

DIC Technical Review と社会貢献

総合研究所所長

蔵多 良介
KURATA Ryouzuke

大日本インキ化学工業(株)の技術開発力、新製品を広く社会に紹介するツールとして創刊いたしましたDIC Technical Review も早いもので、今年で第9号となります。素人集団の編集委員が、試行錯誤で構成、デザイン等を決め、編集、校正を行い、第1号を発刊したときは、欠点だらけなものでしたが大いに感激したものでした。その後、編集委員のたゆまぬ努力で改良を重ね、今では他社と比べても遜色のない立派な冊子になりました。これもひとえに編集委員、投稿者のご尽力と、読者の皆様方によるご指導の賜と感謝申し上げます。

メーカーは製品開発を通し広く社会に貢献することが使命です。しかし、昨年ノーベル賞を受賞された株式会社島津製作所の田中さんの例に見るように、基礎的な研究成果の発表もまた世界の研究を促進する重要な役割です。一方、近年の技術開発は高度化し、従来の技術、勘や経験ではどうにもならないレベルになっており、広く業際までの基盤技術の整備が不可欠です。しかし、一社での研究開発力には限界があります。その解決手段の一つの選択肢が産学官の連携であり、広く世界の技術を活用する事もまた重要です。私どもが日頃、文献・特許を検索し、その中から何か役立つものがないか模索しているのもそのためです。企業が発行する冊子に掲載された技術は特許化されているので参考にならないと頭から決めつける傾向がありますが、企業が故に参考・ヒントになるものが含まれていることも多々あります。各社が保有している技術を可能な限り公開し、広く世の中の文化向上に寄与する事は、企業が持続的発展をする上で、今後益々重要になってきます。

弊社は今年、創業95周年を迎えておりますが、印刷インキや、合成樹脂等の中間素材の供給メーカーであること、また歴史的に学会等に研究成果を発表することをあまり積極的にならなかったことから、一般の方々に知っていただく機会が少なく、知名度が低かったと言えます。しかし、弊社の開発した製品、技術がこの冊子を通じて広く世界に知れ渡り社会に貢献できれば、苦勞して作り上げてきた努力も報われます。弊社のホームページには本冊子の要約が載っておりますが、外部からのアクセス、問い合わせも多くなり、広く認知され活用いただいていることを嬉しく思っております。DIC Technical Review が更に充実し、多くの方々が研究開発の中で活用して下さる冊子になることを切に願っております。

マイクロカプセル化顔料ジェットインキ

原田 寛, 井上 定広

Microcapsule Pigmented Jet Ink

HARADA Hiroshi and INOUE Sadahiro

Recently, as color materials of the ink for inkjet printers, the application of the pigment has been examined. In this review, we introduce the characteristics of dye and pigmented jet inks, and our study of microencapsulating pigment jet ink for the high quality images. From the viewpoint of reliability of the jet ink, resin composition for dispersing agent was studied. Fine dispersion of the pigment particles and encapsulation process were developed. Our functional color material technologies of the resin covering pigments have provided wide color gamut and more stable inks comparing with conventional pigmented jet inks.

1 緒言

インクジェットプリンタは近年、パーソナルコンピュータやデジタルカメラの出力端末として、パーソナルユース分野で圧倒的なシェアを得ており、さらにオフィス用途を想定したネットワークプリンタ等も発表されている。

現在、専用紙との組み合わせで発揮される高彩度、透明性等多様な利用形態に応える色材としての性能と、開発初期からの実績、信頼性により、染料は水性インクジェットプリンタの主たる色材となっている。

しかしながら、インクジェットプリンタの対象とする分野が本格的にオフィス用途や屋外用途へと広がってくるに従い、電子写真システム等のインクジェット以外の印刷方式との差別化が求められ、インクジェット印刷の非接触印刷、カラー化が容易といった特徴を生かすために、色材の違いによる効果が強調される傾向にある。

近年、写真画質といわれる印刷品質を維持しながら、耐水・耐光性に難があるとされる染料インキの弱点を解消するため、顔料インキの開発を各社が凌ぎを削って進めている。本稿では色材としての染料と顔料、そしてジェットインキ面から、とりわけ顔料インキの現状と当社のマイクロカプセル化による高機能化の取り組みを紹介する。

2 染料インキと顔料インキ

2.1 ジェットインキ用色材

インクジェットプリンタがカラー化へと大きく転換してからは、一部のインクジェット商用印刷機を除いて、減法混色の三原色であるシアン、マゼンタ、イエロー色のインキが搭載されている。これら3色あるいはブラック（墨）を用いて、印刷紙面上でインキの重ね合わせによる混色（中間色、二次色）やドット（網点）を並べることにより色表現を行っている。

ジェットインキに求められる、噴射安定性、長期安定性を考慮し、色材は、シアン、マゼンタ、イエローの色相面だけでなく、水やインキビヒクル成分である湿潤剤への溶解度が高い、あるいは分散安定なものが選択されている。そのため、染料インキでは耐水性を高めたインキ受理層を備えた専用紙を用いるか、印刷後何ら後処理を施さない場合、必然的に耐水性が低く、オフィスにおける再生紙等への適用も限定されたものとなっている。

顔料を色材とする水性インキに期待される効果としては、色材の耐水・耐光性の向上による、染料インキでは到達できない印刷物の品質向上にある。

Fig.1は、染料インキと顔料インキの分光吸収スペクトルである。染料インキがシャープな吸収を示すの

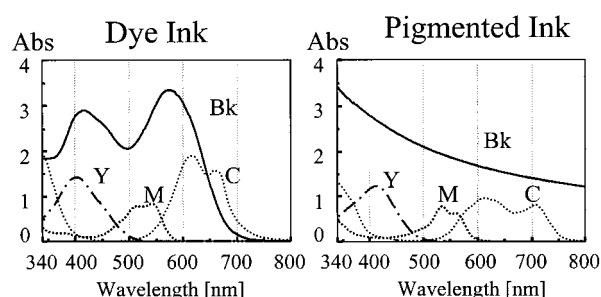


Fig. 1 Absorption spectrum of commercial jet inks diluted in deionized water. (Left: Dye Ink; Right: Pigmented Ink)

に対して、顔料インキは分散粒子による光の散乱影響もあり、分光スペクトルはややブロードとなっている¹⁾。

染料インキは、専用紙上で透明な受理層中へ浸透し、染料が受理層内で染着し、あたかも溶液のような透明感を示す²⁾。平滑性の高い専用紙の内部に画像が得られるため、印刷物は光沢や質感が写真に類似する。一方、顔料インキは浸透性のある印刷メディア上でも、顔料粒子が直接セルロース繊維等へ吸着しにくく、バイнда成分なしには均一性に劣った画像となりやすい。

染料は種々のものが利用されているが、媒体（この場合水）に溶解し、印刷後、後処理することなく定着する必要がある。被印刷対象の多くが紙（セルロース繊維）であることから、紙染色用途に向く直接染料、酸性染料等が多く用いられている。染料では、色相や染色性について、その化学構造が主として問題とされる。

一方、顔料は溶剤、水等に不溶で、粒子状態で使用されるため、結晶構造、粒度の制御、表面状態、媒体への分散状態が大きな問題となる。インクジェットプリンタ用の顔料インキでも、通常の印刷分野で用いられているのと同様の化学構造の顔料が用いられることが多いが、粒径や表面状態に特別な処理が施されている場合もある。

Table 1 には、現在多くのインクジェットプリンタで実用化されている顔料インキの色材を表した³⁾。黒色は、カーボンブラック、他色は有機顔料である。コストを重視する通常の印刷インキと異なり、フタロシアニンを除いてジェットインキでは高級顔料を使用している例が多い。

Table 1 Pigments for Inkjet Printing Inks

| 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 128) Isoindolinone (C.I. Pigment Yellow 109) |

2.2 ブラック

インクジェットプリンタ用インキの中で、ブラックは主にテキスト印刷の用途が重要視される傾向にある。最近ではカラー印刷モードでは、シアン、マゼンタ、イエローからなるコンポジットグレーを用いる機種が多いが、図表やテキストの明瞭性を必要とされるオフィス文書の作成等に適した色材として、カーボンブラックが選択されている。他色に染料インキを搭載しているプリンタでも、ブラックインキのみ顔料インキが適用される場合も多い。

無機顔料であるカーボンブラックの耐水性、耐光性は申し分なく、比較的粒径の細かな市販品も容易に入手可能である。他の有機顔料と同様に、着色力の強い、粒径の細かなカーボンブラックは、水への分散に難があり、各種分散剤の利用により、ジェットインキに必要とされる分散安定性が得られる。また、白地の紙に対して見た目の黒色度を高めるため、ブラックインキに青みの成分を併用することも行われているようである。

カーボンブラックの粒子表面を化学修飾することによりジェットインキ適性を高めることも報告されている⁴⁾。

2.3 シアン

シアンインキ用の顔料には、多くが銅フタロシアニン化合物であるフタロシアニンブルー顔料が用いられている。銅フタロシアニン化合物は結晶形の違いにより色相にやや違いがあり、ジェットインキには、C.I. Pigment Blue 15:3 が用いられることが多い。フタロシアニンのベンゼン環にスルホン基を導入した可溶性染料は、染料系のジェットインキでも使用されており、他色素と比較して強い着色力と高耐光性が特徴である。鮮やかなターコイズ色を呈するシアン用顔料として、アルミニウムフタロシアニン化合物を用いる例も報告されている^{5,6)}。

2.4 マゼンタ

マゼンタは通常の印刷インキではアゾレーキ顔料（例：カーミン6B等）を用いることが多いが、ジェットインキ用途には安定性等の問題が多いとされる。市販のマゼンタ顔料インキの多くにキナクリドン化合物が色相と耐光性の面から用いられている。キナクリドン系化合物は、平面性が高い分子の層状集合による強固な結晶により、化学的な安定性を示すとされている⁷⁾。ジェットインキ用には、色相面から赤紫色のジメチルキナクリドン（C.I. Pigment Red 122）が主と

して用いられており，一部に無置換キナクリドン（C.I. Pigment Violet 19）の報告もある⁸⁾。また，キナクリドン化合物は，単独ばかりでなく，他の有機・無機の色素成分と成分・組成比を変えて色相の異なる混晶をつくり得ることから有用な顔料である。

2.5 イエロー

イエローは，他色に比べ種々の顔料の使用が報告されている。これは，顔料の耐光性と鮮明性，着色力は概ね相反するため，ジェットインキ用に微細化されたイエロー顔料で耐光性の高いものが少ないためと考えられる⁹⁾。染料インキに近い発色濃度を得るため，モノアゾ顔料であるC.I. Pigment Yellow 74を使用した場合，他のプロセスカラーに対する耐光性が著しく低くなるため，商業用ワイドフォーマットプリンタ等ではラミネート加工等を併用している場合もある。顔料インキの今後の使用用途の拡大に伴って，高耐光性のイエロー顔料が必要とされ，光退色の機構にまで踏み込んだ顔料の高機能化の検討も必要と思われる。

3 顔料インキの設計

3.1 インキの信頼性と印刷品質への影響

Table 2に示すように，染料の場合も同様であるが，ジェットインキには，印刷物としての印字品質と，プリンタとしての信頼性の面で相反するところが多い¹⁰⁾。

高印字濃度を得るための色材濃度のアップは，ともするとインクジェットシステムの信頼性の低下となる。特に，顔料インキは，印刷物の高耐光性，高耐水性の面では優れるが，分散粒子によるノズル目詰まりや長期保存時の粒子沈降等の問題を克服し，信頼性の高いインキを得る努力が必要である。顔料インキの信頼性の向上は，顔料の微細化と水媒体への安定な分散をいかにして達成するかにかかっている³⁾。

Table 2 The Examples of Contradicting Characteristics for Jet Inks

| Printing head | Image on paper |
|----------------------------|-----------------------------|
| Reliability, Durability | Image quality, High speed |
| low color material content | high color material content |
| (anti-clogging) | (high image density) |
| slow drying | quick drying |
| (anti-clogging) | (high speed printing) |
| easy to wet | hard to wet |
| (exhaust air bubble) | (bleeding) |

また，実際のプリンタ上での安定な吐出は最も重要であるが，インキの保存安定性や輸送時の環境変化に対する耐久性の面から，加熱促進試験や温度変化の影響とインキ物性変化，粒径分布変化の把握が必要とされている⁶⁾。

3.2 顔料の微細化

化学合成によって得られる有機顔料は，合成反応時の状態により粒子径が異なる。有機溶剤中で合成されるフタロシアニンプルーは，粒径が大きくなりやすく，顔料化の工程で必要に応じて磨砕等による微粒子化が必要とされる。また，マゼンタ，イエロー等のアゾ化合物は水性溶媒中での合成が一般的であり，難溶性の生成物として得られた粗顔料は粒径が細かく，顔料化に際して，有機溶剤等の利用により粒子径を成長させる場合が多い。

塗料等の色材として用いられる顔料は，数十nmから数十 μ m程度のサイズとなっている。一般の印刷用途の顔料は，その着色力，隠蔽力等の要請から，塗料等への分散時には，可視光に対して0.2~0.3 μ m（対象とする光の半波長以上）の粒径が必要とされる。0.1 μ m以下では透明性が增大して，顔料本来の性質が発揮できないためである。

一方ジェットインキ用途では，信頼性と染料インキに近い透明性への要求に対応するため，体積平均粒径100nm前後という顔料の一次粒子に匹敵する領域まで分散が行われている。顔料の一次粒子を細かくすればするほど，表面積が増大し，凝集力も強くなるため，分散手法の開発とともに，一次粒子への機械的粉砕がしやすい顔料を使うことが望ましい。

3.3 顔料の分散と分散剤

表面が疎水性の有機顔料を水媒体中へ安定に分散させるためには，顔料表面への媒体の「ぬれ」と，強く凝集した顔料粒子へ分散機の剪断力や衝撃力を加える「機械的粉砕」の工程を考慮する必要がある。機械的粉砕により微細化された顔料粒子は，表面積の増大により，不安定となり，粒子の再凝集が起こりやすいため，実際の顔料分散では，各種の分散安定剤を使用して，微分散の安定化を図る¹¹⁾。分散安定剤は顔料表面に吸着されるなどして，「ぬれ」にも大きな効果を及ぼす。分散安定化における粒子反発の機構としては，Fig.2に示すような，粒子の周囲に形成される電気二重層の静電的な斥力と，粒子に吸着された高分子層の立体反発効果が知られている¹²⁾。

分散剤は，従来塗料等で用いられている各種界面活

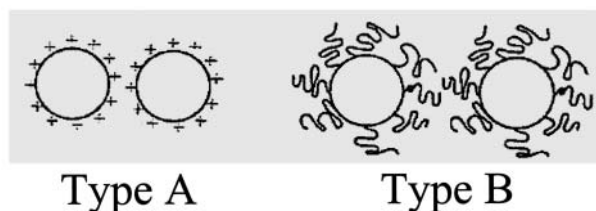


Fig. 2 Stabilization of the dispersion of 2 particles.
 Type A: Stabilization by the charge (electrostatic repulsive force)
 Type B: Stabilization by the steric hindrance (the resin adsorption)

性剤や高分子化合物が利用可能である。詳細にはここでは触れないが、特許等では多くの種類の報告例がある^{3,13)}。一例として、疎水性のブロックと親水性ブロックからなるブロック共重合体高分子分散剤が提案されている。このブロック共重合体は、顔料表面に疎水性ブロックが配向し、親水性ブロックが水相側に広がって、その立体障害効果及び電気的な安定効果によって、非常に安定した顔料分散が得られることが報告されている¹⁴⁾。

