index	1.498	n_D^{25} , Abbe
Surface tension	38 mN/m	23
After curing		
Tg	10	Measurement of dynamic viscoelasticity
Modulus		[($\tan \delta$) _{max}]
30	2 MPa	Rheovibron DDV IIEA
50	4 MPa	Frequency 3.5Hz
75	6 MPa	Temperature rising speed 3 /min
100	6 MPa	
Shrinkage on curing	6.7 %	Density method

高耐久性

DVDの長期信頼性を確保するためには、接着剤の特性に記録面の保護機能が要求されます。

耐久性は、高温高湿試験前後における信号特性で評価します。信号特性の劣化要因は、主としてアルミニウム反射膜の化学変化です。高温高湿の環境下で長時間ディスクを放置すると、アルミニウムが酸化され透明化し反射率が低下するために信号が読みとれなくなります。新製品SD-661では特に使用する原料を厳選し独自の処方を実施することによって、アルミニウムの酸化を防ぎディスクの高い信頼性を確保しています。

耐久性試験の例として、新製品SD-661で貼り合わせたDVD-9のエラーレート（PI error）をFig. 2に示します。80 95%RHの高温高湿条件下でもエラーレートの上昇がほとんどみられず、耐久性に優れたディスクを生産できます。

< 将来の展望 >

DVDはタイトル数も増え、プレーヤーの低価格化も進んできたため、今後一層普及が進むと考えられます。貼り合わせ方式もUV硬化型接着剤を用いる方式が主流となり、今後もその需要は拡大基調にあるといえます。さらに大容量化を目指してブルーレーザーの

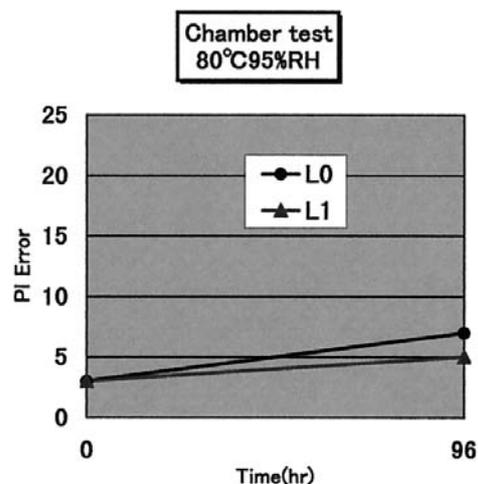


Fig. 2 Change in PI error of DVD-9 bonded with SD-661.

使用やコストダウンを目的として新規半透明膜の検討がなされており、それらに対応した接着剤を開発することでDVDの市場拡大をサポートしていきます。

お問い合わせ先

埼玉工場

記録材料技術本部 光学材料技術グループ

TEL: 048-722-8219

Water-base Coatings for Moisture-barrier Wrapping Paper “ PATELACOL® HB-500 ” Series

防湿包装紙用水性塗工剤「パテラコール® HB-500」シリーズ

樹脂第一技術本部

松崎 進, 柿沼 親雄

< 開発の背景 >

今日、湿気を嫌う製品（例えば紙製品）の防湿包装には、クラフト紙にポリエチレン樹脂をラミネートしたポリエチレンラミネート（以下ポリラミ紙と略記）製の包装紙が使用されています。その防湿性は、透湿度が約25g/m².24hrと優れ、様々な折り曲げ加工にも耐え得る耐久性を有しています。例えば、コピー用紙の包装紙、小麦粉等の食品用の袋や樹脂、セメント等の産業資材の袋など幅広い用途に使用されています。しかしながら、このポリラミ紙は樹脂フィルムがあるために、古紙として再生することが難しく、リサイクルされることなく、産業廃棄物として大量に捨てられています。

このような状況の中、一般廃棄物のうちの容器包装廃棄物について、消費者（分別してゴミを出す）、市町村（分別してゴミを集める）、事業者（ゴミを再商品化する）の3者の役割分担を決め、協力する仕組みを作ることを目的とした容器包装リサイクル法が2000年4月から完全実施の運びとなります。

当社は、このようなポリラミ包装紙の問題を解決すべく、代替材料の開発を進め、環境に優しくてリサイクル可能な水性防湿塗工用の樹脂を上市致しました。これにより、従来の樹脂では成し得なかった柔軟でブロッキングを起こさない塗工紙を得る事が可能となりました。

Table 1 Specifications of Moisture Barrier Coatings
“ Patelacol ”

Resin	HB-512	HB-521A	HB-523
N.V(%)	49-51	48-50	47-49
Viscosity (mPa·s)	50-100	100-500	100-500
pH	7.0-8.0	7.5-9.0	6.8-7.5

< 製品の特徴 >

“ PATELACOL HB-500 ” シリーズは、従来のポリエチレンラミネート防湿包装紙に代わりリサイクル可能な樹脂塗工タイプの防湿包装紙加工用に開発された塗工剤です (Table 1)。耐水性の高いSBRと撥水剤及び無機質充填剤からなり、各種塗工方式に合わせた粘度調整が可能で、紙に塗工し乾燥するだけで高い防湿性とリサイクル性を兼ね備えた防湿包装紙が得られます。

Table 2に “ PATELACOL HB-500 ” シリーズの応用例の評価結果を示します。

Table 2 Comparison of Moisture Barrier Papers Coated with "Patelacol"

Resin	HB-512	HB-521A with Al ₂ (OH) ₃	HB-523 with Al ₂ (OH) ₃	polyethylene laminated
Coating weight (g/m ²)	10-15	17-27	17-27	-
Moisture-permeability (g/m ² .24hr)	40-19	39-19	45-25	45-20
Repulping	Excellent	Fair	Good	Bad
Anti-blocking	Excellent	Good	Excellent	Excellent
Anti-slipping	Fair	Excellent	Excellent	Excellent
Main uses	Mill wrapper	Wrapper for PPC paper	Wrapper for PPC paper	Wrapper for PPC paper

