

技術経営と技術者の役割

財団法人 川村理化学研究所 所長

重田 定明
SHIGETA Sadaaki

当社にはメンタルヘルスすなわち心の健康状態について診断を受けることができる制度があります。私も何回か受診しましたがいつも「会社に対しての適応が過剰」という診断結果であり、それに対する医師のアドバイスは「職場環境が変わったときの心の健康に気をつけましょう」というようなものでした。環境適応は成功の要因ではありますが、かつて地球上でそのときの環境に適応しすぎていた種はまさにその環境の激変で絶滅したと言われていました。人間以外の生物の環境変化に適応するための戦略は突然変異しかありませんが、人間はこれに知識と知恵で立ち向かうわけです。

今日、企業における技術経営での最大の課題は、激変する経営環境の中で、変化せざるを得ない企業の事業戦略に対応した技術戦略を策定し、これを実行していくことです。技術経営を行う立場ではそのために、過去や現在の成功経験すなわち環境適応経験による呪縛から離れ、知性と感性を研ぎ澄まし、将来・未来の予測を行いその結果をもとに研究開発力ベクトルの向きを定め、科学的・合理的な手法に基づいたマネジメントを行うことでリスクをコントロールしリターンを確実にしていく必要があります。

しかし、化学メーカーが行っている材料開発技術は、一般的に筋の悪い技術の代表とまで言われています。たしかに半導体や、磁気ディスク、光ディスクなどに比べると材料開発のロードマップは描きにくく、極端な場合は開発者自身が何故開発に成功したかわかっていないケースさえ見受けられます。マネジメントの枠外から生まれた大きな発見・発明が、技術の発展を担ってきたことも事実です。ここにマネジメントする側とされる側の緊張が生まれます。

一方、技術者の立場からいえば、化学のフィールドでの独創的なアイデアの創出や開発に成功する道は、ひたすら実験の数を増やすことと考えに考えを重ねることです。すなわち、仮説・検証・考察のサイクルを可能な限りまわすことで、特に重要なのが仮説と考察です。サイエンスの原点に戻り、なぜそうなのかについて考察を重ねることが、単なる最適化作業と研究とを分ける決定的な要因となります。十分な考察が加わることで、例え得られた結果が最初に立てた仮説と異なるものになったとしても、その実験結果は知識に変換され、私達の貴重な技術資産となり、また同時にそこから知恵が生まれセンスが磨かれ、これらが一体となって次の成功のシーズへと繋がっていきます。

今日皆様にお届けするこのDIC Technical Reviewによって、私達の技術活動が少しでも皆様のお役に立てることを期待すると同時に、とりわけ報文においては仮説がきちんと立てられているか、仮説検証のための実験は十二分になされているか、さらに考えぬかれた考察がなされているか、是非厳しく温かいご批評を頂き今後の私どもの研鑽の糧にさせて頂きたいと思います。

樹脂微粒子 - 会合性高分子 - 水系懸濁液における粒子間相互作用とレオロジー的性質

堀米 操

Interparticle Force of Resin Particles and Rheological Properties in Aqueous Suspensions with/without Associating Polymers

HORIGOME Misao

The rheological properties of aqueous suspensions and rheometry for viscoelastic measurements over a wide range of frequencies were investigated. The raised cosine pulse method for the measurements was improved by using a rectangular pulse strain including high-frequency Fourier components. For further extension of the frequency range, a new rheometer was also developed on the basis of the surface loading method. These methods as well as a conventional dynamic method were utilized to determine the rheological properties of aqueous solutions of an end-associating polymer (suspending media for resin particles). The relaxation behavior of these solutions was in good agreement with the predictions of the Tanaka theory for transient networks. Aqueous suspensions of poly(acryl-co-styrene)(AS) particles with a radius $a_0=45$ nm showed linear viscoelastic relaxation behavior, and the time-volume fraction superposition was found to be valid. In the linear regime, the AS particles behaved as Brownian hard particles having an effective radius of $a_{eff} = a_0 + \delta$ with δ being the thickness of the electric double layer, and the dependence of their zero-shear viscosity η_0 on an effective volume fraction $\phi_{eff} (= \{a_{eff}/a_0\}^3 \phi)$ agreed with the dependence of η_0 of ideal silica suspensions on the bare volume fraction ϕ . In the range of $\phi_{eff} < \phi_m$ (ϕ_m ; random close packing volume fraction), η_0 was well described by the Brady theory for Brownian particles. In the range of $\phi_{eff} > 0.6$, a repulsive force due to overlapping electric double layers also contributed to the viscoelastic behavior of the AS suspensions. In aqueous suspensions of polystyrene (PS) particles, flocculation and sedimentation of PS particles occurred on addition of a small amount of the associating polymer. Analysis of the polymer conformation at the particle surface suggested that the polymers formed interparticle bridges thereby inducing flocculation and sedimentation.

1 緒言

分散系のレオロジーに関する研究は古くから行われ、今なお多くの研究者の興味を集めている。分散系が複雑なレオロジー挙動を示すことがその理由の一つであろう。分散系のレオロジー特性は、分散媒が持つレオロジー的性質に加え、分散粒子の存在によって生じる流体力学的相互作用および粒子間相互作用の影響を受ける。粒子間相互作用は、長距離引力、長距離斥力、および短距離で作用する剛体反発力に大別され、これに対応して分散粒子は3次元網目状の構造、結晶格子状の構造、および無秩序状態のいずれかになる。分散系はこれらの内部構造に応じて様々なレオロジー特性を示す。粒子間に引力が作用する凝集型分散系の場合は、粒子の網目構造に由来する降伏値や顕著な非ニュートン性¹⁾、またthixotropyやrheopexy等の複雑な流動挙動を示し、粘弾性挙動においては弾性率の低周波平坦部（第2平坦部）に代表されるような長時間緩和を示す²⁾。粒子間に斥力が作用する場合は、格子状の高次構造に由来する弾性挙動と塑性流動を示す³⁾。

また、粒子間に剛体反発力しか作用しない場合は、流体力学的相互作用に加えて粒子のブラウン運動がレオロジー挙動に影響を与え、これによって弾性やずり流動化（shear-thinning）、ずり粘稠化（shear-thickening）等の非ニュートン性が発現する⁴⁾。

このように、分散系のレオロジー特性は、非ニュートン性の発現ひとつに関してもその起源が異なる場合がある。分散系のレオロジーコントロールのためには、レオロジー特性を支配する本質をいかにして把握するか、また、どのような方策で非ニュートン性の制御を行うかが問題になる場合が多い。したがって、レオロジーコントロールを体系的に行う際に、粘弾性や非ニュートン性の発現機構に関する情報は重要なものとなる。

一方、環境保全の面からも、水を分散媒とする分散系に関する研究の重要度が高まっている。近年、環境に対する負荷の低減が工業材料に対して求められており、VOC（Volatile organic compounds）規制が欧米を中心に厳しくなりつつある。従来の有機溶剤型の塗

料やインキにおいては、その中に多量に含まれる有機溶剤が大気中に放出されることを避けられないため、水系の塗料が今後の環境対応材料として重要な位置を占めていくことが予想される。

有機溶剤を水に置き換える際に、樹脂を水に溶解させて用いる手法と、樹脂を水に分散させて用いる手法の二つが考えられる。水に溶解させる手法では用いる樹脂の種類が限定され、種々の要求品質に応じることができないため、水分散型樹脂が水系塗料の原料として主流になると予想される。本研究では、水分散型樹脂および会合性高分子が共存する水分散型樹脂が示すレオロジー挙動を詳細に調べ、粒子間相互作用を明らかにする。また、水系材料のレオロジー特性を把握する上で必要となるレオロジー測定法の開発も併せて行う。

2 レオメトリーの開発

物質の粘弾性特性を広い周波数範囲で知ること、物質の持つ高次構造や内部の分子運動の様子を知り、その特性を理解する上で重要である。また物質は、それが材料として使用される際や製造プロセスにおいて、多種多様な力学的刺激を受け、その刺激の速度は広い範囲にわたることが多い。したがって、物質の粘弾性特性を広い速度範囲で知り、実用特性との関連を調べることは工業的な面からも重要である。しかし、一つの粘弾性測定手法でカバーできる周波数範囲はさほど広くない。測定装置の駆動部の能力、測定治具の慣性、力検出部の安定性や応答速度、そして測定に要する時間等、様々な制約を受けることがその理由である。同一の装置を用いて広い周波数範囲の測定を行うには、時間 - 温度換算則を用いることが通例である。ただしこの際に、試料が線形性を示すこと、また温度を変えた際に構造の変化を伴わないことが時間 - 温度換算則を適用するための条件となる。水系の試料にこの手法を適用する場合、水の凍結により内部構造に大きな変化が生じ、低温側の測定温度に制限を受けるため高周波数側のデータを得ることが困難となる。したがって、水系の試料において幅広い周波数範囲の粘弾性特性を決定するには、時間 - 温度換算則によらない、粘弾性の直接測定が必要となる。この観点から、高周波数領域の粘弾性測定法および測定装置について検討した。

2.1 pulse strain methodの開発

線形粘弾性においては、緩和弾性率 $G(s)$ と複素弾性率 $G^*(i\omega)$ との間には、式(1)が成立する。

$$G^*(i\omega) = i\omega \int_0^\infty G(s) e^{-i\omega s} ds = i\omega \Phi(i\omega) \quad (1)$$

ここで、 $\Phi(i\omega)$ は $G(s)$ のフーリエ変換である。一方、Boltzmannの重畳原理式はたたみこみ積分の形になっているので、フーリエ変換すると式(2)が得られる。

$$\Sigma(i\omega) = \Phi(i\omega) i\omega \Gamma(i\omega) \quad (2)$$

ここで、 $\Gamma(i\omega)$ 、 $\Phi(i\omega)$ はそれぞれ応力 $\sigma(t)$ 、ひずみ $\epsilon(t)$ のフーリエ変換である。式(1)、(2)から次の関係が得られる。

$$\frac{\Sigma(i\omega)}{\Gamma(i\omega)} = i\omega \Phi(i\omega) = G^*(i\omega) \quad (3)$$

式(3)から応力のフーリエ変換をひずみのフーリエ変換で割れば複素弾性率が得られることがわかる。ここで、 $\omega T_0 = 1$ 、すなわち、すべての周波数においてそのフーリエ変換が1であるようなひずみを用いれば、応力をフーリエ変換するだけで複素弾性率の周波数依存性を一挙に求めることができる。しかし、この条件を満たすのはデルタ関数であり、実験的にこのようなひずみ波形を試料に与えるのは不可能である。そこで、これに代わるものとして、次式のようなraised cosine pulseを用いるのがRCP法である⁵⁾。

$$\gamma_{RCP} = \frac{\gamma}{2} (1 + \cos \frac{2\pi}{T_0} t) \quad -\frac{T_0}{2} \leq t \leq \frac{T_0}{2} \quad (4)$$

この関数のフーリエ変換は、 $\omega T_0 \ll 1$ ($\omega = 2\pi / T_0$) でほぼ一定の実数値となる。この一定値となる領域を利用し、ひずみとしてRCPを与え、その応答として得られる応力波形をフーリエ変換することで複素弾性率 G^* の周波数依存性を求める。しかし、この方法では $\omega T_0 \gg 1$ よりもはるかに低い周波数領域でしか G^* を求めることができない。さらに、応力のフーリエ変換だけでなくひずみ波形のフーリエ変換を求め、式(3)から複素弾性率を計算しても、RCPはその波形に高周波数成分を有していないので、あまり高い周波数まで G^* を得ることはできない。そこで、より高い周波数範囲の粘弾性を求めるため、式(5)のrectangular pulse(RAP)を用いる⁶⁾。

$$\gamma_{RAP} = \begin{cases} \gamma_0 & -\frac{T_0}{2} \leq t \leq \frac{T_0}{2} \\ 0 & t < -\frac{T_0}{2}, \quad t > \frac{T_0}{2} \end{cases} \quad (5)$$

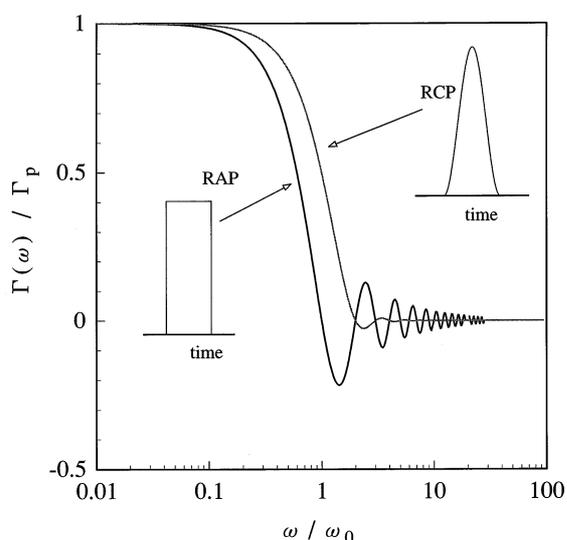


Fig.1 Frequency dependence of normalized Fourier transform of rectangular pulse (RAP) and raised cosine pulse (RCP). Inserts indicate waveforms of RAP and RCP.

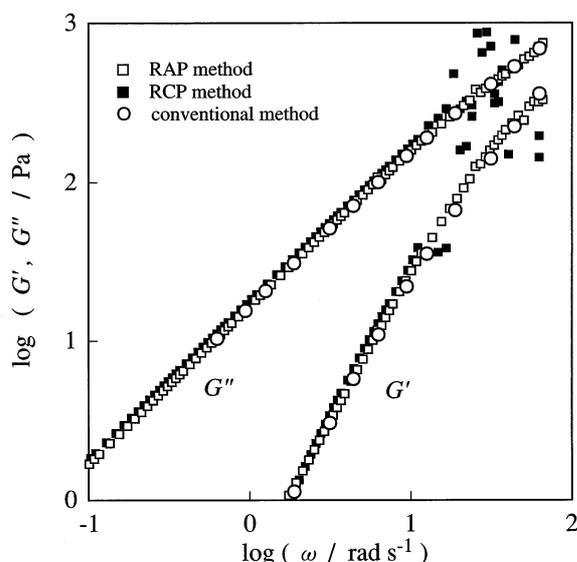


Fig.2 Frequency dependence of storage modulus and loss modulus for a 20 wt% polystyrene (M_w : 266,000) solution in diethyl phthalate at 25 °C.

Fig.1にRCPおよびRAPのフーリエ変換の比較を示す。横軸は基本周波数 ω_0 で、また縦軸はそれぞれのフーリエ変換のピーク値 Γ_p で規格化してプロットした。図中にはそれぞれの波形も示す。Fig.1からわかるようにRCPは $\omega = \omega_0$ においてフーリエ変換がピーク値の1/2に低下し、 ω_0 以上の領域では急激に0に収れんし、高い周波数成分を有していない。それに対し

RAPは ω_0 よりも一桁以上高い領域まで周波数成分を有する。この、RAPの高周波数成分を利用して測定周波数域の拡張を図った。

ポリスチレン（重量平均分子量 $M_w=266,000$ ；大日本インキ化学工業製）の20wt%フタル酸ジエチル溶液についてRAP法、RCP法および通常の動的測定法により測定を行った結果をFig.2に示す。測定は25 °Cにおいて、RFS-II(Rheometrics製)により、コーンプレート型の測定治具を用いて行った。通常の動的測定法で $\omega = 1 \sim 100 \text{ rad s}^{-1}$ の領域の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を求め、これと比較した。本実験のパルスの時間幅 T_0 は1sなので ω_0 は 6.28 rad s^{-1} である。

RCP法()では、 ω_0 より高周波数領域のデータのばらつきが非常に大きく、正しい測定結果が得られない。これは、RCPのフーリエ変換が ω_0 以上の周波数領域で急激に0に収れんすることに対応した結果である。それに対し、RAP法()で求めた G' 、 G'' は、 ω_0 よりも一桁以上高い周波数領域まで動的測定の結果と非常に良く一致している。さらに、低い周波数領域においてもRAP法の結果はRCP法および動的測定法の結果()と良い一致を見ている。これはRAPが低周波数領域から高周波数領域まで、広い帯域にわたって周波数成分を有することによる。これらの結果から、ひずみ波形にRAPを用いることで測定周波数範囲の拡張が可能となり、RAP法が有効な粘弾性測定法であることが確認される。

2.2 surface loading法による装置の開発

液体の粘弾性測定法はgap loading法とsurface loading法に大別され、市販のレオメーターの多くは前者によるものである。gap loading法は測定治具の慣性モーメントや駆動部の性能によって測定周波数範囲がおおむね 100 rad s^{-1} 以下に限定されることが多い。さらにgap loading法においては試料に与えられる正弦変位の波長に対し、試料をはさんだ間隙距離が十分に小さいことが必要となるが、あまり高くない周波数でも低弾性体に関してはこの条件が満たされない場合が生じる。このような領域での粘弾性測定を行う手法としてsurface loading法がある。

surface loading法は試料に浸した平板を振動させることにより試料中にずり波を生じさせ、この波が平板表面から離れるにしたがって減衰する現象を利用するものである。Fig.3に示すように $x=0$ で y 軸方向に振動する板が存在し x 軸方向にずり波が伝播する場合、波長 λ と減衰距離 x_0 を求めることにより G' および G'' が以下のように決定できる⁷⁾。

$$G' = \frac{\omega^2 \lambda^2 \rho [4\pi^2 - (\lambda/x_0)^2]}{[4\pi^2 + (\lambda/x_0)^2]^2} \quad (6)$$

$$G'' = \frac{4\pi\omega^2 \lambda^2 \rho (\lambda/x_0)}{[4\pi^2 + (\lambda/x_0)^2]^2} \quad (7)$$

式(6)および(7)を用いて複素弾性率を得るには x_0 と λ を測定する必要があるが、この測定には手間がかかることが多い。この問題を解決するために、振動素子のメカニカルインピーダンスを測定する surface loading法による装置を製作し、周波数領域 $10^2 \sim 10^4 \text{ rad s}^{-1}$ での粘弾性測定を試みた⁸⁾。この手法では、インピーダンスヘッドにより力と加速度とを同時測定し、両者間の複素伝達関数から式(8)および(9)により G' 、 G'' を決定する⁹⁾。

$$G' = \frac{1}{\rho} \left(\frac{B}{A} \right)^2 \omega^2 (\Omega^2 - W^2) \quad (8)$$

$$G'' = -\frac{2}{\rho} \left(\frac{B}{A} \right)^2 \omega^2 \Omega W \quad (9)$$

ここで ρ は試料密度、 A は測定用プレートの全表面積、 B は実験的に決定される定数、 W および Ω は試料の有する力と加速度間の伝達関数の実部および虚部である。

ポリスチレン (M_w = 約430,000、大日本インキ化学工業製) の10wt%フタル酸ジエチル溶液の測定を行い、 G' 、 G'' 両者について従来の測定法との比較を行った。surface loading法の測定は25から45 の範囲で温度を変えて行い、25 を基準としてマスターカーブを作成した。通常のgap loading法の測定はRDS-II(Rheometrics製)を用い、平行プレート型の測定治具を用いて行った。この際に測定温度を-25から25 の範囲で変えて25 を基準としてマスターカーブを作成し、surface loading法によるマスターカーブと比較した。その結果をFig.4に示す。両者は良く一致しており、gap loading法で時間 - 温度換算則を用いて決定された高周波数領域の G' 、 G'' と、surface loading法により直接測定された G' 、 G'' とが良く一致することが確認された⁸⁾。

3 樹脂粒子 / 水系懸濁液のレオロジー

分散系において、その粘弾性特性の体系的なコントロールを行うためには、粘弾性発現機構の本質を理解

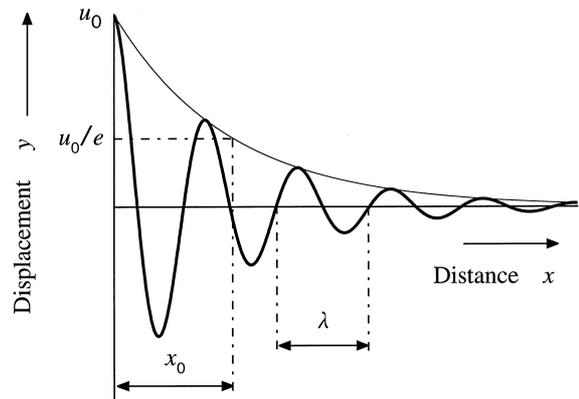


Fig.3 Definition of characteristic parameters for exponentially damped shear wave.

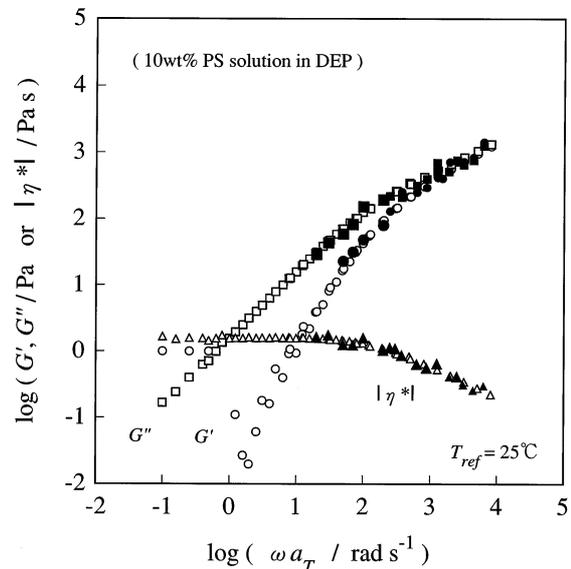


Fig.4 Dependence of storage modulus, loss modulus, and absolute value of complex viscosity of a 10 wt% polystyrene ($M_w = 430,000$) solution in diethylphthalate on angular frequency. Filled symbols are results from conventional method and filled symbols are from mechanical impedance analysis.

することが必要となる。懸濁液中において、どのような粒子間相互作用が働くのか、何が粘弾性特性を支配する因子が何であるかを検討することは重要な研究課題となる。以下に、水系塗料の原料として用いられるアクリル - スチレン(AS)粒子 / 水懸濁液について、剛体反発型シリカ懸濁液との比較を行い、粘弾性発現機構について検討する。

3.1 試料および測定方法

AS粒子 (粒子半径 $a_0 = 45 \text{ nm}$) は乳化重合により得た。乳化重合で得られた懸濁液を、エバポレーターを

用いて減圧下で濃縮すること、あるいは、純水を添加することで、粒子濃度を調整した。レオロジー測定はRFS-IIを用いCouette型の測定治具を用い、25で行った。

3.2 剛体反発型分散系との比較

剛体反発型分散系のレオロジー特性は、粒子間の流体力学的な相互作用に加え、分散粒子のブラウン運動の影響を受ける^{10,11}。粒子のブラウン運動の速度は、その半径 a_0 に依存する。粒子が水中に存在する場合は、一般に表面電荷が生じ、そのため粒子表面に電気二重層が形成されるので、粒子のブラウン運動は、本来の粒子半径 a_0 に電気二重層の厚さを加えた有効粒子半径 $a_{eff}(=a_0 + \xi)$ で規定される。このため、AS/水懸濁液のレオロジー特性の整理には、粒子の体積分率の代わりに式(10)で定義される粒子の有効体積分率 ϕ_{eff} を用いる必要がある。

$$\phi_{eff} = \left(\frac{a_0 + \xi}{a_0} \right)^3 \phi = k \phi \tag{10}$$

AS/水懸濁液についてゼロずり粘度 η_0 を決定し、これを分散媒粘度 η_m で規格化した η_0/η_m が、シリカ懸濁液の η_0/η_m vs. ϕ プロット^{10,12}に一致するように k 値を決定し($k=1.43$)、 ϕ_{eff} を求めた。得られた ϕ_{eff} に対して η_0/η_m をプロットした結果をFig.5に示す。 <0.55 の範囲で両系のプロットは完全に重なることが確認される。この係数 $k=1.43$ から、粒子半径の増加分は $\xi = \{(\phi_{eff}/\phi)^{1/3} - 1\}a_0 = 5.7\text{nm}$ と求められる。これは、この系について得られたデバイの遮蔽長 $\xi^{-1} = 5 \pm 1\text{nm}$ とほぼ一致する¹³。

<0.55 の領域において剛体反発型シリカ懸濁液の η_0/η_m の依存性と、AS/水懸濁液の η_0/η_m の ϕ_{eff} 依存性が良く一致することは、 η_0 が計測される低周波数域において、AS粒子が粒子半径 a_0 に電気二重層の厚さを加えた有効半径に対応する有効体積分率 ϕ_{eff} を有する剛体反発型の粒子として振る舞うことを示唆する。また、剛体反発型理想分散系においては、高周波極限粘度 η_∞ を分散媒粘度 η_m で規格化した η_∞/η_m は粒子のブラウン運動に依らず、流体力学的な相互作用だけで決まり普遍的な依存性を示すことが知られている¹⁰。Fig.6は剛体反発型シリカ懸濁液の η_∞/η_m の依存性とAS/水懸濁液の η_∞/η_m の ϕ_{eff} 依存性を比較した結果を示す。AS/水懸濁液については、動的粘弾性測定から η_∞ を決定できなかったため、キャピラリー型レオメーターで測定された高ずり速度域における粘度 η_m として用いた。Fig.6から、両系の η_∞/η_m のプロッ

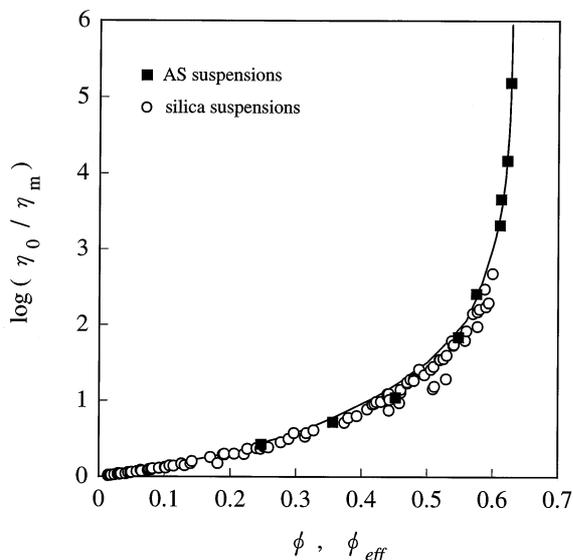


Fig.5 Plots of the η_0/η_m data of the aqueous suspensions at 25 against the effective volume fraction ϕ_{eff} (filled symbols). For comparison, the η_0/η_m vs. ϕ plots (unfilled symbols) are shown for the hard core silica suspensions^{10,12}.

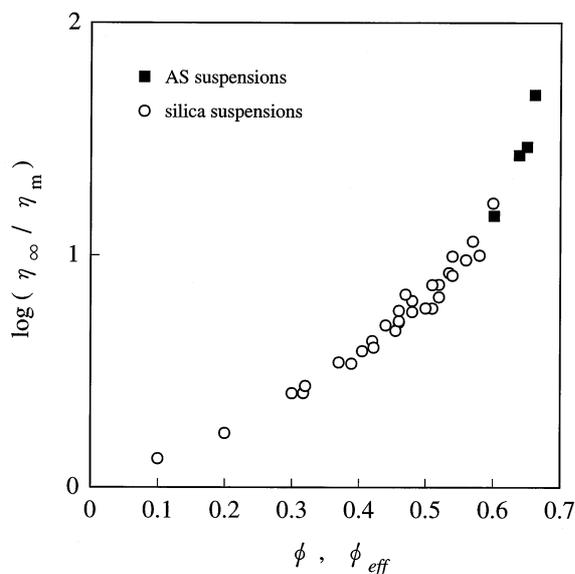


Fig.6 ϕ_{eff} dependence of the η_∞/η_m ratio of the aqueous suspensions at 25. For comparison, the η_∞/η_m vs. ϕ curve is shown for the hard core silica suspensions^{10,12}.

トが滑らかに繋がることが確認できる。この事実もAS粒子が剛体反発型の粒子として振る舞うことを示唆する。

3.3 線形粘弾性挙動および緩和時間

Fig.7(a), (b)に $\phi_{eff} = 0.613 \sim 0.642$ のAS/水懸濁液

について線形粘弾性挙動を示した。 ϕ_{eff} が小さい領域では、低周波数側で G' 、 G'' となる終端緩和領域が観測される。また、粒子濃度が高くなると、弾性率に平坦部が生じ、長時間緩和が観測される。さらに、わずかの濃度変化で緩和挙動が大きく変化する。Fig.7の粘弾性データを周波数軸のシフトファクター a 、弾性率軸のシフトファクター b によりシフトして得られたマスターカーブをFig.8に示す。低周波数域において非常に良い重ね合わせが成立し、時間と体積分率の換算則が成立することがわかる。この結果は、終端領域における緩和機構が粒子の体積分率に依らず、同一の機構であることを意味する。

剛体反発型分散系の終端緩和は粒子のブラウン運動を反映する。したがって、系の平均粘弾性緩和時間 $\tau_w = [G'/G'']$ と、粒子の短時間の拡散速度を特徴づけるPeclet時間 $\tau_p = a^3/k_B T$ (k_B および T はボルツマン定数および絶対温度)との間に一定の関係が有ることが予想される。四方らは、剛体反発型シリカ

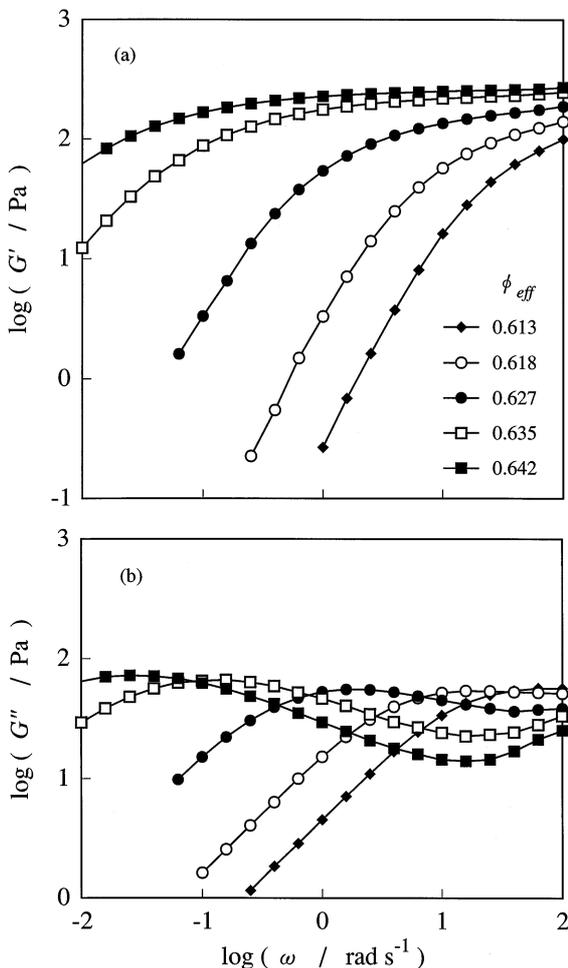


Fig.7 Linear viscoelastic behavior of the aqueous AS suspensions at 25 °C. (a); storage modulus G' , (b); loss modulus G'' .

懸濁液について検討を行い、 <0.55 において、 w/p がほぼ一定の値($\approx 1/2$)になることを示した¹⁰。この事実から、 <0.55 における粘弾性緩和が粒子のブラウン運動によるものであることが確認されている。

この点に注目して、AS/水懸濁液について w/p の ϕ_{eff} 依存性を求め、剛体反発型シリカ懸濁液の w/p の依存性と比較した。Fig.9はその結果を示す。AS/水懸濁液の $\phi_{eff}>0.55$ の範囲における w/p のプロットは、 <0.55 の範囲で得られた剛体反発型シリカ懸濁液についてのプロットに滑らかに繋がる。この結果も、ゼロ粘度の比較(Fig.5)と同様に、 $\phi_{eff}<0.55$ においてはAS/水懸濁液の終端緩和が粒子のブラウン運動に由来することを示唆する。

3.4 理論との比較

Bradyは、剛体反発型理想分散系について、流体力

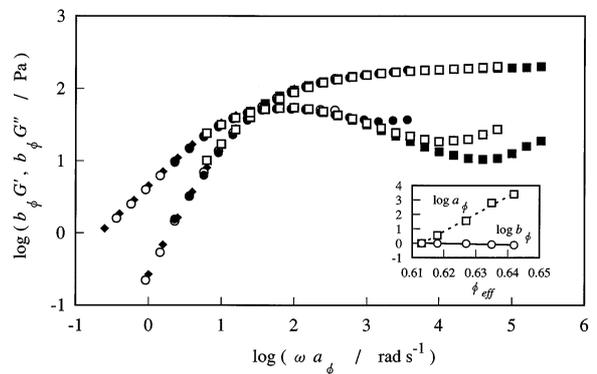


Fig.8 Master curves of aqueous suspensions of AS particle. The insert indicates the frequency- and modulus-shift factors.