インクジェット用の顔料インキの製造にあたっては、通常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。凝集力の強い顔料の微分散には機械的分散力を高める必要があり、高濃度、高粘度とする方が分散効率が高いためである。最終の調製されたインキでは、顔料濃度としてブラック5wt%前後、カラーインキで2~5wt%程度となっていることが多い。

分散機としては、塗料等に比べ比較的粘度（数mPa・s~10 mPa・s程度）で、顔料を100 nm近くの一二次粒径まで微分散するために、湿式のビーズミルが一般的であり、粉碎メディアとしてはできるだけ小さいビーズを利用することが望ましい。なお、過剰な分散力を顔料粒子に加えた場合、ビーズ等の磨耗に加えて、顔料粒子表面に磨砕による新たな活性点が生じることにより、分散体の経時の安定性が劣化する場合もある⁹⁾。その他の分散方法として、超音波照射¹⁵⁾や微小オリフィス内を高圧力で分散液を通じる¹⁶⁾等が報告されている。

3.4 顔料インキの調製

顔料インキは、上述の顔料分散体に対して、乾燥防止剤や浸透剤にあたる水溶性有機溶剤、pH調製剤、防かび剤、界面活性剤等を加え、色材濃度や粘度、表

面張力を調整して製造される。顔料分散時の粉碎メディアの磨耗粉や粗大な凝集物等の異物混入によるノズル閉塞等为了避免するため、遠心分離やフィルターによる濾過工程を経て、最終のインキが調製される。

3.5 顔料インキの印刷品質

顔料インキは、微細顔料の分散液として印刷メディア表面上に着弾する。インキの組成にもよるが、インクジェット印刷では、インキ着弾後、紙等の内部への浸透とビヒクル成分の蒸発によって色材が乾燥セットされる¹⁷⁾。透明なインキ吸収層を備えた専用紙上で、顔料インキは染料インキほど、透明感のある画像が得にくいと言われており、顔料粒子の微細化によって印刷品質を高めることが試みられている。また、普通紙等ではセルロース繊維の隙間や表面の凹凸が分散顔料粒子径よりはるかに大きく、インキのしみ、画像のかすれや裏抜けが起こりやすい。高画質化には、インキ面からも各種の取り組みがなされており、顔料粒子のマイクロカプセル化によって、紙質の影響の少ない印刷を得る検討もある。以下、具体例として当社のマイクロカプセルジェットインキについて解説する。

4 マイクロカプセルジェットインキ「プラズマ」^{18,19)}

4.1 顔料のマイクロカプセル化

顔料インキは一般に浸みが少なく、耐水性、耐光性にも優れているが、染料インキと比較すると色再現範囲が著しく狭く、良好な画質の印刷物が得にくい。著者らは、インキの面から印刷物の耐久性を高めるべく、色材に顔料を選択し、鮮やかな色再現と、ノズル目詰まり等のない高い信頼性を得るため、マイクロカプセル化顔料の分散体によるジェットインキを開発している^{9,18-22)}。

光沢性、均一性等の印刷物としての鮮明な画像品質を顔料インキによって得るためには、記録紙上のインキ層における顔料の分散を良好なものとしなくてはならない。このためには、インキ中にかなりの量のバインダ成分が必要と考え、顔料の樹脂成分によるマイクロカプセル化により、鮮明な画像と分散安定性の両立を求めた。

マイクロカプセル化の手法や構成によりその特性は大きく異なる。Fig.3の概念図で表されるように、従来の顔料分散が分散剤（水溶性樹脂）の顔料表面への吸着によって分散が行われるのに対して、マイクロカプセル化は基本的に色材（顔料）が樹脂で被覆されたものである。

著者らは、顔料を被覆する樹脂に媒体中での自己分散性のある樹脂を利用し、顔料の活性点を強固に被覆するマイクロカプセル化の手法との組み合わせで、ジェットインキとしての信頼性と染料インキとは異なった滲みの少ない高画質を達成した²³⁾。

4.2 マイクロカプセル化樹脂の設計

インクジェット印刷物の鮮やかさを得るためには、選択する顔料種の特性が重要であり、特に耐光性は、顔料種による差が大きいため、鮮明で高耐光性の顔料を用い、マイクロカプセル化を検討した。

一般の水性塗料において、顔料の分散性がよいとされているスチレン-アクリル酸共重合体をジェットインキの顔料分散に用いた場合、顔料粒子の分散粒径をジェットインキの要求されるレベルにまで小さくするためには、高酸価、塩基性物質による高中和率が好ましい。しかしながら、ジェットインキのような低粘性水性媒体中における高酸価、高中和率による顔料分散は、長期保存時の顔料粒子の凝集を促進する傾向がある。さらに、媒体中への溶解樹脂量が増加し、ノズル先端部等における水分蒸発によるインキ中の固形成分の凝集・析出に対して再溶解性が低下する。再溶解性は、凝集・析出したインキ中の成分が、新たなインキの供給等により、再溶解・再分散によってノズルの機能を回復する能力の目安となると考えている。

一般に染料インキに比べ低いとされる顔料インキの安定吐出に関する信頼性向上をはかるため、安定な顔料分散と再溶解性を考慮した分散樹脂の検討を行い、弱塩基性物質で中和したスチレン-アクリル酸-メタアクリル酸三元系共重合体と、当該樹脂のガラス転移点、中和率等の最適化を行うことにより、分散安定性と再溶解性に優れたインクジェット用の顔料分散体を得た。

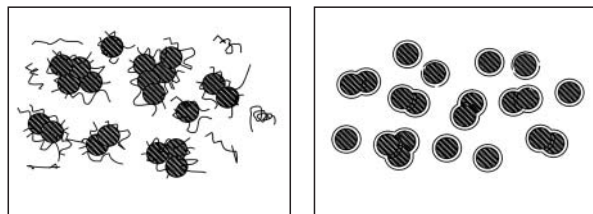


Fig. 3 Pigment dispersion model.

The left is model of conventional pigment ink and the right is model of microcapsule pigment particle covered with the resin.

さらに、顔料粒子を段階的に微細化、マイクロカプセル化する製造プロセスを開発し、顔料粒子表面をほぼ完全に樹脂で被覆することに成功した。Fig.4のプロセスでは、固相で顔料を事前に分散して、次に、液中で半カプセル状態にする。その過程で緩い凝集物が生じるため、再度分散を行って微粒子化を行い、その後完全なカプセル化を行ってインキとしたものが、マイクロカプセルジェットインキである。

4.3 マイクロカプセルジェットインキの信頼性

マイクロカプセル化した顔料の分散体に、乾燥防止用の湿潤剤を一定量加えることにより、インキ中の水分蒸発による凝集が妨げられ、インキの再溶解性も大幅に向上した。

また、マイクロカプセルジェットインキ「プラズマ」(大日本インキ化学工業(株))は容器に密封された状態で、室温および60 の環境下でほとんど変化がなく安定である。

4.4 色再現性

マイクロカプセルジェットインキ「プラズマ」の特徴の一つは、色再現範囲の広さである。Fig.5は「プラズマ」と市販顔料インキの色相、彩度を色度図に表示したものである。

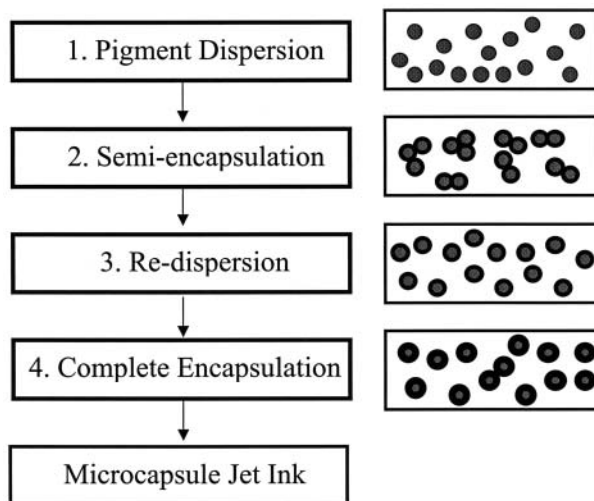


Fig. 4 Process for preparing of the microcapsule jet ink.

- 1) Pigment dispersion in the solid phase.
- 2) First encapsulation, at this time weak flocculation occurred.
- 3) Dispersed again.
- 4) Perfectly encapsulated.

いずれの色相方向においても「プラズマ」が最も外側に位置し、彩度が高く色再現範囲が広いことがわかる。染料インキに比べ、印刷物の彩度が出にくい顔料インキの場合、彩度には顔料粒子径等、色材の特性だけでなくメディアへの浸透性等、様々な因子が関与している。本インキにおいて、インキビヒクルをカプセル化樹脂が溶解するような溶剤組成にすると、印刷物の彩度が顕著に低下することから、定着後のインキ層中の顔料に対する樹脂比率が大きく影響していると考えられる。印刷物断面の透過型電子顕微鏡による観察から、マイクロカプセル化された顔料粒子がメディア表面に止まって密な層を形成していることが確認されており、これが彩度の高い理由と思われる (Fig.6)。

4.5 耐水性

従来の顔料インキでは、インキ中における顔料の分散剤と、記録紙上でのインキ層中バインダ成分の機能を兼用して、水溶性樹脂が一般に用いられている。

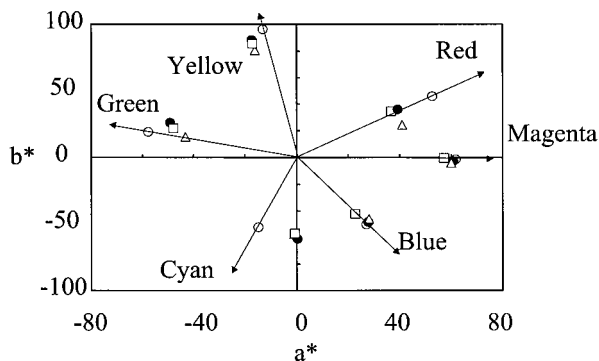


Fig. 5 Color gamut of pigmented jet ink.
 ○ : Microcapsule Ink.
 ● : Commercial pigmented ink (A).
 ▲ : Commercial pigmented ink (B).
 and arrows are directions of the offset lithographic ink.

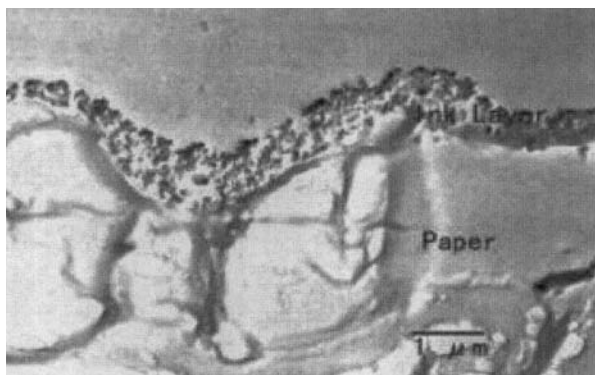


Fig. 6 Transmission electron microscope photograph of the cross section of inkjet paper printed by microcapsule jet ink.

そのため、バインダの水溶性によって、基本的にはインキ層の耐水性が弱い。さらに顔料の表面の性質を反映して、顔料によっては著しく色落ちを生じ易い。

一方、マイクロカプセルジェットインキ「プラズマ」では、記録紙断面の透化型電子顕微鏡写真 (Fig.6) によれば、印刷直後に分散媒はメディア中に浸透し、表面に形成されたインキ層のカプセル粒子同士がお互いに密着している。「プラズマ」で用いているカプセル化樹脂はカルボキシル基を有しているものの水不溶性に設計されており、印刷直後から優れた耐水性を発現する。印字直後の印刷物を60 の水に1週間浸漬した場合の反射濃度の変化はいずれの色も3%未満である。

4.6 耐光性

印刷物の耐光性は基本的には用いる顔料種によって決まるはずであるが、実際に市販顔料インキを評価すると同種の顔料を用いている場合でもかなり異なった耐光性を示す場合が多い。顔料の分散時の粒径等に影響しているものと考えられる⁸⁾。「プラズマ」は市販顔料インキに比べて優れた耐光性を示す。顔料粒子が樹脂により完全に被覆され、酸素との接触がある程度遮断されていることが原因と思われる。

5 おわりに

インクジェット印刷システムはカラー化が容易であり、非接触印刷という特徴から、今後もさらに発展してくると思われる。

かつて、インクジェットシステムにおいて、インキは着色剤の機能と信頼性を有するだけで、高精細な画像の形成は印刷メディアとプリンタの高解像度化等に頼ることが多かった。しかし今後、印刷物の耐久性への要求は、インクジェットの将来の展開にも大きな影響を与え、顔料インキの重要性は増してくると予想される。

ジェットインキに関わる顔料の分散技術は確実に向上しており、今後は、染料と同等以上の彩度の高い色材の開発や、さらなる顔料の高機能化が望まれる。

著者らは、どのような印刷メディアに対しても、良好な印刷品質が得られるインキの開発のために、マイクロカプセル化顔料の技術をさらに深めていきたい。

本稿は、日本画像学会誌140号P.57-62 (2002) 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) 田林勲, 第50回日本画像学会技術講習会資料, (2000).
- 2) 松原俊哉, 日本画像学会誌, **35**, 135 (1996).
- 3) 安井健吾, 日本画像学会誌, **38**, 195 (1999).
- 4) 佐藤俊之(分担執筆), “インクジェット記録におけるインク・メディア・プリンターの開発技術”, p.30, 技術情報協会 (2000).
佐藤俊之, 大嶋明博(分担執筆), “インクジェットプリンター技術と材料”, p.253, シーエムシー (1998).
- 5) Eastman Kodak, US Pat. 5738716 (1998).
- 6) A. D. Bermel, D. E. Bugner, *J. Imag. Sci. Technol.*, **43**, 320 (1999).
- 7) E. I. DuPont, US Pat. 2844484 (1958).
E. I. DuPont, US Pat. 2844485 (1958).
E. I. DuPont, US Pat. 2844581 (1958).
- 8) 藤松慎也(分担執筆), “インクジェット記録におけるインク・メディア・プリンターの開発技術”, p.13, 技術情報協会 (2000).
- 9) 田中正夫, 日本印刷学会誌, **36**, 237 (1999).
- 10) 原文は日本語, 碓井稔(分担執筆), “プリンター材料の開発”, p.70, シーエムシー (1995).
- 11) V. T. Crowl, *J. Oil. Colour Chem. Assoc.*, **46**, 169 (1963).
- 12) 例えば, 小林敏勝, 色材, **74**, 136 (2001).
石森元和, 色材, **67**, 401 (1994).
- 13) 安井健吾(分担執筆), “顔料分散技術”, p.284, 技術情報協会 (1996).
- 14) H. J. Spinelli, *Adv. Mater.*, **10**, 1215 (1998).
H. J. Spinelli, *Prog. Org. Coatings*, **27**, 255 (1996).
- 15) 花王, 特開平10-60331 (1998).
- 16) E. I. DuPont, US Pat. 5026427 (1991).
- 17) 空閑重則, “インクジェットプリンター技術と材料”, p.53, シーエムシー (1998).
- 18) 田林勲, 井上定広, 尾島治, 野川京子, 土井律子, *Japan Hardcopy '99論文集*, p.339 (1999).
- 19) 大日本インキ化学工業, 特開平08-183920 (1996).
大日本インキ化学工業, 特開平08-26927 (1996).
大日本インキ化学工業, 特開平10-46075 (1998).
大日本インキ化学工業, 特開平10-52925 (1998).
大日本インキ化学工業, 特開平10-88042 (1998).
大日本インキ化学工業, 特開平10-292143 (1998).
- 20) 田中正夫(分担執筆), “インク・メディア・プリンターの開発技術”, p.24, 技術情報協会 (2000).
- 21) 大日本インキ化学工業, 特開平03-221137 (1991).
Dainippon Ink & Chemicals, EP 505648 (1992).
Dainippon Ink & Chemicals, US Pat. 5741591 (1998).
- 22) 大日本インキ化学工業, 特開平09-31360 (1997).
大日本インキ化学工業, 特開平09-104834 (1997).
大日本インキ化学工業, 特開平09-151342 (1997).
大日本インキ化学工業, 特開平09-316353 (1997).
大日本インキ化学工業, 特開平10-140065 (1998).
大日本インキ化学工業, 特開平11-166145 (1999).
- 23) Dainippon Ink & Chemicals, US Pat. 6074467 (2000).