防湿性：カップ法（JIS Z 0208）40 × 90%条件による透湿度（水蒸気透過性）により評価する。

離解性：3 cm角に切った包装紙を2.4%濃度になるように水を加え離解機にて所定時間攪拌し、目視評価する。

摩擦係数：動摩擦係数、静摩擦係数共に水平法にて測定（JIS P 8147）。

安全性

水系樹脂をベースとしているため、溶剤は一切含まず、又、残留モノマーが非常に少なく低臭気で、更にホルマリン等の有害物質を一切含んでおりません。

無機質充填剤使用

水蒸気透過性の低い無機質充填剤の併用により、防湿性が高く、摩擦係数の高い塗工紙が得られます。又、撥水剤の移行もほとんどなく経時的な防湿性の低下もありません。更に、無機質充填剤の粒子径を変更することで塗工後の表面平滑性と摩擦係数を調整することができます。

特殊撥水剤

撥水剤が塗工層上部へブリードしやすく、乾燥温度以下の融点を持つ撥水剤を使用することで、塗工乾燥後に傾斜構造をとり、防湿性、耐ブロッキング性を発揮します。

使用方法

塗工原紙にエアナイフコーターやブレードコーターを使って10～27 g/m² (Dry) 程度塗工し、120～160 で乾燥させます。

樹脂の選定は、得られる防湿紙の用途や樹脂塗工量と透湿度から選択可能です (Fig.1)。防滑性とリサイクル性がより必要な場合にはHB-523を、防滑性と防湿性が必要な場合には、HB-521Aを、防湿性とリサイクル性が必要で、樹脂塗工量を少なく抑えたい場合にはHB-512をご使用下さい。

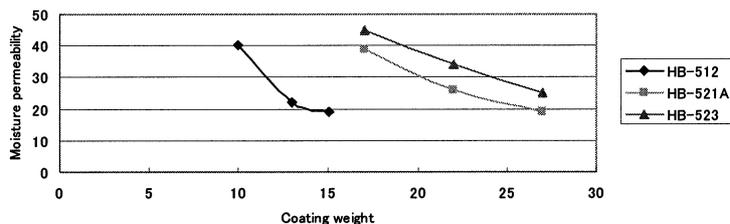


Fig.1 Moisture permeability of moisture barrier paper coated with " Patelacol " .

< 将来の展望 >

パテラコールHBシリーズは、塗工機に合わせた粘度調整が可能であり、塗工適性に優れている。

乾燥性が良好である。

折り曲げに耐え得る柔軟性と強度を兼ね備えている。

の特長を持ちながらもブロッキングを起こさない。

防湿性及び耐水性が良好である。

摩擦係数が高く、滑りにくい。

等の特徴を有しており、防湿加工 (各種防湿包装紙)、塗工紙のバックコート、カール防止といった幅広い防湿コーティング用途への応用が期待されます。

お問い合わせ先

関東ポリマ関連技術研究所

樹脂第一技術本部

紙繊維加工樹脂技術グループ

TEL:0436-41-4138

Reactive Polyurethane Hot Melt Adhesives

“Tyforce® H” Series for Lamination Systems

ラミネーション用ウレタン系反応性ホットメルト接着剤

「タイフォース® H」シリーズ

樹脂第一技術本部

丹羽 俊夫, 高橋 正比古

< 開発の背景 >

地球環境問題への関心の高まりから、接着剤業界においても水系化 無溶剤化の動きが活発化しています。当社では、無溶剤で高生産性を有し、かつ優れた接着性能、耐久性を有するウレタン系反応性ホットメルト接着剤 “タイフォース H”, “タイフォース NH” シリーズ (以下, “タイフォース H” シリーズと称す) を開発致しました。

“タイフォース H” シリーズは建材, 住設, 繊維, 車両等, 各種用途のラミネーションに使用されます。“タイフォース H” シリーズの優れた性能を100%発揮するためには, それぞれの用途に適したラミネーションシステムを選択することが重要です。当社では, 用途に適した品番の紹介と共に, 最適なラミネーションシステムの提案を行っています。

< 製品の特徴 >

“タイフォース H” シリーズは, 優れた作業性 (無溶剤及び瞬間接着性) と, 高性能 (高接着強度及び耐久性) を併せ持った接着剤です。Table 1に “タイフォース H” シリーズの代表品番の性状を, Table 2にフィルム物性を示します。

Table 1 Typical Properties of Tyforce H Series

	Tyforce H-800	Tyforce NH-122A
Appearance	slightly yellow solid	slightly yellow solid
Nonvolatile	100%	100%
Viscosity at 125	10000mPa·s	3000mPa·s
Open time at 23	8-10min.	over 10min.
Main use	Construction materials	Textile lamination

Table 2 Film Properties of Tyforce H Series

	Tyforce H-800	Tyforce NH-122A
Modulus 100%	4MPa	3MPa
Modulus 200%	5MPa	4MPa
Tensile strength	36MPa	43MPa
Elongation at break	800%	720%

“タイフォース H” シリーズの主な特長を以下にまとめました。

ウレタン樹脂100%の無溶剤型接着剤

末端にNCO基を持つウレタン樹脂100%で, 溶剤を全く含有していないため 乾燥工程は必要ありません。溶剤系接着剤や水系接着剤と比べてエネルギー消費量が少なく, かつ, 省スペース化が可能です。

瞬間接着性

加熱溶融して塗布を行い, 貼り合わせた後に瞬間接着性が発現します。この段階で次の工程に移ることが可能ですので, 接着工程の自動化, 高速化による大幅な生産性アップ, ひいては, トータルコストの低減が期待できます。