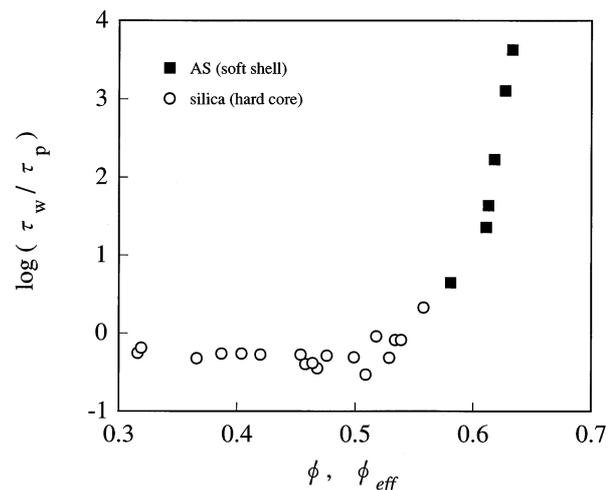


Fig.9 ϕ_{eff} dependence of the w/p ratio of the aqueous AS suspensions at 25 °C. For comparison, w/p ratio vs. ϕ plots are shown for hard core silica suspensions¹⁰.

学的相互作用と粒子のブラウン運動を考慮した線形粘弾性理論を提唱した¹⁴⁾。Bradyの理論は、 $\eta_0 / \eta_m < \phi_m$ ($\phi_m=0.63$; random close packing volume fraction)の粒子濃度範囲において、流体力学的な応力とブラウン運動に由来する応力を、2粒子の接触時における位置分布関数 $g(2; \phi)$ と粒子の拡散係数 $D_0(\phi)$ で記述するものである。この理論に従えば、剛体反発型理想分散系の η_0 / η_m は以下の式に示すように発散する。

$$\eta_0 / \eta_m \sim \frac{g(2; \phi)}{D_0^s(\phi)} \sim (1 - \phi / \phi_m)^{-2} \quad \text{for } \phi \rightarrow \phi_m \quad (11)$$

Fig.10にAS / 水懸濁液について、 η_0 / η_m と $(1 - \phi_{eff} / \phi_m)$ との関係を示した。 η_{eff} が大きな領域における両者の両対数プロットは、傾き-2の直線に従い、式(11)型の発散を示す¹⁵⁾。したがって、AS粒子が、 η_0 が計測されるような低周波数の線形粘弾性領域においては、 $a_{eff}=a_0+$ の有効粒子半径を有する剛体反発型の粒子として振る舞うことが確認される。

3.5 $\eta_{eff} > 0.55$ での挙動

前節まで、 $\eta_{eff} < 0.55$ においてはAS粒子が剛体反発型の粒子として振る舞うことを示す事実を列記したが、 $\eta_{eff} > 0.55$ においては異なる相互作用が発現する。Fig.9において、 $\eta_{eff} > 0.55$ の領域でAS / 水懸濁液の η_w / η_p は η_{eff} の増加とともに急激に増大する。この点をさらに検討するため、種々の η_{eff} のAS / 水懸濁液に対して温度を変えて線形粘弾性測定を行い、その流動の活性化エネルギー ΔH を求めた。その結果をFig.11に示す。 $\eta_{eff} < 0.6$ のAS / 水懸濁液の ΔH は η_{eff} の増加と共に緩やかに増加するが、その値は、分散媒である水の ΔH と大差がない。しかし、 $\eta_{eff} > 0.6$ では、AS / 水懸濁液の ΔH は η_{eff} と共に著しく増加し、水の ΔH よりはるかに大きくなる。これらの結果から、高濃度のAS / 水懸濁液の緩和機構が低濃度の懸濁液の機構と大きく異なることが結論され、 η_p で特徴付けられる個々の粒子のブラウン運動ではなく、多くの粒子の協同運動(協同拡散)に対応するものと考えられる。

この考えに基づけば、 $\eta_{eff}=0.55$ 程度では粒子の実表面間にはかなりの距離が残され、また、粒子表面の電気二重層が相互に貫入可能であるため、粒子はある程度の運動性を保持する。そのため、 $\eta_{eff}=0.55$ 程度に対する η_w / η_p 値は理想懸濁液についての値($\cong 1/2$)とそれほど大きく異なるものと考えられる。一方、 $\eta_{eff} \rightarrow \phi_m$ では、粒子の実表面間の距離が極めて小さくなり、僅かな粒子運動によっても隣接粒子の実表面の接触が起こる。この場合、多数の粒子の協同運動

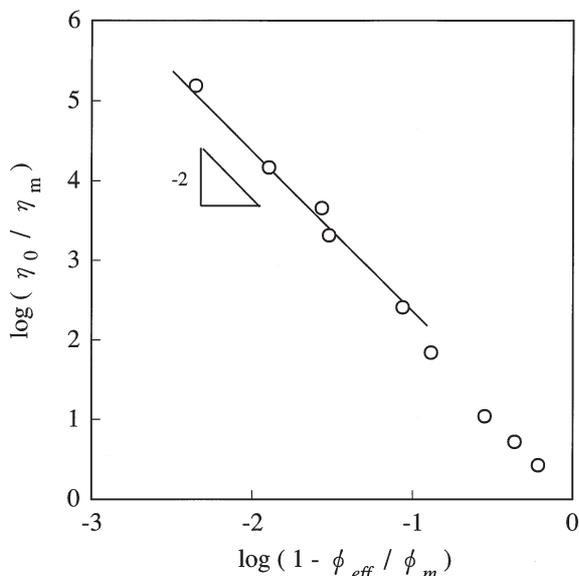


Fig.10 Double logarithmic plots of the η_0 / η_m data of the aqueous AS suspensions at 25 against $(1 - \eta_{eff} / \eta_m)$. The solid line indicates the prediction of Brady's theory¹⁴⁾.

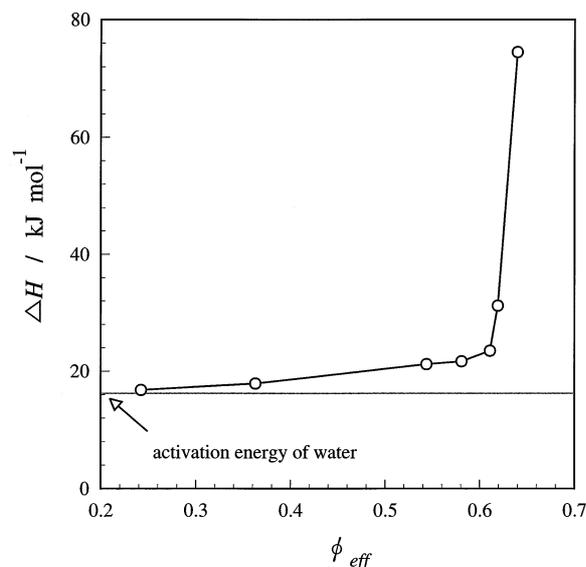


Fig.11 η_{eff} dependence of the activation energy of the aqueous AS suspensions.

は著しく遅延され、 $\eta_w / \eta_p \gg 1/2$ となると考えられる。同様に、 $\eta_{eff} > 0.6$ における ΔH の急激な増加(Fig.11)も、多数のAS粒子の協同運動の結果として理解可能である。即ち、この協同運動をガラス転移の際のコンフォーマー¹⁶⁾(協同運動単位)の運動に近いものと考えれば、 ΔH は協同運動に含まれる粒子の数(コンフォーマーの数)と共に増加する。

また、 $\eta_{eff} > 0.6$ では、電気二重層の重なりによる斥力ポテンシャルが粘弾性に寄与し始めるものと予想

される。斥力ポテンシャルが支配的な場合には格子構造が形成される。この構造の弾性率 G は、以下のよう
に近似できる¹⁷⁾。

$$G = \frac{4}{9} c V_r(H) \kappa^2 H^2 \quad (12)$$

ここで、 c は粒子の数濃度、 $W(H)$ は斥力ポテンシャル、 κ は Debye-Hückel パラメーター、 H は最近接粒子表面間距離である。 $\kappa a = 0.671$ の場合について、面心立方格子を仮定して式(12)から弾性率を計算すると 303 (Pa) であり、一方、 $\kappa a = 0.671$ の AS / 水懸濁液について、別途粘弾性測定を行って決定した高周波極限弾性率 G は約 300 (Pa) となり、両者は良く一致した¹⁸⁾。

一般に、コロイドが格子構造を形成するための要請条件は、粒子中心間の距離を r とすると $r < 2(a + \delta)$ で与えられる。AS / 水懸濁液系はこの条件を満たしておらず、格子構造は形成していないと考えられる。にもかかわらず、この系の G は格子構造に由来する弾性率を表す式(12)の計算値とよく一致する。この一致の理由は次のように推定される。格子構造が変形を受けた際の応力は、隣接粒子の電気二重層の重なりにより生じる斥力ポテンシャルエネルギーの強度によって決定される¹⁷⁾。理想分散系においても、粒子濃度が高ければ、ランダムに分布している粒子間の平均的な距離および 1 個の粒子に隣接して存在する粒子数は、格子構造を形成している場合と大差ないことが予想される。このような条件下で速い変形を受けた際には、変形によって系内部に生じる電気二重層の重なり程度は、格子構造を形成した場合と同程度であると思われる。そのため格子構造に由来する式(12)から予想される弾性率 G と、格子構造を含まない AS / 水系の G が良く一致したものと考えられる。

4 会合性高分子系懸濁液のレオロジー挙動

4.1 試料および測定方法

会合性高分子として、hydrophobically modified ethoxylated urethane polymer (HEUR) の一種である Primal RM-825 (Rohm and Haas 製) を用いた。親水性の直鎖の両末端に、炭素数 10 程度の疎水基を有するテレケリック型の高分子であり、重量平均分子量 M_w は約 25,000 である。gap loading 法によるレオロジー測定は RFS-II を用い、二重円筒型の測定器具で行った。surface loading 法による測定は 2.2 節で開発した装置を用いた。

4.2 会合性高分子水溶液のレオロジー挙動

会合性高分子水溶液のゼロずり粘度 η_0 の高分子濃度依存性を Fig.12 に示す。低濃度の領域では、水溶液の η_0 はほとんど水の粘度に近く、HEUR 濃度の上昇とともに緩やかに増加する (region I)。さらに濃度が上昇すると η_0 は急激に増大し、 η_0 が高分子濃度の 3.5 乗に比例して増加する領域が観察される (region II)。

非常に低い高分子濃度においては、HEUR は自己会合体を形成し、濃度がやや上昇すると flowerlike micelle を形成する。これらの状態では会合体は孤立しており、会合体間の相互作用が小さいため、濃度上昇に伴う粘度上昇はそれほど大きくないことが考えられる。このことから、region II においては、HEUR は孤立したミセルの状態で存在すると推定される。ある臨界濃度を越えるとミセルがオーバーラップするようになり、ミセル間にブリッジが生じる。HEUR 濃度の上昇とともに、このミセル間のブリッジが発達し、ついには系全体にわたる 3 次元のネットワーク構造が形成される。非会合型の直鎖高分子におけるゼロずり粘度 η_0 の高分子濃度依存性も、これと似た挙動を示す。分子鎖同士がオーバーラップする濃度以上において、分子鎖の絡み合いによるネットワーク構造が存在する場合、 η_0 は高分子濃度の 3.5 乗程度に比例する。region II においては、HEUR は疎水基の会合によるネットワーク構造 (物理ゲル) を形成すると推定される。

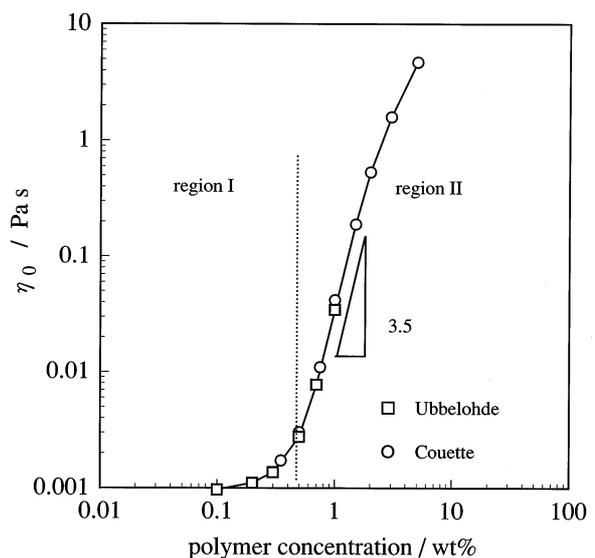


Fig.12 Polymer concentration dependence of zero-shear viscosity for aqueous solutions of HEUR associating polymer. Viscosity was determined by Ubbelohde type viscometer and Couette type rheometer at 25 °C.

region IIにあるHEUR水溶液について、線形粘弾性挙動を調べた。5から25 の範囲で、通常の動的粘弾性測定法、pulse strain法およびsurface loading法の3つの手法により G' 、 G'' の周波数依存性を測定し、25 を基準とするマスターカーブを作成した。Fig.13に、高分子濃度5wt%の結果を示す。低い周波数領域において、 $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega$ となる終端緩和領域が観察される。注目すべきことは、高い周波数領域において G' に平坦部が確認され、そして G'' が明瞭なピークを有することである。この粘弾性挙動はすべての観測周波数範囲でMaxwell modelによって良く記述される。この結果から、このHEUR水溶液は、緩和時間が1.5ms程度の単一緩和を示すことがわかる。

Maxwell modelへのフィットから求めた τ_1 および G_1 のHEUR濃度依存性をFig.14に示す。 τ_1 はHEUR濃度によらず、1.5ms程度のほぼ一定の値を示す。それに対し、 G_1 はHEUR濃度の上昇とともに大きくなる傾向を示している。物理ゲル中において、疎水基の会合による架橋点は、高分子の熱運動により生成・消滅を繰り返す。田中らの理論によれば、このような物理ゲルは単一緩和を示し、架橋点の寿命が緩和時間に、そして、弾性に対して有効に寄与する鎖（活動鎖）の数が緩和強度に対応する¹⁹⁾。架橋点の寿命は、末端の疎水性の強さ（疎水基の炭素数）に依存し、高分子濃度には依存しないことが予想される。一方、 G_1 は弾性に有効に寄与する活動鎖の数に対応して変化するので、高分子濃度とともに大きく変化することが予測される。Fig.14に示した τ_1 および G_1 のHEUR濃度依存性は、この理論の予測に合致するものである。

4.3 樹脂粒子 / 会合性高分子溶液系懸濁液のレオロジー

ポリメチルメタクリレート(PMMA)粒子を水、あるいは会合性高分子(HEUR)水溶液に懸濁させた系について、25 において定常ずり流動測定を行い、定常ずり粘度 の依存性を求めた。粒子の体積分率 $\phi = 0.1$ であり、分散媒中のHEUR濃度は0 ~ 5.5wt%である。結果をFig.15に示す。HEUR 0%およびHEUR濃度が高い場合はニュートン流動に近い挙動を示すが、HEUR濃度1.1wt%では顕著なshear thinningを示す。また懸濁液調整後、数日で粒子が沈降することから粒子間に引力が作用して凝集構造体を形成していることが予想される²⁰⁾。

より疎水性の強いポリスチレン(PS)粒子を用いるとこの現象はさらに顕著になり、HEUR濃度0.4 ~

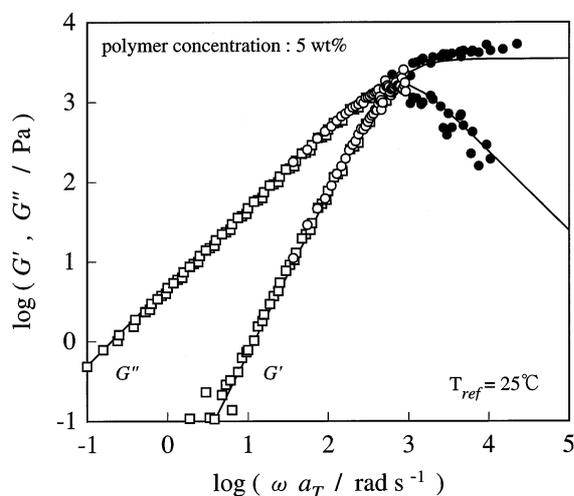


Fig.13 Frequency dependence of storage modulus G' and loss modulus G'' for aqueous solutions of HEUR associating polymer reduced at 25 . Open squares indicate the results obtained with ordinary dynamic method, open circles indicate the results with the Pulse Strain Method, and filled circles indicate the results with the surface loading method. Solid lines indicate the fit with the Maxwell model.

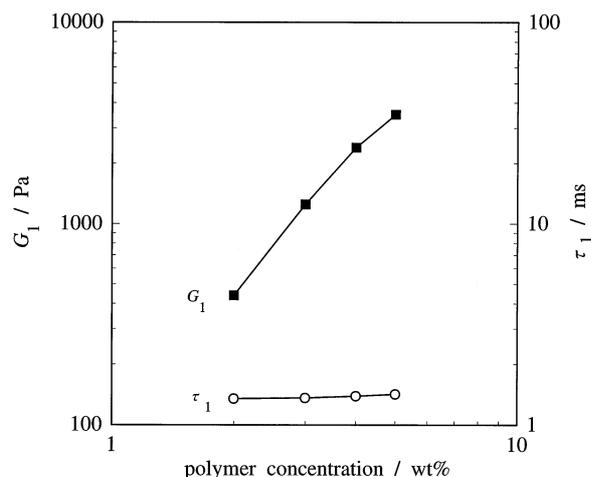


Fig.14 Polymer concentration dependence of G_1 and τ_1 for aqueous solutions of HEUR associating polymer.

1.6wt%の系では懸濁液調整後数十分で粒子が沈降し二層に分離する。ここで、分離した系にHEURを添加して1.6wt%を越える濃度にするると再分散して再び一層の安定な状態に戻る。これに対し、HEURの親水部とほぼ同じ骨格を有するが、末端に疎水基を持たないpolyethylene glycol ($M_w=20,000$) 水溶液を分散媒とする場合は、すべての高分子濃度において安

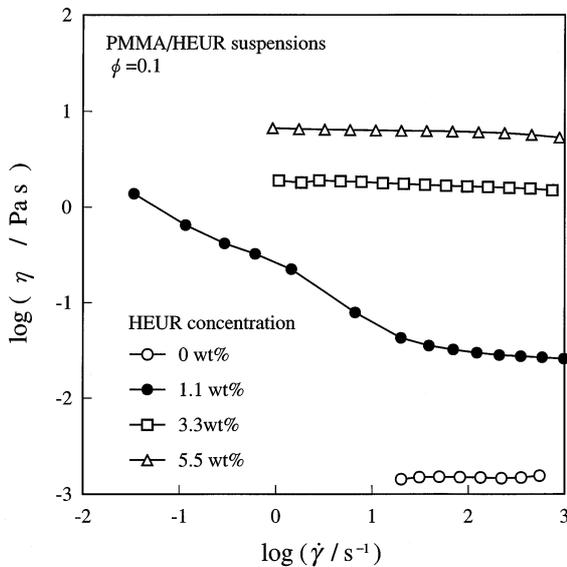


Fig.15 Shear rate dependence of steady state (non-Newtonian) viscosity of aqueous PMMA suspension and PMMA/HEUR suspensions at 25 °C .

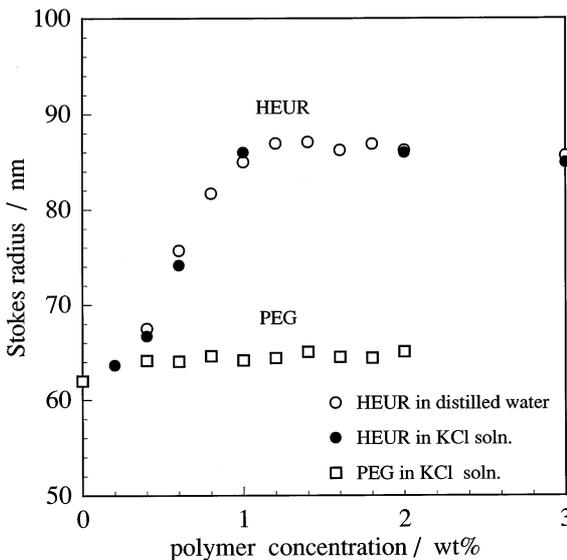


Fig.16 Polymer concentration dependence of Stokes radius of PS particles.

定なPS懸濁液を生成する。これらの事実から、高分子中の疎水基が粒子の凝集形成に関与していること、また、この凝集は可逆性を有することがわかる。これらの懸濁液あるいは沈降層を希釈し、動的光散乱により求めたStokes半径をFig.16に示す。HEURにおいてはPS表面への吸着によるStokes半径の増加が認められ、これから計算される吸着層の厚さはHEUR濃度1wt%の場合で約24nmになる。別途行われた吸着量測定の結果から、高分子鎖一本あたりの吸

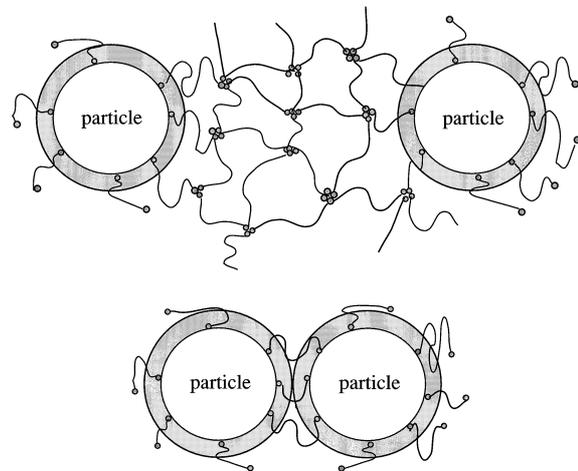


Fig.17 Schematic pictures of internal structure of suspensions. (a); particles stabilized by network structure of associating polymers, (b); flocculating structure of particles directly bridged by associating polymers.

着直径 d は約5nmとなり、HEURはかなり引き伸ばされた形態で吸着している。これらの値は、会合性高分子が片末端で吸着した際の予測値(Phamら²¹⁾)に近いことがわかる。

HEURの一方の末端疎水基がPS粒子に吸着し、もう一方の末端疎水基(自由末端)が水溶液中に存在する形態をとっている際に、水溶液中にHEURのネットワーク構造が発達していれば、この自由末端はネットワーク中の疎水基の会合点に取り込まれるので、粒子は安定に存在することができる(Fig.17(a))。粒子に対して高分子が吸着することに伴い、凝集が生じた系においては、水溶液中のHEUR濃度が、Fig.12のregion Iの領域に低下することがわかっている。したがって、溶液中にHEURの孤立ミセルが多く、ある粒子に他の粒子が近接する場合には、HEURの自由末端が他の粒子に接近し、その表面に吸着することにより2粒子間を1本のHEUR鎖が直接ブリッジする可能性が生じる。このブリッジが複数本形成されると、吸着末端が一斉に脱着してブリッジがすべて同時に消滅する可能性は低いため、粒子間に引力が作用し、凝集に至ると推定される(Fig.17(b))。また、末端疎水基は、吸脱着を繰り返すため、高分子濃度を上げて水溶液中にネットワーク構造を形成させると、粒子表面から熱運動により脱着した疎水基がネットワーク中の会合点に取り込まれ、2粒子間を直接つなぐブリッジが消滅する。これにより粒子は再び安定な分散状態に戻るため、この凝集が可逆性を有すると考えられる。

本報は，日本レオロジー学会誌，第29巻，第4号，175～183ページに発表した，2001年度レオロジー学会有功賞受賞講演論文の内容を加筆修正したものである。

参考文献

- 1) K. Umeya, S. Tanifuji, *Rheol. Acta*, **13**, 681 (1974).
- 2) S. Onogi, T. Matsumoto, Y. Warashina, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 175 (1973).
- 3) L. B. Chen, M. K. Chow, B. J. Ackerson, Zukoski CF, *Langmuir*, **10**, 2817 (1994).
- 4) I. M. Krieger, *Adv. Colloid & Interface Sci.*, **3**, 111 (1972).
- 5) 磯田武信，大坪泰文，梅屋薫，日本レオロジー学会誌，**4**, 133 (1976).
- 6) 堀米操，大坪泰文，磯田武信，日本レオロジー学会誌，**21**, 97 (1993).
- 7) J. D. Ferry, "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 3rd ed, John Wiley & Sons Inc, New York, (1980).
- 8) 堀米操，松本広臣，日本レオロジー学会誌，**29**, 21 (2001).
- 9) 四方俊幸，丹羽宏和，森島洋太郎，日本レオロジー学会誌，**25**, 19 (1997).
- 10) T. Shikata, D. S. Pearson, *J. Rheol.*, **38**, 601 (1994).
- 11) H. Watanabe, M. L. Yao, K. Osaki, T. Shitakta, H. Niwa, Y. Morishima, *Rheol. Acta*, **38**, 2 (1999).
- 12) J. C. van der Werff, C. G. de Kruif, C. Blom, J. Mellema, *Phys. Rev. A*, **39**, 795 (1989).
- 13) 堀米操，矢田真，磯田武信，日本レオロジー学会誌，**27**, 149 (1999).
- 14) J. F. Brady, *J. Chem. Phys.*, **99**, 567 (1993).
- 15) M. Horigome, M. Yada, J. Koike, Watanabe H, *J. Soc. Rheol. Japan*, in press.
- 16) S. Matsuoka, "*Relaxation Phenomena in Polymers*", Hanser Publishers, New York, (1992).
- 17) H. M. Lindsay, P. M. Chaikin, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3774 (1982).
- 18) 堀米操，矢田真，日本レオロジー学会誌，**28**, 113 (2000).
- 19) F. Tanaka et al., P. M. Chaikin, *Macromolecules*, **23**, 3784 (1990) ; **25**, 1516 (1992) ; **27**, 3943,

(1994) ; **29**, 7571 (1996) ; **30**, 1836 (1997).

- 20) 堀米操，矢田真，磯田武信，日本レオロジー学会誌，**26**, 57 (1998).
- 21) Q. T. Pham, W. B. Russel, *J. Rheol.*, **42**, 159 (1998).



基盤技術研究センター
レオロジー・分散研究室
室長
堀米 操
HORIGOME Misao

マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-TOFMS)法による樹脂の構造解析

小林 恒夫, 仲村 仁浩, 打矢 裕己, 吉田 聡

Characterization of Synthetic Resins by MALDI-TOFMS

KOBAYASHI Tsuneo, NAKAMURA Masahiro, UCHIYA Yuuki and YOSHIDA Satoshi

This paper describes the outline of the Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry (MALDI-TOFMS) method and the analytical utility of MALDI-TOFMS for the structural characterization of synthetic resins. The advantages and limitations of MALDI-TOFMS are discussed through the experimental results for typical synthetic resins by the comparison with other analytical methods. MALDI-TOFMS is one of the effective analytical methods for the structural characterization of synthetic resins.

1 緒言

測定技術の改良やコンピュータの活用による装置の高性能化などにより質量分析が可能な化合物の範囲は非常に広くなり、質量分析法はさまざまな分野で不可欠な分析法の一つになっている。しかしながら合成高分子の分野では、電界脱離質量分析 (Field Desorption Mass Spectrometry: FD-MS) 法や高速原子衝撃質量分析 (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry: FAB-MS) 法による構造解析の検討は行われているが、測定可能な質量範囲やイオン化できる分子の制限などから、一般的な分析法とはなっていない。

マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization: MALDI) 法は、分子量が1万を越すものも測定が可能であり、他のイオン化法に比べ試料の化学的性質にも影響されにくいいため、現在最も汎用性の高いイオン化法である。そして、MALDI法と相性が良い飛行時間型質量分析 (Time of Flight Mass Spectrometry: TOFMS) 法を組み合わせたMALDI-TOFMS法は、現在使用されている質量分析法のなかでは、最も高質量領域まで測定可能であり、分子量分布の測定と構造解析が同時に且つ短時間に行えることなどから、タンパク質やペプチドなどの生体高分子や合成高分子の分野で急速に普及するようになってきた¹⁾。

本稿では、MALDI-TOFMS法の原理や概要と当社ポリマ関連技術部門での研究対象である実際の合成樹脂についての構造解析の一例を紹介する。

2 MALDI-TOFMSの原理²⁻⁴⁾

2.1 MALDI法のイオン化機構

MALDI法は紫外線レーザーの波長を特異的に吸収する固体や液体のマトリックスの中に微量の試料を均一に分散させ、レーザー光を照射することにより、試料をイオン化する方法である。MALDIで発生する現象は複雑であり、いまだに不明な点も多いが、一般的には以下のように説明されている (Fig.1)。

MALDI法における試料は、多量のマトリックス中に置かれ、マトリックスとの混晶状態になっていると考えられる。マトリックスは、紫外線レーザー (窒素レーザー光: $\lambda = 337\text{nm}$) を吸収し、これを熱エネルギーに変換する。その結果、マトリックスのごく一

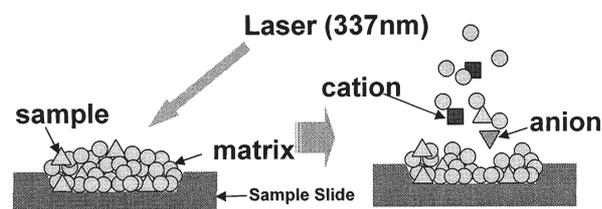


Fig.1 Scheme of matrix-assisted laser desorption/ionization.

部が急速に加熱され、試料とともに気化(昇華)する。中性のまま脱離した試料分子も同時に気化したマトリックスイオンやプロトン、カチオンが付加され、プロトン付加体イオン[M+H]⁺やカチオン付加体イオン[M+Cation]⁺、ラジカルイオンM[•]などになる。MALDI法の場合マトリックスを介して試料をイオン化するため、熱に不安定で分解しやすい試料についてもフラグメンテーションを起こさずに測定が可能となる。

2.2 TOFMSの原理と特徴

Fig.2にTOFMSの概念図を示す。

MALDI法などで生成したイオンは、Fig.2でSample SlideとGrid間の電圧V₀により右方向に引き出される。エネルギー保存の法則(式1)よりイオン速度vは(式2)で表すことができる。

$$zV_0 = \frac{1}{2}mv^2 \dots (1) \quad v = \sqrt{\frac{2zV_0}{m}} \dots (2)$$

z: イオンの電荷量 m: イオンの質量
v: イオン速度 V₀: 加速電圧

ここでV₀は一定であるから、m/zが小さい(軽い)イオンほど高速でDrift Spaceを飛行し、速くDetectorに到達する。逆にm/zが大きい(重い)イオンは、時間がかかって検出される。質量電荷比m/z値の違いによってイオンの飛行時間が異なることを利用した質量分析法を飛行時間型質量分析(TOFMS)法と呼ぶ。

TOFMSの特徴として、理論上測定時間を長く取れば無限大の質量測定が可能である。また、質量数100万の1個イオンでも飛行時間は1ミリ秒程度であるため、極めて測定が短時間である。さらに、生成されたイオンの大部分を検出できるため、特定の質量イオンのみを測定する他の質量分析装置に比べ、非常に高感度である。

MALDI-TOFMS法の場合、窒素レーザー光を数ナノ秒程度のパルス幅で照射するが、レーザーパルス幅の最初にイオン化されたイオンは最後にイオン化され

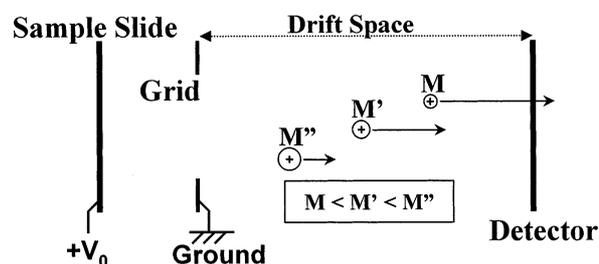


Fig.2 Scheme of TOFMS.