記録材料技術本部
MJプロジェクト
主任研究員
原田 寛
HARADA Hiroshi



記録材料技術本部
MJプロジェクト
井上 定広
INOUE Sadahiro

バチルス・ポピリエによるコガネムシ幼虫の防除

木村 雅敏, 江原 岳, 伊藤 佳代子, 西橋 秀治

Biological Control of *Bacillus Popilliae* against Larvae of Scarabaeid Beetles

KIMURA Masaharu, EHARA Gaku, ITO Kayoko and NISHIHASHI Hideji

Bacillus popilliae specifically infects scarab beetle larvae with milky disease and makes it die. Inefficiency of sporulation in vitro has been a major limiting factor in expanding the use of this bacterium, isolated in the U.S. in the 1930s, though the effect was accepted. Recent years the authors succeeded in the artificial culture of newly isolated *Bacillus popilliae* in Japan and proved the usefulness by field examination. In this paper, the biological control of *Bacillus popilliae* with the unique feature is explained, and the sporulation method is introduced.

1 緒言

コガネムシ類の幼虫は、芝・畑作物・樹木の苗木等の根を食害する重要害虫である。それら幼虫は土壤中に存在していることから発見が難しく、化学農薬の効果が必ずしも充分ではないため防除が難しい害虫の一つとなっている。一方で地球環境の保全と食の安全性に対する関心の高まりから、化学農薬の土壌や作物への残留、あるいは水源地への流入等が懸念されている。それらの諸問題に対しては、いろいろな防除手段を有機的に組み合わせ、生態系と調和を図りながら害虫による被害をある経済水準以下に維持する、という総合的害虫管理 (IPM) の概念による害虫防除が検討され始めている。その考え方に基づくものとして天敵・微生物を利用した生物農薬が注目されている。生物農薬は化学農薬ほど即効性がないが、作用が特異的であることから安全性が高い、効果が持続的である、という特徴がありその有効利用が期待される。コガネムシ幼虫に対しての天敵生物の一つに、バチルス・ポピリエ (以下 *Bp* と記す) という微生物がある。この微生物はコガネムシ幼虫に特異的に感染し乳化病を引き起こし死亡させる。本稿ではユニークな特徴を持つ *Bp* によるコガネムシ幼虫防除について紹介し、また1998年7月～2003年3月まで実施した千葉県との共同研究結果も併せて紹介する。

2 *Bp*(乳化病菌)と乳化病

乳化病とは *Bp* に感染した幼虫の体液が乳白色になる (Fig.1) ことから命名された¹⁾。土壤中の *Bp* 胞子はコガネムシ幼虫の口から体内に取り込まれ、腸管から体液中に進入する。体液中の胞子は発芽して栄養細胞の形態で増殖し、再び胞子となる。感染したコガネムシ幼虫は栄養細胞の増殖による生理的飢餓により死亡し²⁾、胞子は腐敗したコガネムシ幼虫からまた土壤中に放出され再びコガネムシ幼虫に取り込まれる。このように *Bp* はコガネムシ幼虫を巧みに利用しながら自然界に存在している。



Fig.1 The hemolymph of scarab larvae infected with milky disease.

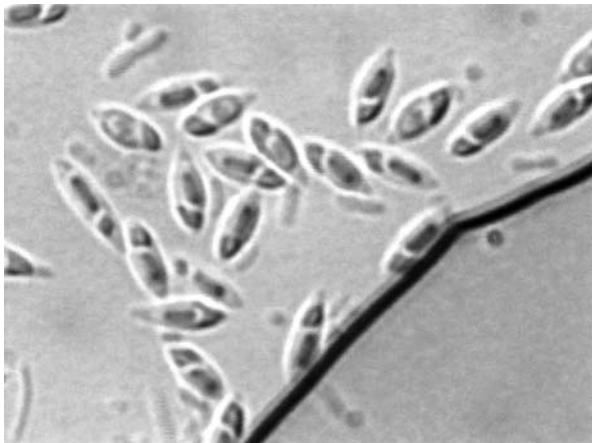


Fig.2 The microphotograph of *B. popilliae* spores.

*Bp*は内生孢子産生のバチルスに属する細菌である。幅0.5~0.8 μm, 長さ1.3~5.2 μmの桿菌で生育温度は20~35℃, 他の昆虫病原菌であるバチルス細菌と比較すると, グラム陰性であること, カタラーゼを持たないことなどが特徴と言える²⁾。*Bp*孢子は楕円状で, いわゆる孢子嚢を持ちその中に孢子と結晶性のタンパク質(パラスポラルボディ)を有している。Fig.2に*Bp*孢子の顕微鏡写真を示す。

3 *Bp*の発見と微生物農薬としての利用

*Bp*は1933年に米国で日本からの外来昆虫であるマメコガネ幼虫より初めて見つかった³⁾。当時の米国ではマメコガネの甚大な被害に悩まされており, *Bp*を利用した防除の可能性が検討された。米国農務省のマメコガネ研究室では*Bp*孢子の実証試験を1939年から1953年にかけて行った³⁾。*Bp*孢子製剤を野外散布したある地域では散布後数年間に渡りマメコガネの被害が激減したとされる。1950年代には幼虫体外で*Bp*を増殖・孢子化させる培養方法, すなわち人工培養により大量の孢子を得る研究が盛んに行われた。しかし人工培養での孢子生産は実用化までに至らず, *Bp*を用いたマメコガネ幼虫の防除は広くは普及しなかった。

日本では1997年に北海道大学の浅野ら⁴⁾が*Bp*マメ株(*Bp* var. *mame*), *Bp*ヒメ株(*Bp* var. *hime*), *Bp*サクラ株(*Bp* var. *sakura*)を, 1998年に千葉県農業試験場の横山⁵⁾が*Bp*セマダラ株(*Bp* var. *semadara*)を相次いで発見した。それらはマメコガネ, ヒメコガネ, サクラコガネ, セマダラコガネ幼虫から見つかったもので, 見つかった幼虫の名を取り命名された。米国でマメコガネ幼虫から見つかった*Bp*株(*Bp* var. *popilliae*)はマメコガネ幼虫とコフキコガネ幼虫に強い殺虫活性

を示すことが知られている³⁾。それに対して国内で見つかった*Bp*各株は, より広汎なコガネムシ幼虫に殺虫活性を示し, 特に日本で農作物に大きな被害を及ぼす大型のドウガネブイブイ幼虫に対しても殺虫活性を示すという特徴を持つことが判明した^{5,6)}。

*Bp*の微生物農薬としての有利な特徴は, コガネムシ幼虫に特異的に感染する, さらに孢子として利用することから, 温度・紫外線に対する耐性が高い, 保存管理が容易である, 等である。Fig.4に*Bp*セマダラ株の栄養細胞と孢子を30分加熱した時の耐熱性を示す。孢子は70℃・30分の加熱によっても生存する。Fig.5に幼虫体内で形成させた孢子と人工培養で得た孢子に太陽光を照射した後の殺虫活性を示す。いずれ

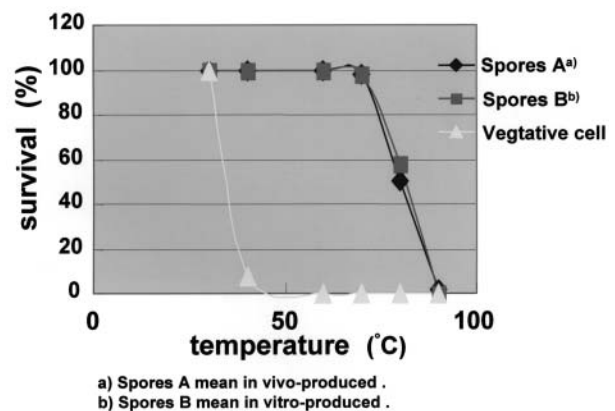


Fig.4 *Bp* spores have the high temperature resistance.

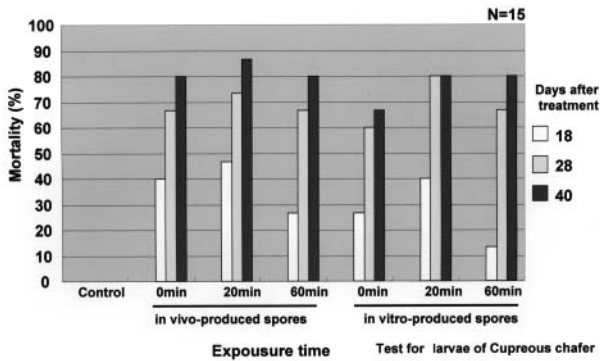


Fig.5 Influence of sunlight to *Bp* spores.

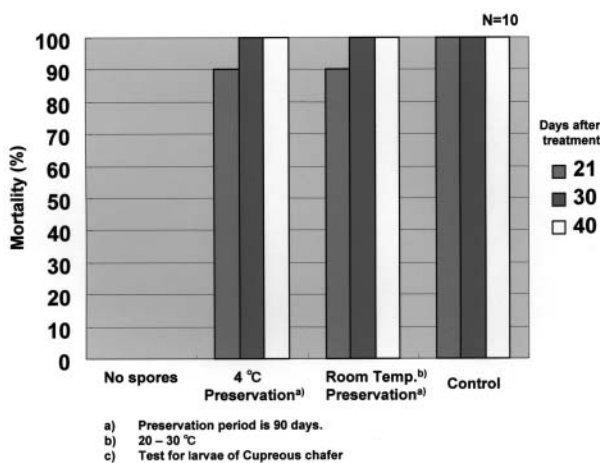


Fig.6 Preservability of dried *Bp* spores.

も1 hrの太陽光照射によっても殺虫活性は低下しない。またFig.6に乾燥させた胞子を室温で3ヶ月保存した後の殺虫活性を示す。3ヶ月の室温保存でも殺虫活性は低下しない。

一般に微生物農薬は生き物であり活性を維持する必要から運搬や保存時の温度管理に手間がかかる。それに対して*Bp*は特殊な制約なしに使用できるという大きな利点を持っている。また、感染した幼虫の体内で胞子が増え、その胞子が土中に残存するために持続的な効果を期待することができる。さらに、感染性がコガネムシ幼虫に限定され人や脊椎動物にはないこと⁷⁾、*Bp*胞子製造に従事していた作業員の健康調査では異常がなかったこと⁸⁾が報告されており*Bp*胞子の安全性は高いと思われる。現在米国では*Bp*の胞子製剤は米国環境保護庁（EPA）の認可を受けて販売されている。

4 *Bp*胞子の大量生産方法

微生物農薬として扱い易かつ安全性の高い*Bp*胞子であるが、実用的な利用においては経済的な大量胞子生産方法を開発することが不可欠である。

*Bp*胞子を得る方法としては、大別して2つの方法があり多くの研究者が胞子の大量生産方法を模索してきた。それは（1）生きた幼虫体内で胞子化させる方法（in vivo法）、（2）人工培地で胞子化させる方法（in vitro法）である。さらに人工培地での胞子化は（a）固体培地を用いる方法、（b）液体培地を用いる方法に分けることができる。

4.1 生きた幼虫体内で胞子化させる方法

*Bp*は幼虫体液中では容易に胞子化させることができる。幼虫に胞子を摂食させる、あるいは体液に注射することで感染させ、胞子の発芽 増殖 胞子化を起こさせる。幼虫1頭当たりで得られる胞子数は幼虫の種類・齢期によって異なるが、マメコガネ（*Popillia japonica*）終令幼虫で 5×10^9 個¹⁾、ヨーロッパコフキコガネ（*Rhopaea verreauxi*）の終令幼虫で 1.5×10^{10} 個である⁹⁾。幼虫が好む食物に胞子を混ぜ込み、餌として食べさせると高い感染率が得られる¹⁰⁾。

現在米国で販売されている*Bp*胞子製剤の*Milky Spore Powder*（商品名）はこの方法により製造されている。この方法では生きた幼虫を大量に確保すること及び胞子を得るために3~4週間の時間が必要なことから、普及させるためには効率的、経済的な方法であるとは言えない。

4.2 固体培地で胞子化させる方法

固体培地による*Bp*の胞子化に初めて成功したのはSteinkrausとTashiroであった¹¹⁾。彼らは栄養源の不足が胞子化の条件と推定し、栄養源の高い培地で増殖させた菌体を栄養源の低い培地に移しさらに温度を高めることで胞子化させた。その後酢酸ナトリウムを含んだ寒天培地上でグルコースとトレハロース濃度を制限する方法¹²⁾や、活性炭処理した培地を用いる方法¹³⁾等が見出された。その後液体培地での胞子化が可能になったことから、固体培地に限定した胞子化検討の必要性はなくなったが、菌株の純化・保存といった面から必要な培養方法である。Fig.7に寒天培地上で生育した*Bp*セマダラ株の写真、Fig.8にコロニーの顕微鏡写真を示す。寒天培地上でのコロニーは胞子化が進むにつれて白色になり、胞子化率が高くなるほど白色度は高くなる。これは胞子嚢内の胞子とパラスポラルボディが光を反射するためである。

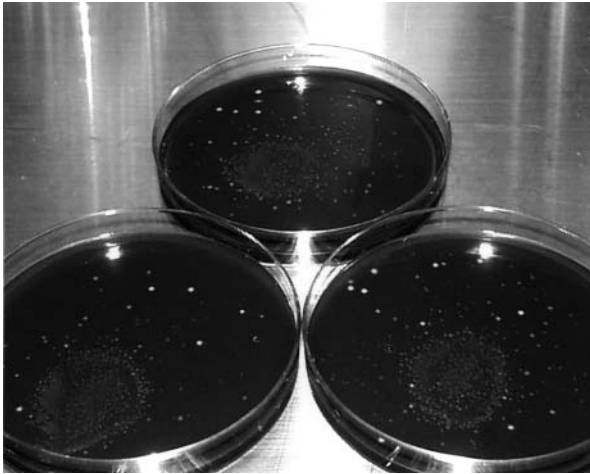


Fig.7 Colonies of *Bp* var. *semadara* on solid medium.

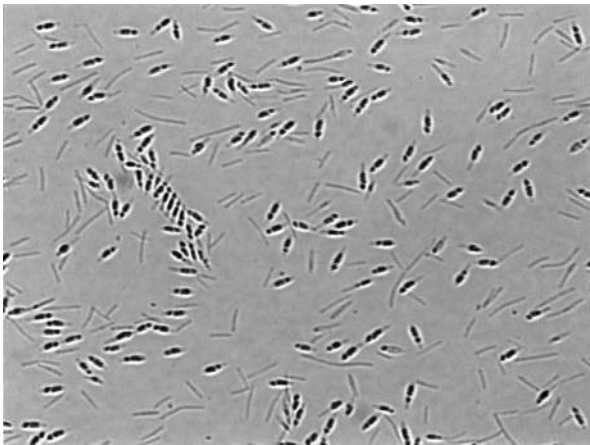


Fig.8 The microphotograph of *Bp* var. *semadara* spores formed in colonies on solid medium.