常温湿気硬化性

“タイフォース H” シリーズは空気中の湿気で硬化し, 架橋して網目構造となります。従って, 従来のホットメルト接着剤の欠点であった耐熱性が大幅に向上します。

低温塗布が可能

従来のホットメルト接着剤と比較して, 低温(100~120)での塗布が可能であり, 熱に弱い基材にも使用できます。

耐加水分解性, 耐光性

“タイフォース H” シリーズは, 特に耐加水分解性

Table 3 Light Stability of Tyforce NH-122A (Fade-O-meter test at 63)

	Tyforce NH-122A	Conventional Polyurethane hot melt
	N	
initial	0	0
20hrs	6	80
50hrs	13	over 100
100hrs	25	over 100

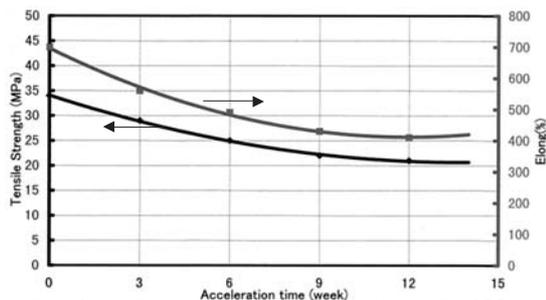


Fig. 1 Hydrolysis stability of Tyforce NH-122A.

Acceleration condition: 70 95%RH

Table 4 Typical Lamination Systems with Tyforce H Series for Several Applications

System	Main use	Advantage	Disadvantage	Available viscosity range
Roll coater	Large panel Honeycomb sandwich panel	Easy to operate Easy to control open time	Sensitive to moisture Coating weight is affected by melt viscosity	5000-50000mPa·s
Slot coater	Profile wrapping Decorated panel	Closed system Easy to adjust coating weight correctly	Coating width is fixed	Under 10000mPa·s
Engraved roll (Dot pattern)	Textile lamination	Many kinds of textile substrates are available	Coating weight is affected by a surface of substrate	3000-20000mPa·s
Screen coating (Dot pattern)	Textile lamination	Coating weight is not affected by a surface of substrate	It takes long time to wash used screen mesh	Under 10000mPa·s
Fiber spray	Automotive interior Textile lamination	Lamination for a substrate which has low melting point is possible	In winter, open time is very short	Under 10000mPa·s (Newtonian viscosity only)

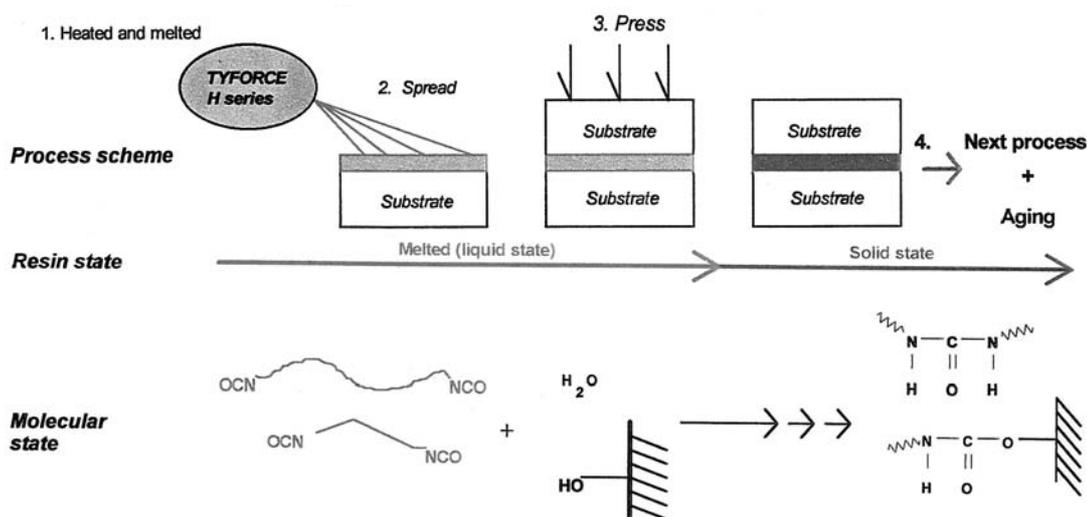


Fig. 2 Process of lamination system for Tyforce H series.

や耐光性に優れており、ウレタン系接着剤の中でも難黄変性を有しています。Fig.1に耐湿熱試験後のフィルム強度変化を、Table 3にフェード照射試験後のフィルムの黄色度変化(N)を示します。

<ラミネーションシステム>

“タイフォース H” シリーズを使用したラミネーションシステムの概念図をFig.2に示しました。

1. 溶融：“タイフォース H” シリーズを専用のメルターで溶融します。
2. 塗布：用途に適した塗工装置で基材に塗布します。
3. 圧縮：ラミネーション側の基材を貼り合わせて、ニップロールや平プレスで数秒～数十秒間圧縮します。
4. 次工程へ：この段階で初期強度が発現しますので、カッティングや組み付け等、次の工程に移れます。

“タイフォース H” シリーズのラミネーションシステムは使用用途によって、全面塗布によるラミネーションシステム及びドット(点状)、ファイバー(蜘蛛の巣状)塗布によるラミネーションシステムに分類されます。各用途に適したラミネーションシステムをTable

4にまとめました。

ロールコーターやスロットコーターによる全面塗布は、建材、住設、ラッピング(額縁の装飾用途)等のラミネーションシステムに適しています。グラビアコーターやスクリーンコーターによるドット塗布は、基材の風合いを保持することが可能で、繊維ラミネーションシステムに使用されています。ファイバー塗布は立体成形品にも塗布できるのが特長で、車両内装材のラミネーションシステム等に使用されています。