たイオンよりも数ナノ秒早く加速される。また、イオン化の際にイオンに与えられる初期運動エネルギーは微小ではあるが個々のイオン間で異なり、全体として幅を持つため、結果としてイオンの初期速度に違いが生ずる。そのためイオンをそのまま加速すれば、このばらつきがそのままマススペクトルの幅に反映されるため、分解能は低下する。そこで、装置メーカー各社ともイオン引き出し時点をイオン発生時点と同時ではなく、多少遅らせてから行わせるなどの改良型のイオン化法(Delayed Extraction, Pulsed Extraction²⁾等)を採用することにより、イオン化段階でのイオンの初期位置や初期速度のばらつきを補正することで、マススペクトルの分解能を向上させている。

3 実験

3.1 装置

MALDI-TOFMSの測定には、株式会社島津製作所/KRATOS社製KOMPACT MALDIを使用した。FD-MS及びFAB-MSの測定は日本電子株式会社製二重収束質量分析装置JMS-AX505Hを使用した。

3.2 試料及び試薬

測定用試料は、主として当社製品及び試作品を使用した。

マトリックスなどの各試薬は、試薬特級グレードを使用した。

4 分析例

4.1 測定条件の検討

MALDI法では、測定試料に対して通常モル比で100~数千倍量程度の大過剰のマトリックスを用いる。マトリックスにはイオン化剤としてだけでなく、固体溶媒としての役割もある。Fig.3に今回の合成樹脂の分析¹⁾に用いられる代表的なマトリックスの一例を示した。

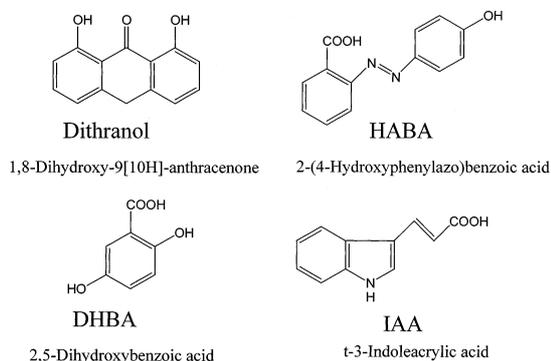


Fig.3 Structures of typical MALDI Matrix.

Fig.4はGPC (Gel Permeation Chromatography) 用標準ポリスチレンのMALDI-TOFMSスペクトルに及ぼすマトリックスの種類の影響を示したものである。Dithranol以外のマトリックスでは、スペクトルの各ピークの分離が不十分であり、マトリックスの選択が大変重要であることがわかる。

また、MALDI-TOFMS法による合成高分子のイオン化では、タンパク質などの生体高分子の場合に比べ、プロトン付加体イオン[M+H]⁺が生じにくいいため、イオン化助剤(カチオン化剤)としてNaCl, KCl, NaTFA (Sodium trifluoroacetate) 及び AgTFA (Silver trifluoroacetate) などの塩類を添加し、イオン化効率の向上を図っている。したがって、各樹脂における構造解析に際し、マトリックスとイオン化助剤の選択など、測定条件の検討が重要となる。

4.2 フェノール樹脂

4.2.1 ノボラック型樹脂

Fig.5 ~ 7は、典型的な当社製品オルソクレゾールノボラック樹脂のFD-MS, FAB(陰イオン測定)-MSおよびMALDI-TOFMSスペクトルである。なおMALDI-TOFMS測定は、マトリックスとしてDHBA, カチオン化剤としてNaTFAを使用した。

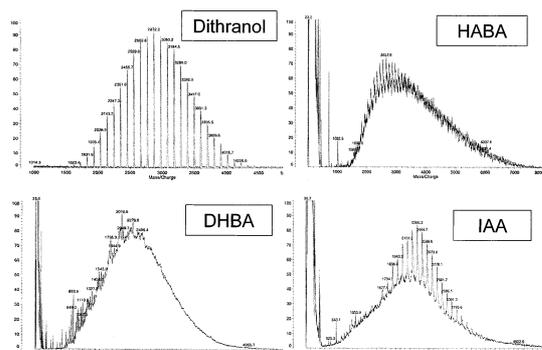


Fig.4 Effect of matrix on MALDI-TOFMS.

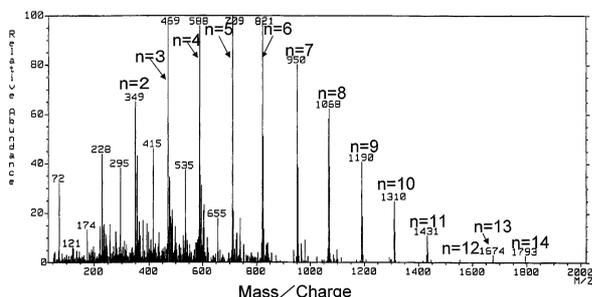


Fig.5 FD-MS spectrum of o-cresol novolac resin.

FD-MSやFAB-MSでのノボラック型樹脂の構造解析では、Fig.5, 6に示したようにn=14 ~ 17程度までの多量体ピークを観測することができる。MALDI-TOFMSでは、Fig.7のようにオルソクレゾールとホルマリンの反応単位である120の分子量間隔でn=22程度までの多量体ピークがNa付加体イオン[M+Na]⁺で観測され、FD-MS, FAB-MSに比べて高分子量域までの原料フェノール種や分子量分布などの構造解析が可能であった。

4.2.2 レゾール型樹脂

Fig.8に典型的なレゾール型樹脂のGPCクロマトグラムとMALDI-TOFMSスペクトルを示したが、Na付加体イオン[M+Na]⁺で観測され、クロマトグラムとマススペクトルでの分子量分布は、概ね対応していた。なお、MALDI-TOFMS測定はマトリックスとしてDHBA, カチオン化剤としてNaClを使用した。

Fig.9は分子量範囲500 ~ 1000のマススペクトルとその詳細な各ピーク帰属だが、MALDI-TOFMS法

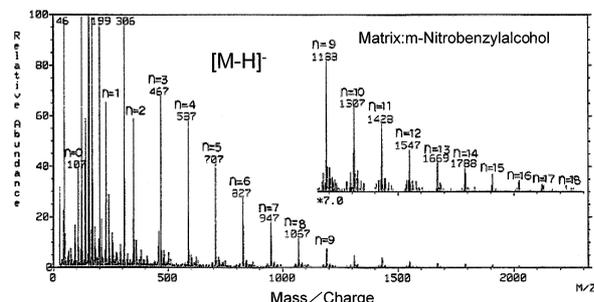


Fig.6 FAB(Negative)-MS spectrum of o-cresol novolac resin.

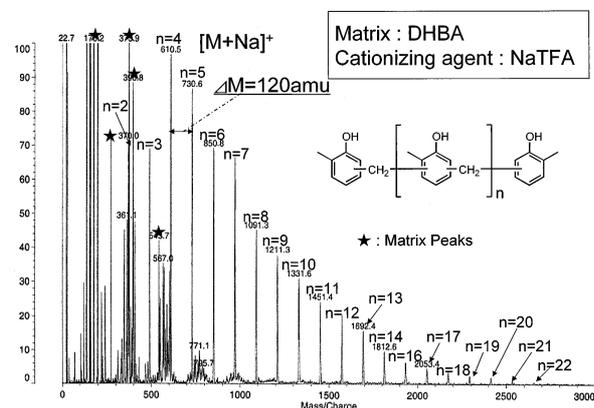


Fig.7 MALDI-TOFMS spectrum of o-cresol novolac resin.

によりフェノールの核体数 (P) とメチレン (CH₂) 結合及びメチロール基, ヘミホルマール基又はジメチレンエーテル結合などからのメチレンエーテル (CH₂O) 基についての詳細な分子種分析を行うことができる。

一方, ¹³C-NMR法など⁵⁾では, レゾール型樹脂全体としての各官能基濃度についての情報しか得ることができない。HPLC (High-Performance Liquid Chromatography) 法による分子種分析法も可能ではあるが, 高分子量域での分離や詳細な解析にはLC-MS(Liquid Chromatography Mass Spectrometry)法などによる各ピークの帰属が必要であるなどの問題がある。また, FD-MS法やFAB-MS法では良好なスペクトルが得られなかった。

以上よりMALDI-TOFMS法はレゾール型樹脂の分子量分布や分子種分析などの構造解析に迅速で有効な手法であると言える。

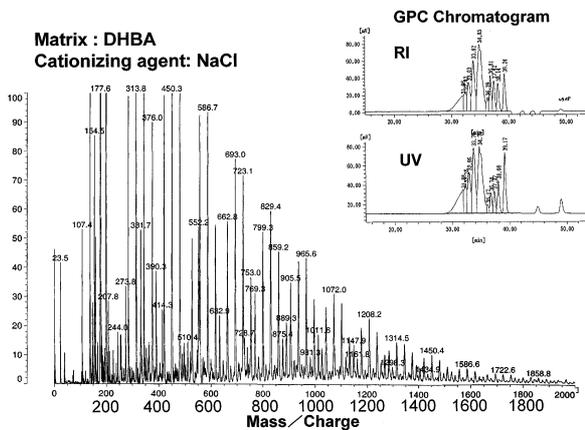


Fig.8 MALDI-TOFMS spectrum and GPC chromatogram of a resol resin.

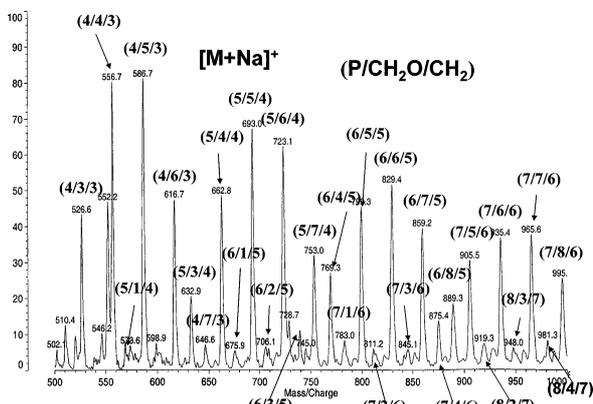


Fig.9 MALDI-TOFMS spectrum and peak assignment of a resol resin.

4.3 ポリエステル樹脂

Fig.10にアジピン酸/テレフタル酸/3-メチル-1,5-ペンタンジオール系のポリエステル樹脂のMALDI-TOFMSスペクトルとGPCクロマトグラムを示す。なおMALDI-TOFMS測定は, マトリックスとしてIAA, カチオン化剤としてNaClを使用した。

GPCの測定結果から分子量分布の頂点の分子量が約7000であるのに対し, TOFMSではNa付加体イオン[M+Na]⁺で検出されるピーク分布の頂点が約1300であり, GPCクロマトグラムの網掛け部分に対応し, 高分子量域は検出できなかった。

しかし, Fig.11に分子量範囲1900~2400の詳細なマスペクトルの帰属を示すが, 各ピークからポリオール/酸の組成やポリエステルの両末端基が水酸基であるなどオリゴマー領域のポリエステル樹脂の微細構造などに関する情報がMALDI-TOFMS法により得られることがわかった。

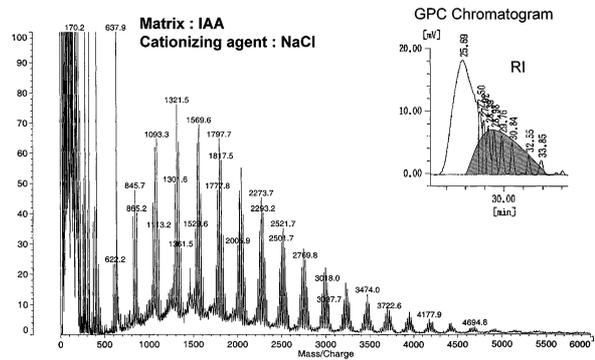


Fig.10 MALDI-TOFMS spectrum and GPC chromatogram of polyester resin (Methyl pentane diol/Adipic acid/Terephthalic acid).

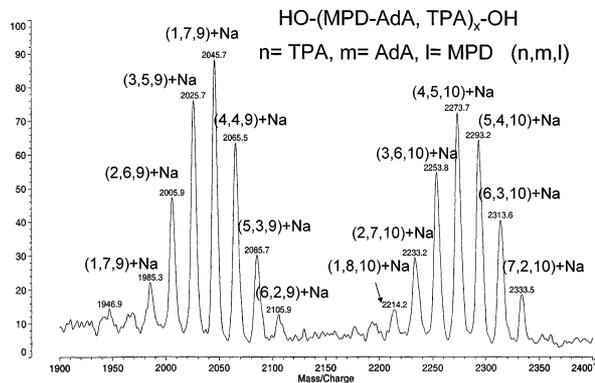


Fig.11 MALDI-TOFMS spectrum and peak assignment of polyester resin (Methyl pentane diol/Adipic acid/Terephthalic acid).

4.4 ウレタンアクリレート

Fig.12は紫外線硬化型樹脂のひとつであるポリエーテル系ウレタンアクリレートのMALDI-TOFMSスペクトルとGPCクロマトグラムである。MALDI-TOFMS測定は、マトリックスとしてDHBA, カチオン化剤としてNaTFAを使用した。TOFMSスペクトルの各ピークについて詳細に帰属を行った結果、ベースのウレタン樹脂骨格中のイソシアネート(Hexamethylene diisocyanate : HDI)とポリエーテル(Polytetramethylene glycol : PTMG)との成分比が異なるウレタン樹脂の両末端アクリレート(2-Hydroxyethyl acrylate : HEA)が Na付加イオン $[M+Na]^+$ として検出され、NMRなどの従来法では困難であるオリゴマー領域の詳細な分子種 (A : HEA-HDI-PTMG-HDI-HEA, B : HEA-HDI-(PTMG-HDI)₂-HEA, C:HEA-(HDI-PTMG)₃-HDI-HEA) の構造解析が可能であった。

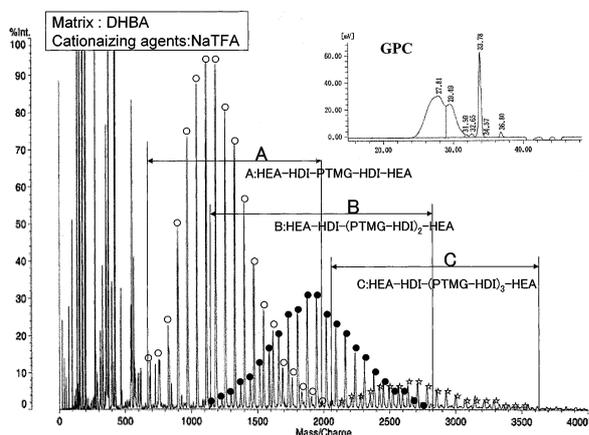


Fig.12 MALDI-TOFMS spectrum and GPC chromatogram of an urethane acrylate.

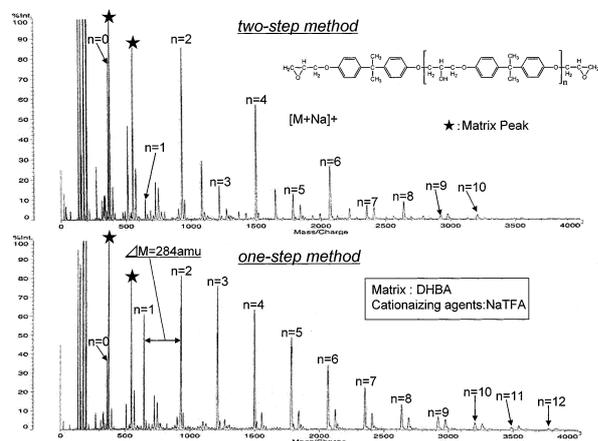


Fig.13 MALDI-TOFMS spectra of bisphenol A based epoxy resins prepared by different synthetic methods.

4.5 エポキシ樹脂

BPA(Bisphenol A)型エポキシ樹脂のMALDI-TOFMS法による構造解析法^{6,7)}について検討を行った。

Fig.13は製造方法の異なる典型的なBPA型エポキシ樹脂のマススペクトルと各ピークの帰属である。

MALDI-TOFMS測定は、マトリックスとしてDHBA, カチオン化剤としてNaTFAを使用し、各ピークはNa付加体イオン $[M+Na]^+$ で検出された。各マススペクトル帰属から明らかのように一段合成法 (one-step method) では縮合度 $n=0 \sim 12$ に対応するピークが観測される。二段合成法 (two-step method) では縮合度 $n=0, 2, 4, 6, 8$ のピークに比べ、 $n=1, 3, 5, 9$ のピークは明らかに強度が弱い。このようにマススペクトルパターンから製造法の推測が可能となる場合もある。

次にBPA型エポキシ樹脂の詳細な構造解析について検討を行った。Fig.14は異なるメーカーの同等品2種類のMALDI-TOFMSによる構造解析の結果であるが、主成分のジグリシジルエーテル(○)以外に、副生成物である末端ジオール体(x)と分岐構造を持つトリグリシジルエーテル体(△)さらにその末端ジオール体(●)が確認され、エポキシ樹脂Aはエポキシ樹脂Bに比べ分岐構造やジオール体などの副生成物が明らかに多いことが分かる。

5 結言

MALDI-TOFMS法は合成樹脂の分子量分布の情報と構造解析を同時にしかも迅速に行える非常に優れた分析法の一つであるが、実際の合成樹脂の分析に利用されるようになってから数年しか経っていない。今後新しいマトリックスやイオン化助剤など測定試料調整法のソフト面の研究と装置の改良などハード面の進歩

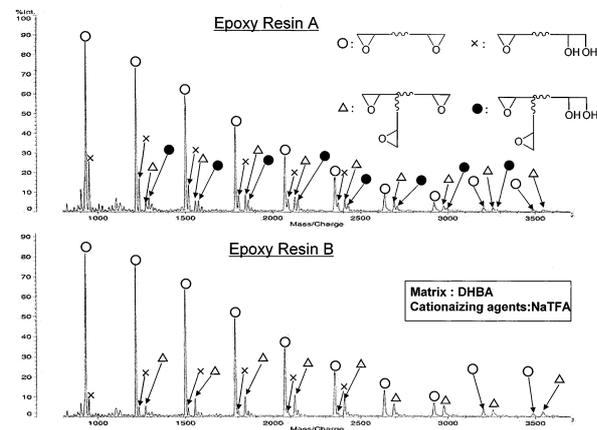


Fig.14 MALDI-TOFMS spectra and peak assignment of bisphenol A based epoxy resins.

が一層進むことが予想されるため、NMRやGPCなどと並ぶ合成樹脂の構造解析に不可欠な分析法となるものと思われる。

参考文献

- 1) 佐藤浩昭, 大谷肇, *ぶんせき*, **9**, 467(2001)
- 2) KOMPACT MALDIシリーズノウハウ集 Ver4.5, 島津製作所(1999)
- 3) “これならわかるマスペクトロメトリー”, p.60~90, 化学同人(2001)
- 4) 田中耕一, *ぶんせき*, **4**, 253(1996)
- 5) “高分子分析ハンドブック”, 紀伊国屋書店(1995)
- 6) 野口和良, 平山和雄, *J.Mass Spectrom. Soc.*, **46** (4), 347(1998)
- 7) J. Adrian, D. Braun, K. Rode, H. Pasch, *Angew. Makromol. Chem.*, **267**, 73(1999)



分析センター(千葉工場)
主任研究員
小林恒夫
KOBAYASHI Tsuneo



分析センター(千葉工場)
仲村仁浩
NAKAMURA Masahiro



分析センター(千葉工場)
打矢裕己
UCHIYA Yuuki



分析センター(千葉工場)
主任研究員
吉田 聡
YOSHIDA Satoshi

インクジェット用顔料インキにおける顔料分散

安井 健悟

Pigment Dispersion for Pigmented Ink-Jet Ink

YASUI Kengo

For the preparation of pigment dispersions used for Ink-Jet inks, the organic pigments are to be dispersed in water in sub-micrometer size. In addition, the inks have to be as low in viscosity as water and have supreme dispersion stability that maintains the initial dispersion status for some years. To achieve these characteristics, we have to develop new technologies for pigment dispersion. We found the importance of using fine particle pigments with excellent dispersibility and of dispersing them under mild conditions. The use of such fine particle pigments can shorten the dispersion time, and as a result, the abrasion of the materials employed, i.e., dispersion media, dispersion apparatus, and the surface of the pigment particles, are controlled. The reduction of the abrasion of pigment particles improves the storage stability remarkably. We propose the micro-encapsulation technology. The pigment dispersions prepared by this technology are excellent in dispersibility and dispersion stability. In addition, these dispersions show excellent tolerance to many kinds of water-soluble organic solvents, which leads to reduction of the restrictions on ink formulation. Ink-Jet inks prepared with the dispersions of micro-encapsulated pigments have excellent fixation ability on printing media.

1 緒言

インクジェットプリンタは、最近の急激な価格低下と品質の向上や、インターネットの影響によるカラー化の波に乗って、オフィス、ホームユーザーなどの一般ユーザーへ広く普及した。産業用としてもポスター、宣伝広告看板、CAD、POP、捺染等の用途にワイドフォーマットプリンタなどの大型インクジェット装置が普及している。

現在、インクジェットの色材には染料が主として使用されている。これは、これまでの長い研究と実績に基づく長期保存安定性、吐出安定性などへの信頼性と、染料の持つ彩度と透明性の2つの物性に由来している。しかしながら、染料には耐光性、耐水性の問題がある。屋外で使用する用途に対してこれらの物性は必要不可欠である。現在は、印字物をラミネート加工することで対処しているが、ワイドフォーマットプリンタを使用しているユーザーの多くはこのラミネート加工を外注しており、コストの面と共に、インクジェットプリンタの特徴である簡単に、誰でも、直ちにカラー印刷ができるというメリットを引き下げることになっている。

従って、耐光性、耐水性を必要とする用途には顔料インキが必要となってくる。現在、顔料インキは産業用がメインである。一部、一般プリンタの黒インキにカーボンブラックを採用したものがあるが、これは普

通紙での耐水性とトナータイプのレーザープリンタレベルの黒色度を出すためである。

インクジェット用顔料インキの問題点の1つはヘッド部分での目詰まりである。染料のような溶解系から顔料の分散系へと変わるわけであるから、この問題はまず最初に上がる。しかし、最近の顔料インキは分散系の改善が進み、現在、産業用に使用されているインクジェット顔料インキは、目詰まりに関してはかなり改善されている。また、長期間の保存安定も問題である。

この目詰まり、長期の保存安定性といった特性をいかにして向上させるかは、顔料を水にどれだけ安定に分散させるかにかかっている。

ここではインクジェット用顔料インキにおける顔料分散ということで、できるだけ広く、分散を中心に概説する。

2 顔料インキの現状と課題

インクジェットインキの分散媒体には水が使用される。使用環境を配慮した安全性の要因もあるだろうが、最も大きな要因は水の特徴である表面張力の高さにあると思われる。表面張力については後述する。

インクジェット顔料インキの開発の難しさは、疎水性の有機顔料を水に分散しなくてはならず、しかも体積平均粒径100nm前後という、ほぼ一次粒子近くま

での分散が要求されることである。

同様な顔料の水性分散体である水性グラビアインキは、水が約5割、その他にアルコール系の溶剤が2～3割である。これに対し、インクジェットインキは、8割が水で、1割程度のエチレングリコールやグリセリン等の溶剤が加えられる。アルコール類の添加量が少ない分、インクジェットインキはより純粋な水分散系と言え、その分散の難易度は高い。

インクジェットインキの作成には、一般に顔料を水に分散する工程と、最終インキ組成に調整する工程の2段階で行う。これは、分散の効率とインキに対するフォーミュレーション（ヘッドへの適性化、粘度の調整、最適の色再現性を出す各色ごとの顔料分の調整、インキの浸透性等）を行い易いなどの理由による。

第1段階では、顔料、分散剤、水を、強力な分散機により分散する。第2段階では、希釈のための水、浸透剤、保湿剤、水溶性溶剤、pH調整剤、場合によっては防腐剤等が最終インキ戦略に従い添加される。

最終インキの顔料分は、

- ブラック 5wt%前後
- カラー3色 2～5wt%

に調整されることが多い。第1段階の顔料分としては、最終インキで溶剤等が添加されることを加味して、10wt%以上の顔料分で分散する必要がある。

第1段階の顔料分散工程について、顔料、分散剤、分散方法それぞれについて個別に考察したい。

2.1 インクジェットインキに使用される顔料

以下にインクジェットインキに使用される顔料をTable 1に列挙した。

これらのうち、主に使用されている顔料は、次の通りである。

- ブラック カーボンブラック
- シアン C.I.Pigment Blue 15:3
- マゼンタ C.I.Pigment Red 122
- イエロー C.I.Pigment Yellow 74

Table 1 Pigments for Ink Jet Printing Ink

Color	Pigment
Black	Carbon Black
Cyan	Copper Phthalocyanine (C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:4) Aluminum Phthalocyanine
Magenta	Dimethyl quinacridone (C.I.Pigment Red 122) Quinacridone (C.I.Pigment Violet 19)
Yellow	Monoazo (C.I.Pigment Yellow 74) Disazo (C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 128) Isoindolinone (C.I.Pigment Yellow 109)

2.1.1 ブラック

カーボンブラックにはかなり多くの種類がある。選定基準は、黒色度が高いという点が重要視される。最近のインクジェットプリンタのスピードが向上し、ネットワークプリンタやマルチプリンタ（ファックス、コピー機の機能を併せ持つプリンタ）などの部分でのカラープリンタとして使用されるようになり、逆にカラー以外の通常の文字印字だけの部分で、トナーと比較できる黒色度が求められるようになった。

また、見た目の黒みを上げるために、シアン色を添加することもしばしば行われるようである。

2.1.2 シアン

シアンについては、ほとんどの場合、C.I.Pigment Blue 15:3が使用されている。分散性を良好にするために、顔料誘導体を添加したC.I.Pigment Blue 15:4が使用されるケースも見られるが、いずれもこれらは銅フタロシアンである。

これに対し、最近、アルミニウムフタロシアンを使用したインキが市場に登場してきた。アルミニウムフタロシアンは、特徴のあるターコイズ色をしている。ただ、光劣化の点で、銅フタロシアンがdarkeningであるのに対し、アルミニウムフタロシアンはfadingする。従って、印字物での見た目の印象はアルミニウムフタロシアンの方が大きく変化したように感じられる。

2.1.3 マゼンタ

色相、耐光性の点からC.I.Pigment Red 122が使用される。キナクリドン顔料を使用した場合、マゼンタ

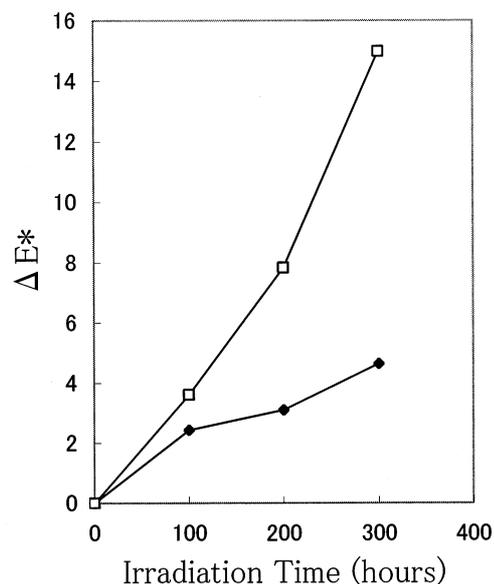


Fig.1 The effect of a particle size on lightfastness.

Large Particle Size Yellow
Small Particle Size Yellow

色を発する型の結晶型を得るための顔料化工程と呼ばれる結晶成長段階で粒子が過剰成長しやすく、インクジェット用の顔料としては大きすぎる粒子になりやすい。この粒子径の制御が重要である。

2.1.4 イエロー

ブラック、及びカラー3色の中で、耐光性の点で問題なのが、イエローである。しかし、C.I.Pigment Yellow 74を使用した場合でも、ラミネート加工した印字物について各ワイドフォーマットプリンタメーカーは2年の保証をしているケースが多い。現在のワイドフォーマットインクジェットプリンタのポスターなどの用途については、ほとんどの場合は満たされるレベルであると推察される。しかし、今後の用途の拡大に伴って、より高耐光性のイエロー顔料が必要とされる。耐光性と色濃度のいずれをとるか、用途による使い分けも考える必要がある。

2.2 顔料インキにおける課題

顔料には、化学構造が同じでも粒子サイズ、表面処理等によって、数種の製品が存在し、これらが印刷インキの物性（粘度、発色性、透明性、色別れ等）に与える影響は大きく異なる。以下にインクジェット用としての顔料の一般的な選定基準を述べる。

- 1)一次粒子が細かい（100nm以下）
- 2)色相が、シアン、マゼンタ、イエローのカラーバランスを大きく外れない。
- 3)顔料の色濃度が高い。
- 4)高耐光性である。
- 5)易分散性である。

一次粒径を細かくすることにより、濃度アップ、透明性アップ等のメリットが期待できるが、耐光性の低下等のデメリットもある。

2種類の粒子サイズの異なるC.I.Pigment Yellow 128のカーボンアークフェードメータによる光退色挙動についてFig.1に示した。粒子サイズを細かくすると耐光性は著しく劣化する。

また、粒子サイズは、インキの浸透性等に影響する

こともある。Fig.2はインクジェット専用紙に2種類の粒子サイズの異なるカーボンインキを印字した際の紙の断面である。

浸透性が良好であれば、インキの乾燥性、耐擦過性などは向上するが、紙表面での反射に係る顔料濃度が減少する分、印字物における色濃度の点ではマイナスに働く。従って、Fig.2におけるカーボンのような場合、粒子サイズが細かくなり、顔料自体の持つ色濃度が向上しても、印字物の色濃度では逆の結果になることがある。

現在、染料インキを使用した一般プリンタでは写真画像での高画質化のため、ライトインキ（染料濃度が低いインキ）が使用される¹⁾。ライトインキは、ハイライト部分でのドット数の打ち込み数を多くすることができるため、滑らかな表現が可能になる。この効果はドットを細かくすることなく同じドットの大きさで画像の向上が可能となることから、目詰まりの可能性を抱えた顔料インキに対しては高画質化に対し有効な手段になる。粒子である顔料インキにこの手法を使うためには、透明性の高い顔料インキ、すなわち、1次粒子径の細かい顔料インキが求められる²⁾。

また、色濃度の点からも細かい粒子サイズの顔料インキが必要とされることから、現在の粒子サイズから更なる微粒子化が進むと考えられる。但し、Fig.2のカーボンの浸透のように、粒子サイズがインキの物性にまで影響することを考慮しつつ、耐光性とのバランスを考えた顔料インキの開発が必要である。

3 顔料分散とジェットインキ特性

3.1 分散剤

インクジェット用分散剤としては、界面活性剤のような比較的分子量の低いものから、スチレン-アクリル系樹脂のような高分子量のものまで広く使用される³⁾。

いずれも、疎水性の有機顔料を水に分散するために、顔料に吸着するための疎水部分と水に分散するための親水部分を有する。加えて、分散状態を安定に保つに十分な立体効果を発揮できるだけの炭素鎖をもつ必要

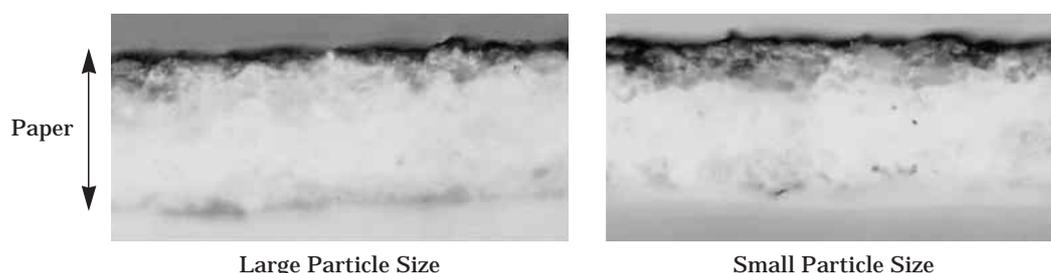


Fig.2 The effect of a particle size on ink permeation.