4.3 液体培地で孢子化させる方法

微生物を大量生産するには液体培地による培養法が適している。それは培養条件をコントロールしやすいこと、スケールアップが容易であること、培養後の菌体を回収しやすいこと等の利点があるからである。そのため*Bp*の孢子化でも液体培養に関しては多くの研究が行われてきたが、これまで実質的に十分な殺虫活性を持つ*Bp*の液体培地での培養成功例はなかったと言える。

具体的には、培地中に活性炭を添加して増殖阻害物を除去する方法^{14,15)}、培養時の種菌として培養後期の成熟した孢子を使用する方法¹⁶⁾、菌体増殖と孢子化の培地を変える方法¹⁷⁾、培地に添加する酵母エキスの種類に着目した方法¹⁸⁾、生産性を高めるために連続培養

を行う方法¹⁹⁾等、より多くの孢子獲得のための手段が検討された。しかしいずれも実験室スケールの域を出ず、また得られた孢子数も少なく活性検討までには至らなかった。唯一の液体培養で実用規模スケールの培養に成功した例²⁰⁾も、培養後期には孢子嚢が溶解してしまい殺虫活性は低いものであった。さらににその菌株はパチルス・ポピリエではないことが後に判明した²¹⁾。

著者等は液体培養で殺虫活性を持つ孢子生産に成功した。市販されている数十種類のペプトン類から孢子化に有効なペプトンを見出し、さらにグルタミン酸の添加により液体培地中での孢子化が可能となった。また培地中のアミノ酸濃度に着目し、濃度を高めピルビン酸を添加することで培養液1 mlあたり $0.5 \sim 1.0 \times 10^9$ 個/mlの孢子を得ることができた²²⁾。Fig.9に現在得られる培養液中の孢子濃度について従来使用されてきた培地との比較を示す。またFig.10に液体培地での孢子形成パターンを示す。培養初期は栄養細胞が増殖し(接種後1~2日)、栄養細胞の増殖が終了すると孢子形成が始まる(3~4日)。初期の孢子は孢子嚢が十分に形成されておらず未成熟だが、やがて耐熱性を持つ成熟した孢子になる(5日以降)。成熟型の孢子は孢子嚢を持ち、幼虫体内で形成させた孢子と同様に幼虫に対して殺虫活性を持つ。Fig.11に液体培養で得た*Bp*セマダラ株孢子の電子顕微鏡写真を示す。

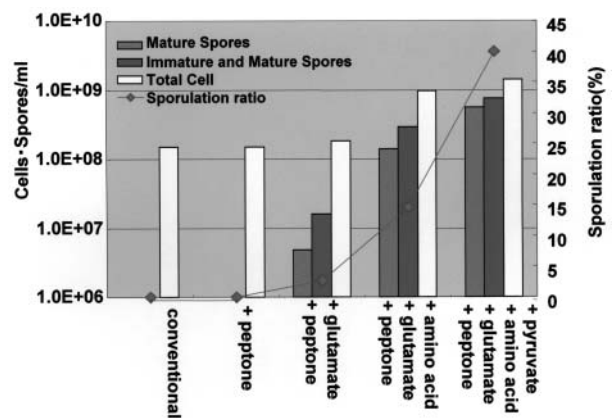


Fig.9 Proceeding of spore productivity.

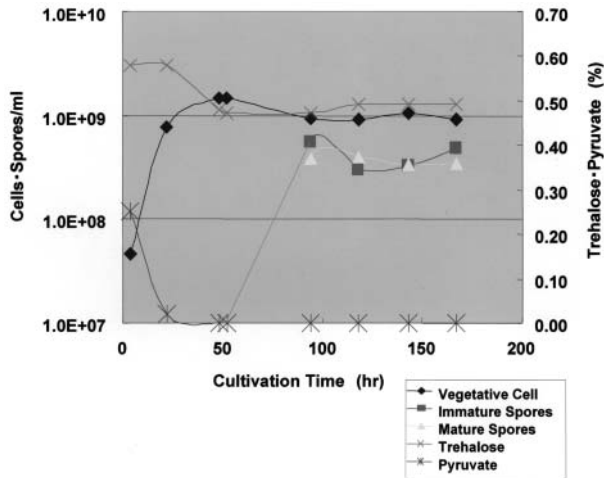


Fig.10 Time course of the spores formation in liquid culture.

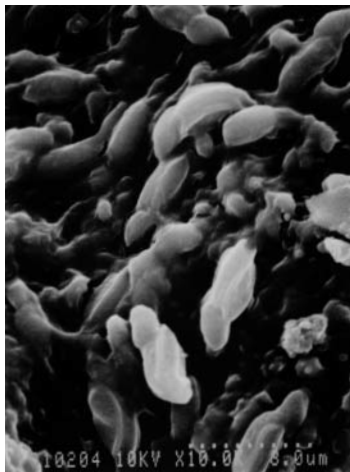


Fig.11 Scanning electron micrograph of *Bp* var. *semadara* in liquid culture.

5 野外試験

幼虫体内で得た *Bp* 胞子を野外に散布した報告としては米国農務省が行った例³⁾があるものの、人工培養で得た胞子による野外試験の例はなかった。また実験室での小スケールの実験では人工培養で得た胞子の殺虫活性は幼虫体内で形成させた胞子に比べて著しく低く²³⁾、十分な活性を出すには大量の胞子が必要であった。しかし培地条件・培養条件を整えることで、人工培養で得た胞子にも十分な殺虫活性があることが判ってきた。以下に人工培養で生産した *Bp* セマダラ株胞子を用いての野外試験（社団法人日本植物防疫協会委託）の結果を紹介する。

5.1 イチゴ試験

イチゴの苗を直径9 cmのビニルポットで育苗し、そこへドウガネブイブイ1齢幼虫を放飼した後、所定濃度の *Bp* セマダラ株胞子を灌注した。各試験区のポット数は25ポットで行った。43日後に各ポットを分解し生存幼虫数を調査した結果をTable 1に示す。*Bp* 胞子灌注は対照薬剤であるダイアジノン（diazinon）と同等の高い防除効果が認められ、また薬害は見られなかった。

Table 1 Results of the Field Examination to Strawberries

| sample | conc. | number of pasturage larvae (0 day) | number of survival larvae (43 days) | ratio for control |
|-----------|--|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| popilliae | 5.0×10^{11} spores/m ² | 25 | 0 | 0 |
| popilliae | 1.0×10^{12} spores/m ² | 25 | 0 | 0 |
| diazinon | × 500 | 25 | 0 | 0 |
| control | | 25 | 12 | 100 |

* Numbers are statistic value.

Table 2 Results of the Field Examination to Turf

| sample | conc. | number of pasturage larvae (0 day) | number of survival larvae (43 days) | ratio for control |
|-----------|--|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| popilliae | 2.5×10^{11} spores/m ² | 14 | 7 | 59 |
| popilliae | 5.0×10^{11} spores/m ² | 14 | 2 | 88 |
| diazinon | × 500 | 16 | 2 | 90 |
| control | | 13 | 16 | 0 |

* Numbers are statistic value.

5.2 芝試験

芝（高麗芝）地に *Bp* セマダラ株胞子を所定の水量で散布した。試験面積は1区6 m²の2連制にて実施し、試験開始前と薬剤散布28日後に1区あたり0.3 m²、深さ10 cmまでの幼虫数を調査して得た防除率をTable 2に示す。*Bp*胞子散布区は対照薬剤であるダイアジノン（diazinon）と同等の高い効果が得られ、また薬害は見られなかった。

6 まとめ

歴史的に見てバチルス・ポピリエを利用したコガネムシ幼虫の防除は決して新しいものではないが、胞子を人工的に大量培養できないことがその利用を阻んできた。しかし大量培養が可能となった今、その有効利用が大いに期待される。現在 *Bp* の持つ結晶性タンパク質の遺伝子的な解析も行われており^{24,25)}、今後は胞子のみならず結晶性タンパク質を利用した新たな展開も予想される。*Bp*に限らず微生物農薬はIPMという考え方の中で中心的な役割を果たしていくに違いない。

参考文献

- 1) Dutky, S. R., J. Agric. Res., 61, 57(1940).
- 2) 福原敏彦, 昆虫病理学, 学会出版センター(1991).
- 3) Walter E. Fleming, US. Department of Agriculture Technical Bulltin 1383, US. Department of Agricultural Wasihngton D.C(1968).
- 4) N. Matsuki, S. Asano, H. Bando, T. Iizuka, Appl. Entomol. Zool., 32(4), 583(1997).
- 5) 千葉県, 特開平11-332556(1999).
- 6) 大日本インキ化学, 特開2001-151617(2001).
- 7) H. D. Burges, Lundholm, B. & Stackerud, M.(eds) Enviromental Protection and Boiological Forms of Control Pest Organisms Ecol. Bull. (Stockholm), 31, 81(1980).
- 8) A. M. Heimpel, G. G. Hrubant, Environmental Entomology, 2(5), 793(1973).
- 9) R. J. Milner, J. Invertebr. Pathol., 23, 289(1974).
- 10) R. V. Vyas, D. N. Yadav and R. J. Patel, GAU Res. J., 17(1), 30(1991).
- 11) K. H. Steinkraus, H. Tashiro, Science, 121, 873(1955).
- 12) R. A. Rhodes, M. S. Roth, and G. R. Hrubant, Can. J. Microbiol., 11, 779(1965).
- 13) J. W. Foster, W. A. Hardwick, and Beverly Guirard, J. Bacterol., 59, 463(1950).

- 14) W. C. Haynes, Lenora J. Rhodes, J. Bacterol., 91, 2270(1966).
- 15) William C. Haynes, Lenora J. Weih, Clarence Crowell, Can. J. Microbiol., 18, 515(1972).
- 16) William C. Haynes, Lenora J. Weih, J. Invertebr. Pathol., 19, 125(1972).
- 17) Ralph N. Costilow, Charles J. Sylvester, Appl. Microbiol., 14, 161(1966).
- 18) William C. Haynes, Clarence D. Crowell, J. Invertebr. Pathol., 22, 377(1973)
- 19) E. S. Sharpe, Lee A. Bulla, JR., Appl. Environ. Microbiol., 35(3), 601(1978).
- 20) Reuter Laboratories, Inc., US Pat. 4824671(1989).
- 21) D. P. Stahly, M. G. Klein, J. Invertebr. Pathol., 60, 283(1992).
- 22) 大日本インキ化学, 特開2002-355030(2002).
- 23) Feng Xiang-xing, Shing Shing-chiu, Yang Ming-hua, Acta Entomological Sinica, 25(2), 156(1982).
- 24) J. Zhang, T. Charles Hodgman, et. al., J. Bacterol., 179(13), 4336(1997).
- 25) J. Zhang, H. U. Schairer, et. al., Nucleic Acids Research, 26(5), 1288(1998).



R&D本部
新技術開発センター
主任研究員
木村雅敏
KIMURA Masaharu



R&D本部
新技術開発センター
研究主任
江原 岳
EHARA Gaku



R&D本部
新技術開発センター
伊藤 佳代子
Ito Kayoko



R&D本部
新技術開発センター
主席研究員
西橋 秀治
NISHIHASHI Hideji

低分子アゾ染料誘導体を用いた液晶光配向材料

高田 宏和, 秋山 英也

Liquid Crystal Alignment Materials Using Low Molecular-weight Azo Dye Derivatives

TAKADA Hirokazu and AKIYAMA Hidenari

Photo-induced alignment of layers using low molecular-weight azo dye derivatives with a specific chemical structure, and liquid crystal alignment on the layers have been studied. The molecules of these derivatives are photo-aligned by linearly polarized or obliquely incident non-polarized UV light, exhibiting large dichroic ratio. Liquid crystal on the layers aligns with large azimuthal anchoring energy comparable to conventional rubbing alignment layers. Large pre-tilt angle of liquid crystal was obtained by obliquely incident non-polarized light irradiation. The liquid crystal cell using the layer exhibits relatively high voltage holding ratio. From these results, the azo dye derivatives can be one of promising substances for the alignment layers. In order to enhance durability of the alignment, azo dye derivatives with polymerizable terminal groups were synthesized. It also exhibited desirable liquid crystal alignment properties. After the polymerization by heating, improvement of durability against light exposure was observed.

1 緒言

液晶ディスプレイは、表示品質が高く、かつ薄型、低消費電力などといった特長から、その用途を広げている。このような液晶ディスプレイの表示には、液晶分子を面内の一定方向に配向させる必要があるが、この目的で、基板表面に設けられるのが液晶配向膜である。

現在量産されているほとんどの液晶素子の配向制御には、ラビング法という方法が用いられている。ラビングとは「擦る」という意味で、名のとおり、基板上にポリマー溶液を塗布して作製した配向膜（多くの場合、ポリイミド系の材料が用いられる）を布で擦るという方法が用いられてきた。布で擦ることにより、擦った方向に配向膜表面の性質が変化し、この方向に液晶分子が並ぶという性質を利用したものである。しかし、この方法は布で擦るといったことから、布や配向膜からの発塵や静電気の発生などにより、液晶素子の歩留まりを低下させるといった問題が指摘されてきた。

上記の問題を解決するために、ラビングに代わる、非接触での配向技術が提案されてきた。その一つに、1989年Gibbonsら¹⁾によって提案された光配向法がある。光配向とは基板の膜に偏光などの異方性を有する光を照射し、膜内の分子の再配列や異方的な化学反応を誘起することで、膜に異方性を与え、これによって液晶分子が配向することを利用したものである。こ

れまでにこのような光配向のメカニズムとしては、アゾベンゼン誘導体の光異性化²⁾、桂皮酸エステル³⁾、クマリン⁴⁾、カルコン⁵⁾やベンゾフェノン⁶⁾などの誘導体の光二量化や架橋、ポリイミドなどの光分解⁷⁾によるものなどが報告されている。

しかし、これまでの光配向膜の多くは、液晶を目的とする方向に配向させる力、すなわち配向規制力（アンカリング強度とも言われる）がラビング膜よりも小さいという欠点があった。また、最も一般的に用いられている液晶素子では上下の基板間で液晶の分子長軸が基板面方向で90°、連続的に捩れた、ツイステッド・ネマティック（TN）配列とする必要がある。この場合、電圧に対する応答特性を向上させるためや、配向欠陥を防止するために、液晶分子長軸を基板面外にわずかな傾きをもって配向させる必要がある。この角度はプレチルト角と呼ばれ、多くのアクティブ・マトリクス液晶素子では、4~6°程度が要求されるが、光配向法では十分なプレチルト角が得られなかった。さらに、液晶素子としての電気特性においても、光配向膜を用いると電圧保持率が低くなる等、解決すべき課題が多く、いまだ本格的な実用化には至っていない。

一方で、従来からのラビング法は、工程の改良が進み、前記のような生産歩留まりの問題はほぼ解決されつつある。このような状況下、未解決の問題が多く、新たな設備投資が必要な光配向法はその出番を失った

かのように思われた。しかし、近年液晶パネルの大型化や高精細化への要求が高まり、より広い面積での配向の均一性の確保や、ラビング特有の微細な配向ムラを改善し、より高画質化を行うといった目的で、再び非接触の光配向法が見直されつつある。

本稿では、特定の分子構造を有する低分子アゾ染料誘導体の光配向特性と、これを配向膜として用いた液晶セルでの液晶配向特性について報告する。さらに、より安定な配向性を得るための重合性アゾ染料モノマーを合成し、その配向特性についても検討を行ったのでこれについても報告する。

2 アゾ染料の光配向

本研究で用いたアゾ染料SD1 (Fig.1) は、2,2'-ベンジジンジスルホン酸およびサリチル酸のアゾカップリング反応で合成し、再結晶により精製した。

このアゾ染料をDMF (N,N-ジメチルホルムアミド) に溶解して1%溶液とし、これをガラス板にスピコートすることで製膜し、100 のホットプレート上で1分間放置し、溶媒を除去した。

まず、このSD1からなる膜の偏光照射による光配向の過程を調べるためにFig.2に示す装置を用いて、偏光紫外線の照射とともに、膜内に誘起されるリターデーション (複屈折) の変化を測定した。この結果をFig.3に示す。このように偏光を照射することで、膜のリターデーションの絶対値が増加することがわか

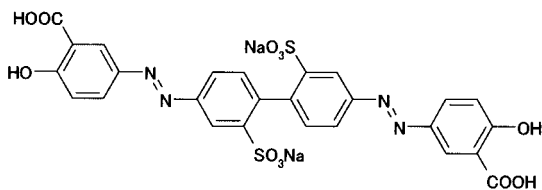


Fig.1 Azo dye SD1 used for photoalignment in this study.