<将来の展望>

“タイフォース H” シリーズは空気中の湿気で硬化するため、3～5日間の養生が必要です。今後はお客様に満足して戴ける製品群の充実と共に、より短期間で硬化するシステムの開発を図っていく予定です。

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所
樹脂第一技術本部
接着材料技術グループ
TEL:0722-68-3925

One-component Low Profile Vinyl Ester Resin

“ DICLITE®UE-777 ”

一液型低収縮ビニルエステル樹脂「ディックライト®UE-777」

樹脂第二技術本部

高野 啓, 山田 寿一

< 開発の背景 >

当社は、ガラス繊維強化プラスチック(FRP)用の不飽和ポリエステル樹脂(UP)では世界のトップメーカーですが、多様化・高付加価値化する顧客ニーズへの対応策の一つとして、UP以外の種々のマトリックス樹脂を用いた成形材料の開発に着手しています。本稿では、マトリックス樹脂としてビニルエステル樹脂(VE)を用いた成形材料用樹脂、“ディックライト UE-777(開発中)”についてご紹介致します。基本的な設計コンセプトは、

VEが本来持つ高い機械物性・耐熱性・耐久性を有する

低収縮化剤(LPA)成分が安定分散し、寸法安定性に優れた一液型樹脂である

シートモールディングコンパウンド(SMC)等の成形材料用樹脂として用いるためMgO増粘可能であることです。

< 製品の特徴 >

LPAを含む一液型低収縮性VE

新開発の相溶化剤を用いることで、各種LPA成分をVE中に継続的に安定分散させることが可能になりました。LPAとしてポリスチレン(PSt)を用い、VEと攪拌混合した場合、相溶化剤を用いると6ヶ月経過後も一液の状態を保持していますが、相溶化剤無しでは5分後に既に分離が始まり、1時間ほどで完全に2層に分離してしまいます。

さらに、相溶化剤を用いることでLPAの分散粒子径を大幅に小さくする効果があります。VE/PSt分散系の硬化前後の光学顕微鏡写真をFig.1に示します。海島の島の部分にあたるPStの分散粒子径は数 μm 程度であり、相溶化剤を用いない場合と比べ1/10以下となりました。これを硬化させた場合、ポイド径が $1\mu\text{m}$ 以下と微小であるため、低収縮効果に加え、成形品の

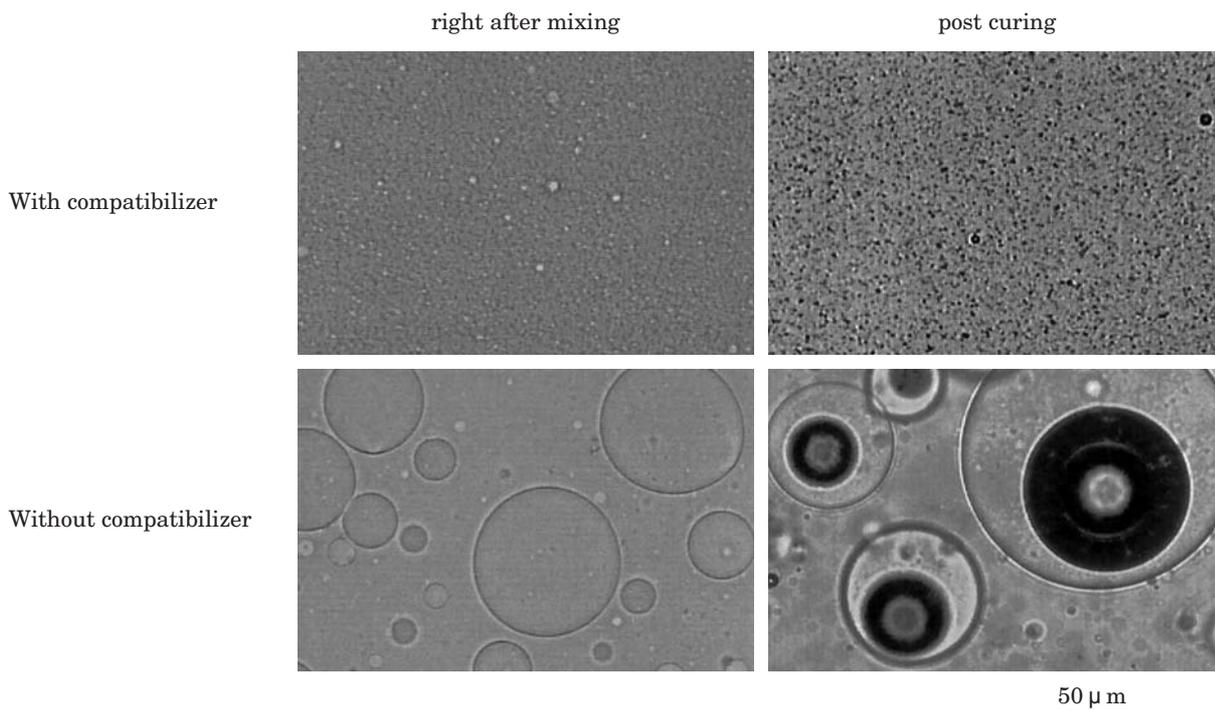


Fig. 1 Micrograph of VE/PSt system during cure.