Table 2 Dispersing Agent for Ink Jet Printing System

Classification	Example	Reference
Anion Type		
Carboxylate	Polyacrylate Polystyrene-Acrylate	4)
Sulfonate	Polyoxysulfonium salt Sodium N-methyl-N-oleoyltaurate Dodecyl benzene sulfonate	5)
Phosphate	Polyoxyphosphonium salt	6)
Cation Type		
Primary to Tertiary amine	Cationic Resin	7)
Non-ionic Type		
Polyoxyethylene	Polyoxyethylenealkyl ether Polyoxyethylenealkyl aryl ether Acetyleneglycol Polyoxyethyleneglycolester copolymer	8)
Amide	Polyoxyethylenealipatic amide	9)
Saccharide	Polysaccharide	10)

がある。また、低分子分散剤と高分子の水溶性樹脂とを併用し、顔料分散と立体排除効果による分散安定化を個々の化合物に持たせて使用する場合もある。

特許に見られる分散剤としては、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の全てがあるが、一般にはスルホン酸塩に代表されるアニオン系、もしくはポリオキシエチレン構造を持つノニオン系が使用される⁴⁻¹⁰⁾(Table 2)。

高分子分散剤を使用する際には、構造も重要である。JakubauskasによってA-Bブロックポリマーを使用して、顔料吸着サイトと非吸着サイトの配置構造によっては、分散剤にも凝集剤にもなると報告されている¹¹⁾。

一般にカチオン系分散剤は、その種類が少ないこと、生分解性が劣っていることなどの点で敬遠される。また、分散能力の点でも劣っているようである。カチオン系の分散剤を使用すると、印字物において、耐マーカ性（印字物をマーカペンでなぞったとき、色が滲む現象に対する耐性）、耐擦過性（印字物がこすれたときにインキが剥がれたり、かすれたりする現象に対する耐性）が劣る結果になることが多い。しかしながら、高い色濃度の発色が可能で、カラーブリーディングが抑制されたインキの作成ができる利点がカチオン系分散剤にはある¹²⁾。

カチオン系の特徴的な使用方法として、色材インキが着弾する前に、カチオン系の処理液を印字して、イオン結合により、瞬時に凝集させる技術が開発されている¹³⁾。

3.2 分散装置と方法

最初に述べたように、インキの表面張力、粘度、または色濃度に代表されるインキ物性のコントロールの行い易さから、顔料の分散工程とインキ調整のための希釈工程の2段階工程でインクジェットインキは製造されることが多い。高い顔料分の分散工程でも、顔料分散体は数mPa・s ~ 10mPa・s前後の非常に低粘度の

液体である。この低粘度液体を、顔料の一次粒径近くの100nm前後まで分散させる剪断力が必要とされる。このため、分散方法としては湿式のビーズミルを使用した分散が一般的である。顔料と樹脂をロール分散した後、水に分散させる方法もある¹⁴⁾が、工程が増えるなどの理由から前者の方法が採用されるケースが多い。

分散メディアとしてはジルコニアビーズに代表される無機セラミックビーズが主に使用される。

このような無機セラミックビーズを使用した水性分散で問題となるのはビーズとベッセルの磨耗である¹⁵⁾。無機酸化物を水溶液中で分散剤の存在下、強い力を加えるため、避けがたい問題となる。

インキ中にこのような無機物が存在すると、ヘッドでの目詰まりの原因になったり、パブルジェット方式のようにヒーターで加熱する形式の場合、ヒーター部分で析出し、ヘッドを痛める原因になる。

また、無機酸化物を使用した分散では、長時間分散を行っている間にヒドロキシオンを産出し、系のpHが上昇する現象が見られる¹⁵⁾。この場合には、分散時、常に系内の状態が変化しており、安定な分散系を得るためには好ましくないといわれている。

さらには、分散メディア等の磨耗は、コスト的に考えても好ましいことではない。

これらの対策としては、

- (1)遠心分離により、無機不純物を除去する
- (2)系のpHを中性から弱アルカリ性に分散する
- (3)分散時間をできるだけ短くする

等が考えられる。また、分散機によっては分散に対するエネルギー効率を高くし、ビーズの磨耗を抑制できる分散機もある。しかし、抑制はできてもある一定の磨耗は避けがたい。

(1)の処置により、大きな粒子の除去はできるが、磨耗に対する本質的な改善にはならない。また、(2)の対策もアニオン性、もしくはノニオン性分散剤を使用すれば容易に採用することができる。しかし、やはり、機械的な磨耗に対する改善には繋がらない。

従って(3)の対策が重要となる。一般に顔料の一次粒径は50~200nmであるが、一次粒径の大きな顔料を選択すると、インクジェットに求められる平均粒径100nm前後までに分散するためには顔料の摩砕もこの分散の工程に求めることになり、所要時間が長くなる。

顔料の合成は、顔料の化学構造を作る化学反応の後、顔料製造特有の顔料化という結晶粒子を調製する工程が含まれる。この段階でのコントロールにより、一次

粒径の細かい顔料を調製することが可能となる。このような顔料を使用すると摩砕を必要としないので、同じ平均粒径を得るためだけには分散時間を短くできる。Fig.3に、一次粒径の異なる顔料を、分散剤、水とともにジルコニアビーズを用いてペイントシェーカーで分散（分散力からすると非常に弱い条件）させた場合の分散粒径の経時変化を示した。

粒子サイズは異なっても体積平均径の経時変化は、120分まで、傾きはほとんど同じである。粒子の小さい顔料は、一旦過分散と思われる変化を示すが、この後さらに分散を続けると、再度平均粒径が小さくなる向きに分散が進行する。

このような弱い分散でも体積平均粒径的には十分インクジェット用としての条件を満たすレベルまでになっている。但し、光散乱で測定される体積平均粒径としては満たされるが、実際のインクジェット用としては分散の分布が広く、均一性に欠けるため、目詰まり、吐出の安定性、分散体の熱安定性の点で問題となる。

メディア磨耗の問題を解決する手段として、分散メディアにポリマービーズもしくはポリマーコートビーズを使用して分散する技術が提案された。この方法によれば、分散に長時間かけることができ、安定な分散が可能になるとしている¹⁵⁾。

3.3 ジェットインキ特性に与える影響

3.3.1 分散剤の影響

顔料により、親水性、表面状態、表面積が異なるため、最適の分散剤および添加量が顔料ごとにある。

分散剤は一般に界面活性剤であるから添加量は重大な意味を持つ。例えば、界面活性剤の添加はインキの

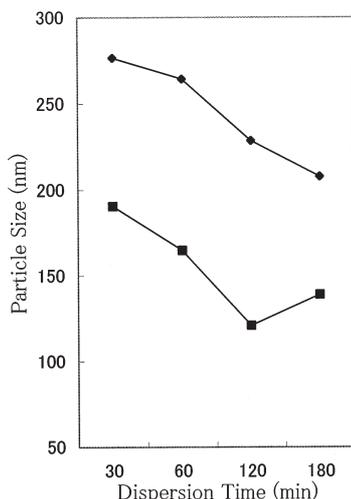


Fig.3 The effect of a particle size on the efficiency of dispersion.

Large Particle Size Small Particle Size

表面張力の低下を招く。特に非極性顔料に対しては界面張力低下能の大きい分散剤が分散能力が高いと言われており¹⁶⁾、有機顔料に対して分散良好な分散剤ではその影響は大きいと予想される。また、表面張力はインキの浸透に影響するため¹⁷⁾、印字物の色濃度に影響し、分散剤を多量に使用すると色濃度の低下を招く場合が多い。

また、界面活性剤の添加による表面張力の低下と粘度の増加は、インキ滴の真球性の低下、吐出速度の低下、サテライトの発生などをもたらすことが鈴木、甘利らによって示されている¹⁸⁾。

インクジェットインキ用の顔料分散では、100nm前後の分散が求められる一方で、紙への浸透などのインキ物性を同時に考慮した分散が求められる。

インキの着弾後の挙動について、興味深い観察結果が報告されている¹⁷⁾。これによるとインキ滴は着弾後、数μs～数10μsの間に拡がり、その後、表面張力でドーム状になった後、数ms～数10msの時間で浸透が起こるとされている。

また、浸透についても、Lucas-Washburnの式

$$l = \sqrt{\frac{dty \cos \theta}{4}}$$

l :浸透距離, d :毛管直径, y :表面張力,

t :時間, η :粘度, θ :接触角

を用いた浸透モデルでドット径を精度良く予測できるとされている。従って、インキの表面張力はインキの吐出部分から、着弾後のドーム形状の形成、その後の浸透と全領域にわたって重要な物性となる。

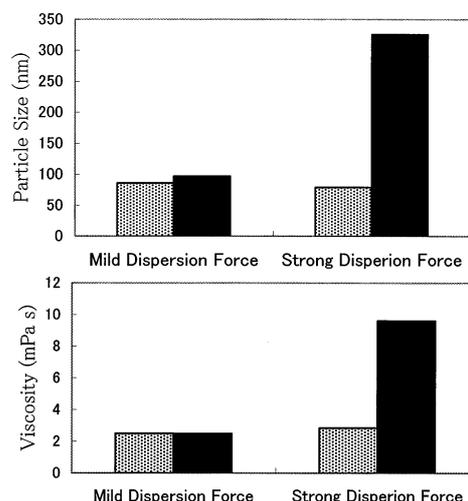


Fig.4 The effect of mechanical dispersing force on the thermostability of pigment dispersion.

70 , 0 day 70 , 3 days

3.3.2 分散工程の与える影響

一次粒子の細かい顔料をできるだけ弱い分散力で短い時間で分散する利点は、分散メディア等の磨耗に対してだけでなく、インキの物性に対しても重要な影響を与える。

Fig.4に分散力の異なる2種類の条件で顔料を分散した場合の加熱促進試験での平均粒径の変化を示した。

明らかに強い分散力(強い機械的エネルギー)をかけた顔料の方が貯蔵安定性に劣っている。これは強い分散力をかけると顔料化工程で安定化していた表面が壊され、活性な状態になったためである。

従って、安定なインクジェット用顔料分散体を作るためには、先に述べたメディアの磨耗対策も含め、分散機中で微粒子化することは好ましくなく、微粒子顔料を顔料製造工程で作成し、その表面状態を損なうことなく分散する必要がある。

4 マイクロカプセル化顔料

前述のように、透明性、色濃度の点から一次粒径としてより微細な顔料が求められている。顔料粒子が細くなれば表面積が増加し、それに伴って表面エネルギーが増加する。従って、微粒子顔料の分散においては凝集が起こりやすく、安定な分散体の調製が難しくなる。また、分散方法のところで述べたように、分散しにくい顔料を分散機で長時間摩砕分散することは、磨耗の点からもインキ物性の点からも好ましくない。即ち、いかにして微粒子で易分散性の顔料を作ることが重要な改良のポイントになる。

このための手法として以下の3つが提案されている。

- ・顔料誘導体の添加¹⁹⁾
- ・カーボンブラックに見られる表面処理による自己分散型顔料²⁰⁾
- ・マイクロカプセル化顔料²¹⁾

顔料誘導体の添加は、極性の高い官能基をもつ顔料誘導体を顔料粒子内に含有することで顔料の表面を改質し、樹脂との親和性を向上させて分散性を上げる手法である。しかし、この手法だけで顔料を水に分散させることは難しく、実際には水溶性樹脂と組み合わせることになる。

2番目の手法は、化学反応により共有結合で顔料粒子表面に水溶性の官能基を導入する手法で、この顔料単体で水への分散が可能になる。但し、これは現在のところ、市販製品としてはカーボンにおいてのみ取られている手法である。

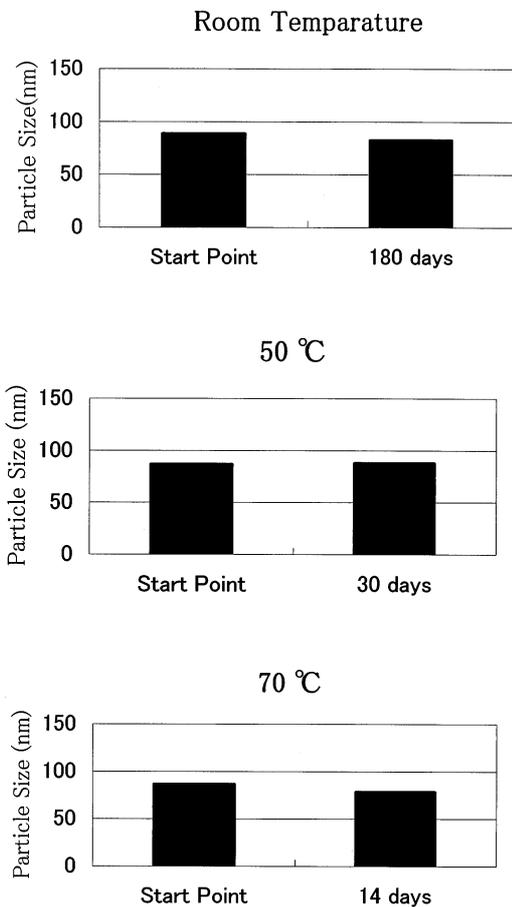


Fig.5 The thermostability of microcapsule pigment dispersion.

これに対し、マイクロカプセル化顔料は顔料微粒子表面を樹脂層で覆うことで顔料の表面活性を下げ、なおかつ水への分散能も持たせて安定な分散を可能にしている。この顔料単体で水への分散が可能であり、4色すべての顔料に使える手法である。顔料誘導体と水溶性樹脂との組み合わせと類似するが、カプセル化顔料は樹脂が強固に、そして均一に顔料表面に存在した状態であり、樹脂が剥がれ難く、高い安定性が得られる。

Fig.5にマイクロカプセル化顔料分散液の保存安定性を示す。

室温3ヶ月、50 °Cで1ヶ月保存しても全く変化は認められなかった。70 °C、2週間の時点でも全く変化はなかった。また、実際に通常の条件下で保存された分散体について、1年以上経過しても、物理的、色相的に何ら変化しないことを確認している。

次にマイクロカプセル化顔料の耐溶剤性をFig.6に示した。マイクロカプセル化顔料分散液とアニオン系高分子分散剤により分散した顔料分散液とに種々の溶

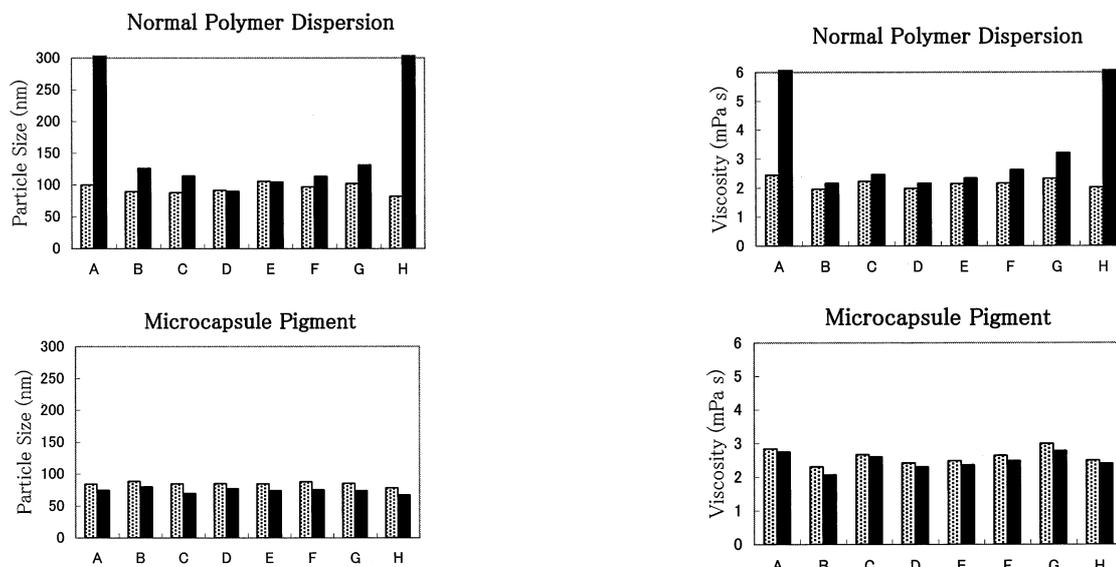


Fig.6 The resistance of microcapsule pigment against various solvent.

70 , 0 day 70 , 3 days

- A: Triethyleneglycolmonobutylether, B: Dimethylformamide,
- C: Ethanol, D: Ethyleneglycol, E: 1-Methyl-2-pyrrolidone,
- F: Ethoxyethanol, G: Isopropanol, H: Ethanolamine.

剤を添加して、促進試験した場合の分散粒径の変化で保存性を評価した。

マイクロカプセル化顔料は、広い範囲の溶剤に対し耐久性があり、インキ作成時の溶剤選択の許容幅が広い。

このようにマイクロカプセル化顔料は、平均粒径100nm以下の微分散状態で高い保存安定性と耐溶剤性を示す。

親水性の樹脂で覆われたマイクロカプセル化顔料は紙への浸透性に優れる。この浸透性により、耐マーカ性、耐擦過性、耐水性などの性能に優れたインキの作成が可能である。しかし、浸透性が大きすぎると先に述べたように色濃度の低下をもたらす。

マイクロカプセル化顔料の今後の課題の一つは、表面での浸透を如何にしてコントロールするかという点にあると考えている。

5 まとめ

耐水性、耐光性の要求から、インクジェット用顔料インキの重要性は上がってくると予想される。しかも、今後は顔料の一次粒子径のさらに細かい、透明性の高いインキが必要とされる。

このような細かい粒子径の顔料分散体を作成するにあたっては、ビーズミルによる強い摩砕をかける条件では粒子表面が活性化状態になり、安定な分散体をつくることできないことが示唆された。従って、一次

粒径が細かく表面活性の低い顔料を顔料合成時に作り、表面破壊の起こらないソフトな条件での分散が重要である。

このための手法として、マイクロカプセル化顔料は重要な解決策と成り得る。マイクロカプセル化顔料からは非常に安定な顔料水分散体が得られる。耐溶剤性に優れているため、インキ作成時の種々の溶剤の添加が可能であり、インキフォーミュレーションのパリエーションを広くすることができる。このカプセル顔料を使用したインキにおいては、耐マーカ性、耐擦過性、耐水性などに優れたインキの作成ができる。

本稿は、日本画像学会誌 129号, p195-202(1999)に掲載されたものをもとに加筆修正したものである。

参考文献

- 1) 角谷繁明：第47回日本画像学会技術講習会資料, p.170-181(1999).
- 2) D.E.Bugner, A.D.Bermel: IS&T's NIP 13, 1997 International Conference on Digital Printing Technologies, p.667-669(1997).
- 3) 安井健悟, (株)技術情報協会編：顔料分散技術, p.284-291(1999).
- 4) 東洋インキ製造株式会社, 特開平10-081843(1998).
- 5) リコー, 特開平10-053740(1998).

- 6) イーストマンコダックカンパニー，特開平10-176131(1998).
- 7) キヤノン株式会社，特開平10-095107(1998).
セイコーエプソン株式会社，特開平10-088053(1998).
- 8) 日立マクセル株式会社，特開平10-095944(1998).
富士色素株式会社，特開平10-168367(1998).
サカイクス株式会社，特開平10-077432(1998).
花王，特開平10-060345(1998).
セイコーエプソン株式会社，特開平10-120950(1998).
- 9) ゼロックス，特開平10-204359(1998).
ゼロックス，特開平10-204348(1998).
- 10) イーストマンコダック，特開平10-067954(1998).
- 11) H.L.Jakkubauskas: J.Coatings Technol., **58**(736), 71(1986).
- 12) キヤノン株式会社，特開平10-140063(1998).
セイコーエプソン，特開平10-130555(1998).
- 13) 倉林豊：日本写真学会誌，**6**(60)，364(1997)
- 14) E.I.du Pont de Nemours and Company, US Pat. 5,310,778
- 15) Eastman Kodak, US Pat. 5,478,705(1995)
- 16) 小野寺祥，(株)技術情報協会編：顔料分散技術，p.127-140(1999)
- 17) 塩谷真，岡崎猛史，田村泰之：電子写真学会誌，**37**,149(1998)
A. Asai, M.Shioya, S.Hirasawa, T.Okazaki: J.Imaging Sci.Technol., **37**(2), 205(1993)
- 18) 鈴木健司，甘利武司，色材，**70**(5),291(1997)
- 19) 東洋インキ製造株式会社，特開平10-95946(1998)
- 20) Cabot Corporation, US Pat. 5,571,311(1996)
- 21) 大日本インキ化学工業株式会社，特開平10-140065(1998)
大日本インキ化学工業株式会社，特開平9-151342(1997)



製品開発センター
PX-2プロジェクト
研究主任
安井 健悟
YASUI Kengo

ガス吸着測定による顔料の凝集構造の解析 - 顔料の凝集度と分散性 -

浅田 匡彦, 堀米 操

Analysis of the Degree of Pigment Aggregation by Gas Adsorption Measurement —The influence of the degree of pigment aggregation on the dispersibility—

ASADA Masahiko and HORIGOME Misao

We studied the adsorption properties of several organic vapors on copper phthalocyanine pigments in order to evaluate the degree of aggregation. Hysteresis was observed in the adsorption-desorption isotherm caused by the penetration of gases into the micropores and the region of the aggregate. The bulkiest gas, 2,2,3-trimethylbutane, showed no hysteresis. The degree of aggregation was evaluated by the difference in penetrating ability of the organic gases. The relationship between the penetrability of the gases into aggregated pigments and their dispersibility in inks was investigated. The dispersing rate of pigments at the initial stage increased with the increasing penetrability of toluene. These inks we used included a vehicle with aromatic solvents. Therefore, this analytical method was expected to predict the dispersibility of other dispersing systems by measurement of the adsorption of organic gases used in the systems.

1 緒言

有機顔料は塗料やインキの原料として一般的に用いられている粉体である。塗料やインキは色が重要な要求性能であり、色を決めるのは顔料の化学構造によるところが大きいものの、結晶形態（型・型・型など）、結晶サイズおよび分布、結晶形など粉体としての形状因子によっても大きく左右される。また、これらがすべて同じでも、塗膜中で凝集塊のまま残っているか、均一に分散しているかによっても全く違った色調になってしまう。したがって、易分散性の顔料や高品質の顔料分散体を開発する上で、凝集状態を正確に把握することは非常に重要である。

顔料の凝集状態に関する研究は、ガス吸着測定を中心に色々な手法が提案されてきた^{1,2)}。窒素ガス吸着測定はガス吸着測定の中でも最もオーソドックスな手法であるが、その吸脱着量から固体表面の細孔分布を求めることができる³⁻⁵⁾。顔料結晶粒子の表面には細孔は存在しないが、粒子の凝集体は細孔を有する大きな粒子とみなすことができ、細孔分布から粒子の集合状態を知ることができる。この方法により顔料の細孔分布曲線の形状や細孔容積からその凝集状態を判断し、顔料の初期分散性を説明できることが報告された⁶⁾。

一方、有機ガスの吸着量測定によるものも種々提案されてきた。顔料に対するベンゼンやトルエンなどの有機ガスの等温吸脱着測定曲線が窒素と大きく異なることや、サイクル測定により吸着量が変化する現象が早くから見出されており、その原因は顔料の凝集領域

への有機ガスの浸透によるものであると説明されていた⁷⁻⁹⁾。しかし当初は凝集度の数値化はあまり試みられておらず、透過式電子顕微鏡写真の顔料結晶サイズと、窒素による比表面積との比較によって行われた例はあるものの、それは非常に手間のかかる方法であった¹⁰⁾。

その後、トルエンと窒素の吸着量から求めた比表面積の比が凝集度を表し、実際の顔料分散性と相関性があることが報告され¹¹⁾、これまでよりも簡便に凝集状態を評価することができるようになってきた。

著者らはこの比表面積から凝集度を求める方法を参考に、有機ガスの種類を増やして顔料への吸着特性を調べ、新たな観点での凝集状態の定量化を試みた。さらに、インキ化による分散性試験を行い、それらの間に興味ある現象を見出したので報告する。

2 実験

2.1 試料

顔料は6種類の大日本インキ化学工業製の無置換銅フタロシアニンブルー顔料を用いた（Table 1）。それぞれの透過型電子顕微鏡（以下TEMと称す）写真をFig.1に示した。

2.2 ガス吸着測定

ガス吸着測定は日本ベル製ベルソープ18により測定した。吸着ガスは窒素、ヘキサン、トルエン、2,2,3-トリメチルブタン（以下TMBと称す）を使用し（Table 2, Fig.2）、窒素の測定は77K（-196℃）で、他の有機ガ

Table 1 Crystal Lattice Structure of Pigments

Pigment	Crystal lattice
	-form
1	-form
2	-form
3	-form
4	-form
5	-form

スの測定は298K (25℃)で行った。測定前に顔料を85℃で60min加熱しながら0.1Pa以下まで減圧した後、吸着ガスの蒸気圧を飽和蒸気圧の数%から有機ガスの場合70~90%まで、窒素ガスの場合95%まで徐々に高めていき吸着量を測定し、その後脱着させて脱着量を測定した。

2.3 分散性試験

顔料の分散性はJISK5101の方法に準じてフーバーマラーによって作製したインキの着色力で評価した。顔料の分散性は粒子径で比較するのが好ましいが、粒子径測定のためにはインキを適当な溶剤で希釈しなくてはならず、溶剤希釈の影響が生じるため除外した。フーバーマラーは東洋精機社製を使用した。

ロジンフェノール樹脂ワニス4.00gと顔料粉末0.080gを精秤して、22.7kgの荷重をかけながらガラス板を回転させインキを作製した。これをベースインキとして、このベースインキと酸化チタン顔料を含む白インキとを2.00gずつ計りとり、金属ベラで練り混ぜて混色インキを作製した。次に作製した混色インキを紙の上に少量のせて、金属ベラで引き伸ばし、グレッタ社製グレッタグ測色計SPM50でシアン濃度を測色した。

この方法はビーズミルのように衝撃力で顔料の凝集体を破壊する方法とは異なり、ずり応力のみで微細化していくために、顔料の凝集の強さを反映しやすい方法である。

2.4 比表面積の計算

顔料へのそれぞれのガスの一層飽和吸着量である比

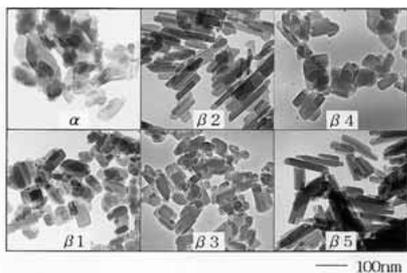


Fig.1 TEM photographs of copper phthalocyanine blue pigments.

Table 2 Cross-sectional Areas of Gas Molecules¹²⁾

Gas	Cross-sectional Areas (nm ²)
Nitrogen	0.162
Hexane	0.562
Toluene	0.552
2,2,3-Trimethylbutane	0.590

表面積は、下記のBETの式¹²⁾を用いて計算した。

$$p / \{v(p_0 - p)\} = (1 / v_m C) + \{(C - 1) / v_m C\} (p / p_0)$$

- p : 測定ガスの圧力
- p₀ : 測定ガスの飽和蒸気圧
- v : 測定ガスの吸着量
- v_m : 測定ガスの一層飽和吸着量
- C : 定数

p / {v(p₀ - p)}を相対圧p / p₀に対してプロットして、直線になる範囲で(おおむね0.5以下)切片と傾きからv_mが計算できる。

BETの式から比表面積を求めるための分子断面積は窒素が0.162nm²、ヘキサンは0.562nm²、トルエンは0.552nm²、TMBは0.590nm²とした。窒素、ヘキサン、トルエンは文献値¹²⁾をそのまま使用したが、TMBは既知の値がないので、分子設計ソフトによるTMB分子の投影面積が最も大きくなる値を用いてヘキサンの値との比例計算で値を決定した。

また細孔分布の計算は、窒素の脱着量測定の結果をもとに、Dollimore-Healの方法によって求めた³⁾。

3 結果

3.1 窒素の吸着量測定

はじめに顔料に対する窒素の吸脱着量測定を行った(Fig.3)。いずれの顔料とも、おおむね相対圧0.5位までに一層吸着が完了し、それ以上の圧力では多層吸着の曲線を示した。また、吸着量測定曲線と脱着量測定曲線の間、わずかなヒステリシスが観察された。顔料粒子の凝集体は細孔がある大きな粒子とみなすことができ、窒素の吸着量測定から細孔分布を求められることはすでに述べたが、ここで観察されたヒステリシスはその細孔の影響であると考えられる。

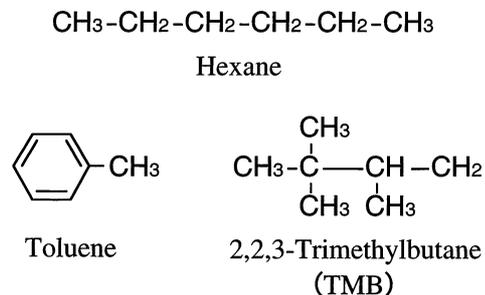


Fig.2 Structures of organic gases.

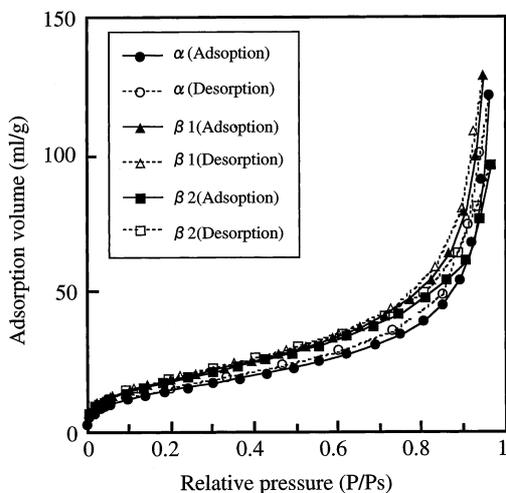


Fig.3 Adsorption and desorption isotherm of nitrogen.

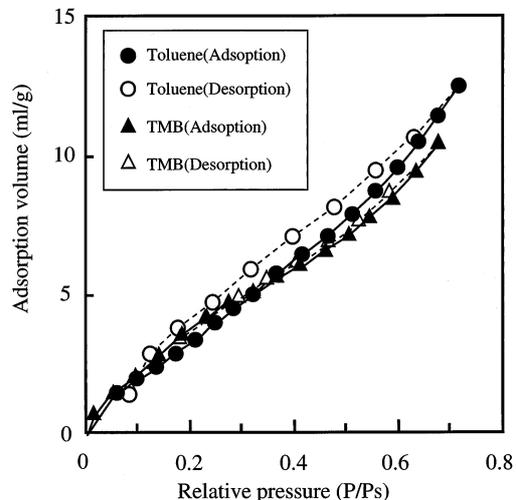


Fig.5 Adsorption and desorption isotherm of organic gases to 2.

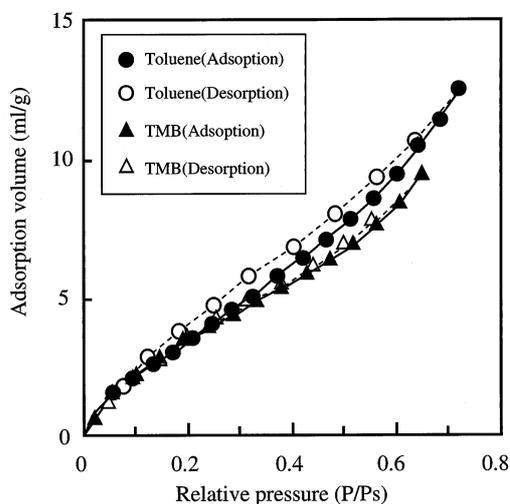


Fig.4 Adsorption and desorption isotherm of organic gases to 1.

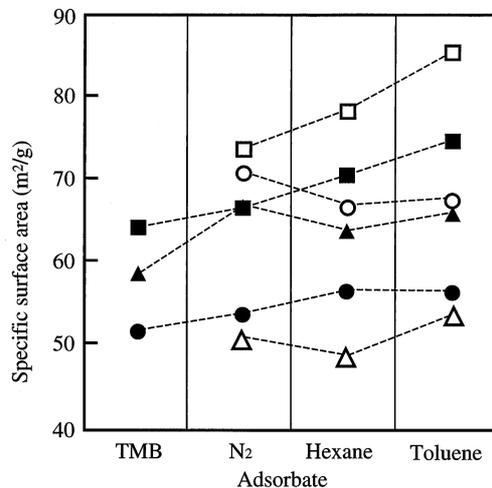


Fig.6 Specific surface areas calculated from nitrogen and organic gases.