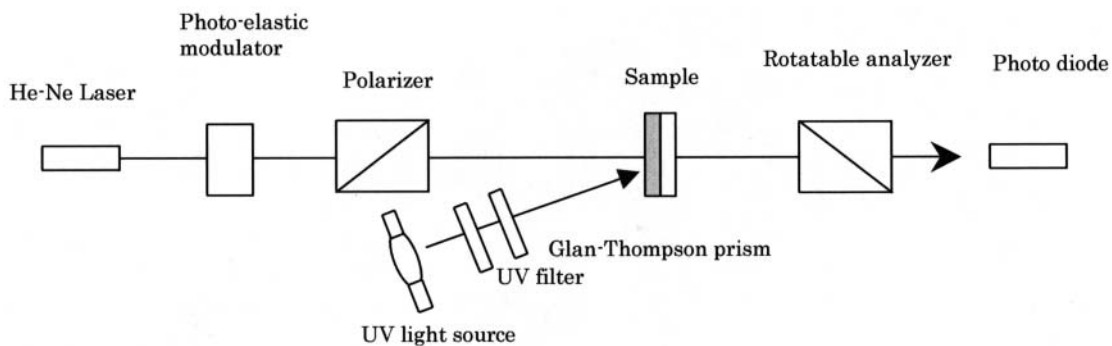


Fig.2 Optical setup for the measurement of retardation of the photo-alignment layer.

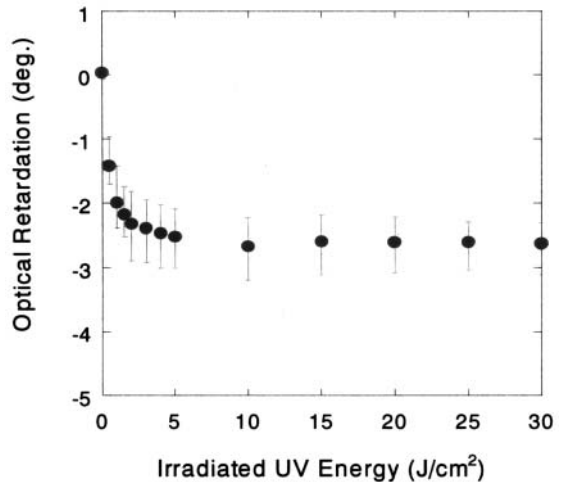


Fig.3 Dependence of induced optical reterdation in the azo dye film on irradiation energy of the polarized UV light.

る。リターデーションは照射量約5 J/cm² で飽和し、2.6 ° に達する。このことより、偏光紫外線の照射により、膜内に光学的な異方性が誘起されることがわかる。

アゾ染料誘導体SD1は370 nm付近にTrans-アゾベンゼンの * 遷移に伴う強いUV吸収を有し、この吸収の電子遷移モーメントはSD1の分子長軸方向とほぼ一致する。したがって、可視・紫外スペクトルの直線偏光に対する二色性を測定することで、SD1の分子の配向状態を観察することができる。

SD1の製膜に用いた偏光紫外線は、超高圧水銀ランプからの紫外線を365 nm付近のバンドパスフィルタに通し、さらにコリメーターミラーでほぼ平行光とした後、偏光フィルタに通し、直線偏光としたものを用いた。この時の膜面での照射光強度は約15 mW/cm²である。

Fig.4は上記の偏光紫外線を1 J/cm²照射した前後でのSD1膜の偏光可視・紫外スペクトルの変化を示す。スペクトル1は偏光紫外線照射前、スペクトル2aと2bは照射直後のものである。照射前では照射した紫外線の偏光方向と平行および垂直方向の偏光スペクトルに

違いが見られないが、偏光紫外線照射後ではこの紫外線の偏光方向と平行な方向の偏光スペクトル(2a)の吸収は減少し、垂直方向(2b)では増加する。前述のように、SD1の電子遷移モーメントは分子長軸方向にあるため、偏光紫外線照射前後のスペクトルの変化より、SD1の分子が照射した偏光の電気ベクトルに垂直となるように回転し、再配列したということが言える。Fig.3に示したようなリターデーションの変化も、偏光紫外線照射前はランダムに分布していた分子が、基板面内の一方向に再配列した結果である。

偏光吸収スペクトルを用いて、分子の配向状態を示すために、オーダーパラメータという値が用いられる。オーダーパラメータSは、

$$S = \frac{A_{\parallel} - A}{A_{\parallel} + 2A} \quad (1)$$

で表される。ここで、 A_{\parallel} および A はそれぞれ、照射した偏光の方向に対して平行および垂直方向の吸光度を表す。SD1で得られるオーダーパラメータSは吸収極大の372 nmで計算すると -0.40となる。Fig.5に他のアゾ染料の膜に偏光を照射して得られたオーダーパラメータの値を示す。SD1で得られるオーダーパラメータは他のアゾ染料と比較して極めて大きいことがわかる。

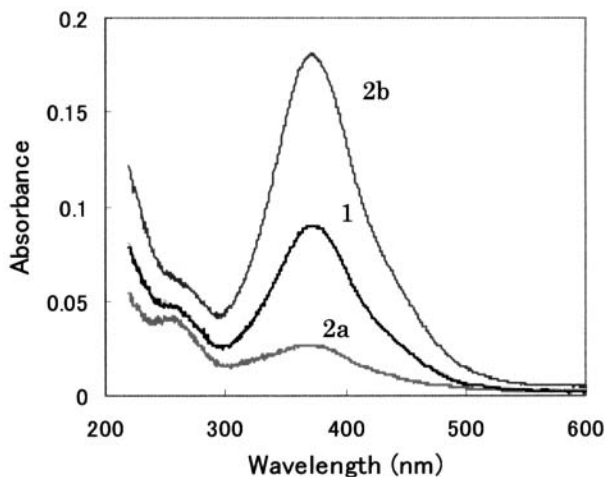


Fig.4 Polarized light absorption spectra of SD1 layer before and after the polarized light irradiation of 1 J/cm^2 .

Curve 1 is the spectrum before the polarized UV irradiation. Curves 2a and 2b are the spectra after the polarized UV irradiation. 2a and 2b are absorption of light with polarization parallel and perpendicular to the polarization of the irradiated UV light, respectively.

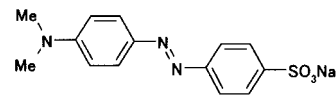
一方、SD1は斜め方向からの非偏光紫外線照射によっても配向する。この場合は、紫外線の入射方向と平行方向の偏光スペクトルの吸収は増加し、垂直方向のスペクトルは減少する。基板面に対して斜め 45° からの 5 J/cm^2 の無偏光照射で得られたオーダーパラメータは -0.26であった。

3 液晶配向特性

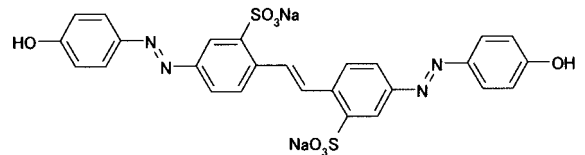
3.1 液晶セルの作製

2枚の基板の光配向膜を形成した面を互に向かい合わせ、これを熱硬化接着剤とスペーサーを用いて $10 \mu\text{m}$ のギャップで貼り合わせ、 150°C で1時間加熱することで液晶セルを作製した。このようにして作製した液晶セルのギャップに液晶組成物11-3323(大日本インキ化学工業(株)製)を等方相で注入し、これを評価用の試料とした。

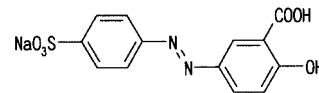
まず、光配向したSD1でTNセルを作製し、液晶を注入した後の配向の様子をクロスニコル配置の偏光板で観察した結果をFig.6に示す。比較のために、従来



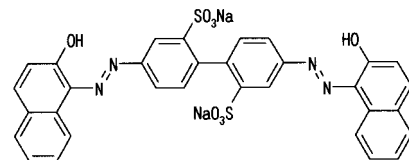
Methyl Orange, $\text{max} = 430 \text{ nm}$, $S = -0.053$



Brilliant Yellow, $\text{max} = 419 \text{ nm}$, $S = -0.030$



Mordant Yellow 10, $\text{max} = 324 \text{ nm}$, $S = -0.013$



Acid Red 97, $\text{max} = 529 \text{ nm}$, $S = -0.019$

Fig.5 Order parameters obtained by irradiating polarized UV light to other azo dyes.

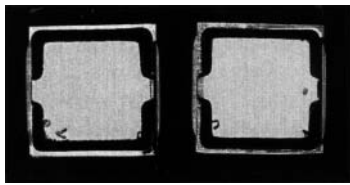


Fig.6 Alignment of liquid crystal.
The left is the liquid crystal cell using photo-aligned SD1 and the right is that using rubbing layer.

のラビング配向膜で作製した液晶セルの写真も示したが、いずれも良好な液晶配向が得られていることがわかる。

3.2 プレチルト

向かい合わせた配向膜の配向方向が180°の角度をなすように組み合わせたセルを作製し、液晶のプレチルトの測定用の試料とした。測定は、Fig.2に示したリターデーションの測定装置を使用し、回転結晶法⁸⁾により行った。リターデーションの測定用レーザー光の入射角に対する依存性は式(2)によって表される。

$$\begin{aligned} (\Delta n) = & 2d \left[\frac{1}{c} (a^2 - b^2) \sin \theta \cos \theta \sin \theta \right. \\ & \left. + \frac{1}{c} \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \theta \right)^{1/2} - \frac{1}{b} \left(1 - b^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right] \quad (2) \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned} a &= 1/n_e \\ b &= 1/n_o \\ c^2 &= a^2 \cos^2 \theta + b^2 \sin^2 \theta \end{aligned}$$

であり、 θ はプレチルト角、 λ は測定用レーザーの波長、 d はセル厚、 n_o と n_e はそれぞれ、通常光および異常光に対する液晶の屈折率を表す。したがって、測定用の液晶セルの基板面を入射光に対して垂直の軸のまわりに回転させ、リターデーションのセルに対する入射角依存性を測定することにより、プレチルト角を求めることができる。

プレチルトが得られる照射条件を見出すために、Fig.7に示すような光配向膜に対する4種類の照射方法を検討した。(a),(b),(c)はそれぞれ、最初に基板面に対して垂直方向から直線偏光を照射し、続いて

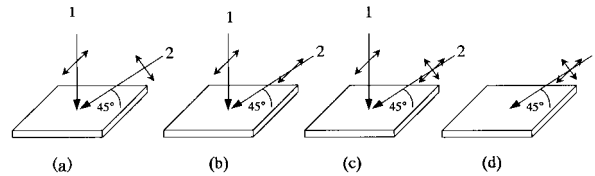


Fig.7 Various methods of UV light irradiation to attain the pretilt of liquid crystal on the photo-aligned azo dye layer.

この偏光面に対して垂直方向、かつ基板面に対して45°の角度から、(a)P偏光、(b)S偏光、(c)無偏光を照射した場合である。(d)は基板面に対して45°の角度から無偏光のみを照射した場合である。これらの基板を用いて液晶セルを組み立てると、得られた液晶のプレチルト角は(a)と(b)の場合はそれぞれ、0.7および0.1°と、極めて小さかった。これに対して、(c)および(d)の照射法では大きなプレチルト角が得られた。この結果をFig.8に示す。基板に対して垂直方向からの偏光照射の有無にかかわらず、斜め方向からの無偏光の照射を行うことにより、大きなプレチルト角が得られることがわかる。

液晶のプレチルト生成のメカニズムを明らかにするために、Fig.2の装置を用いた回転結晶法により、基板面に対して斜め方向から非偏光紫外線を照射した後の配向膜のリターデーションの入射角依存性を測定した。この結果をFig.9に示す。紫外線の照射エネルギーの増加とともに、リターデーションの極大が入射角0度の位置からマイナス方向へシフトしていくこ

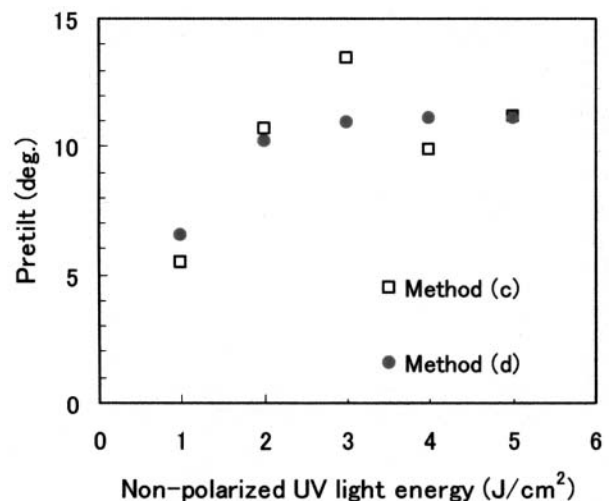


Fig.8 Dependence of the pretilt angle on the energy of the obliquely irradiated non-polarized light.
1 J/cm² of polarized light was irradiated prior to the non-polarized light irradiation.

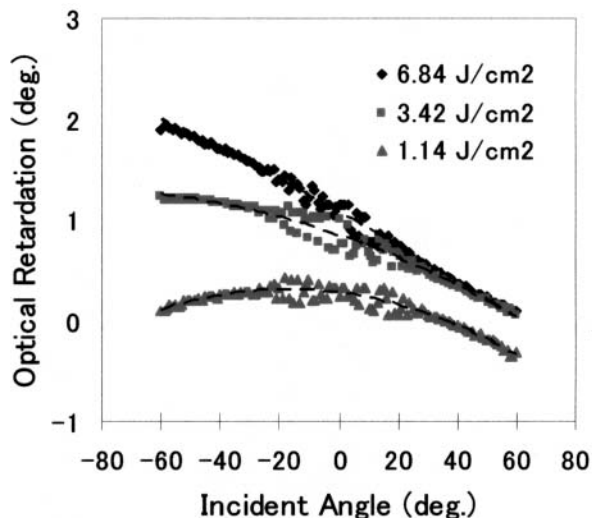


Fig.9 Angular dependences of optical retardation of SD1 exposed to obliquely incident non-polarized UV light by function of exposure energy.