色ムラ改善効果があり、また、濃色着色の可能性も期待できます。

MgOによるBステージ化が可能

VEは、その骨格中にカルボン酸基を有さないためMgOによるBステージ化ができませんでした。VE中のOH基に酸無水物を反応させ、骨格中にカルボン酸基を導入することでBステージ化でき、SMC等成形材料への応用が可能になりました。SMC化によるクローズド成形対応により、成形作業環境中のスチレンモノマーの揮散量を低減できます。

高強度

Table 1に“ディックライト UE-777”を用いたSMC成形品の各種物性を示します。VEの特性を反映して高い靱性を持つ成形品を得ることができます。

高い寸法精度

ほぼ無収縮であることから、精密な寸法安定性を要求される分野へも応用可能です。

高耐久性

VEがマトリックス樹脂であるため、耐水性・耐油性・耐薬品性に優れます。例えば、Table 1に示すように煮沸3000時間経過後も成形品表面にフクレ・クラックを生じません。

高耐熱性

Fig.2に示すように、“ディックライト UE-777”を用いた成形品は、一般的なUPと比べ高温においても高い強度を保持しています。自動車エンジン周辺部品等の高い耐熱性が要求される分野へも応用可能です。

UPと同じ取扱いが可能

VEは、不飽和ポリエステル樹脂と同じ触媒系・硬化条件・装置での成形が可能です。

< 将来の展望 >

現在、“ディックライト UE-777”はラボスケールでの開発を終えた段階ですが、早急に製品化し上市する予定です。

また、ここで用いた新規相溶化剤は、UP/LPA系にも応用可能で、樹脂/LPAの常温・加温成形いずれにおいても一液化が可能です。LPA分離の問題からLPAを用いることができなかつた分野においては、硬化収縮に伴う各種成形上の制約を取り除くことができます。また、既にLPAを用いていた分野においても、LPA分散の安定化・分散粒子径の微細化によりスカミングや色ムラといった各種成形欠陥を改善する効果が期待できます。

Table 1 Molded Plate Properties

	Glass content	
	30%	45%
Tensile Strength [MPa]	112	170
Tensile Modulus [GPa]	12	16
Elongation [%]	1.7	1.8
Flexural Strength [MPa]	203	343
Flexural Modulus [GPa]	12	17
Strain [%]	3.5	5.6
Shrinkage [%]	0.02	-0.02
Change in appearance after 3000hrs in boiling water	no change	no change

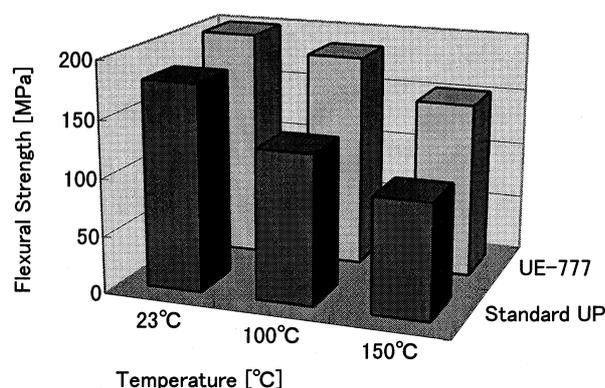


Fig.2 Flexural strength at different temperatures. (Glass content; 30%)

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所
樹脂第二技術本部
ポリエステル樹脂技術グループ
TEL:0722-68-3788

High Hardness Urethane for Flooring Use

“ PLYADEK®HF-3500 ”

高硬度ウレタン塗り床材「プライアデック®HF-3500」

樹脂第二技術本部

高田 泰廣

< 開発の背景 >

塗り床材とは、コンクリートやモルタルなどの下地に、現場調合にて塗り仕上げされる床材料であり、シームレスで、工場床をはじめあらゆる用途や部位に対応できることが、基本的な特徴となっています。

現在、塗り床材の主流は高分子系材料であり、従来から耐薬品性や高強度が要求される工場床などにはエポキシ樹脂が、また耐摩耗性や柔軟性が必要な学校や病院の歩行床などにはウレタン樹脂が用いられてきました。

しかしながら問題点も多く、例えばエポキシ樹脂の場合、①硬度が高い反面、伸び率が低く、下地に対するクラック追従性に乏しいこと、②低温での硬化が遅いこと、③アミン硬化剤の臭気や有害性があること、などが挙げられます。また、ウレタン樹脂の場合、①柔軟性に富む反面、一般的に汚れやすく、また耐荷重性やねじり応力に弱いこと、②硬化途中において下地の水分や湿度の影響を受けやすく、表面にフクレが発生しやすいこと、③使用原材料のTDIやMBOCAなどの有害性物質を含むこと、などが挙げられます。

これらの問題を解決するため当社では、剛直な分子骨格をもち、かつ疎水性の高い特殊なポリオールコンパウンドを硬化剤とし、MDIを主剤とする高硬度ウレタン塗り床材“プライアデック HF-3500”を開発いたしました。“プライアデック HF-3500”によって、以下のことが可能になりました。

[1] エポキシ樹脂なみの硬度とウレタン樹脂特有の適度な柔軟性を併せもつ材料であるため、耐荷重性、耐衝撃性、クラック追従性に優れ、自動車整備工場、印刷工場、倉庫、配送センターなど使用条件が過酷な床用途に使用できます。

[2] エポキシ樹脂以上の耐摩耗性および据え切り抵抗性を有するため、自動搬送台車(AGV)走路や屋内駐車場などに使用できます。

[3] 耐薬品性、耐汚染性に優れるため、薬品工場、食品工場、クリーンルームなどに使用できます。

[4] 冬期(低温下)でも硬化促進剤の添加により、翌日歩行が可能であり、一方、夏期(高温多湿下)でも湿度の影響を受けにくく、鏡面仕上がりが得られます。

Table 1 Properties of HF-3500

		HF-3500	General epoxy resin
Hardness	(shore D)	75	80
Tensile strength ¹⁾	(MPa)	15	22
Elongation ¹⁾	(%)	53	5
Compression strength ¹⁾	(MPa)	102	106
Abrasion resistance ²⁾	(mg)	52	143
Curing speed (5)			
Adhesion			
Impact resistance			
Odor			x
Chemical resistance ³⁾			

1) JIS K-6911.