3.2 各種有機溶剤の吸着量測定

次に 1, 2に対するトルエンとTMBの吸脱着量測定結果をFigs.4, 5に示した。トルエンでは窒素の場合と同様に、吸脱着量曲線の間ヒステリシスがわずかに観察された。しかしTMBではヒステリシスはほとんど見られなかった。

顔料に対するガス分子の吸着は、顔料に対する親和性と顔料の表面形状に基づく幾何学的な因子によって決まる。TMBのように分子の嵩がある程度以上大きくなると、後者の影響の方が大きく作用してヒステリシスを示さなかったのだと考えられる。

Fig.6に窒素および各有機ガスによる吸着量測定結果から求めた比表面積を示した。トルエンやヘキサンの比表面積が窒素の比表面積よりも大きい場合と小さい場合があることがわかった。今回用いた試料は 型 (), 型で軸比の長いもの (2, 5), 型で軸

; , ; 1, ; 2, ; 3, ; 4, ; 5

比の短いもの (1, 3, 4) に分類できるが、トルエンやヘキサンが窒素よりも浸透性がよかったのは 型と軸比の長い 型であった。トルエンやヘキサンの浸透性は銅フタロシアニンの結晶形態や結晶形状の影響を受けている可能性もある。

3.3 細孔分布

6種類の顔料についての20nmまでの細孔分布曲線をFig.7, 8に示した。いずれも細孔径が大きくなるほどdV/drが減少する傾向が見られたが、10~20nmの領域でdV/drがある程度の値に収束するもの (, 1, 3, 5) と、0にむかって減少し続けていくもの (2, 4) とに大別されることがわかった。

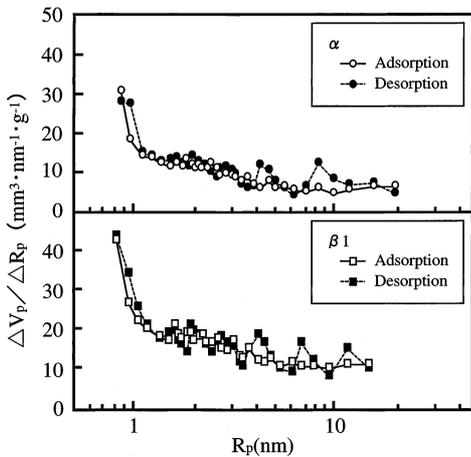


Fig.7 Pore size distribution curves of 1.

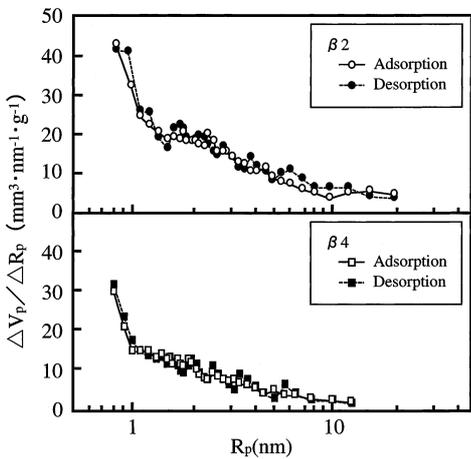


Fig.8 Pore size distribution curves of 2 and 4.

大倉らによれば細孔径の非常に小さい領域での細孔容積が初期分散性と相関性がある⁹⁾ので、これら6種類の顔料についても2.5nm以下の細孔容積を求めた。最も容積が大きかったのは2の36mm³/gで、最も小さかったのはおよび4の26mm³/gであった。初期分散性との関係については後述する。

3.4 有機ガスの浸透性と凝集領域

トルエンやヘキサンの比表面積が窒素の比表面積よりも大きいものがあったが、これは顔料粒子間の凝集している間隙へ浸透しているためであると考えられる。そこで、これらのガスは実際の凝集領域のどの程度まで浸透しているのか、以下の方法により検証した。

Matherらは、TEM写真の顔料結晶サイズを丹念に調べ、比表面積を計算し、窒素によるBETの比表面積との比から凝集度を議論している¹⁰⁾。立体的な顔料の形状を2次元的に投影した写真のみから判定するため多少正確性に欠けるところはあるが、トルエンやヘ

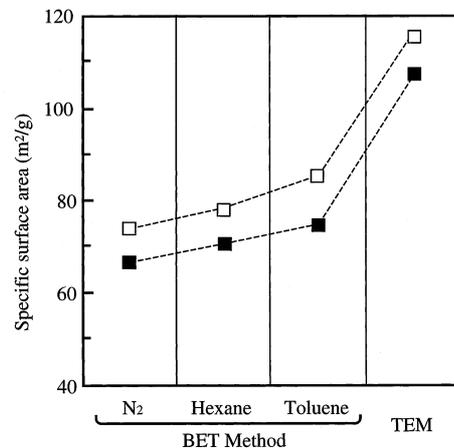


Fig.9 Specific surface areas calculated from transmission electron micrographs(TEM) and gas adsorption isotherms.

; 2, ; 5

キサンの比表面積が顔料の総表面積に対してどの程度の値なのかを知るために、彼らと同様の手法でTEM写真から顔料粒子の総表面積を調べた。

型の銅フタロシアニン顔料はおおむね直方体状の形状をとることが多いので、写真で見られる顔料の長方形の形が長軸(b)×短軸(a)の面であり、顔料の結晶がその長軸(b)×短軸(a)×短軸(a)の直方体であると仮定して計算した。粒子1個の表面積を $S_i = 2 \times (a \times a) + 4 \times (a \times b)$ 、比重Dを用いて粒子1個の重量を $G_i = a \times a \times b / D$ とし、おのおの300個程度の粒子について計測した結果から、 S_i / G_i によって比表面積を求めた (Fig.9)。

結果を見ると、いずれの顔料もTEMの比表面積がトルエンやヘキサンの比表面積よりも充分に大きく、トルエン分子も決して顔料粒子のすべての表面を濡らしていないことがわかった。すなわち窒素の比表面積(以下S N₂と記す)に対してトルエンやヘキサンの比表面積(以下S tolu, S hexと記す)が大きくなるほど、凝集領域の中にそれらが浸透できる領域が大きくなると考えられる。したがってそれらの比表面積の比、S tolu / S N₂やS hex / S N₂が大きいほど分散が有利だと予測される。

3.5 顔料の初期分散性

有機ガスの浸透性と顔料の分散性との関係を調べるため、フーバーマラーを用いてインキを調製し、フーバーマラーの回転数とインキの色濃度との関係を調査した。

Fig.10(a)にフーバーマラーの回転数とインキの色濃度との関係を示した。50回転の時点では、6種

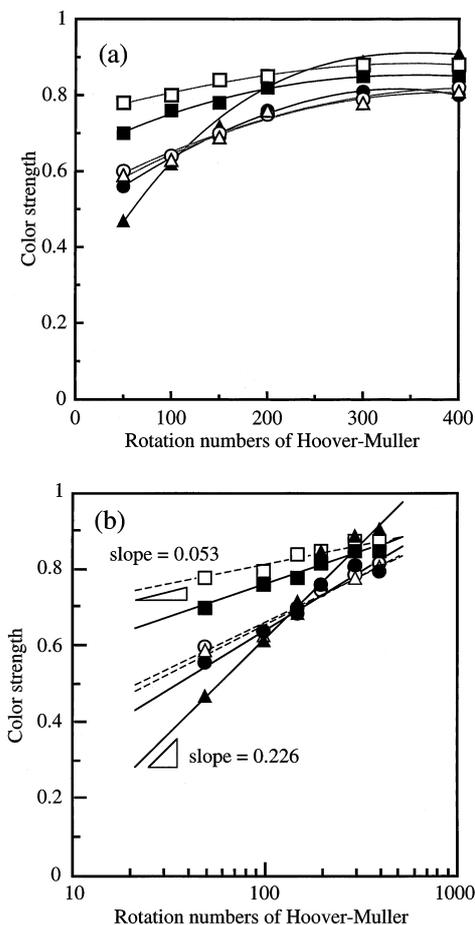


Fig.10 Relationship between rotation number of Hoover-Muller and color strength of ink: (a)linear scale, (b)logarithm scale.

; , ; 1, ; 2, ; 3, ; 4, ; 5

類の顔料の中で 1 が最も色濃度が低かったが、最終的には最も色濃度が高くなった。すなわち50回転から300回転にかけての色濃度の変化率が最も大きかった。反対に、5 が50回転から300回転にかけての色濃度の変化率が最も小さかった。このことは、小さい負荷の下では 1 が最も初期分散性が悪く、5 が最も初期分散性がよいことを表している。

初期分散性を数値化すべく、フーバーマラーの回転数の対数を横軸にとると、色濃度の上昇の度合いを直線の傾きで表すことができる (Fig.10(b))。この傾きが小さいほど初期分散性が良いことを示している。

3.6 細孔分布と初期分散性

3.3の項で求めた2.5nm以下の細孔容積と、3.5の項で求めた初期分散性を示す値 (Fig.10(b)の直線の傾き) とをFig.11にプロットした。細孔容積が大きいほど初期分散が良い傾向に見えるものの、相関性はあまり高くなかった。

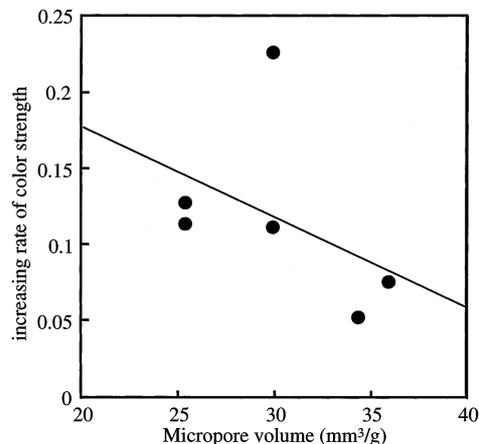


Fig.11 Relationship between micropore volume of pigments and dispersibility of inks. *Rp<2.5 nm

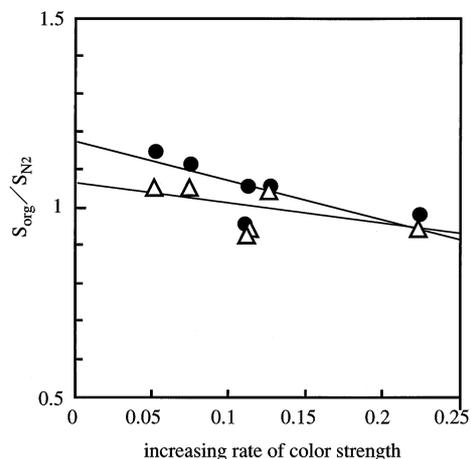


Fig.12 Relationship between S_{org}/S_{N_2} and dispersibility of inks.

; $S_{org} = S_{tolu}$, ; $S_{org} = S_{hex}$

3.7 浸透性と初期分散性

トルエンおよびヘキサンの比表面積と窒素の比表面積の比 S_{tolu}/S_{N_2} や S_{hex}/S_{N_2} と、3.5の項で求めた初期分散性を示す値 (Fig.10(b)の直線の傾き) とをFig.12にプロットした。両者とも相関性がよく、特にトルエンからの値はかなり相関性が高かった。 S_{tolu}/S_{N_2} や S_{hex}/S_{N_2} が高いほど初期分散性が良く、予想どおりの結果であった。

4 考察

インキ試験の結果、低負荷時における顔料の初期分散性は、有機ガスの比表面積と窒素の比表面積との比と相関性が良く、この比が高い (有機ガスの比表面積が相対的に大きい) ほど初期分散性が良くなることがわかった。特にヘキサンよりもトルエンと窒素の比の方が相関性が高かったが、これはトルエンの方が浸透

性が高かったために、相関性も高くなったのであろうと考えられる。そもそも初期分散とは、顔料粒子間の結合を切り溶剤（ビヒクル）で濡らしていく過程であるため、溶剤の浸透性が分散性を左右するというのも当然の結果であると考えられる。今回のインキの調製に用いたワニスには石油系溶剤が使われており、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素を含むので、トルエンやヘキサンの比表面積から求めた浸透性の値と相関性が良かったと考えられる。したがって、今回の結果は目的の分散系のビヒクルを吸着ガスに用いれば、この方法によってその系での分散性を予測できることを示唆している。

Matherは顔料にトルエンやn-プロパノールが窒素よりも良く吸着し、それが浸透によるものであると論じている⁸⁾。そして浸透性の高い有機化合物は、顔料に対する湿潤熱も高いことを述べている。湿潤熱は顔料の濡れ易さを示す指標のひとつであることから、初期分散性が有機ガスの浸透性と相関性が良かったという結果も妥当なものといえる。

今回の浸透性の尺度とした有機ガスの比表面積と窒素の比表面積の比は、国吉らがすでに提唱した方法である。彼らはトルエンと窒素の比表面積の比と、水溶性アクリル樹脂での分散性について報告している¹¹⁾が、それによれば著者らの結果とは反対に、トルエンの比表面積が相対的に大きいほど分散性が悪くなった。しかし、これは非水系と水系の違いであろうと考えられる。

水系において有機顔料を分散する場合、機械力によって微分散させても、表面の疎水性が強いため容易に再凝集を起こすことが考えられる。トルエンガスは疎水性ガスであるため、これが浸透しやすい顔料ほど疎水性が高く、水系では再凝集しやすいと考えられる。そのため結果的には、水系ではトルエンの浸透性が高い顔料ほど凝集力が強くなったのだと考えている。

5 結論

顔料への種々の有機ガス吸着量測定の結果、有機ガスによって吸着量が異なり、種類によっては顔料の凝集間隙への浸透のため窒素よりも比表面積が大きくなることがわかった。またその浸透性は、型でアスペクト比の小さな顔料ほど悪く、顔料の結晶形態や結晶形状も有機ガスの浸透性に影響を与えている可能性が見られた。

そこで、有機ガスの浸透性の異なる顔料を用いてインキの調製を行ったところ、トルエンの凝集領域への浸透性が顔料の初期分散性を最も左右していることが

わかった。この結果は目的の分散系のビヒクルに応じた有機ガス吸着測定によって、その系での初期分散性を予測できることを示唆している。

本稿は、色材 74(10), p.483-488 (2001)に掲載されたものをもとに加筆修正したものである。

参考文献

- 1) R. R. Mather, K. S. W. Sing, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 60(1977).
- 2) R. R. Mather, *Colloid & Surf.*, **58**, 401(1991).
- 3) D. Dollimore, G. R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109(1964).
- 4) C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **57**, 149(1953).
- 5) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, “吸着の科学”, p.66, 丸善 (1991).
- 6) 大倉研, 松崎悟, 日化, **1**, 73(1997).
- 7) V. Ya. Davydov, A. V. Kiselev, T. V. Silina, *Kolloid Zh.*, **36**, 359(1974).
- 8) R. R. Mather, FATIPEC (Fed. Assoc. Tech. Int. Peint. Vernis, Emaux Encres Impr. Eur. Cont.) Congr. XIV, 433(1978).
- 9) C. R. S. Dean, R. R. Mather, K. S. W. Sing, *Thermochim. Acta*, **24**, 399 (1978).
- 10) R. B. McKay, R. R. Mather, *Colloid & Surf.*, **27**, 175(1987).
- 11) 国吉隆, 小林敏勝, 色材, **69**, 150(1996).
- 12) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
- 13) R. Lucas, *Kolloid Zh.*, **23**, 15(1918).
- 14) E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, **7**, 273(1921).
- 15) 化学便覧応用編II-38, II-78 (1993).



基盤技術研究センター
レオロジー・分散研究室
主任研究員
浅田 匡彦
ASADA Masahiko



基盤技術研究センター
レオロジー・分散研究室
室長
堀米 操
HORIGOME Misao

Design and Properties of New Fluorinated Liquid Crystals of Fused Ring Systems for Active Matrix LCD

TAKATSU Haruyoshi, TAKEHARA Sadao, TAKEUCHI Kiyofumi and IWASHITA Yoshinori

The thermal and physical properties of several new classes of fluorinated liquid crystals of fused ring systems are discussed. The fluorinated phenyldecahydro-naphthalenes have low birefringence and relatively high clearing points. The pentafluorinated tetrahydronaphthalene has large dielectric anisotropy with relatively low birefringence. The naphthalenes with four fluoro-groups, including 1-fluoro-group for the naphthalene ring, have large dielectric anisotropy, large birefringence and low visco-elastic ratio which leads to quick response time in a twisted nematic liquid crystal display (TN-LCD). The introduction of 1-fluoro-group to the naphthalene ring and of 5-fluoro-group to the tetrahydronaphthalene ring increases the dielectric anisotropy drastically and does not decrease the N-I transition temperature.

1 Introduction

The liquid crystals with a variety of birefringence, a wide temperature range nematic phase, large dielectric anisotropy and low viscosity are required for an active matrix LCD for cellular phones, PDA, note PC or LCD-TV of next generation. We developed and presented new fluorinated liquid crystal materials of fused ring systems.¹⁻³⁾ In this paper, the relation of the properties and the chemical structures for the fluorinated decahydronaphthalenes (1, 2, 3), the tetrahydronaphthalenes-A (4, 5, 6, 7), the tetrahydro-naphthalenes-B (8, 9), the naphthalenes-A (10, 11, 12, 13) and the naphthalenes-B (14, 15), shown in Fig. 1, are discussed. These LC components have a variety of physical properties and high potentiality to improve the characteristics of liquid crystal mixtures in order to achieve a future highly advanced LCD.

2 Experimental

2.1 Preparation of materials

The decahydronaphthalenes (1, 2, 3) were prepared from 6-alkyldecahydro-naphthalene-2-one obtained by stereo-selective reduction of 6-propylnaphthene-2-ol and followed by oxidation. The tetrahydronaphthalenes-A (4, 5, 6, 7) or -B

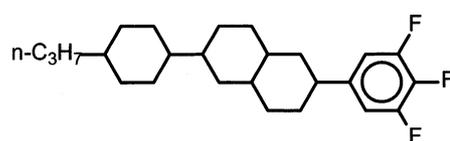
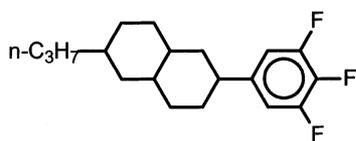
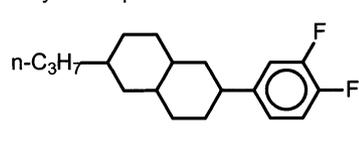
(8, 9) were synthesized by the regio-selective reduction of the corresponding fluoro-naphthalenes. The naphthalenes-A (10, 11, 12, 13) were synthesized by Suzuki-coupling reaction of the corresponding triflate and the phenyl boronic acid. The introduction of a fluoro-group at 1-position of naphthalene ring were achieved by the electrophilic fluorination of the 6-substituted 2-naphthol. The naphthalenes-B (14, 15) with a naphthalene ring at the end of mesogen moiety were prepared from 4-propylcyclohexanon or 4-propylbicyclohexanon and 1-2-difluoro-6-bromonaphthlene.

2.2 Measurements

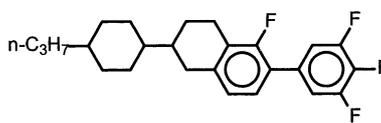
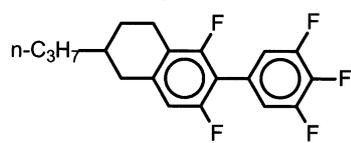
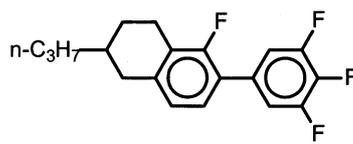
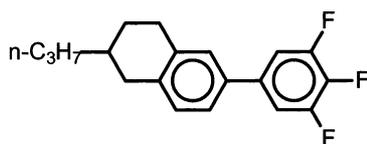
Table 1 shows the transition temperatures and the physical properties of the LC components of the fused ring systems. We prepared the liquid crystal mixtures including 20 wt% of each single component in an LC host. The nematic-to-isotropic (N-I) transition temperatures with * marks were determined from the values of the mixtures by extrapolation. The birefringence n and the dielectric anisotropy were measured at 25 and the value of each LC component was also determined by extrapolation. The bulk viscosity was measured at 20. The visco-elastic ratio η/k_{11} , which relates to the response time, was determined from the decay response time at 25.

Copyright 2001 Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers. This paper was published in *Proc. SPIE*, 4463, 93(2001) and is made available as an electronic reprint with permission of SPIE. One print or electronic copy may be made for personal use only. Systematic or multiple reproduction, distribution to multiple locations via electronic or other means, duplication of any material in this paper for a fee or for commercial purposes, or modification of the content of the paper are prohibited.

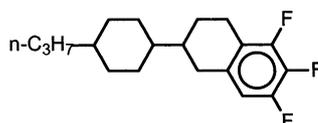
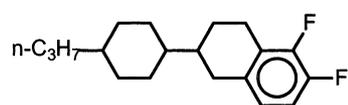
Decahydronaphthalenes



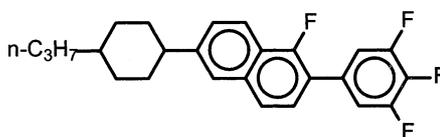
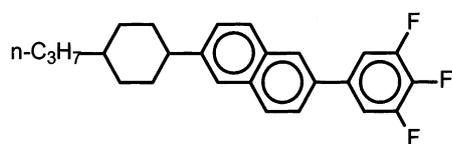
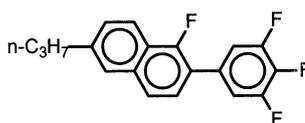
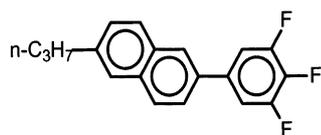
Tetrahydronaphthalene-A



Tetrahydronaphthalene-B



Naphthalenes-A



Naphthalenes-B

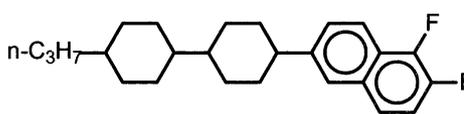
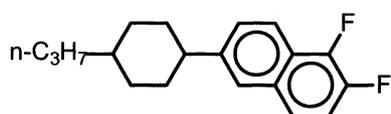


Fig. 1 Chemical structures of fluorinated liquid crystal components of fused ring systems.

Table 1 Properties of Liquid Crystal Components of Fused Ring Systems

Transition temp. ()			n^*	n^*		η / k_{11}
C	N	I			(mPa·s)	($10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}$)
(Decahydronaphthalenes)						
<u>1</u>	46 (· -8*)	·	0.059	5.4	20	4.6
<u>2</u>	45 (· -33*)	·	0.051	8.9	21	5.3
<u>3</u>	68 · 191	·	0.085	5.6	27	6.2
(Tetrahydronaphthalenes-A)						
<u>4</u>	32 (· -62*)	·	0.100	12.1	25	6.7
<u>5</u>	35 (· -63*)	·	0.092	20.1	25	6.8
<u>6</u>	46 (· -90*)	·	0.084	27.9	28	7.5
<u>7</u>	76 · 136	·	0.140	21.0	32	7.5
(Tetrahydronaphthalenes-B)						
<u>8</u>	35 (· 20*)	·	0.067	7.1	23	5.7
<u>9</u>	49 (· -6*)	·	0.057	10.5	23	8.0
(Naphthalenes-A)						
<u>10</u>	50 (· -43*)	·	0.187	10.7	22	7.3
<u>11</u>	38 (· -30*)	·	0.172	23.6	23	5.9
<u>12</u>	95 · 154	·	0.207	11.4	32	8.0
<u>13</u>	93 · 157	·	0.200	23.0	30	7.4
(Naphthalenes-B)						
<u>14</u>	49 (· 23*)	·	0.121	7.8	22	5.8
<u>15</u>	113 228	·	0.140	7.5	29	6.9
(Host LC)						
·	11 · 117	·	0.09	4.8	20	4.9

n^* : birefringence at 25 obtained by extrapolation

*: dielectric anisotropy at 25 obtained by extrapolation

η : bulk viscosity at 20 (20 wt% in a host LC)

η / k_{11} : visco-elastic ratio at 25 (20 wt% in a host LC)

3 Results and discussions

3.1 Nematic-to-isotropic (N-I) transition temperatures

For the LC components of Formula I, the thermal stability of nematic phases (N-I transition temperatures) of the fused ring systems are

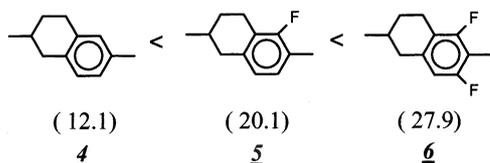
between those of the cyclohexane ring system (-122) and the bicyclohexane ring system (65). The N-I transition temperature (-33) of the decahydronaphthalene 2 is 10 and 29 higher than those of the naphthalene 10 (-43) and the tetrahydronaphthalen 4 (-62). For the fused ring

3.3 Dielectric anisotropy

The electron attractive group with the dipole moment of the parallel to the molecular axis increases the dielectric anisotropy of the LC component. The introduction of 5-fluoro-group to the tetrahydro-naphthalene 4 in formula I increases the ϵ_{\parallel} from 12.1 to 20.1 of the component 5, and the introduction of 5,7-difluoro-groups increases to 27.9 of the component 6. The introduction of 1-fluoro-group to the naphthalene 10 increases the ϵ_{\parallel} from 10.7 to 23.6 of the component 11. The increase degree by the introduction of a fluoro-group for the naphthalene ring is larger than that for the tetrahydronaphthalene ring because of the difference of π -electron conjugation of the fused ring system. The introduction of 1-fluoro-group to the naphthalene 12 for formula II also increases the ϵ_{\parallel} from 11.4 to 23.0 of the component 13.

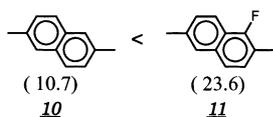
Formula I

X :



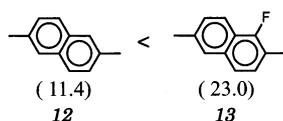
Formula I

X :



Formula II

X :



3.4 Bulk viscosity and visco-elastic ratio

The decahydronaphthalenes 1 and 2 of two ring systems have low bulk viscosity and small values of visco-elastic ratio $\eta_{\parallel} / k_{11}$. The tetrahydronaphthalene 8 and the naphthalene 14 with a fused ring at the end of mesogen moiety have small values of $\eta_{\parallel} / k_{11}$, leading to quick response time of an LCD, in spite of having not so low bulk viscosity. The 1-fluoro-naphthalene 11 with four fluoro-groups and 23.6 of large ϵ_{\parallel} , required for low driving voltage, has a small value of $\eta_{\parallel} / k_{11}$ because of the large elastic

constant of splay.

4 Conclusion

The thermal and physical properties of some series of LC components of fused ring systems with a variety of n and m are compared and discussed. The fluorinated phenyldecahydronaphthalenes have low birefringence and relatively high clearing points. The pentafluorinated tetrahydro-naphthalene has large dielectric anisotropy with relatively low birefringence. The introduction of 1-fluoro-group to the naphthalene ring and of 5-fluoro-group to the tetrahydronaphthalene ring increases the dielectric anisotropy drastically.

Permission for modification of Reprint, courtesy SPIE.⁴⁾

References

- 1) Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, S. Takehara and H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 851(2001).
- 2) Y. Nagashima, M. Negishi, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, C. Pithart, R. B. Frings, A. Lachowicz and G. F. Grahe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 859(2001).
- 3) M. Negishi, S. Ogawa, M. Osawa, T. Kawara, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara and H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 865(2001).
- 4) H. Takatsu, S. Takehara, K. Takeuchi and Y. Iwashita, *Proc. SPIE*, Vol. **4463**, 93 (2001).



液晶材料技術本部
本部長
高津晴義
TAKATSU Haruyoshi



液晶材料技術本部
液晶材料合成グループ
グループマネージャー
竹原貞夫
TAKEHARA Sadao



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
グループマネージャー
竹内清文
TAKEUCHI Kiyofumi



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
岩下芳典
IWASHITA Yoshinori



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
梅津安男
UMEZU Yasuo

Applications of New Fluorinated Liquid Crystals of Fused Ring Systems for Active Matrix LCD

IWASHITA Yoshinori, UMEZU Yasuo, TAKEUCHI Kiyofumi and TAKATSU Haruyoshi

We have prepared new series of liquid crystals of fused ring systems. By using the advanced LC materials, we have achieved LC mixtures having low birefringence for a reflective Active-Matrix (AM) LCD and showing 10 ms of very quick response for AM-LCD-TV.

1 Introduction

The highly advanced LC materials of low birefringence are required for a reflective active-matrix LCD, which is expected as a key for cellular phones or PDA of next generation. Moreover, the LC materials, which can achieve one-frame time of 60 Hz (16.7 ms) of response time for active-matrix TN-LCD, is also required for LCD-TV.

We developed and presented new fluorinated LC materials of fused ring systems; decahydronaphthalenes, tetrahydronaphthalenes and naphthalenes.¹⁻³⁾ These components have a variety of physical properties and high potentiality to improve characteristics of LC mixtures for a future sophisticated LCD.

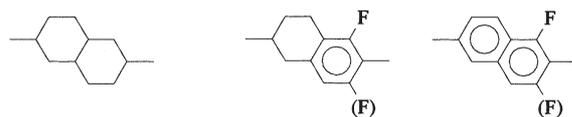
In order to achieve LC mixtures for a reflective LCD and LCD-TV, we have prepared some LC mixtures by using the fluorinated LC components of fused ring systems.⁴⁾

2 Fused Ring Components

2.1 Characteristics of fused ring components

We have developed liquid crystal components with fused ring structure as a mesogen moiety shown in Fig. 1.

Decahydronaphthalenes have low birefringence (n) and small dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$). Tetrahydronaphthalenes and Naphthalenes with many substitution points have both large $\Delta\epsilon$. From the difference of π conjugate length,



Decahydronaphthalenes Tetrahydronaphthalenes Naphthalenes

Fig. 1 Fused ring components.

Tetrahydronaphthalenes have moderate n . On the other hand, Naphthalenes have high n .

2.2 Relationship between $\Delta\epsilon$ and n of fused ring components

Fig. 2 shows the relationship between $\Delta\epsilon$ and n of fused ring components and low viscosity components. In general, Decahydronaphthalenes have small $\Delta\epsilon$ and low n . Naphthalenes have large $\Delta\epsilon$ and high n . These behaviors, such as a linking with n and $\Delta\epsilon$ don't attribute the only fused ring components. However, some of Tetrahydronaphthalenes indicate unique relationship between $\Delta\epsilon$ and n , e.g., large $\Delta\epsilon$ with comparatively low n . We have already developed the low viscosity components and Tolans having low n with very small $\Delta\epsilon$ and high n , respectively. Consequently, we expected that the LC mixtures including these five series of LC systems should cover very wide range of $\Delta\epsilon$ and n .

2.3 Co-solubility of fused ring components

Table 1 shows transition temperature of LC mixtures. LC mixtures MF1 and MF2 containing fused ring components have wide temperature range of nematic phase. On the other hand, LC mixtures MC1 and MC2 consist of conventional LC components has unstable nematic phase at low temperature. The rotating axes of fused ring

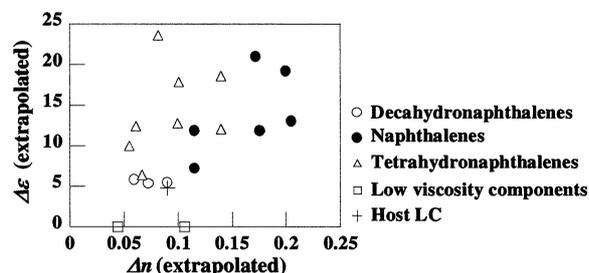
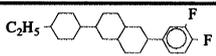
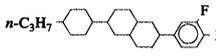
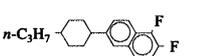
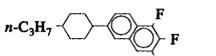
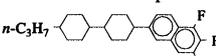
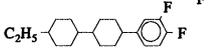
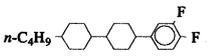
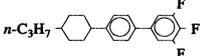
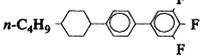
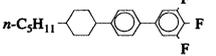
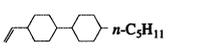
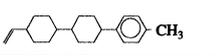


Fig. 2 Relationship between $\Delta\epsilon$ vs. n for fused ring components.

component deviate from combination position of each mesogenic unit. The order of the LC mixtures with fused ring components was decreased and the viscosity became larger than that with conventional LC components. However, the co-solubility of fused ring components is better than conventional LC components with high linearity rotation axes. Therefore, by using fused ring components, the LC mixtures containing large amount of low viscosity LC components or Tolans can be obtained.