とがわかる。

これは、SD1の分子の長軸が基板面外に傾いた方向に配向するためである。このように、液晶のプレチルトは、配向膜の分子が基板面外に傾いて配向するために生成すると考えることができる。

3.3 配向規制力

液晶に対する基板面内方向の配向規制力である方位角アンカリングエネルギーは、トルクバランス法⁹⁾により求めた。この方法では、光配向膜を設けた基板と、ラビング配向膜を設けた基板とを、これらの配向方向が互いに80°となるように組み合わせることで液晶セルを作製し、これに液晶を注入した後の液晶の擦れ角を測定することで方位角アンカリングエネルギーを求めた。ここで、ラビング膜による配向規制力が十分に大きいとすると、方位角アンカリングエネルギーAは、式(3)により求められる。

$$A = \frac{2K_2}{d \sin[\alpha - \theta]} \quad (3)$$

ここで、 α は方位角アンカリング角、 K_2 、およびdはそれぞれ、組み合わせた基板の配向膜の配向方向がなす角(80°)、測定により求めた液晶の擦れ角、液晶の擦れに関する弾性係数、およびセル厚を表す。

上記のようにして得られた液晶セルにおける液晶の擦れ角を測定したところ、 $80 \pm 1^\circ$ の範囲であり、測定誤差を考慮しても方位角アンカリングエネルギーA

は少なくとも $1 \times 10^4 \text{ J/m}^2$ 以上で、従来のポリイミドラビング配向膜に匹敵する大きさを有することがわかった。

3.4 電圧保持率

アクティブマトリクス液晶表示素子では高い電圧保持率が要求される。電圧保持率が低いとコントラストが低下し、良好な品質の表示を行うことができない。この電圧保持率の低下の原因は、液晶中の微量に存在するイオン性の不純物が原因であるとされている。このように、電圧保持率には液晶中に最初から含まれている不純物が影響することはもちろんであるが、液晶素子を構成する部材の中で、特に配向膜の影響が大きいことは良く知られている。

そこで、SD1による光配向膜を用いた液晶セル(セル厚 $10 \mu\text{m}$)を作製し、その電圧保持率の測定を行った。液晶には11-3323を用い、実際の液晶表示素子における駆動と同様、5Vの電圧を $64 \mu\text{sec}$ 印加し、 16.67 msec 後の電圧の保持率を測定した。その結果、室温で99%以上、80°でも約98%の比較的良好な値が得られている。

電圧保持率の低下は、液晶中のイオンによるものと考えられている。ところが、SD1の分子にはイオンとなり得るNa原子が存在するにもかかわらず、このように高い電圧保持率が得られるのは、SD1のNaがイオンとして液晶中にはほとんど溶出しなためであると考えられる。

3.5 電圧 - 透過率特性

SD1による光配向膜を用いたTNセルに液晶を注入し、二枚のクロスニコル配置の偏光板間に置き、両基板間に印加する電圧を変化させながら光透過率の変化を測定した。Fig.10に従来のラビング配向膜による液晶素子の場合と比較した電圧 - 透過率特性の測定結果を示す。光配向膜SD1によって得られた液晶素子は、ラビング膜とほぼ同様のスイッチング電圧、およびコントラスト比を示している。これは、SD1が十分な液晶配向規制力を有しているためである。

次に、SD1からなる光配向膜の熱安定性を調べるために、光配向後の光配向膜付基板をオープンで加熱した後、液晶セルを組み立て、同様に電圧 - 透過率特性の測定を行った。この結果、200°で、2時間の加熱後も作製した液晶素子の電圧 - 透過率特性には変化はなかった。このようにSD1の配向規制力は十分な熱的安定性を有していると言える。

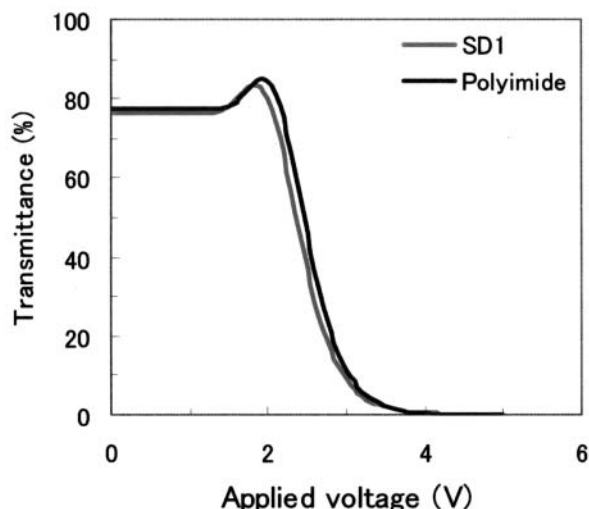


Fig.10 Voltage-transmittance dependence of the twisted nematic liquid crystal devices using photo-aligned SD1 and rubbed polyimide.

4 考察と結論

二色性色素分子の偏光照射による光配向は一般に Weigelt効果¹⁰⁾と呼ばれる。そのメカニズムの一つは、分子長軸方向に光吸収遷移モーメントを有するtrans-アゾベンゼン分子に直線偏光が照射されると、トランス-シス異性化を経て、結果として光吸収が最小となるように、trans-アゾベンゼンの分子の長軸が偏光に対して垂直になるように再配列²⁾するというものである。一方、このSD1の光配向メカニズムは、前掲のFig.4のように、偏光照射により直線偏光に対する二色性が生じるものの、照射直後であってもtrans-アゾベンゼンによる吸光係数の平均値が偏光照射前後で一定であること、可視領域にcis-アゾベンゼンのn*遷移による吸収が観測されないことや、他のアゾ色素と比較して、極めて大きな二色性が得られることから、トランス-シス異性化によるものではなくミクロ・ブラウン運動によるとの提案¹¹⁾もなされている。しかし、この光配向プロセスについてはまだ完全に明らかになっていない。

また、SD1は基板に対して斜め方向から入射された非偏光によっても容易に配向し、かつ大きなプレチルトを生じる。この理由は、SD1分子の長軸が偏光の電気ベクトルに対して垂直になるように再配列する性質を有するためである。非偏光の場合、その電気ベクトルは入射方向に対して垂直な面内にある。したがって、SD1の分子長軸が、電気ベクトルに対して垂直に再配列するためには、入射方向に対して平行となる状態が最も安定となるためで、これが斜め方向から入射する

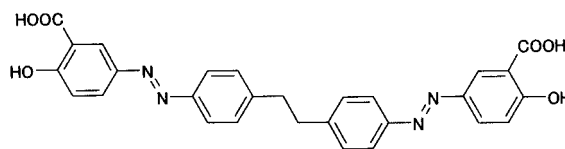


Fig.11 An azo compound with similar molecular structure to SD1. It differs from SD1 in, the diphenylethyl moiety instead of the biphenyl moiety.

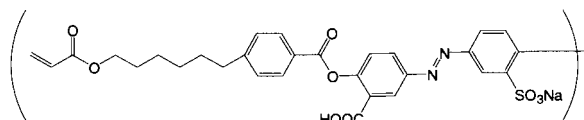


Fig.12 Polymerizable azo dye SDA1.

非偏光でSD1の分子が配向する理由であると考えられる。

SD1による大きな配向規制力は、すでに述べたような大きなオーダーパラメータと液晶分子に見られるような棒状の分子構造を有しているためであると考えられる。事実SD1と類似した構造であるが、屈曲した構造を有するFig.11に示すような分子では、光配向後の配向規制力は極めて小さい。

ただ、このSD1の光配向のプロセスは、光二量化や架橋、光分解のように化学反応によるものではないため、可逆的である。したがって、一旦偏光照射などで光配向した後も、分子は再配向する能力を有しており、液晶素子の光安定性が懸念される。

そこで、紫外線照射後に得られた配向状態を固定化し、より安定な光配向膜を得るために、一例ではあるが、Fig.12のような重合性アゾ染料SDA1を合成した。このSDA1に熱重合開始剤を添加し、基板に塗布、光配向後に窒素雰囲気中で150℃、1時間の加熱を行うことで熱重合を行った。このSDA1についても直線偏光照射により-0.26と比較的大きなオーダーパラメータが得られ、しかも光配向後の光安定性の向上が得られている。このように、光配向後に重合により分子の配向を固定化することで、より安定な配向膜が得られることがわかった。

このように、アゾ染料SD1およびこの誘導体は優れた液晶配向特性を示し、非接触のプロセスによる配向材料として、従来のラビング配向膜の置き換えのみならず、新しい液晶素子への応用展開が期待される。

5 謝辞

本研究は香港科技大学と共同で行われたものであり、化合物や配向メカニズムについての提案、また試料の提供に関してご協力をいただいた、V. Chigrinov 客員助教授、E. Prudnikova 博士、V. Kozenkov 博士、および H. S. Kwok 教授に対し、また、液晶素子の評価方法に対しての助言をいただいた高津晴義氏に対し、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, and B. J. Swetlin, *Nature*, 351, 49(1991).
- 2) K. Ichimura, Y. Suzuki, and T. Seki, *Langmuir*, 4, 1214(1988).
- 3) M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 2155(1992).
- 4) M. Schadt, H. Seiberle, and A. Schuster, *Nature*, 381, 212(1996).
- 5) 小川俊博, 中田正一, 木村雅之, 松木安生, 槇田穰, 木村慎一, 竹内安正, 液晶討論会講演予稿集, 2AB03(1997).
- 6) Y. K. Jang, H. S. Yu, S. H. Yu, J. K. Song, B. H. Chae, and K. Y. Han, *SID Int. Symposium Digest*, P-53(1997).
- 7) M. Nishikawa, B. Taheri, and J. L. West, *SID Int. Symposium Digest*, 11.1(1998).
- 8) T. J. Scheffer and J. Nehring, *J. Appl. Phys.*, 48, 1783(1977).
- 9) Y. Iimura, N. Kobayashi, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L434(1994).
- 10) F. Weigert, *Verhandl. Deut. Phys. Ges.*, 21, 479(1919).
- 11) V. Chigrinov, H. S. Kwok, W. C. Yip, V. Kozenkov, E. Prudnikova, B. Tang, and F. Salhi, *Proc. SPIE*, 4463, 117(2001).



R&D本部
 新技術開発センター
 モバイルプロジェクト
 主席研究員
 高田 宏和
 TAKADA Hirokazu



R&D本部
 新技術開発センター
 モバイルプロジェクト
 秋山 英也
 AKIYAMA Hidenari

フルオロナフタレン化合物の物性

梅津 安男, 川上 正太郎, 岩下 芳典, 竹内 清文, 竹原 貞夫, 楠本 哲生, 高津 晴義

Properties of Fluorinated Liquid Crystalline Naphthalens

UMEZU Yasuo, KAWAKAMI Shotaro, IWASHITA Yoshinori, TAKEUCHI Kiyofumi, TAKEHARA Sadao, KUSUMOTO Tetsuo and TAKATSU Haruyoshi

We have synthesized a new series of fluorinated liquid crystalline naphthalenes having fluorinated naphthalene moiety at the end of the molecule and compared the properties to the previously presented naphthalenes with a similar chemical structure. The new fluorinated liquid crystalline naphthalene with calculated smaller molecular volume shows lower rotational viscosity. Moreover, the naphthalene with calculated larger dipole moment shows larger dielectric anisotropy.

1 緒言

液晶表示装置 (LCD) は軽量化が可能であるという特長により, 携帯電話やパーソナルコンピューター等に広く利用されている。その中で近年特に注目されているTV用TFT - LCDの市場は, 急激に拡大すると予想されている。TV用TFT - LCDに要求される最も重要な特性は高速応答性である。このため, 液晶材料にはより低粘性であることが強く望まれている。

著者らはこれまでに分子内に縮合環を有するナフタレン系フルオロ液晶化合物を開発し, 報告¹⁾してきた。本研究では分子内におけるナフタレン環の位置によって分子形状や分子長軸 (ダイレクター) がどう影響を受けるかに注目し, 分子末端にナフタレン環を導入した新規フルオロ液晶化合物を開発した。この化合物の特性を調べた結果, 低粘性および誘電率特性に非常に高い影響を与えることを見出した。さらにこの新規ナフタレン化合物を使用し, TV用TFT - LCDに適した液晶組成物を開発したので報告する。

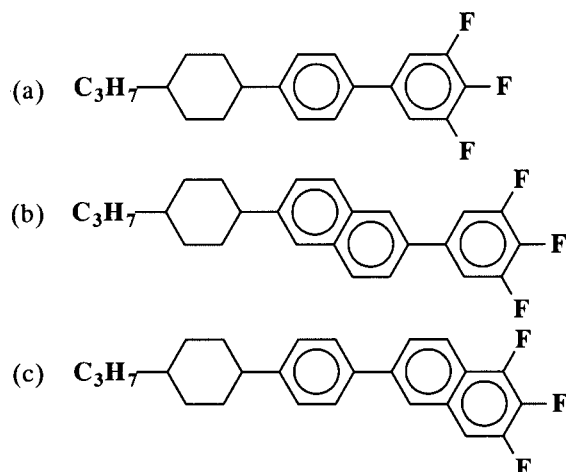


Fig.1 Fluorinated liquid crystal components.

2 フルオロ系液晶化合物

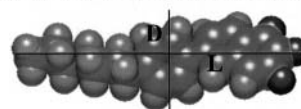
Fig.1に代表的なフルオロ系液晶化合物の構造を示す。一般にTFT - LCDに用いられる液晶化合物の構造は(a)に示すようなアルキル基 - シクロヘキサン環 - フッ素化されたフェニル環等で構成されている。著者らがこれまでに報告してきたナフタレン系フルオロ液晶化合物は, (b)に示すようなナフタレン環が分子中央, もしくはアルキル基側に導入されたものであったが, 今回新たに開発したナフタレン系フルオロ液晶化合物(c)は, フッ素化されたナフタレン環を分子末端に有していることが特徴である。

3 新規ナフタレン系フルオロ液晶化合物の特性

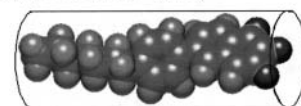
3.1 液晶化合物の物性値と分子パラメータ

Table 1に新規ナフタレン系フルオロ液晶化合物 $TN1 \sim TN4$ と既に報告したナフタレン系フルオロ液晶化合物 $MN1 \sim MN4$ をそれぞれホスト液晶に20%添加

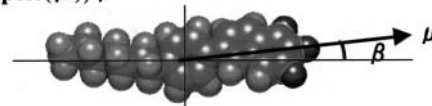
➤Molecular length (L), Molecular diameter (D)



➤Cylindrical volume (V_m)



➤Dipole (μ), β



WinMOPAC 3.5, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan, 2002.

Fig.2 Parameters.

した液晶組成物を調製し、相転移温度 T_{NI} 、屈折率異方性 n 、誘電率異方性 ϵ 、フロー粘性 η を測定した結果を示す。 T_{NI} 、 n 、 ϵ の値はホスト液晶の値から計算した外挿値を記載した。 η の値はホスト液晶に20%添加した組成物の実測値をそのまま記載している。またWinMOPAC 3.5(富士通(株))を用いて計算した分子長(L)、分子幅(D)、分子体積(V_m)、双極子モーメント(μ)、分子長軸と μ との角度(θ)の結果も記載している。各パラメータの定義はFig.2に示す通りである。

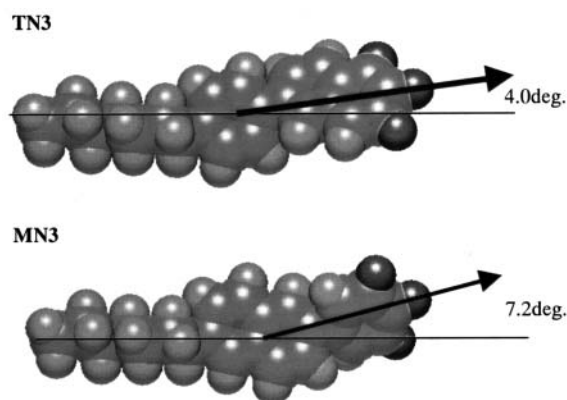
分子長(L)は各分子の最安定構造における最も距離の大きい原子間の距離と規定した。また上記原子間の距離に対しそれを中心として分子がすっぽりと収まる円柱の体積を分子体積(V_m)と規定した。つまりこの円柱の高さが分子長(L)、直径が分子幅(D)となる。

3.2 分子内ナフタレン環の位置と特性の関係

新規ナフタレン系フルオロ化合物であるTN3と同一分子量で、構造的に類似の化合物MN3とを比較する。Table 1中の実測結果である相転移温度 T_{NI} 、屈折率異方性 n 、誘電率異方性 ϵ 、フロー粘性 η の値を比較すると、TN3はMN3と比較して高い T_{NI} 、 n 、大き

な η 、低い粘性を有している。特に大きな η を有しているにも関わらず低い粘性を有していることは注目すべきである。

TN3の大きな η と低い粘性との関係についてWinMOPAC 3.5を用いて計算した分子構造から考察してみると、Table 1に示す通りTN3の最安定構造における分子長、分子幅はそれぞれ21.78、8.43でありMN3の21.91、8.79と比較して小さく、分子体積が小さいことが判る。特にTN3における分子幅の減



WinMOPAC 3.5, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan, 2002.