2) CS-17, 1kg, 1000cycle.

3) JIS A-5707.

< 製品の特徴 >

鏡面仕上がり性

オールシーズンにおいて、鏡面仕上がりが得られます。(p. iii 参照)

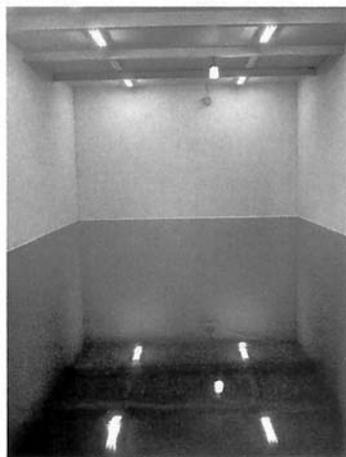


Fig. 1 Factory floor coated with HF-3500.

耐摩耗性および据え切り抵抗性

エポキシ塗り床材以上の耐摩耗性および据え切り抵抗性があります。当社は、据え切り抵抗性を評価する方法として、Fig.2のような試験機を用いて、現実に即した耐久性の評価を行っています。具体的には、リーチフォークリフトなどに装着されているウレタン製ソリッドタイヤに、荷重300~400kg(接地圧3~4MPa)をかけ、回転運動の据え切りにより、床材の表面状態を評価しております。

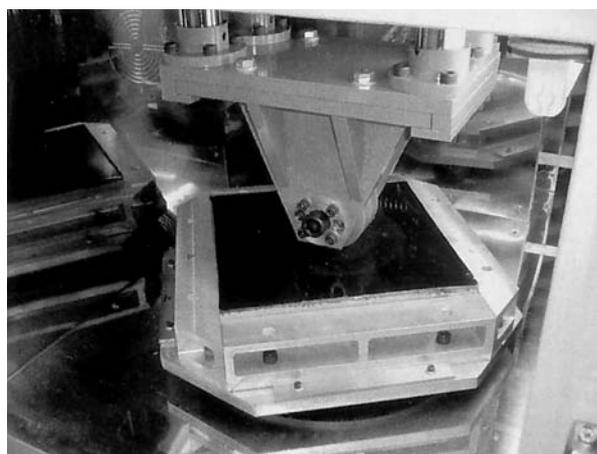


Fig.2 Fretting test machine.

耐薬品性

エポキシ樹脂と殆ど遜色ない耐薬品性を有します。

Table 2 Chemical Resistance of HF-3500
Appearance Hardness
5% hydrochloric acid
5% sulfuric acid
5% nitric acid
5% phosphoric acid
5% sodium hydroxide
5% ammonia
ethanol
xylene

*JIS A 5707 (48hrs spot test).

低臭性

エポキシ樹脂や一般のウレタン床材に比べ、臭気物質の揮散量が著しく低減されています。臭いセンサーを用いた、硬化過程における臭気感度の変化をFig.3に示します。

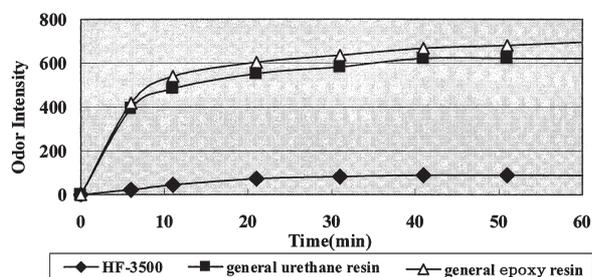


Fig. 3 Odor intensity of resin by sensor.
(Sample 2g in a vessel of 5 liter.)

環境対応

臭気が低減されていることに加え、アミン、TDIおよびMBOCAなどの有害性の高い原料や可塑剤を使用していないため、環境に優しい床材です。

< 将来の展望 >

今後さらに、バリエーションを増やし、ユーザーの皆様のご要望に応えられる製品群を開発していく予定です。また、塗り床材のみならず、“プライアデッキ HF-3500” の特徴を活かし、コンクリート構造物の防水や防蝕用途への応用展開を図っていきます。

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所
樹脂第二技術本部
建設材料技術グループ
TEL:0722-68-3771

Low Warpage LCP “OCTA[®] LA-250/LA-350” Series

低ソリLCP「オクタ[®] LA-250/LA-350」シリーズ

機能材料技術本部

川端 隆広

< 開発の背景 >

液晶ポリマーコンパウンド(LCP)は、ユニークな熱可塑性材料であり、耐熱性、成形性(高流動・超低バリ)、機械的特性(高強度・高剛性)、難燃性、寸法精度、電気特性、耐薬品性、リサイクル性に優れた材料です。その特徴ある優れた物性により、近年情報技術(IT)用部品を中心に需要を大きく伸ばしています。

特に、コネクタ等の精密・小型・薄肉の射出成形品用途に多数採用されていますが、その際成形時のソリ変形が問題となり易く、各LCPメーカーより多くの低ソリLCPが上市されています。当社でも、独自のコンパウンド技術を駆使することにより、低ソリLCP“オクタ LA-250/LA-350”シリーズを開発・上市しました。なお、LCP“オクタ(OCTA)”は、米国デュポン社と提携し、ポリマーとしてデュポン社製全芳香族型ポリエステルを用い、当社が開発・上市したLCPです。

< 製品の特徴 >

“オクタ LA-250/LA-350”シリーズは、GF/フィラー強化LCPですが、標準のGF30%強化LCP(LA130)とほぼ同等の成形性(超高流動・超低バリ)を保持しながら、ソリが改良されています。LA-250/LA-350シリーズは、Table 1に示すような特性を有しています。また、LA-250及びLA-350の各々の位置付けは次のようになります。