The fused ring LC components have large value of $1/k_{11}$, however, the fused ring components have large n and high T_{NI} . A decreasing in viscosity and response time can be realized by a combination of fused ring components and LC components with low viscosity. The fused ring components also have a variety of n , therefore LC mixtures for TFT-LCD with a variety of n and sufficient viscosity can be prepared.

Table 1 Temperature Range of Nematic Phase for LC Mixtures

Components	MC1	MC2	MF1	MF2
	-	-	25%	-
	-	-	25%	-
	-	-	-	40%
	-	-	-	40%
	-	-	-	20%
	25%	-	-	-
	25%	-	-	-
	-	25%	-	-
	-	25%	-	-
	-	50%	-	-
	25%	-	25%	-
	25%	-	25%	-
T_{NI} [°C]	105.9	45.8	136.7	80.9
T_{-N} [°C]	+30	+7	-10	-39

3 LC Mixtures for AM-LCD

3.1 Liquid crystal mixtures for reflective LCD

The LC mixtures with low n and low driving voltage for reflective LCD require a LC component with large n and low n , simultaneously. Most LC components with large n are able to reduce voltage-holding-ratio (VHR) of LC mixtures. Using ester components is a conventional method to improve the stability of nematic phase at low temperature and to reduce n for LC mixtures. However, the ester components are also able to reduce VHR.

In the case of AM-LCD, LC materials are required very high VHR to obtain fine picture without flickering. Table 2 shows the VHR of T1, a conventional TFT-LC component C2 and a fluorinated ester E1. T1 with five fluoro-substituents and large n has almost same high VHR as C2 with two fluoro-substituents. The VHR of T1 is much higher than that of a conventional LC ester of low birefringence E1. T1 with relatively low birefringence and large n shows good solubility, therefore, T1 is useful to reduce the driving voltage of LC mixtures for AM-LCD, especially for reflective LCD.

Table 2 Voltage-holding Ratio of LC Components

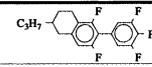
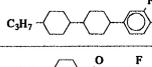
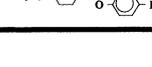
Component	Structure	$\Delta\epsilon$	voltage holding ratio [%]		
			initial	heat	UV
T1		18.9	92.7	93.2	92.8
C2		5.2	92.5	93.1	92.3
E1		5.1	90.9	90.5	90.7

Table 3 Properties of LC Mixtures with Low Birefringence

Mixture	T_{NI} [°C]	T_N [°C]	n	$1/k_{11}$ [$10^9 m^2 s$]	V_{th}^* [V]	
ML1	84.6	-43	0.061	3.1	7.3	2.09
ML2	88.4	-50	0.063	3.1	6.9	2.15
ML3	84.1	-35	0.070	5.1	5.4	1.61
ML4	86	-37	0.073	6.4	7.7	1.43
ML5	86.5	-31	0.075	7.4	12	1.29
ML6	92.2	-38	0.078	8.0	23	1.27
ML7	88.3	-28	0.080	9.5	13	1.23

* TN cell, 4.5 μm , 25

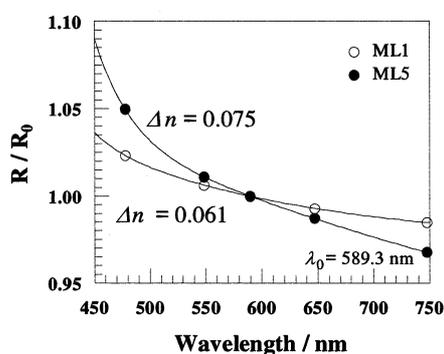


Fig. 3 Wavelength dependence of birefringence for low birefringence LC mixtures with fused ring components.

Table 3 shows the properties of LC mixtures with low birefringence containing fused ring components. Each mixture has a sufficient temperature range of nematic phase and low birefringence for applications of reflective LCD without any esters. ML1 and ML2 have very low birefringence which improves contrast ratio of reflective LCD. The driving voltage of ML3-ML7 is lower than 4.5 V. ML6 and ML7 have especially low driving voltage; lower than 3.5 V.

Fig. 3 shows wavelength dependence of birefringence for LC mixture ML1 and ML5. Compared with ML5 having typical value of birefringence for reflective LCD, LC mixture ML1 has smaller wavelength dependence of birefringence. It is known that reflective LCD using LC materials with sufficiently low wavelength dependence of birefringence indicates true-white color with high contrast ratio. Therefore, ML1 improves electro-optical property of reflective LCD.

3.2 Liquid crystal mixtures for LCD-TV

In order to obtain LC mixtures with quick response, a large amount of LC components with low viscosity are used. However, the concentration of low viscosity LC components in the conventional LC components is limited in a small amount, because of low co-solubility of the conventional LC components. Such mixtures with conventional LC components have unstable nematic phase at low temperature. On the other hand, LC mixtures having fused ring components with high co-solubility to the other components can contain very large amount of low viscosity LC components.

Table 4 Properties of LC Mixtures with Quick Response

Mixture	T_{NI} []	T_N []	n	γ_1/k_{11} [10 ⁻³ m ² s]	V_{th} [V]	response time* [ms]	
MH1	96.8	-47	0.121	3.9	3.4	2.20	10.3
MH2	80.0	-45	0.119	3.7	3.1	2.02	9.6

* $r d = 0.4$

Table 5 Properties of LC Mixtures with High Birefringence

Mixture	T_{NI} []	T_N []	n	γ_1 [mPa·s]	K_{11} [pN]	K_{33} [pN]	
MO1	99.8	-39	0.161	7.1	135	10.6	14.5
MO2	100.2	-31	0.180	7.7	197	11.2	16.2
MO3	100.6	-32	0.200	7.9	231	11.1	16.7

Table 4 shows the properties of LC mixtures with quick response. Response time is a summation of rise time τ_r (transmittance: 100% to 10%) and decay time τ_d (transmittance: 0% to 90%). $r d$ is optical retardation of LC cell. By using fused ring components with high solubility, these LC mixtures have sufficient temperature range of nematic phase. The response time of each LC mixture is about 10 ms for TN-LCD, which realizes progressive scanning for LCD-TV.

Table 5 shows the properties of LC mixtures with high birefringence. These mixtures have wide temperature range of nematic phase, large γ_1 and comparatively small rotational viscosity γ_1 . The LCD having these LC mixtures and narrow gap can obtain very quick response. Furthermore, these mixtures are applicable to LC materials for Optically-Controlled-Birefringence (OCB) mode which is expected very quick response for next generation of LCD-TV.

4 Conclusion

We have prepared new liquid crystal components; Decahydronaphthalenes, Tetrahydronaphthalenes and Naphthalenes.

High VHR of pentafluoro-tetrahydronaphthalene with large γ_1 was confirmed.

We have achieved LC mixtures with low birefringence, low driving voltage, sufficiently high VHR and wide operating temperature range. These LC mixtures including no ester as a component

improve the reliability of a reflective LCD for cellular phones or PDA, which are used under severe conditions and demanded low consumption of electricity.

We have achieved LC mixtures showing about 10 ms of quick response time, which is shorter than one-frame time of 60 Hz (16.7 ms).

Permission for modification of Reprint, courtesy SID.⁴⁾

References

- 1) Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, S. Takehara and H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 851(2001).
- 2) Y. Nagashima, M. Negishi, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, C. Pithart, R. B. Frings, A. Lachowicz and G. F. Grahe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 859(2001).
- 3) M. Negishi, S. Ogawa, M. Osawa, T. Kawara, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara and H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 865(2001).
- 4) Y. Iwashita, M. Kaneoya, T. Kusumoto, S. Takehara, K. Takeuchi, and H. Takatsu, *SID Intl. Symp. Digest Tech. Papers*, **32**, 959(2001).



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
岩下芳典
IWASHITA Yoshinori



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
梅津安男
UMEZU Yasuo



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
グループマネージャー
竹内清文
TAKEUCHI Kiyofumi



液晶材料技術本部
本部長
高津晴義
TAKATSU Haruyoshi

スピルリナエキスによるヒト基本免疫活性化
- スピルリナ熱水抽出物の経口投与による
インターフェロン産生及びNK細胞傷害活性の増大 -

平橋 智裕, 松本 美佐子, 櫛木 薫, 佐伯 佳子, 宇井 理生, 瀬谷 司

Activation of the Human Innate Immune System by Spirulina
- Augmentation of Interferon Production and NK Cytotoxicity
by Oral Administration of Hot-water-extract of Spirulina Platensis -

HIRAHASHI Tomohiro, MATSUMOTO Misako, HAZEKI Kaoru, SAEKI Yoshiko, Ui Michio and SEYA Tsukasa

Spirulina platensis is a cyanobacterial species that is surmised to potentiate the immune system leading to suppression of cancer development and viral infection. Here, we identified the molecular mechanism of the human immune potentiating capacity of Spirulina by analyzing blood cells of volunteers with pre and post oral administration of a hot water extract of Spirulina. NK functions represented by IFN gamma production and cytotoxicity were enhanced after administration of Spirulina in >50% subjects. IFN gamma was produced in an IL-12/IL-18-dependent fashion. In vitro stimulation of blood cells with a BCG cell wall skeleton (CWS) allowed more potent IL-12 p40 production in cells from volunteers given Spirulina than in cells without pre-exposure to Spirulina. Because BCG-CWS serves as a ligand for Toll-like receptors (TLR) 2 and 4 to raise the maturation stage of monocytes/macrophages, Spirulina may be involved in the signaling responses through Toll in blood cells even when orally administered. These observations indicated that in humans Spirulina acts directly on myeloid lineages and either directly or indirectly on NK cells. The presence of cooperative IL-12 and IL-18 is critically important for NK-mediated IFN gamma production.

Hybrid Type UV Curing Inks “ Daicure Hy-Bryte® ” Series

ハイブリッド型UVインキ「ダイキュアハイブライト®」シリーズ

平版インキ技術本部

笠井 正紀, 山本 誓

< 開発の背景 >

紫外線（UV）硬化技術が印刷分野に応用されるようになり30年以上が経過しました。この間、UVインキはUV照射による瞬間硬化の利点を生かし、着実にシェアを伸ばしてきました。これは、従来の酸化重合型枚葉インキ（油性インキ）が有する乾燥の問題（裏移り防止剤＝スプレーパウダーが必要、皮張り、乾燥待ち時間が必要）やVOC、重金属（ドライヤー）といった環境面での課題に対する解答としてUVインキが採用されているからです。

しかし、現在でもUVインキ市場は枚葉オフセットインキ市場全体の10数%程度に留まっています。普及を妨げている要因には、インキが高価なこと、UV専用の印刷材料（版、ゴムローラー、洗浄剤等）が必要なこと、が挙げられます。また、湿し水との適度な乳化が必要なオフセット印刷において、親油性の低いUVインキの印刷適性が油性インキに比べ劣っていることも一因です。

近年、特に欧米においては、油性インキ成分とUVインキ成分とを混合したハイブリッドインキが注目されていますが、当社では、UVインキとしての瞬間硬化性を維持しながら、油性インキに近い親油性を付与することにいち早く取り組んできました。その結果、高親油性のUV硬化型ワニスを開発し、上述の課題を解決する次世代型ハイブリッドUVインキ“ダイキュアハイブライト”シリーズの製品化に成功しました。

< 製品の特徴 >

1. UV照射により瞬間的に硬化・乾燥するため、棒積みが可能、印刷直後から皮膜強度が強く、後加工までの待ち時間が必要ありません。
2. インキの親油性が高く、油性インキ用の印刷材料（版、ゴムローラー、ブランケット、洗浄剤）への適性が広がりました。
3. 油性インキに近い良好なオフセット印刷適性を有しています。
4. 密着性に優れており、プラスチックフィルム等、一部の非吸収原反への印刷も可能です。
5. インキ及び印刷材料の組み合わせでUV印刷のコ

ストダウンを実現します。

6. 既設印刷機へのUV導入を容易にします。

< 開発の手法 >

光重合性アクリルモノマーの最適化

UVインキの硬化速度を速くするためには多官能のアクリルモノマーを用い、インキ中のアクリロイル基濃度を高めることが有効です。しかし、このようなインキでは“ダイキュアハイブライト”に求められる十分な親油性を付与することができません。

そこで当社ではモノマーのアルキレンオキサイド変性に着目しました。変性のレベルとモノマーの分子量を最適化することにより、油性インキ用ゴムローラーやブランケットへの膨潤が少なく、軽油に相溶可能な親油性を得るとともに、必要なUV硬化性を確保しました。

また、モノマーの皮膚毒性低減にも配慮した結果、“ダイキュアハイブライト”はUVインキの中でも高い安全性を実現しました。

新規ポリエステル樹脂の開発

上記モノマーに従来のUVインキ用ポリエステル樹脂を組み合わせただけでは、十分な親油性は得られません。ポリエステル樹脂末端に長鎖脂肪酸を導入し、油性インキ用樹脂と同レベルのトレランス（親油性の指標）を与える樹脂を開発しました。この樹脂を用いることで、更に油性インキ用ワニスの成分をUVインキ中に取り込むことも可能になります。このようにして得られた親油性の高いUVワニスを用いた“ダイキュアハイブライト”は、油性インキ用洗浄剤が使用でき、オフセット印刷適性も向上しています。

また、この新規開発樹脂は分子量が大きい割に樹脂粘度が低く、インキ中により多くの樹脂成分を導入することができるので、結果としてインキの流動性・転移性が向上するとともに、硬化したインキ皮膜の接着性が向上し、幅広い素材への印刷が可能になりました。

Table 1 Characterization of “ Hy-Bryte ” Series

	Hy-Bryte	Conventional Ink	UV Ink
Tack value	7-9	6-9	10-14
Raw materials cost			
Offset printability			
Washing suitability of hydrocarbon solvent			×
Roller and blanket swelling* ¹			
+UV overprint varnish gloss* ²	-		
Scratch and rub resistance	-		
Adhesion on plastic films		×	
Curing speed	instant	1 day	instant
Heavy metal dryer	free	use	free

*¹: for Conventional Ink

Good - - - × Bad

*²: Conventional Ink's gloss is downed by “ Glossback ”

Conventional Ink : Carton Self(DIC), UV Ink : Septer DT(DIC)

< 製品の性能 >

“ ダイキュアハイブライト ” と 当社の紙器用油性インキ “ カルトンセルフ ” 及びUVインキ “ セプターDT ” との性能比較をTable 1に示します。

一般にUVインキはオフセット印刷時の乳化による地汚れ・水棒絡み等のトラブルが発生しやすいため、インキのタック値（粘度）を大きくして、これをカバーしていました。しかし、親油性の高い “ ダイキュアハイブライト ” は乳化適性に優れるため、油性インキと同レベルまでタック値を下げる事ができ、良好なハンドリング性・流動転移性を実現しています。

また “ ダイキュアハイブライト ” は軽油等の油性インキ用溶剤でほぼ洗浄でき、ゴムローラー、ブランケットも油性インキ用のものが使用できます。従って油性インキ専用の印刷機をUV化して生産性の向上や印刷用途の拡大を目指す場合、“ ダイキュアハイブライト ” を用いれば、UV照射装置の設置等の簡単な仕様変更のみでスムーズにUV印刷への転換が計れます。

パッケージ印刷では油性インキ上に透明なUV硬化

型OPニスをインラインで施し、棒積み・後加工性を付与する印刷も盛んです。この方式ではUVニス層の残存応力により油性インキ / UVニス界面が徐々に乱れ、経時で光沢が低下してしまう「グロスバック」現象 (Fig.1) が問題になります。しかし “ ダイキュアハイブライト ” を油性インキに代えて使用すれば、UV照射時に下地インキ皮膜が完全に硬化し、グロスバックはほとんど発生しません。油性インキの作業性を維持したまま、UV印刷の高品質、高生産性を得ることができるわけです。

このように、“ ダイキュアハイブライト ” は作業性、品質、環境、コスト等のさまざまな要求に対し、高いレベルで対応するアプリケーションを提供する製品です。

< 今後の展望 >

ハイブリッドインキは、ユーザーの皆様の多様なニーズに対応するため、油性 - UVインキの枠組みを越えた新しい概念により誕生しました。現在 “ ダイキュアハイブライト ” は多くのユーザーで好評を頂いていますが、当社は更なる性能向上を目指すとともに、メタリックや蛍光インキの拡充等、より幅広いサービスを提供して行きます。

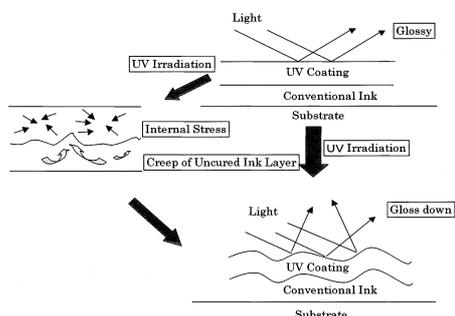


Fig.1 Gloss back is brought by the shrinkage of the UV coating which was applied on wet conventional inks.

お問い合わせ先

東京工場 グラフィックアーツ研究所
 平版インキ技術3グループ
 TEL : 03-5392-2252

Toluene MEK-free and Multi-purpose Flexible Packaging Lamination Gravure Ink “ UNIVERSAL[®] 21 ”

ノントルエン，ノンMEK型汎用ラミネート用グラビアインキ

「ユニバーサル[®] 21」

グラビアインキ技術本部

森下 俊一，長井 輝

< 開発の背景 >

国内の食品包装を中心とする軟包装分野では包装形態の多様化，高機能化，高意匠化が進むと共に，材料自体の安全性や印刷現場での作業環境改善へのニーズが高まっています。このような状況下，国内でもグラビア印刷に直接関連する種々の法規制が強化又は新規に公布され，これに対応して当社でも1997年にノントルエン型一液汎用インキ“ユニビアNT”を開発上市し，市場で高い評価を受けてきました。

一方，海外では，環境規制の厳しい欧米，オセアニア地区においてフレキソ印刷が多い事もあり，芳香族炭化水素，ケトン系溶剤を全く使用しないエステル系，アルコール系溶剤が中心となっています。現在，国内ではケトン系溶剤に対する具体的な法規制は有りませんが，(1)溶剤の国内管理濃度規制がエステル系，アルコール系溶剤に比較して厳しい事，(2)米国大気浄化法の有害大気汚染物質リストに記載され，刺激臭が嫌われる事，等より日本に於いても同様のニーズが予想されます。

これらを踏まえ，同業他社に先駆け“ユニビアNT”のノンMEK化に取り組み，この度全世界的に通用する実用性，ラミネート物性，環境適応性を兼ね備えた新製品“ユニバーサル21”を上市しました。

< 製品の特徴 >

“ユニバーサル21”開発の最重要ポイントは，エステル/アルコール系混合溶剤に溶解する新規ウレタン系バインダー樹脂を開発するとともに，それにマッチした顔料及び分散助剤を選定し，分散の最適化を図った事です。更に，最適な乾燥速度，再溶解性を兼ね備えた溶剤組成を決定する事で生産性（印刷適性）にも配慮しています。

以下に“ユニバーサル21”の主な特徴を示します。

印刷物の残留溶剤低減に有効

印刷物の残留溶剤は，臭気の原因になるだけでなく，

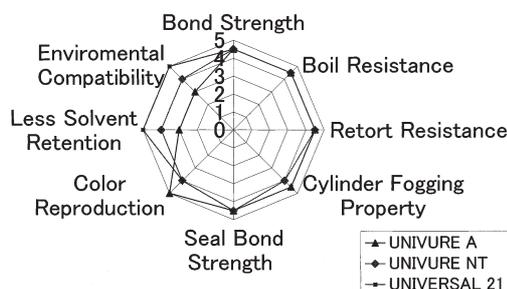


Fig.1 Comparison of UNIVERSAL 21 and UNIVURE A, NT.

印刷時のガイドロール取られ，ブロッキング等にも悪影響を及ぼします。“ユニバーサル21”はフィルムに吸着されやすいトルエンはもとより，MEK等のケトン系溶剤も使用しておらず，かつ溶剤離れし易いインキ塗膜になる様設計されているため，印刷物の残留溶剤が少なく，低臭気で衛生的な印刷物が得られます (Fig.1)。

一液でスナックからポイル用途までカバー

“ユニバーサル21”は，ウレタン系バインダー樹脂の親溶剤であるトルエン，MEKを使用しないため，樹脂の分子量を低く設定していますが，骨格中のウレタン結合，尿素結合濃度を調節する事で，従来の“ユニビアNT”同様，一液仕様で種々の包材構成をカバーする事に成功しました (Table 1)。

印刷適性に優れる

生産性向上のため，各コンバーター共に高速印刷化を推進しており，グラビアインキには版カブリ性，圧胴汚れ性，転移性等印刷適性の更なる向上が求められています。“ユニバーサル21”は，新規に開発したウ

Table 1 Application of UNIVERSAL 21

Uses	Composition	Sterilizing Condition
Snack foods, Frozen foods	OPP/CPP, OPP/VMCPP, PET/CPP, PET/VMCPP, etc	
Boilable pouches	PET/LLDPE, Nyl/LLDPE, etc.	80 - 98℃, 30 - 60 min
Retortable pouches	PET/CPP*, Nyl/CPP*, etc.	100 - 130℃, 10 - 30 min
Hi-retortable pouches	PET/AL/CPP*, PET/AL/Nyl/CPP*, etc.	135 - 142℃, 10 - 30 min

OPP: biaxially-oriented polypropylene film, CPP: non-oriented polypropylene film,
VMCPP: vacuum metallized polypropylene film, LLDPE: linear-low-density polyethylene film,
CPP*: retortable grade non-oriented polypropylene, PET: polyester film,
Nyl: polyamide film, AL: aluminium foil
Lamination; Adhesive Lamination or Extrusion Lamination

レタン系バインダーにマッチした顔料及び分散助剤を選定し、従来の顔料分散技術を駆使する事でインキ流動性、再溶解性を向上しました。

カラーマネージメント対応

デジタル化時代に対応して安定した印刷品質や色再現を実現するカラーマネージメントに対応できる様、色相、粘度を厳しく管理しているため、コンバーターに於ける生産合理化、効率化に貢献可能です。

< 将来の展望 >

地球環境保護問題、法規制の強化等グラビア印刷を取り巻く環境が益々厳しくなる中、グラビアインキの将来像を考えた場合、VOC（揮発性有機化合物）の削減はもちろん、コンバーターに於けるコスト削減、生産性向上、溶剤リサイクル、廃棄等の問題も考慮する必要があります。

現在のインキ技術レベル及びコンバーターに於ける生産性、ランニングコストを考慮し、“ユニバーサル21”等の溶剤型環境対応インキでの展開を進めるとともに、さらにハード面を含めて水性型インキの完成度を高めていきます。

お問い合わせ先

東京工場 グラフィックアーツ研究所

グラビアインキ技術本部

グラビアインキ技術1グループ

TEL : 03-5392-2464

Highly Dispersible Insoluble Disazo Orange Pigment for Gravure Printing Ink “SYMULER® FAST ORANGE 2601”

グラビア印刷インキ用の高分散性不溶性ジスアゾ橙色顔料

「SYMULER® FAST ORANGE 2601」

顔料技術本部

古川 直樹, 大野 晃司

< 開発の背景 >

各種カタログやパッケージ用として使用されるグラビア印刷インキでは、消費者の購入意欲を駆り立てる鮮映性が必要です。これは見た目の光沢、濃度感等で表現します。一方では、インキを製造する際の生産性と印刷時のトラブルフリーも重要です。通常、顔料は、凝集の強い乾燥粉末タイプを使用する事が多く、所望の分散度を得るためには、機械的な分散力を効率よく利用する必要があります。

グラビア印刷インキを製造する現行法としては、顔料とビヒクルを開放系で練肉する三本ロール法と、密閉系で自動制御が容易なビーズミル法があり、他に、特殊な例として、高光沢の印刷インキを得る為の加圧ニーダーによる高分散チップ化工程を経由する方法があります。現在は、作業環境と品質管理の観点からビーズミルの採用が目立ち主流になって来ています。しかし、ビーズミル分散する場合、従来の顔料では、分散粘度が高くなり、顔料分の増量が見込めず、たとえ長時間分散しても高光沢のインキ品質は得られません。ビーズミルでの生産性と品質は、顔料の性能に大きく依存し、生産性と相反する品質の向上が顔料の課題です。当社は、高顔料分が仕込め、しかも短時間に分散できる従来に無い高分散性の顔料を開発し提供できれば、顧客のインキ生産性や品質向上に寄与できる

と考えました。

< 製品の特徴 >

“SYMULER FAST ORANGE 2601”は、Pigment No. Orange 16の構造 (Fig.1) の有機顔料を、特殊処理剤により表面処理し、分散性を改良したもので、不溶性アゾ顔料に分類されます。不溶性アゾ顔料は、水系でのジアゾ成分とアニライド成分のカップリング反応工程、後処理工程、濾過・洗浄工程、乾燥工程、粉碎工程を経て得られます。不溶性アゾ顔料は、水系中でのカップリング時点から、顔料結晶がソフトに凝集し始め、各工程を経て、数十から数百マイクロンのハードな巨大凝集体を生じます。“SYMULER FAST ORANGE 2601”は、ポリアミド樹脂を分散ビヒクルとしたグラビア印刷インキ用顔料としての品質向上を目指し、特殊処理剤による顔料の表面処理を行い、できるだけ0.1 μm以下の一次粒子に近い状態で処理する事で、巨大凝集体の粉末が、インキ化ビヒクルに分散しやすいソフトな凝集状態になるよう仕上げました。

“SYMULER FAST ORANGE 2601”のポリアミド (PA) / ニトロセルロース (NC) グラビア印刷インキ用途での評価結果を紹介します。なお、インキの調製方法は、Table 1に示したとおりです。

Table 1 Preparation of Ink by Paint Conditioner in 100ml Bottle

	Evaluated Pigments		
	Orange 2601	Orange non-treated	Commercial product
Pigment (g)	6.0	6.0	6.0
PA Varnish (g)	8.8	21.5	8.8
Thinner (g)	5.2	12.5	12.5
Steel Beads (g)	150.0	150.0	150.0
Pigment Content in Base Ink (%)	30.0	15.0	22.0
Additional PA Varnish (g)	28.7	16.0	28.7
Additional NC Varnish (g)	4.0	4.0	4.0
Additional Thinner (g)	7.3	0.0	0.0
Pigment Content in Let Down Ink (%)	10.0	10.0	10.0



Fig.1 C. I. Pigment Orange 16.

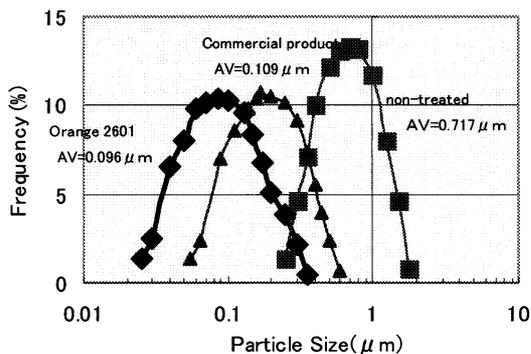


Fig.2 Particle size distribution of pigments in ink.

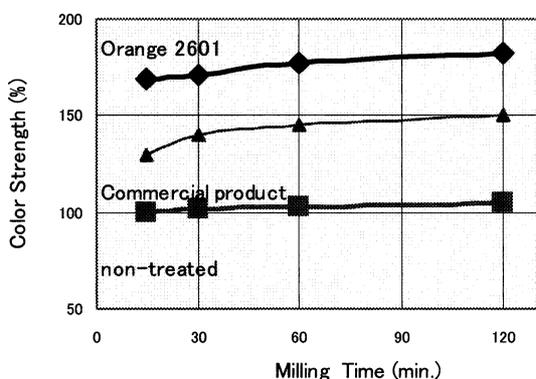


Fig.3 Dispersibility of pigments in ink.
(Evaluated by color strength)

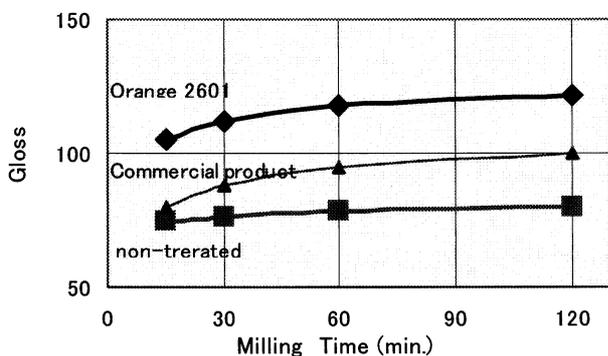


Fig.4 Dispersibility of pigments in ink.
(Evaluated by gloss)

インキ調製方法記載のベースインキ顔料分は、顔料の粘度適性上、ビーズが動き、顔料分散できる許容顔料分を表し、希釈インキ化時点では、インキ顔料分を同じにしています。“SYMULER FAST ORANGE 2601”は、粘度適性が良い為、無処理品の顔料仕込量15%に対し、30%の高顔料分で分散することができます。また、易分散性で、インキの平均粒径も0.096 μmで分散度が高く (Fig.2), 15分の短時間分散でも無処理品に比較し、170%の高着色力を示します (Fig.3)。着色力は、白インキとの混合で評価しました。高着色力は、インキ中の顔料分を減らす事が可能になりインキ製造コストで非常に有利になります。光沢は、100を越え (Fig.4), チップ化を経由する高光沢印刷インキと同等の性能を示し、加圧ニーダー工程を省略でき、顧客の生産性向上と品質向上に寄与できます。

< 将来の展望 >

今後、ビーズミル分散によるインキ製造方式へ、さらに移行が進むと思われます。当社は、高顔料分で練肉可能な、かつ易分散性の顔料が、ユーザーの皆様のニーズに添えるものと期待しています。

お問い合わせ先
鹿島工場
顔料技術本部
顔料技術グループ
TEL : 0299-93-8161

Static-electricity-free Pressure Sensitive Adhesive Label Stock

“ PACHICUT® ” Series

静電気防止粘着フィルム「パチカット®」シリーズ

タック技術本部

平手 美式, 向後 勇一

< 開発の背景 >

ラベル, シールの印刷・加工現場では, 作業性の良否は生産効率に直結するために採用の決め手になることが多々あります。ここで問題となるのは, 粘着剤のはみ出し・抜き加工性などですが, 特に解決が困難なものとして静電気が挙げられます。印刷・加工工程では様々な場面で静電気による障害が発生して問題を起こしていますが, 特に最近では表面基材やセパレーターにプラスチックフィルムを使用することが多くなってきたため, この傾向は顕著になっています。

静電気は物の接触により容易に発生するために, 一度除電してもその後重ねておいただけでまた発生し, 印刷機での紙送り不良, 埃の付着, ラベラーでの貼付精度低下等様々な問題を引き起こします。このような静電気障害を防止するためにはこれまで印刷機に静電気除去バーやイオン発生装置を設置していましたが, 効果に継続性が無く次工程ではまた静電気が発生します。そこで, 根本対策として静電気の発生しないシートの開発が望まれてきました。

従来シートの静電気防止対策としてはフィルム表面への帯電防止剤のコートもしくは内部への練り込みが行われてきましたが, フィルムの物性低下, 表面のインキ密着不良, コストアップなどの問題があり, 限られた用途にしか適用できませんでした。

そこで当社では, フィルムの内部に特殊加工を施して静電気防止効果を付与した“パチカット”シリーズを開発上市しました。この処理は, 表面の印刷適性や

フィルム物性には影響を与えずに長期的に静電気の発生を抑制することが可能で, 安価で小ロットに対応できるため幅広い応用が可能となります。

< 製品の特徴 >

静電気防止メカニズム

“パチカット”処理は従来の帯電防止剤によるフィルム表面の静電気防止処理とは異なりフィルム内部に高い導電性を付与することによって摩擦などにより表面に発生した電荷を極めて短時間で緩和・中和します。すなわち発生した電荷の対電荷をフィルム内に素早く発生させることにより表面電荷の電気力線をフィルム内部に収束させ, 見かけ上電荷が消失します。その後フィルム表面の電荷と内部の対電荷が徐々に中和し, 電荷が消失します。従って, 静電気の発生直後から電気力線がフィルムの外側に向かって発生することが無く, 周囲に対して静電誘導を生じさせません(Fig.1)。

効果・特徴

“パチカット”は摩擦, 静電誘導等による帯電を大幅に減少させるため, 印刷作業やラミネート作業中の埃の付着を防止し, シートの紙揃え性も向上します。また, セパレーターを剥がした際の帯電も抑制するため, オートラベラーでの貼付時に静電気による貼付位置ずれが無く, 大きな面積へのラミネート作業も静電気に煩わされることなく容易に行うことができます(Fig.2)。さらに特筆すべきは, “パチカット”を貼り

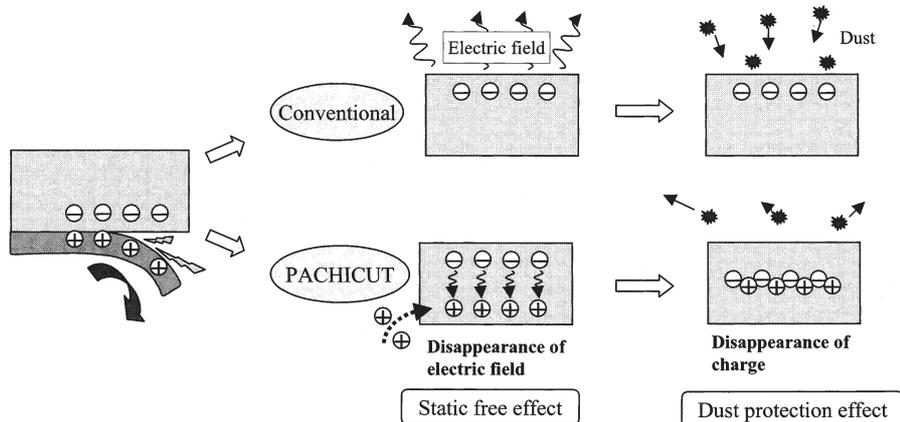


Fig.1 Elimination mechanism of static electricity.