Fig.3 Configurations of TN3 and MN3.

Table 1 Physical Properties of Liquid Crystalline Naphthalenes

| Component | Structure | T_{NI}^1 [] | n^1 | ϵ^1 | η^2 [mPa·s] | L ³ [] | D ³ [] | μ^3 [] | θ^3 [deg] | V_m [10 ⁻³⁰ m ³] |
|-----------|-----------|-------------------|-------|--------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|---------------------|--|
| TN1 | | 14 | 0.212 | 10.0 | 22.5 | 17.51 | 8.45 | 3.49 | 23.34 | 981 |
| TN2 | | -12 | 0.190 | 12.8 | 24.3 | 17.51 | 8.29 | 4.01 | 17.06 | 945 |
| TN3 | | 165 | 0.214 | 15.0 | 28.3 | 21.78 | 8.43 | 4.45 | 4.04 | 1214 |
| TN4 | | 130 | 0.195 | 18.9 | 29.4 | 21.91 | 8.62 | 5.29 | 8.34 | 280 |
| MN1 | | -15 | 0.196 | 8.4 | 25.8 | 17.38 | 8.58 | 3.38 | 25.22 | 005 |
| MN2 | | -14 | 0.198 | 14.7 | 24.3 | 17.42 | 8.50 | 4.09 | 15.94 | 987 |
| MN3 | | 135 | 0.205 | 12.8 | 33.8 | 21.91 | 8.79 | 4.34 | 7.22 | 1328 |
| MN4 | | 136 | 0.200 | 21.6 | 31.9 | 21.93 | 8.83 | 5.24 | 16.99 | 1342 |

*1 extrapolated

*2 20wt% of additional into host LC

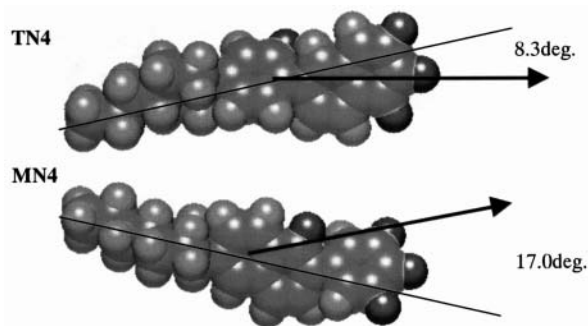
*3 calculated by WinMOPAC 3.5

少が低粘性効果に寄与していると考えられる。Fig.3はTN3, MN3それぞれの最安定構造における立体配置, 双極子モーメント μ , 分子長軸と μ との角度 θ を示している。TN3の双極子モーメントは4.45で, MN3の4.34より大きく, また角度 θ についてもTN3が4.04degであり, MN3の7.22degより小さい。これらの結果はTN3が大きな η を持つ理由を上手く説明している。

3.3 ラテラルフッ素原子置換による影響

次に内側の環にラテラルフッ素原子を導入した場合について考察する。Fig.4にはTN4, MN4それぞれの最安定構造における立体配置を示す。TN4の場合, ナフタレン環 - ベンゼン環の結合基の間では自由回転が可能であり, 計算上ではベンゼン環上のラテラルフッ素原子をナフタレン環が取り囲む場合が最も安定な構造となっている。しかしながらベンゼン環上のフッ素原子は分子長軸に対しラテラル方向に出ている。一般的な液晶化合物におけるラテラルフッ素原子は, 相転移温度の低下, 粘性の増加等を引き起こすことが良く知られており, TN4の場合も一般的な液晶化合物と同様にTN3と比較して相転移温度の低下, 粘性の増加等を引き起こしている。一方, MN4の場合, ナフタレン環上のラテラルフッ素原子は完全に分子内に取り囲まれている。このため一般的に起こる相転移温度の低下, 粘性の増加等等は起こしていない。もっともTN4とMN4の粘性と分子体積の関係を比較すると, TN4の方が分子体積は小さく, 粘性も低い結果となっている。

誘電率と分子パラメータとの関係では, TN4の双極子モーメントは5.29で, MN4の5.24とほぼ同等であるが, 角度 θ はTN4の8.34degに対し, MN4は16.99degでTN4の方がはるかに小さい。しかしながら誘電率の実測値はMN4の方が大きな $\Delta\epsilon$ を持っており, 矛盾した結果となっている。MN4については最安定構造の場合



WinMOPAC 3.5, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan, 2002.

Fig.4 Configurations of TN4 and MN4.

から導き出せる η よりも大きくなることから, 全ての構造についての存在確率を加味した計算結果を用いることにより, より上手く相関の取れた結果が導き出せると考えている。

2環化合物であるTN1, TN2, MN1およびMN2の場合は実測データと計算により求められたパラメータとの相関は上手く取れている。例えばMN2の双極子モーメントはラテラルフッ素原子の導入効果により, MN1の3.38から4.09へ大きくなっている。しかもMN2のダイレクターは分子長軸方向へ向かっており, 角度 θ はMN1の25.22degから15.94degへ小さくなっている。MN2がMN1と比較して非常に大きな η を有していながら, 転移温度の低下, 粘性の増加を引き起こさない現象は, これらの結果により矛盾なく説明できる。MN2もMN4同様, 計算により予想される η よりも大きめの実測値が得られている。

3.4 分子パラメータに対する粘性, 誘電率異方性との相関関係

TN1 ~ TN4, MN1 ~ MN4の分子体積と粘性との関係をFig.5にプロットした。両者の間には良好な相関がみられ, 分子体積が小さくなるほど粘性は低くなる傾向を示した。

またW. MaierとG. Meierによると, 直流電場下での

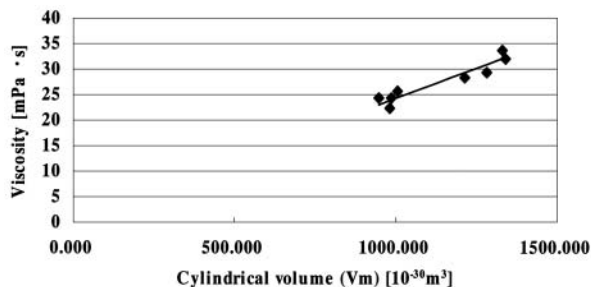


Fig.5 Relationship between viscosity and cylindrical volume.

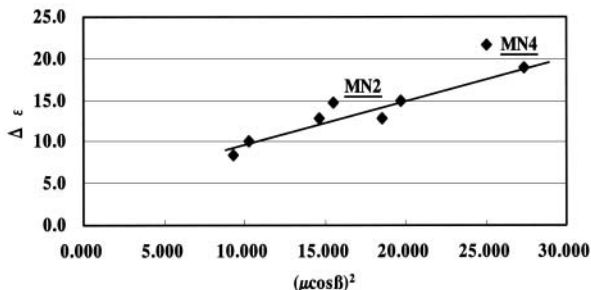


Fig.6 Relationship between $(\mu \cos \theta)^2$ and $\Delta\epsilon$.

Table 2 Electro-optical Properties of Liquid Crystalline Naphthalenes

| Component | Structure | V90 [V] | V10 [V] | rise [msec] | decay [msec] | total [msec] |
|-----------|-----------|------------|------------|----------------|-----------------|-----------------|
| TN3 | | 2.19 | 3.20 | 9.0 | 10.0 | 19.0 |
| TN4 | | 2.04 | 3.01 | 8.0 | 10.6 | 18.6 |
| MN3 | | 2.27 | 3.28 | 10.9 | 11.0 | 21.9 |
| MN4 | | 2.05 | 3.02 | 7.8 | 11.0 | 18.8 |

20wt% of additional into host LC
TN cell 6.0 μm, 25

は近似的に次式で示されることが報告されている⁷⁾。

$$= 4 \frac{NhF}{\mu^2} \left[-F \frac{\mu^2}{3kT} \frac{3}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) \right] S$$

ここで、 μ は分極率異方性、Nは単位体積あたりの分子数、Sは分子配列の秩序パラメータ、h、Fは係数である。

の値は上式によりその概略を計算することができ、 $(\mu \cos \theta)^2$ と実測した μ との間にはMN2, MN4を除きFig.6に示すような良好な相関がみられた。MN2, MN4に関しては分極率や単位体積あたりの分子数、秩序パラメータについての分析等も必要である。

3.6 ナフタレン化合物の電気光学特性、応答特性

Table 2に、TN3, TN4, MN3, MN4をホスト液晶にそれぞれ20%添加し、調製した液晶組成物の電気光学特性および応答速度を測定した結果を示す。MN3と比較して μ が大きく粘性の低いTN3は、組成物の電気光学特性および応答速度の結果も良好であり、動作電圧で約0.1Vの低減効果と応答速度約15%の改善効果を示した。

フッ素原子をそれぞれ導入したTN4, MN4の電気光学特性および応答速度の結果も良好であり、低電圧駆動と高速応答特性を両立させている。TN4, MN4はほぼ同等の特性を示しており、TN3を加えたこの三つの化合物は高速応答を要求されるTV用TFT液晶組成物に欠かすことのできない重要な化合物である。

Table 3 Properties of LC Mixtures with low Rotational Viscosity

| | HB1 | HB2 | HB3 | HB4 | HB5 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T _{NI} [°C] | 80.8 | 95.0 | 96.8 | 95.1 | 95.9 |
| T _{-N} [°C] | -46 | -36 | -35 | -29 | -30 |
| n | 0.119 | 0.120 | 0.121 | 0.142 | 0.139 |
| | 3.7 | 4.5 | 6.7 | 4.7 | 7.0 |
| 1[mPa·s] | 62 | 86 | 109 | 96 | 112 |

Table 4 Properties of LC Mixtures for OCB-LCD

| | MO1 | MO2 | MO3 | MO4 | MO5 | MO6 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T _{NI} [°C] | 99.8 | 100.2 | 100.6 | 105.0 | 105.0 | 85.0 |
| T _{-N} [°C] | -39 | -31 | -32 | -45 | -24 | -32 |
| n | 0.161 | 0.180 | 0.200 | 0.160 | 0.180 | 0.252 |
| | 7.1 | 7.7 | 7.9 | 12.2 | 12.5 | 7.4 |
| 1[mPa·s] | 135 | 197 | 231 | 154 | 157 | 182 |

4 TV用液晶組成物

Table 3にTV用TFT - LCDに適した液晶組成物HB1 ~ HB5のネマチック - アイソトロピック相転移温度T_{NI}、ネマチック下限温度T_{-N}、屈折率異方性 n、誘電率異方性 ϵ 、回転粘性 γ 1特性を示した。何れの組成物も広いネマチック温度範囲、十分な大きさの ϵ 、高速応答性が期待できる低い回転粘性を有していることが特長である。

Table 4には次世代液晶TVとして特に注目されているOCB - LCD用液晶組成物MO1 ~ MO6のT_{NI}、T_{-N}、n、 ϵ 、 γ 1を示した。HB1 ~ HB5と同様、何れの

組成物も広いネマチック温度範囲, 大きい Δn , 低い回転粘性を有している。特にOCB - LCD用液晶組成物にはトラン化合物と同等の高 Δn と, 通常TFT液晶レベルの高い信頼性が望まれている。ナフタレン系フルオロ液晶化合物は高 Δn と高信頼性を兼ね備えた化合物であり, まさにOCB - LCD用に適した化合物であると言える。

5 結論

分子末端にナフタレン環を導入した新規フルオロ液晶化合物は, 低粘性および高誘電率特性を有することが判った。また, ナフタレン系フルオロ液晶化合物の立体配置, 双極子モーメント μ , 分子長軸と μ との角度 θ , 分子体積 V_m と誘電率異方性 $\Delta\epsilon$, フロー粘性 η_{flow} との関係を明らかにした。さらにこの新規ナフタレン化合物を使用し, TV用TFT - LCDに適した液晶組成物を開発した。

6 謝辞

本研究を進めるに当たって, 多大なるご協力を頂きました谷雄一郎氏, 兼松孝之氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 364, 851(2001).
- 2) Y. Nagashima, M. Negishi, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, C. Pithart, R. B. Frings, A. Lanchowicz, G. F. Grahe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 364, 859(2001).
- 3) M. Negishi, S. Ogawa, M. Osawa, T. Kawara, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 364, 865(2001).
- 4) Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, T. Kusumoto, S. Takehara, H. Takatsu, *SID 01 Digest*, 959(2001).
- 5) H. Takatsu, S. Takehara, K. Takeuchi, Y. Iwashita, *DIC Technical Review*, No.8, 33(2002).
- 6) Y. Iwashita, Y. Umezumi, K. Takeuchi, H. Takatsu, *DIC Technical Review*, No.8, 39(2002).
- 7) W. Maier, G. Meier, *Z. Elektrochem.*, **65**, 556(1961).



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
主任研究員
梅津 安男
UMEZU Yasuo



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



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



液晶材料技術本部
技術本部長付
主席研究員
竹原 貞夫
TAKEHARA Sadao



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
楠本 哲生
KUSUMOTO Tetsuo



液晶材料技術本部
本部長
高津 晴義
TAKATSU Haruyoshi

新規キラル化合物の物性と応用

中田 秀俊, 佐々木 誠, 竹内 清文, 高津 晴義

Characteristics of New Chiral Dopants and Their Applications

NAKATA Hidetoshi, SASAKI Makoto, TAKEUCHI Kiyofumi and TAKATSU Haruyoshi

We have investigated properties of new chiral dopants. HTP (Helical Twisting Power) of the new dopants are very strong, particularly, a dopant which has a substitutional group introduced at meta place in phenyl group beside chiral center has 25% stronger HTP than dopants without substitutional group. Negative temperature dependence of HTP induced by the chiral dopants was observed. The dopant is useful for Cholesteric-LC mixtures to improve the operating temperature range and temperature dependence on selective reflection wavelength.