LA-250: 低ソリ + 成形収縮率の異方性小 + 良外観

LA-350: 低ソリ + 高剛性

以下に“オクタ LA-250/LA-350”シリーズの主な特徴を示します。

低ソリ

Fig.1に示しますように、LA-250、LA-350ともに幅広い条件下でソリ量が小さくなります。なお、ソリ量は、同じ材料でも成形条件により低減可能であり、例えば、金型温度を低くする、あるいは射出速度を遅くすると低減できます。しかし、この場合成形品の表面外観が悪くなると言った別の問題が発生します。ところが、LA-250は表面外観が良いと言う特徴を併せ持ちますので、成形条件の範囲が広がり、一層の低ソリ

化を可能とします。

成形収縮率の異方性小

LCPはポリマー自身の液晶性に起因して、成形収縮率に大きな異方性(直角方向/流動方向比)を生じます。“オクタ LA-250/LA-350”シリーズは標準のGF30%強化LCPに比較するとその異方性は小さく、特にLA-250は約半分と大幅に低減しています。その為、金型設計がより容易になります。

良外観

LCPは一般的に成形品の表面仕上がりが良くない材料として知られていますが、LA-250はそのLCPの欠点を大幅に改良しています。

高剛性

LCPは特に薄肉品で剛性の高い材料として認知されていますが、LA-350は更に剛性を高めた材料です。

超高流動

LCPの大きな特長の一つは高流動性ですが、一般に低ソリLCPはGF強化LCPに比較して流動性が劣ります。しかし、“オクタ LA-250/LA-350”シリーズはGF30%強化LCPと同等の高い流動性を有しています。例えば、0.3mm厚であっても、130~140mmも流動しますので、きわめて薄肉の成形品を成形することが可能です。

超低バリ

LCPは前述のように極めて流動性に優れますが、極めて固化速度が速いため、通常殆どバリが出ることはありません。一見すると矛盾するようですが、この高流動と超低バリの相反する特徴が市場での高い評価につながっております。“オクタ LA-250/LA-350”シリーズも超低バリ性を有しています。

耐熱性

“オクタ LA-250/LA-350”シリーズは高い耐熱性を有しており、電子部品分野で主流となってきたSMT(表面実装)、更に耐熱性が重要な鉛フリーハンダにも対応可能です。前述の優れた性質と相まって電子部品分野への適応が期待されます。

可塑化安定性

LCPは前述のように優れた成形性を有していますが、成形時の可塑化が不安定となり、成形機での計量

Table 1 Properties of “ OCTA LA-250/LA-350 ” Series

Properties	Thickness (mm)	Method <ASTM>	Unit	LA-250	LA-350	LA-130 GF30%
Specific Gravity (White)		D-792	-	1.83	1.87	1.68
Mold Shrinkage						
MD(Mold Direction)	2.0	D-995	%	0.15	0.10	0.10
TD(Transverse Direction)	2.0	D-995	%	0.40	0.60	0.70
Tensile Strength	1.6	D-638	MPa	140	140	155
Tensile Elongation at Break	1.6	D-638	%	2.4	2.4	3.0
Flexural Strength	3.2	D-790	MPa	170	160	170
Flexural Modulus	3.2	D-790	MPa	12500	14000	12000
Izod Impact Strength(Notched)	3.2	D-256	J/m	75	65	120
Flow Length*	0.3		mm	140	130	150
Distortion Temp. Under Load						
1.82MPa		D-648		250	270	265
0.45MPa		D-648		290	290	277
UL Flammability**		UL-94	-	V-0***	V-0***	V-0
Volume Resistivity		D-257	· cm	1.0E+17	1.0E+17	1.0E+17

*:Cylinder Temp.:340 , Mold Temp.:100 , Injection Pressure:100MPa, Injection Rate:250mm/sec

** :UL File No.53829. ***:Its own test

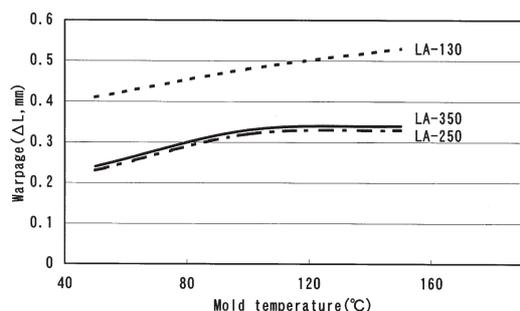
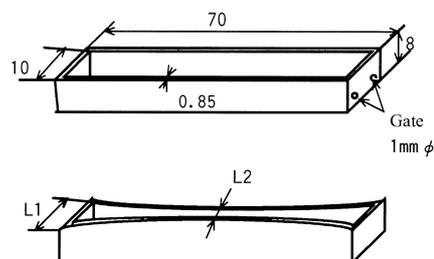


Fig.1 Warpage affected by mold temperature.

Cylinder temp. :340 , injection pressure:110MPa and injection rate:75mm/sec.



$$\Delta L = L1 - L2$$

(Unit : mm)

Fig.2 Tset method of warpage.