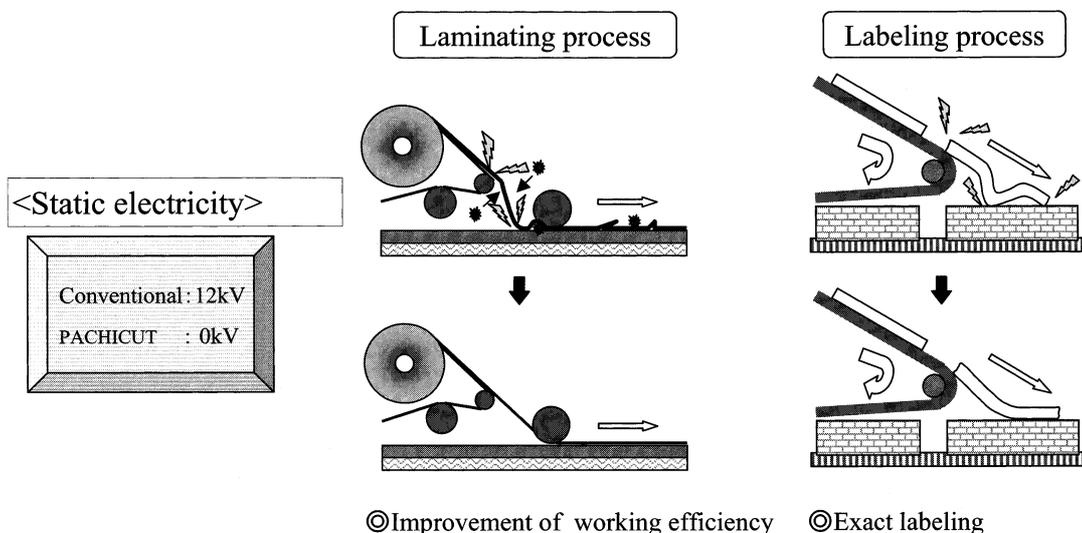


Fig.2 Application of PACHICUT.

合わせると貼り合わされたフィルム全体に効果が及びます。このため、通常の粘着シートに“パチカット”をラミネートすることにより容易に静電気防止効果を付与する事ができます。

使用例

平判印刷

オフセット印刷業界では生産効率向上のため益々高速化が進んでいます。印刷速度の上昇は静電気の発生量に直結し、埃の付着、給・排紙不良等の問題が起こりやすくなります。そこで問題解消のために“パチカット”の採用が進んでいます。また、シルクスクリーン印刷ではスキージとの摩擦によりインキが静電気を帯び、不要な位置に付着してしまう「インキ飛び」が問題となりますが、“パチカット”はこの現象にも効果を発揮し、需要が増加しています。

高速オートラベラー

生産工程のスピードアップに伴いラベルの貼付速度が高くなると、発生する静電気の量も増加します。静電気を帯びるとラベルは正規の位置に貼付されないことがあり、また、化学工場等では静電気のスパークによる火災発生の危険性が増加します。このような場面でも“パチカット”は静電気防止効果を発揮し、正確なラベル貼付を実現するために工程管理ラベル用途に最適です(Fig.2)。

液晶の保護

商品のキズ防止に粘着フィルムが使用されますが、液晶パネルの保護に通常の保護粘着シートを使用すると剥離時の静電気により液晶に障害を与えることがあ

ります。“パチカット”を使用すると静電気障害を最小限に抑えることができるため、パソコンや携帯電話の液晶保護シートとして採用が増えています。なお、“パチカット”は貼付時の静電気による埃の付着も防止するため、商品価値の低下を防止します。

ICチップの保護

まだ検討段階ですが精密な電子回路の保護にも応用の可能性が広がっています。電子回路の製造工程においては静電気の発生が回路を破壊することがあるため大きな問題となっています。そこで、“パチカット”を貼付したところ発生する静電気が1/10になるとの報告があり、回路保護のためにその効果の検討を進めています。

< 将来の展望 >

“パチカット”処理は、原料となるプラスチックフィルムの種類を問わず、透明性や耐熱性などの特性を損なう事無く安定した静電気防止機能を付与することができるため、印刷用粘着フィルム用途を中心に様々な分野への応用が期待されています。

今後さらに、埃を嫌うクリーンルーム用ラベル、静電気障害が重大な問題となる電子部品関連ラベルなどの工業用分野での用途開発を進め、市場を拡大することが期待されます。

お問い合わせ先

埼玉工場

タック技術本部 粘着加工技術グループ

TEL : 048-722-8318

High Gloss PS/PP Alloy “ DICSTYRENE® M-1500 ” for Large Injection Molding

大型射出成形用 ハイグロス PS/PP アロイ 「ディックスチレン® M-1500」

石化技術本部

山本 英明, 松尾 憲作

< 開発の背景 >

ユニットバスや洗面化粧台等の住宅設備には、材料にHIPS（耐衝撃性ポリスチレン）が多く使われています。しかしながら、これら住宅設備において、日常使われる家庭用洗剤や化粧品が年々高性能・高品質化してきているため、住宅設備の材料には耐薬品性が望まれています。加えて住宅の10年保証を謳う住宅メーカーが増え、住宅設備にもより明確な耐久性が必要になってきました。

当社は食品容器用に耐油性PS/PPアロイ “ディックスチレン M-1000” シリーズを上市しています。これは、本来相溶しないHIPSとPPに対し相溶化技術を施して、HIPSの成形性とPPの耐油性を十分に発揮させ、実使用に耐える強度を有するポリマーアロイとして開発したものです。また、電子レンジ加熱が可能な耐熱性も有しています。食品分野ではこの技術の優位性が認められ、徐々に市場に浸透しつつあります。

そこで当社は、食品分野と同様にHIPSやPPが使われる住宅設備用材料に、食品分野で培った技術を応用すべく検討しました。

< 製品の特徴 >

“ディックスチレン M-1500” は、PS/PPアロイのマトリックス相組成の検討により強度を保ったまま高流動化を達成したもので、小型射出成形はもちろんのこと大型射出成形も可能です。また、分散相の検討により、従来のPS/PPアロイでは得られなかった高光沢を実現しています。

耐薬品性についてはPPの変性効果及びHIPSとの相溶化技術が十分に発揮されており、HIPSに比較し格段に優れています。さらに、リサイクル性については特に強度面の劣化が非常に少なく、扱いやすいアロイになっています。（特許出願中）

流動性

“M-1500” の流動特性と強度物性を、従来住宅設備用材料として多用されてきたHIPS（当社製品 “SR-500-1”）、及び主に食品用に使われている押出グレードのPS/PPアロイ “M-1000” と比較してTable 1

に示します。

“M-1500” はMFR 11g/10min でPS/PPアロイとしては流動性が良く、住宅設備用の大型射出成形を可能にしています。しかも、強度物性面では十分実用に耐えるものになっています。

Table 1 Fluidity and Strength¹⁾

DICSTYRENE	M-1500	M-1000	SR-500-1
Resin	PS/PP alloy	PS/PP alloy	HIPS
Use	INJECTION	EXTRUDING	INJECTION
MFR ²⁾ (g/10min)	11	3.5	6
Tensile strength (MPa)	34	29	33
Tensile strain (%)	25	20	40
Tensile modulus (MPa)	1,450	1,800	2,100
Flexural strength (MPa)	50	49	57
Charpy impact (MPa)	8	11	12

1) based on ISO standard

2) MFR ; Melt Mass-Flow Rate [200 , 5kg]

光沢性

Fig.1 に “M-1500” の射出成形圧力と光沢を示します。他のPS系樹脂に比較し、低い射出圧力で高光沢の成形品が得られています。すなわち、材料に高光沢を要求される場合が多い住宅設備用途において、高品質の製品が容易に製造できる材料です。

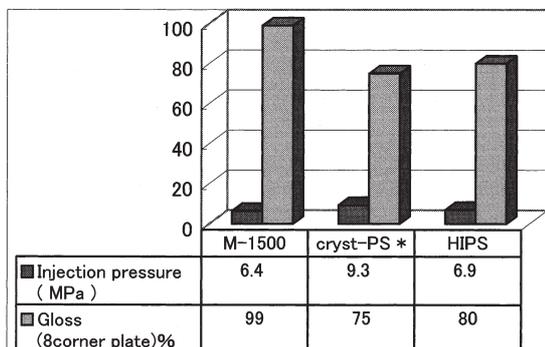


Fig.1 Injection molding pressure and gloss.

*cryst-PS ; crystal PS 10% in HIPS

耐薬品性

1/4楕円法 (Fig.2)にて測定した耐薬品性の結果を Table 2 に示します

Table 2 Chemical Resistivity Index

	M-1500	cryst-PS	HIPS
Bath cleaner A	1.46	1.46	1.03
Bath cleaner B	1.46	1.46	0.9
Cleansing oil A	1.46	0.6	Broken
Cleansing oil B	1.34	1.09	Broken
Kerosin	1.46	0.96	0.56

Chemical resistance evaluation of 1/4 oval method

(at 23 for 24 hours after applying the chemicals to test piece)

[The figure of warp degree]

$$= b / 2 a^2 \{ 1 - [(a^2 - b^2)^{ 2 / a^4 }] \}^{ 3 / 2 } \times t \times 100$$

: warp degree at breaking out of crack

a : a major axis of 1/4 oval equipment (110mm)

b : a minor axis of 1/4 oval equipment (60mm)

: crack appeared length (major axis direction)

t : thickness of test piece (1.6mm)



Fig.2 1/4 oval equipment.

先に述べた最近の浴室用洗剤の強力化傾向により HIPSでクレームが起きること、或いは化粧用洗剤で洗面化粧台等がスポット的に侵されることが、この実験結果により容易に類推されます。もちろん、見方によっては多少過酷な実験かもしれませんが。

から、当社の“ M-1500 ”は格段の耐薬品性を示しており、安心して使える材料といえます。また、燃料等に用いられるケロシンに対しても耐薬品性を示すことがわかりました。従って、今後広く用途を開拓するため、耐薬品性の調査研究を継続したいと考えています。

リサイクル性

射出成形では、金型から製品として得られる成形品と同時に、樹脂が金型に至るまでの流路に残余の成形物が発生します。また、生産開始時、成形温度等が安定するまでの間、不要の成形品が得られます。従って、これらを利用しなければなりません。Fig.3に100%リサイクルを10回繰り返した場合、及びバージンの“ M-1500 ”を加えつつ、20%或いは40%ずつリサイクルした場合のメルトマスフローレートの変化を示します。

20%或いは40%ずつリサイクルした場合はほとんど変化がなく、他の物性も含めて実用上の問題はありません。従って、安定した生産が可能です。

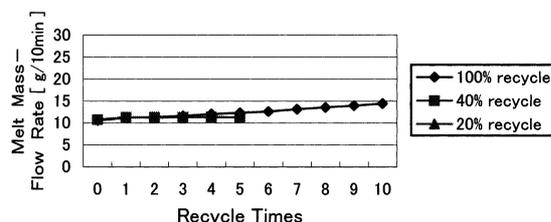


Fig.3 Fluidity of DICSTYRENE M-1500.

< 将来の展望 >

当社のPS/PPアロイ素材は、すべて環境適合性の高い材料から成っています。また、相溶化技術には今流行のナノテクノロジーが関与しており、強度面での優位性を保っていると考えられます。

PS/PPアロイは、PS素材或いはPP素材との熱融着が可能のため、それぞれの特性を活かした用途が期待できます。また、相溶化技術を駆使すれば他素材との組み合わせも可能になるでしょう。

射出成形用“ ディックステレン M-1500 ”をベースに押出成形用“ M-2000 ”も完成しました。PS/PPアロイは正に今、実用領域を広げつつあります。

お問い合わせ先

総合研究所

石化技術本部 スチレン技術グループ

TEL : 043-498-2140

Heat Sealable Film for Preventing Contamination

“ DIFAREN® B1150T, B2100(T) ”

密封性と易開封性を兼ね備えた異物混入防止フィルム

「 DIFAREN® B1150T , B2100(T) 」

石化技術本部

渡邊 康史, 平野 秀夫

< 開発の背景 >

近年、ツイストバッグと呼ばれる包装袋は、開口部をひねって、固定するためのプラスチック板、テープ、ひも等により結束されており、主に食パン包装袋等で使用されています。

しかし、このような結束具による包装は簡易であるため、包装袋の結束部に隙間があり、異物の混入を防止できない欠点がありました。そのため、異物の進入を防止できると共に、袋の形態を維持したまま開封が可能で、結束具等により何度も包装袋の開閉ができ、利便性を損なうことが無い易開封シールを有するフィルムが強く望まれていました。

さらに、2000年夏期に多発した食品メーカーでの虫等の異物混入問題をきっかけとして、製パンメーカーでは食パン包装袋の密封化の要求が高まりました (Fig.1)。当社ではこの問題にいち早く対応し、従来のツイストバッグ用フィルムの物性、製袋適性を保持したまま密封シールが可能で易開封性を有する“ DIFAREN B1150T ”、“ B2100(T) ”の開発、上市に成功しました。

< 製品の特徴 >

“ DIFAREN B1150T ”(透明タイプ)、“ B2100(T) ”(マット調タイプ)は、主にポリプロピレン (PP) 系樹脂を使用し、当社独自の高次多層化技術を利用し開発した共押出多層フィルムです。ツイストバッグ等の食品包装袋の開口部に低温での密封シールが可能で、かつ開封時には適度な易開封性が得られます。その特徴を以下に示します。

易開封性

従来のツイストバッグ用フィルムは、シール層に一般的なPPを使用しており、密封シールには溶融温度に近い温度でシールする必要があります。そのためシール強度のバラツキが大きく、シール強度が高すぎて開封時に袋が破れたり、シールが未接着という問題が発生し易くなります (Fig.2)。また、低温でシールし難いため、フィルムや印刷インキがシールバーへとられる問題も発生し易くなります。

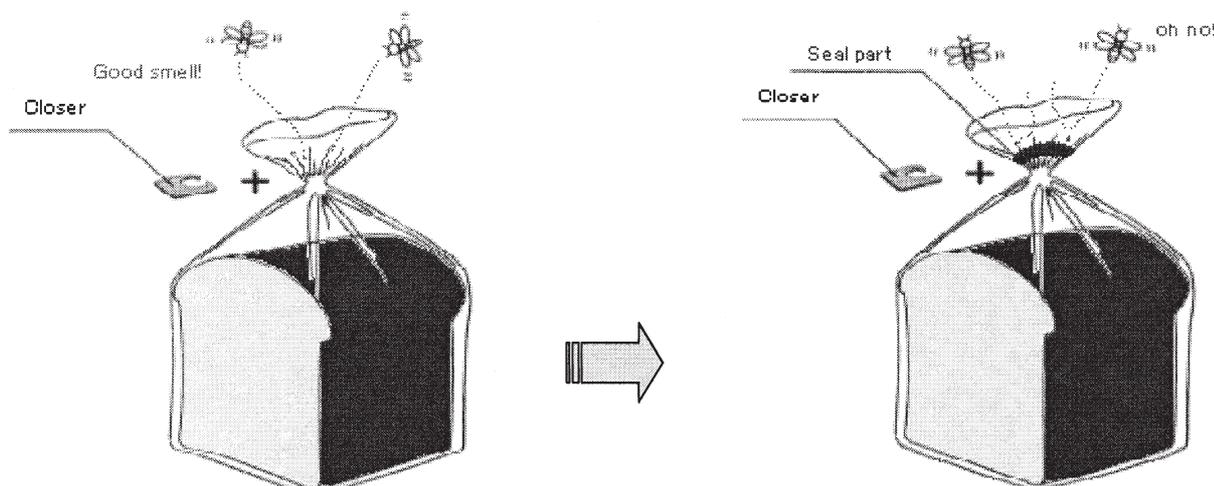


Fig.1 Heat sealable bread bag film for preventing contaminations.

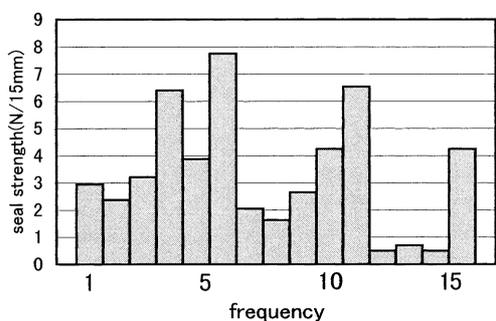


Fig.2 Seal strength of usual film.

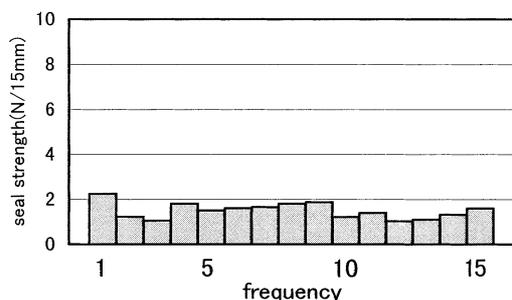


Fig.3 Seal strength of B1150T, B2100(T).

それに対し，“DIFAREN B1150T”，“B2100(T)”は，シール強度のパラツキを抑えるため，より低温でかつ広い温度範囲で安定したシール強度が得られる易開封機構を開発することで，前述の問題を解決しました(Fig.3)。

製袋、包装適性

“DIFAREN B1150T”，“B2100(T)”は，適度な剛性と耐寒性を有しているため，印刷，製袋，包装適性に優れており，年間を通して使用可能です。また，十分な溶断シール強度 (> 15N/15mm) も得られます (Table 1, 2)。

Table 1 Physical Properties of B1150T

	B1150T
Thickness (μm)	30
Haze (%)	3.5
Secant modulus (MPa)(MD)	620
Impact strength (J)(0)	0.15
C.O.F ¹⁾ tan Seal side	0.10
Sideweld seal strength ²⁾ (N/15mm)	18

1)Coefficient of Friction

2)320 ,140RPM

Table 2 Physical Properties of B2100(T)

	B2100(T)
Thickness (μm)	30
Haze (%)	65
Secant modulus (MPa)(MD)	640
Impact strength (J)(0)	0.28
C.O.F ¹⁾ tan Seal side	0.10
Sideweld seal strength ²⁾ (N/15mm)	18

1)Coefficient of Friction

2)320 ,140RPM

< 将来の展望 >

最近の食品に対する安全性の追求に伴い，食品包材に対する要求も高まり，当フィルムのように安全性と利便性を組み合わせた包材の需要は増大していくものと思われま。

当社では，今後更にユーザーの皆様にご満足いただける製品群を構築していく所存です。

お問い合わせ先

石化技術本部

フィルム技術グループ

TEL:0480-48-1974

UV Coating for CD-R “ DAICURE® CLEAR SD-2407 ”

CD-R用UVコート剤「ダイキュア® クリアSD-2407」

記録材料技術本部

伊藤 大介, 村上 和夫

< 開発の背景 >

再生専用型光ディスクであるCD, CD-ROMには, アルミニウムの反射膜を保護するために当社のUVコート剤 “ダイキュアクリア SD-1700” が多くのユーザーで使用されてきました。

一方, CDと同じサイズで有機色素の記録層に一度だけ記録可能な追記型光ディスク, いわゆるCD-R(Fig.1)が1989年に登場し, 安価なことやCDプレーヤーで再生可能なことなどから現在では世界で50億枚以上使用されるに至っています。このCD-Rにも保護コート剤として “SD-1700” が多くのユーザーで使用されてきましたが, 保護膜上に施されるレーベル印刷の色合わせの観点から透明性が高く, 黄色度の低い保護コート剤が望まれるようになりました。一方で, 透明性の高い保護コート剤が使用されるようになるのに伴い, 室内や店頭で保管している間に蛍光灯などの室内灯によってCD-Rの保護膜が黄変するトラブルが顕在化するようになり, 黄変しない保護コート剤が要求されてきました。

当社は, これら要求を満足するCD-R用コート剤 “ダイキュアクリア SD-2407” を新たに開発しましたのでご紹介します。

< 製品の特徴 >

“SD-2407” は, Table 1のような代表的特性を有します。以下にその主な特徴を示します。

優れた透明性と耐黄変性

この製品の特徴は, 硬化膜が透明で, 色目は黄色度が非常に低く (Table 1), 蛍光灯などの室内灯による

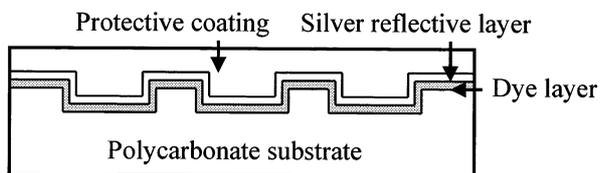


Fig.1 Structure of CD-R.

黄変が大きく抑えられていることにあります。

耐黄変性は, 蛍光灯による変色の少ない原料を選択することによって実現しました。“SD-2407” と市販コート剤をコートしたCD-Rについて蛍光灯曝露試験を行い, その試験前後におけるコート層の黄色度を測定した結果をFig.2に示します。

優れた生産性を提供

生産性を左右する特性として硬化性が挙げられます。生産ラインで使用されている高圧水銀ランプの発光分布を考慮した組成設計により, “SD-2407” は, 非常に少ない照射量で硬化ができ, 高い生産性を提供できます。

優れた耐久性

CD-Rは, 長期信頼性を確保するために, 高温高湿試験前後の信号特性が評価されています。その記録層は光反射膜と有機色素層から成り, 光反射膜としては銀系の金属が現在主流となっていますが, 高温高湿条件で銀反射膜は変質しやすく, 反射率が低下することなどによって信号特性が低下します。独自の変質防止処方によって, 記録層に対する高い保護性能を有する

Table 1 Physical Properties of SD-2407 and SD-1700

	SD-2407	SD-1700
Before curing		
Viscosity	36 mPa · s	28 mPa · s
Refractive index	1.474	1.484
Surface tension	30 mN/m	28 mN/m
Surface curing speed (under air condition)	0.04 J/cm ²	0.10 J/cm ²
After curing		
Yellowness index	0.3	4.0
Shrinkage on curing	9.8%	10.6%
Tg	72	80
Modulus		
30	1150 MPa	1500 MPa
50	660 MPa	1150 MPa
75	290 MPa	650 MPa
100	170 MPa	450 MPa

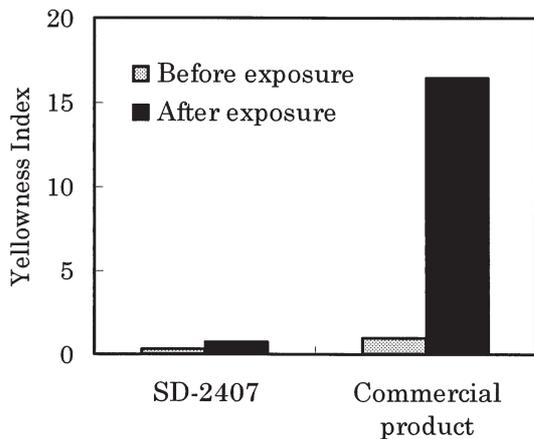


Fig. 2 Yellowness index of coating on CD-R before and after exposure to fluorescent lamp. (Exposure time: 7 days)

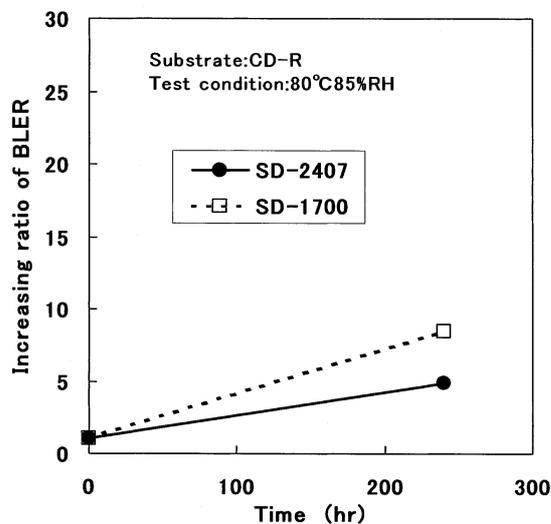


Fig. 3 Change in the increasing ratio of block error rate(BLER) for CD-R coated with SD-2407 and SD-1700.

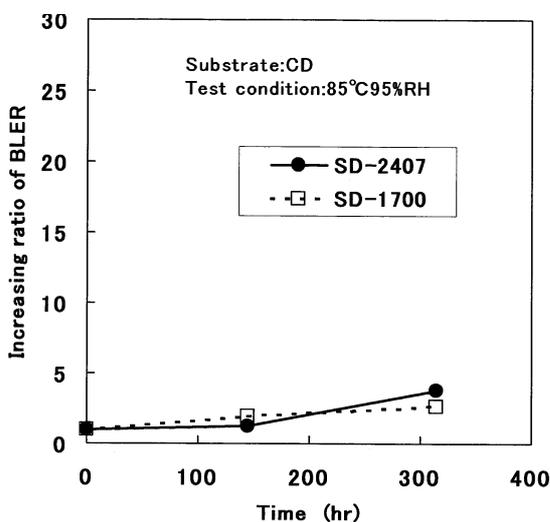


Fig. 4 Change in the increasing ratio of block error rate(BLER) for CD coated with SD-2407 and SD-1700.

保護コート剤を設計しました。Fig.3に高温高湿条件下での“SD-2407”をコートしたCD-Rのエラーレートの変化を示します。エラーレートの上昇が非常に少なく、CD-Rにおいて高い耐久性を有します。一方、Fig.4はアルミニウムの反射膜から成るCDにおけるエラーレートの変化を示します。“SD-2407”は、CDにおいてもエラーレートの変化が少なく、“SD-1700”と同等の良好な耐久性を有することから、CDの保護コート剤としても使用できます。

良好な反り特性

CD-Rの記録速度は年々速くなっていますが、ディスクの反りが記録特性に影響を及ぼします。そのためにディスクの反りが小さいことが要求され、保護コート剤には反りに対する影響の少ないことが求められています。

アクリルモノマーを用いた場合には、UV照射によって硬化する時に体積収縮が生じ、保護コート剤によるディスクの反りの原因となります。“SD-2407”はTable 1に示すように硬化収縮率をできるだけ小さく抑えており、良好な反り特性を得ることができます。

< 将来の展望 >

“ダイキュアクリア SD-2407”は、以上紹介したようにCD-R用UVコート剤として優れているだけでなく、CDコート剤としても使用できますので、CD-RとCDの両方を生産するユーザーではコート剤を統一できるメリットがあります。

現在、再生専用型のDVDが本格的な普及を見せ始めていますが、更に記録可能なDVD-R/RW/RAMが普及し始めています。これら光ディスクにはUV硬化型接着剤が使用され、当社製品が主に採用されています。これまで培った技術をもとに、当社は今後もこれら光ディスク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

Phosphorus Modified Epoxy Resin “ EPICLON® EXA-9710 ” for Halogen-free Laminates

ハロゲンフリー対応積層板用リン含有エポキシ樹脂 EPICLON® EXA-9710

機能性ポリマ技術本部

吉沢 正和, 森山 博

< 開発の背景 >

最近、環境保護に対する関心が世界規模で高まり、プリント配線板においても鉛フリー化、ハロゲンフリー化の要求が強くなってきました。特に難燃剤として使用している臭素系化合物は、燃焼条件によっては、ダイオキシンが発生する可能性があるとの理由からハロゲン系難燃剤の使用を見直す動きがヨーロッパを中心に起きています。

パソコンのマザーボードや携帯電話の配線基板に用いられているガラスエポキシ積層板は、臭素化エポキシ樹脂が使用されていますが、当社では、臭素化エポキシ樹脂を使用せずにUL規格の94V-0の難燃性規格をクリアする新規なリン含有エポキシ樹脂を開発しました。

< 製品の特徴 >

“ EPICLON EXA-9710 ” は、ハロゲンフリー対応の積層板用途に開発されたリン原子を含有するエポキシ樹脂です。この “ EPICLON EXA-9710 ” はリン骨格をエポキシ樹脂中に導入していることが大きな特徴で、リン原子として3%含有しているため、十分な難燃性を持つと共に非常に優れた耐湿耐熱性や密着性を兼ね備えています。以下に “ EPICLON EXA-9710 ” の主な特徴を示します。

樹脂性状

Table 1に代表的な樹脂性状を示します。

含浸性

積層板を製造する工程においては、樹脂と硬化剤を有機溶剤に溶かしてワニス化するのが一般的で、溶剤に対しての樹脂溶解性は重要です。“ EPICLON EXA-9710 ” は、従来から使用されているケトン系、グリコールエーテル系への溶解性に優れ、現行のワニス化設備が使用可能です。また分子量分布を制御することによってガラスクロスへの含浸性を高めているため、表面平滑性に優れたプリプレグを提供することができます。

硬化特性

“ EPICLON EXA-9710 ” は、他のエポキシ樹脂と同様にあらゆる硬化剤が使用できます。硬化性は、臭素化エポキシよりもやや遅いため、ゲルタイム設計の自由度が高く、各種の硬化促進剤の使用が可能です。

Table 2 に汎用のアミン系硬化剤のジシアンジアミド (DICY) と窒素を含有したフェノール樹脂系硬化剤のアミノトリアジンノボラック樹脂 (当社製 “ PHENOLITE LA-7054 ”) を硬化剤とした一般的なワニス配合例を示します。

Table 1 Typical Properties of EPICLON EXA-9710

Appearance	Liquid
Color, Gardner	2-3
Epoxy equivalent weight (g/eq)	496
Viscosity (mPa·s)	1500
Non volatile (wt %)	70
Phosphorus content (wt %)	3
Solvent	Methyl ethyl ketone

Table 2 Varnish Composition

Parts by weight	Formulation 1	Formulation 2
EXA-9710, solid	100	100
Dicyandiamide (DICY)	2.1	-
LA-7054, solid*	-	25
2-ethyl-4-methyl imidazole	0.3	0.05
Methyl cellosolve	20	20
Dimethylformamide	20	20
Gel time at 160 (sec)	500	360

*Amino-triazine novolac resin, OH value 125

密着性

この樹脂を用いた場合の最大の特徴は、密着性に優れることです。一般にエポキシ樹脂は、硬化する際に生成する2級水酸基の影響で密着性が高い樹脂として知られていますが“EPICLON EXA-9710”では更に、極性の高いリン原子骨格を2級水酸基と適切な距離に組み込むことにより、相互作用で密着性を大きく向上させることに成功しました。

特にアミン系硬化剤やアミノトリアジンノボラック樹脂系硬化剤を用いることで今までに無い、優れた密着性を発揮できます。Table 3に積層板での評価結果を示します。

Table 3 Properties of Laminates

	Formulation 1	Formulation 2
Laminate thickness (mm)	1.6	1.6
Phosphorus content (%)	2.9	2.4
Tg by TMA ()	124	125
Tg by DMA ()	147	149
Peel strength, 35 μ Cu (KN/m)	2.2	2.2
Inner layer cloth (KN/m)	2.5	2.4
Water absorption, boil 2hrs (wt %)	0.35	0.38
Solder heat resistance, 260 30 sec dip after boil 2hrs	Pass	Pass

難燃性

積層板に求められる難燃性は、UL規格の中でも最も厳しいUL-94V-0です。“EPICLON EXA-9710”は、この規格をクリアできる積層板を提供します。単独での効果はもちろんですが、特に窒素原子を骨格に有する硬化剤を使用しますと窒素とリンの相乗効果によって難燃性が更に向上します。

同様に、充填材を併用することでも難燃性は向上し、配合の自由度が広がります。

安全性

“EPICLON EXA-9710”は新規なリン含有エポキシ樹脂を含有しています。新規化学物質は、化審法、安衛法登録を終了しております。化審法は、白公示物質です。各種試験の結果を次に示します。

- ・Ames試験：陰性
- ・生分解性：なし
- ・濃縮性：なし
- ・28日間反復投与試験：NOEL=1,000 mg/kg/day

< 将来の展望 >

今後、環境問題は、ますます厳しくなることが予想され、ハロゲンフリー化の動きに拍車がかかると思われます。これらの市場動向に対応するため、更なる特性の向上、経済性の追求を検討し、ユーザーの皆様の要求に応えられる製品を開発していく予定です。

お問い合わせ先

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

Water-dispersible Polyisocyanate Crosslinker

“ BURNOCK® DNW-5000 ”

水分散性ポリイソシアネート硬化剤「バーノック® DNW-5000」

樹脂第一技術本部

渡辺 正樹, 菅沼 肇

< 開発の背景 >

近年の環境問題への意識の高まりから、塗料業界において、塗料に含まれる揮発性有機溶剤の削減は重要課題の一つとなっています。その対応策として、ハイソリッド塗料、水性塗料、粉体塗料などの環境対応型塗料の開発が盛んに行われ、実際に使用される場面も増加しています。しかしながら、自動車、産業機械、建築、木工などの分野で使用量が多く、常温硬化型塗料を代表する溶剤系二液硬化型アクリルウレタン塗料の水酸化は期待通りには進んでいません。これは水性塗料で使用しやすい水分散性ポリイソシアネート硬化剤がなかったことが大きな原因です。

一般的に溶剤系で使用されているポリイソシアネート硬化剤は水との親和性が乏しく、水中では油滴となって存在し、水性塗料の硬化剤としては十分に機能しません。そのため、水性塗料の硬化剤としてポリイソシアネートを使用するには、親水性基をポリイソシアネートに導入したり、界面活性剤を用いることで、ポリイソシアネートを水中に分散することが必要となります。一方、ポリイソシアネート中のイソシアネート基は水と容易に反応して炭酸ガスを発生する性質を持っているため、親水性基の導入量が多過ぎると、水との反応が起こりやすくなり、イソシアネート基の消失や炭酸ガスの発生によって塗膜外観が不良となります。つまり、水分散性ポリイソシアネート硬化剤の開発には、水に分散しやすく、かつ、水と低反応性であるという相反する性質を両立させる技術が必要となります。

本稿では新規な特殊分散剤を使用することにより、優れた水分散性と水に対する優れた安定性を有する水分散性ポリイソシアネート硬化剤“バーノック DNW-5000”について紹介いたします。

< 製品の特徴 >

水分散性ポリイソシアネート“バーノック DNW-5000” (Table 1)は、親水性基と疎水性基を併有する特殊分散剤を用いることにより、これまでにない優れた水分散性と水中でのイソシアネート基の安定性を実現しました。

Table 1 Properties of BURNOCK DNW-5000

Solid Contents (wt.%)	79.0 ~ 81.0
Viscosity (25 °C) ^{*1}	0 ~ V
NCO Contents (wt.%)	13.0 ~ 14.0

Solvent : Dimethoxy diethyleneglycol

*1 Gardner viscometer

水分散性

分散剤に導入した親水性基により機械攪拌を用いることなく簡単な攪拌により短時間で水あるいは主剤水性塗料に分散することができます。したがって、作業効率が高く、攪拌装置の使用が難しい現場施工においても硬化剤の分散不良がなく安定した性能を発揮します。

水中でのイソシアネート基の安定性

この分散剤は親水性基とともに疎水性基を有しており、水中で親水性基は外側（水中）へ、疎水性基は内側へ効果的に配向し、良好な水分散性を維持しながらイソシアネート基を水の攻撃から保護するという役割を果たしています (Fig.1)。その結果、“バーノック DNW-5000”を水に分散して8時間経過した後でもイソシアネート基が90%以上残存する高い安定性を示します。したがって、塗料としてのポットライフも水性2液硬化型アクリルウレタン塗料としては長いものになっています。また、従来の硬化剤を主剤水性塗

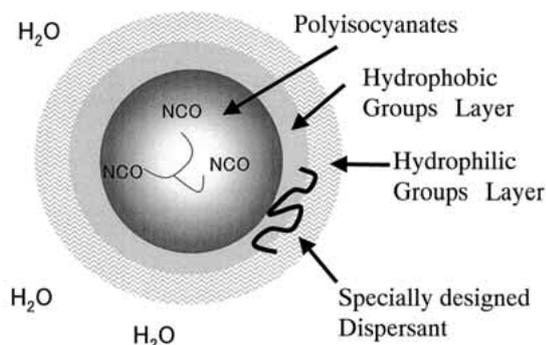


Fig.1 Image of “BURNOCK DNW-5000” in water.

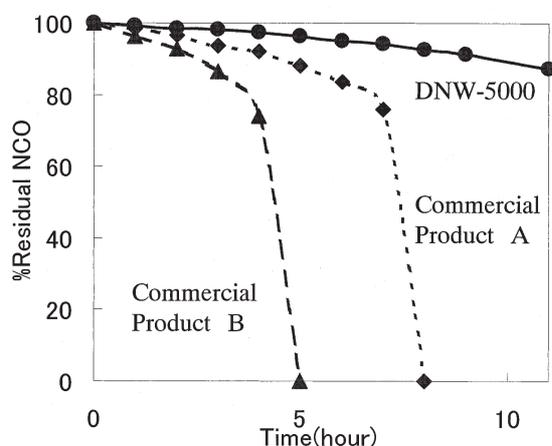


Fig.2 Stability of isocyanate groups in water.

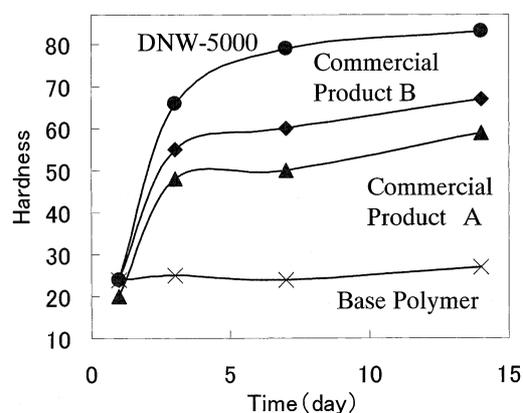


Fig.3 Pendulum hardness of water borne polyurethane coatings.

料に添加した場合、粘度が大きく変化することがありますが、“バーノック DNW-5000”では粘度変化が小さく、使用しやすい塗料が得られます (Fig.2)。

塗膜物性

アクリルエマルジョンを主剤水性樹脂として用いた場合の塗膜物性を示します (Table 2)。

“バーノック DNW-5000”は、イソシアネート基が水中で安定であるため水との反応で失活することなく主剤樹脂の水酸基と反応すること、分散剤の悪影響が小さいことにより、従来の水分散性ポリイソシアネート硬化剤を用いた場合よりも硬度が高くて傷つきに

くい丈夫な塗膜が得られます (Fig.3)。

水中での分散粒子の大きさが150nm程度と小さいため主剤水性樹脂との相溶性がよく、分散剤も主剤樹脂との相溶性がよいため、透明性の高いクリア塗膜が得られます。また、主剤水性樹脂との組み合わせによっては、溶剤系に匹敵する高光沢を有する塗膜が得られます。

< 将来の展望 >

今後、アクリルウレタン塗料の水性化志向はさらに強まると予測されます。当社としては、様々な用途のユーザーニーズに対応できるよう、水分散性ポリイソシアネートを主剤水性樹脂との組み合わせで、お客様に提案して行きたいと考えています。また、現在の水性二液硬化型アクリルウレタン塗料には作業性や塗膜外観の向上のために若干の溶剤が含まれています。より環境に優しい製品を提供する立場から、溶剤を全く使用しない水性二液硬化型アクリルウレタン塗料を目指して検討を継続していきたくと考えています。

Table 2 Evaluation BURNOCK DNW-5000

	BURNOCK DNW-5000	Commercial Product A	Commercial Product B
Water Dispersibility	Excellent	Poor	Poor
Film Hardness *1	83	67	59
Film Compatibility	Excellent	Fair	Fair
Water Resistance *2	Excellent	Poor	Poor

Base polymer: Acrylic Emulsion

N.V.: 45% OHV: 80 Tg: 15

NCO/OH=1.5

*1 Pendulum Hardness

*2 JIS K 5400 Test method

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

樹脂合成開発 1 グループ

TEL:072-268-3750

Water-dispersible Polyisocyanate Crosslinker

“ BURNOCK® DNW-5000 ”

水分散性ポリイソシアネート硬化剤「バーノック® DNW-5000」

樹脂第一技術本部

渡辺 正樹, 菅沼 肇

< 開発の背景 >

近年の環境問題への意識の高まりから、塗料業界において、塗料に含まれる揮発性有機溶剤の削減は重要課題の一つとなっています。その対応策として、ハイソリッド塗料、水性塗料、粉体塗料などの環境対応型塗料の開発が盛んに行われ、実際に使用される場面も増加しています。しかしながら、自動車、産業機械、建築、木工などの分野で使用量が多く、常温硬化型塗料を代表する溶剤系二液硬化型アクリルウレタン塗料の水酸化は期待通りには進んでいません。これは水性塗料で使用しやすい水分散性ポリイソシアネート硬化剤がなかったことが大きな原因です。

一般的に溶剤系で使用されているポリイソシアネート硬化剤は水との親和性が乏しく、水中では油滴となって存在し、水性塗料の硬化剤としては十分に機能しません。そのため、水性塗料の硬化剤としてポリイソシアネートを使用するには、親水性基をポリイソシアネートに導入したり、界面活性剤を用いることで、ポリイソシアネートを水中に分散することが必要となります。一方、ポリイソシアネート中のイソシアネート基は水と容易に反応して炭酸ガスを発生する性質を持っているため、親水性基の導入量が多過ぎると、水との反応が起こりやすくなり、イソシアネート基の消失や炭酸ガスの発生によって塗膜外観が不良となります。つまり、水分散性ポリイソシアネート硬化剤の開発には、水に分散しやすく、かつ、水と低反応性であるという相反する性質を両立させる技術が必要となります。

本稿では新規な特殊分散剤を使用することにより、優れた水分散性と水に対する優れた安定性を有する水分散性ポリイソシアネート硬化剤“バーノック DNW-5000”について紹介いたします。

< 製品の特徴 >

水分散性ポリイソシアネート“バーノック DNW-5000” (Table 1)は、親水性基と疎水性基を併有する特殊分散剤を用いることにより、これまでにない優れた水分散性と水中でのイソシアネート基の安定性を実現しました。

Table 1 Properties of BURNOCK DNW-5000

Solid Contents (wt.%)	79.0 ~ 81.0
Viscosity (25 °C) ^{*1}	0 ~ V
NCO Contents (wt.%)	13.0 ~ 14.0

Solvent : Dimethoxy diethyleneglycol

*1 Gardner viscometer

水分散性

分散剤に導入した親水性基により機械攪拌を用いることなく簡単な攪拌により短時間で水あるいは主剤水性塗料に分散することができます。したがって、作業効率が高く、攪拌装置の使用が難しい現場施工においても硬化剤の分散不良がなく安定した性能を発揮します。

水中でのイソシアネート基の安定性

この分散剤は親水性基とともに疎水性基を有しており、水中で親水性基は外側（水中）へ、疎水性基は内側へ効果的に配向し、良好な水分散性を維持しながらイソシアネート基を水の攻撃から保護するという役割を果たしています (Fig.1)。その結果、“バーノック DNW-5000”を水に分散して8時間経過した後でもイソシアネート基が90%以上残存する高い安定性を示します。したがって、塗料としてのポットライフも水性2液硬化型アクリルウレタン塗料としては長いものになっています。また、従来の硬化剤を主剤水性塗

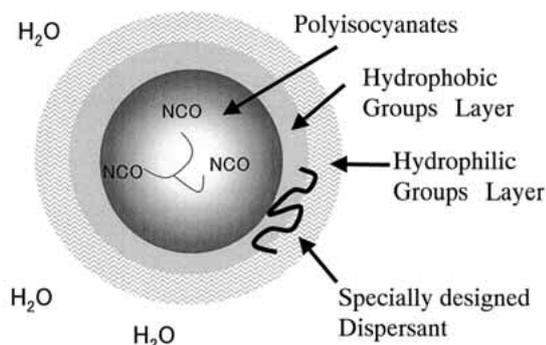


Fig.1 Image of “BURNOCK DNW-5000” in water.

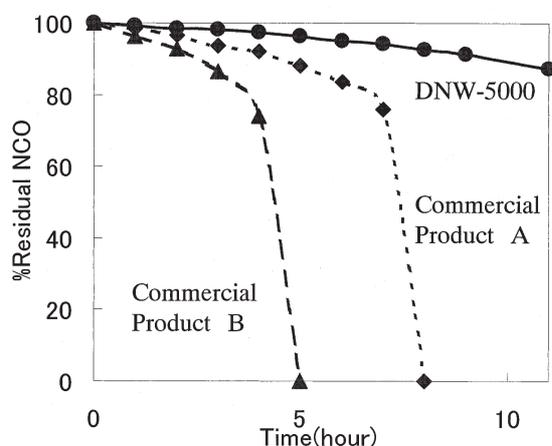


Fig.2 Stability of isocyanate groups in water.

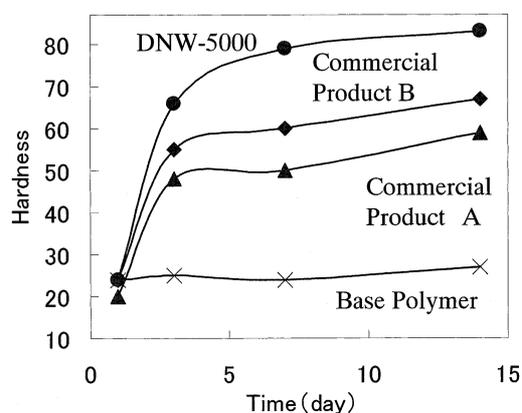


Fig.3 Pendulum hardness of water borne polyurethane coatings.

料に添加した場合、粘度が大きく変化することがありますが、“バーノック DNW-5000”では粘度変化が小さく、使用しやすい塗料が得られます (Fig.2)。

塗膜物性

アクリルエマルジョンを主剤水性樹脂として用いた場合の塗膜物性を示します (Table 2)。

“バーノック DNW-5000”は、イソシアネート基が水中で安定であるため水との反応で失活することなく主剤樹脂の水酸基と反応すること、分散剤の悪影響が小さいことにより、従来の水分散性ポリイソシアネート硬化剤を用いた場合よりも硬度が高くて傷つきに

くい丈夫な塗膜が得られます (Fig.3)。

水中での分散粒子の大きさが150nm程度と小さいため主剤水性樹脂との相溶性がよく、分散剤も主剤樹脂との相溶性がよいため、透明性の高いクリア塗膜が得られます。また、主剤水性樹脂との組み合わせによっては、溶剤系に匹敵する高光沢を有する塗膜が得られます。

< 将来の展望 >

今後、アクリルウレタン塗料の水性化志向はさらに強まると予測されます。当社としては、様々な用途のユーザーニーズに対応できるよう、水分散性ポリイソシアネートを主剤水性樹脂との組み合わせで、お客様に提案して行きたいと考えています。また、現在の水性二液硬化型アクリルウレタン塗料には作業性や塗膜外観の向上のために若干の溶剤が含まれています。より環境に優しい製品を提供する立場から、溶剤を全く使用しない水性二液硬化型アクリルウレタン塗料を目指して検討を継続していきたくと考えています。

Table 2 Evaluation BURNOCK DNW-5000

	BURNOCK DNW-5000	Commercial Product A	Commercial Product B
Water Dispersibility	Excellent	Poor	Poor
Film Hardness *1	83	67	59
Film Compatibility	Excellent	Fair	Fair
Water Resistance *2	Excellent	Poor	Poor

Base polymer: Acrylic Emulsion

N.V.: 45% OHV: 80 Tg: 15

NCO/OH=1.5

*1 Pendulum Hardness

*2 JIS K 5400 Test method

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

樹脂合成開発 1 グループ

TEL:072-268-3750

Formaldehyde-free Acrylic Emulsion for Interior

“ VONCOAT® ” Series

車両内装用，住宅内装用，ゼロホルマリン型アクリルエマルジョン

「 VONCOAT® 」シリーズ

樹脂第二技術本部

松崎 進，村川 昭

< 開発の背景 >

生活環境の安全性への関心が高まる昨今，各業界における水性化，無溶剤化の動きは活発化してきており，水系のアクリルエマルジョンを使用する業界においても，より環境に配慮した取り組みが盛んに行われています。特に住宅産業や自動車産業向けの資材では，閉鎖された空間で使用されることもあり，早くからその対応に取り組んできています。

例えば，住宅産業におけるシックハウス症候群を代表とする化学物質過敏症については，ISM規格 (Interior Safety Material)や日本農林規格 (JAS)，日本工業規格 (JIS) などにより，各種団体が独自に安全基準を設けるなどして対応を行っています (Table 1)。特にホルムアルデヒドについては，樹脂メーカーに対する要求も高く，ゼロホルマリン型のアクリルエマルジョンの需要も年々増えつつあります。

一方，自動車産業においても車内居住空間の安全性，快適性指向のニーズの高まりによって，VOC (揮発性化学物質) やたばこ臭の除去が強く求められています。

当社は，このようなホルムアルデヒドやVOCに関する問題を解決すべく，水系エマルジョンの開発を進め，環境に優しく，ホルムアルデヒドを一切放出しないゼロホルマリン型アクリルエマルジョン “ VONCOAT ” シリーズを上市致しました。

Table 1 Formaldehyde Emission Limit

JIS Standard

Category	Formaldehyde	
	Average	Maximum
F1	0.5 mg/L	0.7 mg/L
F2	5.0 mg/L	7.0 mg/L
F3	10.0 mg/L	12.0 mg/L

JAS Standard

Category	Formaldehyde
Type E0	0.5 mg/L
Type E1	1.5 mg/L
Type E2	5.0 mg/L

< 製品の特徴 >

防汚加工性

“ VONCOAT AC-104 ” は，耐可塑剤ブロッキング性に優れた防汚加工剤です。低VOC，ゼロホルマリン型アクリルエマルジョン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汚性が得られることから，壁紙用トップコート剤等に使用されています。Table 2に “ VONCOAT AC-104 ” の耐可塑剤ブロッキング促進試験及び防汚性試験の結果を示します。

- ・耐可塑剤ブロッキング促進試験：塗工後90 で2分間の乾燥キュアを実施し，樹脂塗工面に塩ビレザーを40 雰囲気下で圧着 (約90kg/m²) し，表面タック性指触で評価する。
- ・防汚性試験：塗工後90 で2分間の乾燥キュアを実施し，各種汚染物質を付着し，24時間後に拭き取りを行う。

(汚染物質)

水性ペン(黒)

クレヨン(赤)

コーヒー(インスタントコーヒー4g + 水100g)

醤油(濃い口)

水性ペン，クレヨンは中性洗剤で拭き取り後，水拭きする。コーヒー，醤油は水拭きする。

(日本ビニル工業会 汚れ防止商品 性能表示規定に準じて実施)

Table 2 Stainproof Properties of VONCOAT AC-104 Coated Paper

		AC-104	Control
Coating Weight(g/m ²)		50	50
Pollutant	Waterpen	5	4
	Crayon	5	1
	Coffee	5	5
	Soysauce	5	5
	Total	20	15
Anti-Blocking to PVC	3 days	++	-
	7 days	++	-

制電消臭機能

“ VONCOAT KC-800 ” は、制電消臭機能を有するカーシートバックング剤として開発した製品です。この製品は、低VOC、ゼロホルマリン型アクリルエマルジョンを使用したコンパウンドであり、たばこ臭、新車臭等のVOC に対して消臭効果が高く、その消臭効果は約5年間持続します。尚、本製品はトヨタ社他2社との共同開発により開発した製品であり、自動車用途への使用は制限されますが、その他の用途への展開を現在検討中です。

Fig.1に “ VONCOAT KC-800 ” の消臭性試験の結果を示します。

- ・消臭性試験：樹脂130g/m²を塗工した21cm角の中性紙を横25cm×縦25cm×高さ40cmのアクリル容器内にセットし、濃度が500ppmになるよう汚染物質(トルエン、アンモニア)を注入、一定時間ごとに北川式検知管で測定を行う。

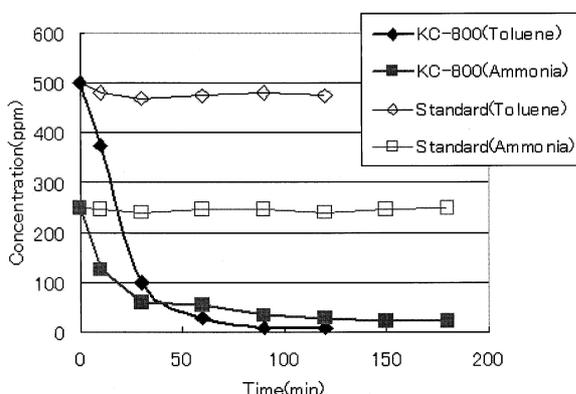


Fig.1 Deodorizing capability of VONCOAT KC-800.

ホルマリンフリー

Table 3に “ VONCOAT AC-104 ”, “ KC-800 ” 及び一般製品のホルムアルデヒド測定試験結果を示します。

- ・ホルムアルデヒド測定試験：濾紙にDry12g/m²の樹脂を含浸付着させ、140℃で5分間キュア乾燥し、アセチルアセトン乳幼児法(JIS 1096)にて測定する。

Table 3 Determination of Formaldehyde Content

VONCOAT	Formaldehyde (ppm)
AC-104	ND
KC-800	ND
Conventional-1	14
Conventional-2	76

その他のゼロホルマリン型アクリルエマルジョン
その他のゼロホルマリン型アクリルエマルジョン
“ VONCOAT ” シリーズの特性をTable 4に示します。

Table 4 Formaldehyde-Free Acrylic Emulsion

VONCOAT	Type	Solid (%)	Vis. (mPa·s)	pH
ED-85	Hard	44-46	<500	4.5-6.0
AN-730	Medium	44-46	10-100	6.0-7.5
AB-886	Soft	49-51	10-500	6.0-7.0
AC-113	Medium	49-51	1000-3000	8.0-9.0
AC-501	Medium	59-61	20-1000	7.5-8.5
VO-8	Cationic Hard	39-41	50-2000	4.0-5.0
VO-7	Cationic Soft	39-41	200-2000	4.0-5.0

< 将来の展望 >

今後もゼロホルマリン型アクリルエマルジョンの開発を実施し、お客様に喜ばれる製品を提供してまいります。

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
紙繊維ディスパージョン技術グループ
TEL:072-268-3755

Environment-friendly Plasticizer for PVC

“ POLYCIZER[®] W-230-S, W-220-EL ”, “ MONOCIZER[®] W-621 ”

環境対応型PVC用可塑剤「ポリサイザー[®] W-230-S, W-220-EL」,
「モノサイザー[®] W-621」

樹脂第二技術本部
占部 朗, 鈴木 治

< 開発の背景 >

可塑剤は、プラスチック、ゴム、塗料などに柔軟性を付与する目的で使用されていますが、その大部分がポリ塩化ビニル（以下PVCと略す）用であり、可塑剤を使用したこの軟質PVCは、柔らかさが自由に調節できる低コストの素材としてインテリアや生活用品の様々な場面で活用されています。

最近では、PVCのダイオキシン問題、可塑剤の環境ホルモン問題など環境、安全に対する意識が高まり、原料にも対応が求められています。特に可塑剤のうち約8割を占めるフタル酸エステルについては以下の点が議論されています。

(1) 環境ホルモン問題

1998年に発表された環境庁の“内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質”リストの中に8種のフタル酸エステルが挙げられました。可塑剤工業会は「主なフタル酸エステルであるDBP, DEHP(DOP)などは、試験管内の試験および生体内試験によるエストロゲン活性試験の結果、エストロゲン活性を示さないことが確かめられており、その意味で、環境ホルモンとは言えません。」と発表しています。現在、環境省ではリスク評価を行っており、その中にフタル酸エステル類が含まれていますが、内分泌攪乱作用についての最終結論はまだでていません。

(2) シックハウス（室内濃度指針）

厚生労働省は、室内空気に関するガイドラインとして昨年7月の時点で11物質の指針値を設定しました。可塑剤としてはフタル酸ジ-n-ブチルが220 μg/m³, DOPが120 μg/m³の指針値が設定されています。

(3) 食品用器具・容器包装、玩具への使用制限

調理用手袋に関して、市販弁当からEUのTDI（耐容一日摂取量）37 μg/kg/dayを超えた量のDOPが検出された例が報告され、2000年6月に厚生省が可塑剤としてDOPを含有するPVC製手袋の食品への使用を避けるように業界に指導しました。

さらに2001年7月に厚生労働省は、器具・容器包装（油脂、脂肪性食品）においてDOPを含有するPVCを禁止、玩具においてDOPを含有するPVCを禁止（乳幼

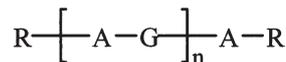
児の口に接触する玩具についてはDOP, DINPを含有するPVCを禁止）する規格基準案を提示しています。

このような問題に対応するために、フタル酸エステル代替用の可塑剤を上市しましたのでご紹介します。

< 製品の特徴 >

“ポリサイザー W-230-S”, “W-220-EL” は、従来高粘度で使用しにくかったポリエステル系可塑剤の分子量を下げ、作業性、加工性の点をDOP相当に改善したタイプです。

基本構造



A; アジピン酸残基

G; グリコール残基

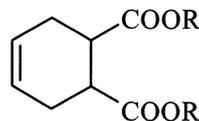
R; 一価アルコール残基

n; 重縮合度

Table 1に示すとおり、いずれも、可塑化効率、低温柔軟性の点でDOP, DINPなどのフタル酸エステルと同等であり、代替可塑剤として十分な性能を有しています。また、Fig.1に示すように耐油性、非揮発性に優れており、手袋、玩具用途では、すでに採用され実績を上げています。

“モノサイザー W-621” は、シクロヘキセン環のジカルボン酸ジエステルで、低温柔軟性に優れ低粘度で作業性の良好な可塑剤です。

基本構造



R; 一価アルコール残基

その他の性能は、Table 1に示すとおりDOPとほぼ同等です。

Table 1 Application Properties for PVC (roll-mixing)

Plasticizer	DOP	DINP	Polyester			CHDA-type	TOTM	Benzoate	DINA	ATBC	
			POLYCIZER			MONOCIZER					
			W-230-S	W-220-EL	W-2310	W-621	W-705	PB-3A	W-242	ATBC	
Molecular weight (*average)	390	418	800*	800*	2300*	422	546	325	398	402	
Viscosity (mPa·s, 25)	61	63	170	170	3000	49	220	95	20	34	
Compatibility 70 ×95%RH×20 days, thickness ; 1 mm											
Bleeding (exudation)	none	none	none	none	none	none	none	none	bleeding	none	
Hardness											
JIS A	89	90	88	88	92	90	95	90	87	87	
Low temperature property											
Clash/Berg ()	-24	-24	-25	-25	-11	-30	-16	-6	-45	-20	
Tensile properties 23 , thickness 1 mm											
100%Modulus (MPa)	9.9	10.2	9.8	9.7	12.5	11.1	12.7	12.5	8.5	10.6	
Tensile strength(MPa)	20.1	21.0	20.0	20.2	20.6	20.7	20.1	22.1	18.4	21.4	
Elongation (%)	335	348	333	327	320	349	345	298	340	318	
Heat aging 100 ×120 hrs, thickness 1 mm											
Weight loss (%)	6.9	2.0	2.5	2.4	0.6	4.3	0.1	6.4	7.2	21.3	
Oil resistance 70 ×48 hrs JIS No.2 oil, thickness 1 mm											
Weight loss (%)	6.6	5.9	8.2	8.0	0.1	7.5	4.2	6.3	12.7	14.7	
Formulation PVC(p=1050) / plasticizer / Ba/Zn-type stabilizer = 100 / 50 / 2 roll-mixing ; 170 ×7min, pressing ; 170 ×5min											

これら “ W-230-S ”, “ W-220-EL ”, “ W-621 ” は、押出成形、射出成形、カレンダー成形、ゾル成形など様々な成形方法に使用可能です。

これらの品番以外にも、当社は、要求特性に応じて、以下のような種々の可塑剤の展開をはかっています。

“ モノサイザー W-705 ”

トリメリット酸エステル系。非揮発性、極性ポリマーへの非移行性が良好。

“ モノサイザー PB-3A ”

安息香酸ジエステル系。ゲル化特性、透明性の改良。

“ モノサイザー W-242 ”

アジピン酸ジエステル系。ゾル粘度の低下。

< 将来の展望 >

今回のフタル酸エステルの環境問題にとどまらず、当社の有する様々な可塑剤技術を生かして、PVCのほかアクリル樹脂などの各種ポリマー用可塑剤の製品開発を進めてまいります。

また、情報収集、試験実施確認により、安全性の向上に努めてまいります。

* TDI (耐容一日摂取量)

一生涯摂取しても、一日当たりこの量までの摂取なら健康に影響がないと判断される量。

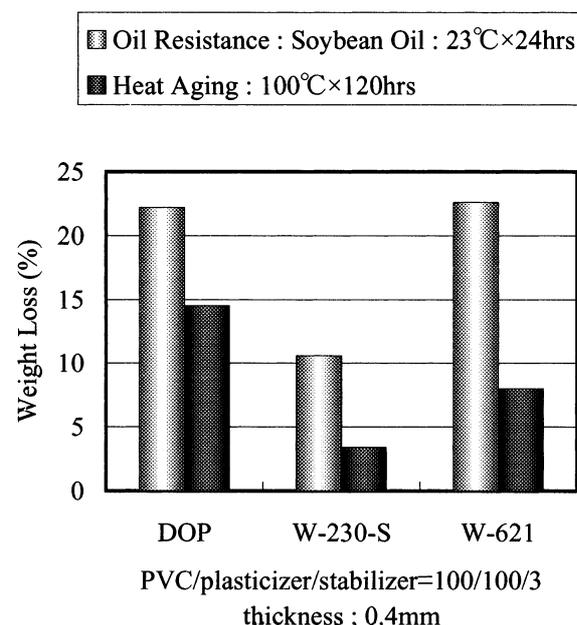


Fig.1 Durability for PVC glove (sol molding).

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
ポリマ改質剤技術グループ
TEL:072-268-3766