がふれる場合がよくあります。その為、LCP専用のスクリューで対応したりしていますが、当社ではこの点を大幅に改良しており、オクタは全グレードで可塑化安定性に優れ、専用のスクリューを使用する必要はありません。“オクタ LA-250/LA-350”シリーズも可塑化安定性に優れますので、精密成形でのトラブル（ショットブレ）が飛躍的に減少します。

< 将来の展望 >

当社のLCP事業は、スタートしたばかりです。今後は、LCPの特徴を活かしながら、独創的でお客様に喜ばれる製品を提供していきます。

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所

機能材料技術本部

熱可塑ポリエステル技術グループ

TEL:0722-68-3775

Safe and Ecological Inorganic Preservative for Water-based Industrial Materials “ JMAC™-LP10% ”

安全で環境に優しい水系工業品用無機系防腐剤「 JMAC™-LP10% 」

アグリ・食品技術本部

矢辺 茂昭

< 開発の背景 >

現在の工業用防腐剤の有効成分原体にはBIT, MIT, ホルマリン系などがありますが、それぞれ皮膚刺激が懸念されたり、変異原性が陽性のため敬遠されたり、また昨今のVOC（揮発性有機化合物）排除の風潮から使用が制限されるといった問題を抱えています。

さらにこれら有機化合物系防腐剤には、抗菌スペクトルの狭さから特定の菌に効果が低い点や、連続使用するうちに薬剤耐性菌が発生するなどの問題点もあります。また有機系新規原体開発の動きも鈍く、防腐剤市場は停滞しています。

最近、MRSA, 大腸菌O-157, レジオネラ菌等微生物汚染への関心が高まる一方、住宅関連ではシックハウス症候群の問題がマスコミの話題として頻出し、環境対応型で安全な防腐剤が望まれています。

そこで当社では、以上の問題に対処し得る新規無機抗菌原体“ JMAC ”を用いた、水系工業品向けの安全性の高い防腐剤の適用開発に取り組み、上市しました。

< 製品の特徴 >

“ JMAC-LP10% ” は、英国Johnson Matthey社の製品で、酸化チタンに塩化銀を担持させた無機銀系抗菌剤の一種です。他社銀系抗菌剤に比べ銀含量が多く、コストパフォーマンスが高いことが特徴であり (Table 1), この工業用途について当社が独占販売使用権を有しています。

これを水分散製剤し水系組成物に用いることで安全な防腐剤として適用する新しい試みです (Table 2)。現在日本のメーカーには無機抗菌剤を工業用防腐剤用途に適用した製品はなく、当社独自のオリジナルな製品です。

“ JMAC ” は数多くある無機抗菌剤の中でもFDAの認可を得ている唯一の原体であり、食品関連分野への展開が可能です (Table 3)。

実際の水系工業製品での使用例として、アクリルエマルジョン塗料での防腐試験結果をTable 4に示します。4週間に渡って塗料に4種類の細菌を4回接種し、培養した後の生菌数を測定した結果では、従来品に比べ、少ない添加量においても防腐効果が発揮されてい

Table 1 Physical and Chemical Properties

Appearance	White Liquid
Odour	Slight alcoholic odour
Component	10%JMAC (2%Silver Chloride + 8%Titanium dioxide)
Silver Content	1.4 - 1.6 %
pH	6.02 (typical value)
Specific Gravity	1.00 - 1.15
Solubility in Water	Miscible
Flammability	Not flammable

Table 2 Toxicological Information about JMAC(100%)

LDLo(oral rat)	>2000mg/kg
LD50(oral rat)	>5000mg/kg
LDLo(oral rat)28days	>1500mg/kg
TDL0(inhal rat)	>200mg/ℓ
Skin irritation	Negative
Eye irritation(100mg rabbit)	mild/moderate
Ames test	Negative
Magnusson & Kligman sensitization	Negative

Table 3 FDA Registration of “ JMAC-LP10% ”

175.105	Adhesives
175.300	Resinous coatings
176.170	Paper coating with aqueous & fatty foods
176.180	Paper coating with dry foods
177.2600	Rubber articles for repeat use

ることがわかります。

無機系抗菌剤は、有機系薬剤と比較して抗菌スペクトルが広いのが特徴です。これは銀イオンが細胞膜を透過し、細胞内の多種の酵素作用を阻害することによるものであり、このため細菌の種類によらず効力を発揮します。Table 5に“ JMAC-LP10% ”のMIC（最小生育阻止濃度）値を示します。

有機系薬剤は、加水分解、酸化還元剤による分解、pHの影響、阻害剤による不活性化等のため、必要以上に過剰添加するケースが多いのに対して、“ JMAC-LP10% ”はほとんど分解することがなく、また影響も受けにくいという特性があります。

Table 4 Preservative Efficacy Test on Acrylic Emulsion Paint

(cells/ml)

Agent	Add Ratio (w/w%)	Time (days)			
		3	7	14	28
JMAC-LP10%	0.025	1.5×10^3	1.5×10^3	1.2×10^4	1.3×10^4
	0.05	1.5×10^3	1.5×10^3	2.5×10^3	0×10^3
	0.1	1.0×10^3	1.5×10^3	3.0×10^3	0×10^3
	0.2	0×10^3	0×10^3	0.5×10^3	0×10^3
Conventional Preservative	0.05	1.0×10^3	1.2×10^3	4.0×10^3	5.0×10^3
	0.1	1.5×10^3	7.5×10^3	8.0×10^3	7.0×10^3
blank	0	2.7×10^5	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$

Inoculum : *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli**Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*

Table 5 Minimum Inhibitory Concentration

Organism	JMAC100% mg/ℓ
<i>Staphylococcus aureus</i>	50
<i>Escherichia coli</i>	50
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	50
<i>Bacillus subtilis</i>	50
<i>Aspergillus niger</i>	100
<i>Penicillium citrinum</i>	100
<i>Chaetomium globosum</i>	20
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	50

< 将来の展望 >

一部の接着剤やシーリング剤に添加した場合、0.1%といったわずかな添加量で固化後の表面に顕著な防カビ効果が確認されています。その効果機構と適用可能な製品分野を探索することで、応用範囲が広がります。

化粧品原料基準(日本)への認可登録を進めており、化粧品、トイレタリー分野製品への積極展開を図ります。

お問い合わせ先

総合研究所

アグリ・食品技術本部

アグリケミカル技術グループ

TEL : 043-498-2113