1 緒言

近年, パソコンやインターネットの普及により, 電子化されたドキュメント(文章)に接する機会が多くなった。一方で, 省エネルギーと環境問題が重要視される中, 紙消費の削減が強く望まれ, 紙媒体の代わりとなるデジタルペーパーや電子ブック等の開発が盛んに行われている。

コレステリック液晶(SSCT液晶と呼ばれる場合もある)は, このデジタルペーパー・電子ブック用材料の候補の一つである。既存の液晶関連技術の活用が図れ, かつ安価に作製できるという特徴を持ち, 製品化に最も近い技術と言われている。コレステリック液晶の開発では, 液晶組成物に螺旋構造を誘起させるキラル化合物が重要となる。本研究では, 新規キラル化合物を開発し, その物性・応用について検討を行った。

2 コレステリック液晶とは



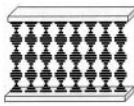
代表的な液晶の表示モードをTable 1に示す。TNタイプの擦れ角はパネル上下基板間で90°, STNタイプでは270°前後であるのに対して, コレステリック液晶では可視光波長の長さで360°という非常に強い擦れ構造をとっている。これらの擦れ構造を誘起させるためにキラル化合物が用いられるが, 特にコレステリック液晶では多量のキラル化合物が添加される。

コレステリック液晶特有の擦れ構造による表示原理をFig.1に示す。螺旋軸がガラス基板に垂直なプレーナー状態(a)では, ブラック反射に基づく選択反射表示となり, ある特定の波長の光を反射する。螺旋軸がガラス基板とほぼ平行であるフォーカルコニック状態(b)では, 弱い散乱状態となり背景色が表示され

る。この選択反射波長と背景色との組み合わせにより, 緑-黒, 黄-黒, 白-青等の表示モードが実現でき, RGB3色の選択反射を積層することによりカラー表示も可能である¹⁾。このため, コレステリック液晶では, TN, STNタイプに必須である偏光板が不用となり, 明るい表示が実現できる。

さらに, カプセル化, 高分子ネットワークの導入により, 白-黒モードの検討もなされている²⁾。このプレーナー状態とフォーカルコニック状態にはメモリー性があり, 電圧無印加でも表示を保持することができる。また, これら2つの状態間のスイッチングはパルス電圧の大きさで制御可能である。プレーナー状態(a)からフォーカルコニック状態(b)へは低いパルス電圧で, その逆は高いパルス電圧を印加して, ホームオトロピック状態(c)を経由することでスイッチングを行う。このように, コレステリック液晶は従来のTN, STNタイプの液晶にない特性を有している。

Table 1 Schematic Diagram of the Liquid Crystal Director Configuration at Various LCD Mode

| Mode | TN (TFT) | STN | Cholesteric |
|---------------------------------------|---|---|---|
| liquid crystal director configuration |  |  |  |
| Pitch | 50~300 μm | 8~14 μm | 0.3~0.5 μm |
| Conc. of chiral dopant | 0.05~0.5% | 0.5~2.0% | 15~30% |

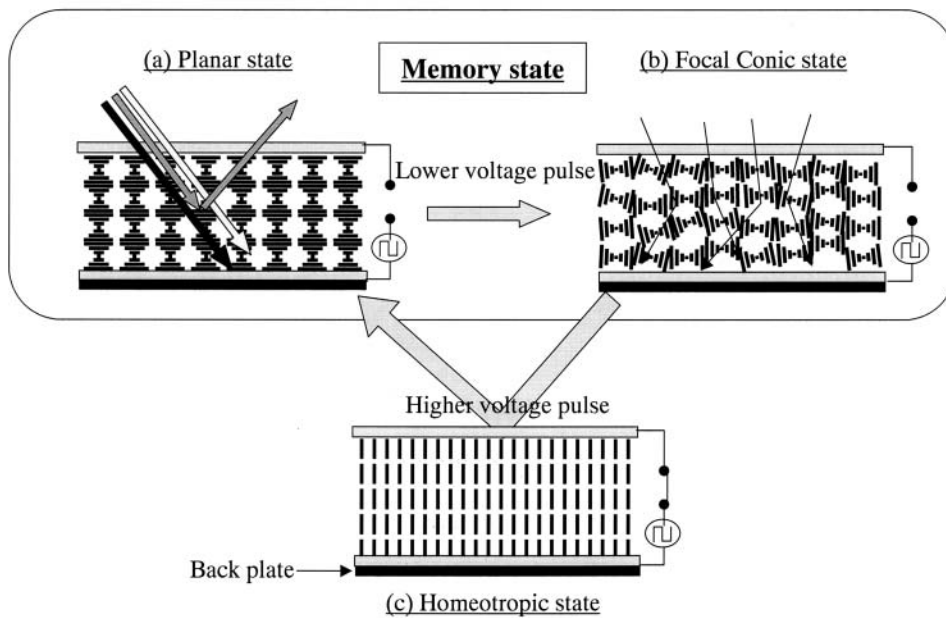


Fig.1 Schematic diagram of the liquid crystal director configuration in the cholesteric LCD. (a)Planar state, (b)Focal conic state and (c)Homeotropic state.

3 キラル化合物濃度とピッチ

ピッチとは液晶分子の螺旋構造における1周期分の長さを示す。このピッチはキラル化合物濃度が増すと小さくなり、低濃度領域ではEq.1に示す式が成り立つ。この1/PCはヘリカルツイスティングパワー（HTP）と定義され、キラル化合物の螺旋誘起力の大きさを表す数値となる。

$$\frac{1}{P \times C} = HTP = (const.) \quad \text{Eq.1}$$

(P：ピッチ，C：キラル化合物濃度)

コレステリック液晶における選択反射波長とピッチの間には、Eq.2の関係がある。液晶の平均屈折率はおおよそ1.55～1.60程度であるので、可視光域の選択反射波長を得るにはピッチを0.25～0.4 μmにする必要がある。

$$\lambda = n \times P \quad \text{Eq.2}$$

(λ：選択反射波長，n：液晶の平均屈折率，P：ピッチ)

4 キラル化合物の物性

4.1 既存キラル化合物の構造と物性

Table 2に既存キラル化合物の物性を示す。CN（コ

レステリックノナネート）のHTPは4.6，CB-15は8.1，最も良く用いられるキラル化合物S-811でも11.0と小さい。Eq.1及びEq.2の関係より，HTPが10前後のキラル化合物で可視光の選択反射波長を得ようとするとき，添加量は30%以上も必要となる。キラル化合物の添加量が増すと，液晶組成物の温度範囲が狭まる，粘性が増加する等の問題が発生するため，HTPの大きなキラル化合物がコレステリック液晶の特性改善に必要となる。

Table 2 Characteristics of Conventional Chiral Dopants

| Compound | Chemical Structure | HTP | dP/dT |
|----------|--------------------|------|----------|
| CN | | 4.6 | Positive |
| CB-15 | | 8.1 | Positive |
| S-811 | | 11.0 | Positive |
| Chiral A | | 16.2 | Positive |
| Chiral B | | 2.4 | Negative |

HTPの大きな化合物としては、Table2のChiral Aに示す化合物があげられる³⁾。この化合物は不斉炭素原子に隣接してフェニル基を持つ構造をとっており、この骨格を持つものは比較的大きなHTPを示す傾向にある。

上記キラル化合物のピッチの温度依存性 (dP/dT) は正 (温度上昇に伴いピッチが増加) である。dP/dT を小さくするには、dP/dTが正と負のキラル化合物を組み合わせることが効果的である。dP/dTが負のキラル化合物としては、Table 2のChiral Bの化合物があげられる。この化合物は不斉炭素原子に隣接して酸素原子を有しており、この構造はdP/dTが負となるものが多い。しかしながら、この化合物のHTPは2.4と非常に小さい。そこで、dP/dTが負で、かつ大きなHTPを持つ構造に着目し、新規なキラル化合物の開発を行った。

4.2 新規キラル化合物の物性

Table 3に今回合成した新規キラル化合物を示す。不斉炭素原子に隣接してフェニル基を持つ骨格と、ビフェニル骨格をエステル結合でつないだ、Chiral CのHTPは18.7と大きな値を示した。さらにChiral Cに置換基を導入した化合物がChiral DとEである。通常液晶化合物の場合、液晶性を高めるためChiral Dのようにフェニル基のパラ位に置換基を導入するのが一般的であるが、HTPは2.7と大きく低下してしまう。しかし、Chiral Eに示すメタ位に置換基を導入した化合物は、HTPが25.8と大きく上昇した。ビフェニル骨格をトラン骨格としたChiral FとGにおいても同様にメタ位への置換基導入でHTPが大きくなるのがわかる。これらメタ位に置換基を導入したキラル化合物は、無置換のものに比べ分子の屈曲性がより増すため、HTPが大きくなると思われる。このように、置換基の導入によりHTPを20~30%上昇させる手法を見出すことができた。

これらChiral C~Fのキラル化合物のdP/dTは負となった。Fig.2に選択反射波長が約550 nmとなるようにChiral C, E及びCB-15を添加した液晶組成物の波長温度依存性を示す。CB-15はdP/dTが正であるため、温度上昇に伴い選択反射波長は長くなり、逆にChiral C, Eでは温度上昇に伴い選択反射波長は短くなる。また、Chiral CとEを比較すると、メタ位に置換基を導入したChiral Eは温度依存性が小さい。

Table 3 Characteristics of New Chiral Dopants

| Compound | Chemical Structure | HTP | dP/dT |
|----------|--------------------|------|----------|
| Chiral C | | 18.7 | Negative |
| Chiral D | | 2.7 | Negative |
| Chiral E | | 25.8 | Negative |
| Chiral F | | 17.2 | Negative |
| Chiral G | | 20.4 | Negative |

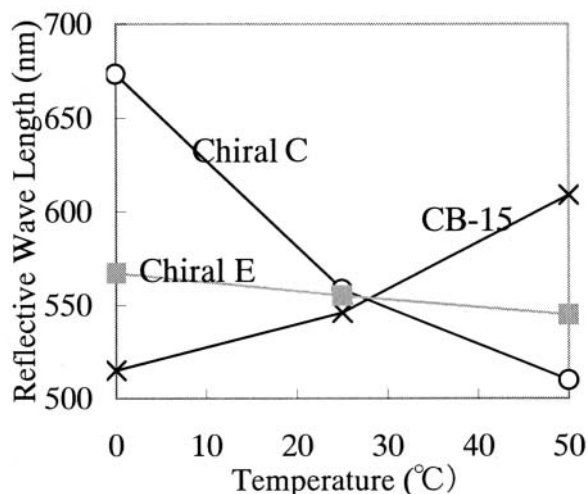


Fig.2 Temperature dependence of reflective wavelength.

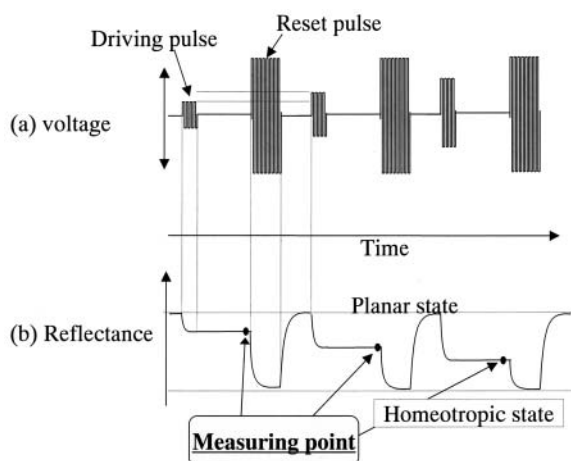


Fig.3 Schematic diagram of drive scheme for measuring V-R properties of cholesteric LC.

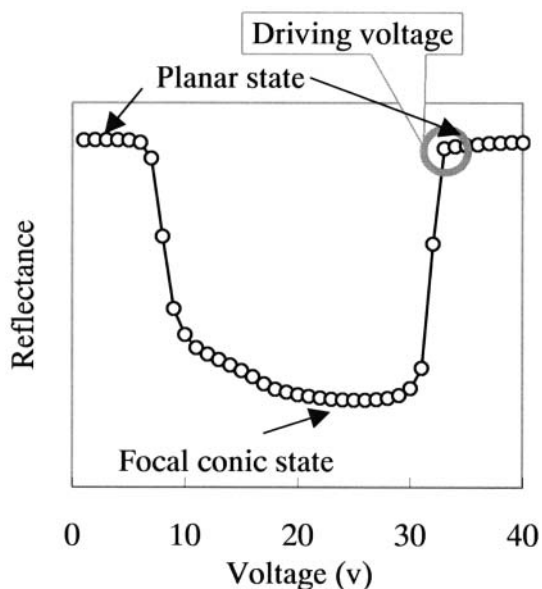


Fig.4 Electro-optical responses to voltage pulse.

Table 4 Characteristic of Cholesteric LCs with Single Chiral Dopant

| Compound | Quantity (wt%) | Reflective wavelength (nm) | Transition temp. (°C) | Driving volt. (v/μm) |
|----------|----------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Chiral E | 11.1 | 561 | 94.9 | 6.8 |
| Chiral F | 15.4 | 564 | 85.5 | 7.0 |
| Chiral C | 16.8 | 561 | 84.0 | 7.4 |
| S-811 | 34.4 | - | - | - |
| CB-15 | 38.5 | 563 | 60.4 | 6.2 |

Table 5 Characteristics of Cholesteric LCs

| Sample No. | | ChLC-1 | ChLC-2 |
|---------------------------|--------|--------|--------|
| Transition temperature | (°C) | 80.8 | 60.5 |
| Driving voltage | (v/μm) | 6.8 | 7.2 |
| Reflective wavelength | 0 | 563 | 556 |
| | 25 | 562 | 556 |
| | 50 | 563 | 557 |
| Low temperature stability | -25 | 500 h | 500 h |

5 コレステリック液晶への応用

コレステリック液晶の電気光学特性はFig.3に示す手法で測定した。Fig.3 (a)は駆動波形を、(b)はそれに応答するコレステリック液晶の反射率を示している。パルス電圧印加後0 V状態を500 ms保持し反射率を測定、その後60 Vのリセットパルスを印加することで初期のプレーナー状態に戻る。パルス電圧を上げて同様に反射率を測定することを繰り返す。このようにして得られた電圧 - 反射率特性をFig.4に示す。初期はプレーナー状態で、パルス電圧を増すと徐々にフォーカルコニック状態へ変化し、さらにパルス電圧を上げると再びプレーナー状態へ戻る。このフォーカルコニック状態からプレーナー状態へ戻る電圧を駆動電圧と定義した。

各キラル化合物をネマティック液晶に添加し、選択反射波長が560 nmになるよう調整したコレステリック液晶組成物の転移点及び駆動電圧をTable 4に示す。Chiral E, F, CはCB-15, S-811に比べ半分以下の添加量で所望の選択反射波長を得ることができる (S-811の添加量は計算値による、実際は溶解しなかった)。またChiral E, F, Cの間でも、よりHTPの大きいChiral Eが最も添加量が少ない。そのため転移点の低下が少なく、最も高い値を示す。さらに、駆動電圧に関しても、キラル化合物の添加量の少ない組成物の方が低い傾向を示している。これは、極性基を持たないキラル化合物を添加することによって、液晶組成物の誘電異方性が下がるためであり、添加量が増すほどその傾向は強くなる。分子内に極性基を持つCB-15は他に比べ駆動電圧は低くなっている。

最後に、今回検討した新規キラル化合物を用いてコレステリック液晶組成を調整した結果をTable 5に示す。液晶温度域が広く、かつ選択反射波長の温度変化の少ないコレステリック液晶組成物を得ることができた。

6 結語

本研究では、新規キラル化合物の物性について検討を行った。その結果、 dP/dT が負でかつHTPが大きいキラル化合物が得られた。さらに、従来品に比べHTPが大きくなるキラル骨格構造を見出すことができた。これらのキラル化合物を用いることにより、温度範囲が広く、選択反射波長の温度変化が小さいコレステリック液晶組成物を開発することができた。

参考文献

- 1) M Okada, T Hatano, and K Hashimoto, SID 97 DIGEST P1019 (1997).
- 2) R.Q.Ma and D.-K.Yang, SID 97 DIGEST P101(1997).
- 3) 北嶋勝広, 横小路修ら, 2000年日本液晶学会討論会講演予稿集 p.91 (2000).



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
中田 秀俊
NAKATA Hidetoshi



液晶材料技術本部
液晶材料合成グループ
主任研究員
佐々木 誠
SASAKI Makoto



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

Long-time Relaxation of Suspensions Flocculated by Associating Polymers

HORIGOME Misao and OTSUBO Yasufumi

Associating polymers are hydrophilic long-chain molecules containing a small amount of hydrophobic groups, and act as flocculants in colloidal suspensions. The rheological properties of suspensions flocculated by associating polymers end-capped with hydrophobic groups are studied in relation to the bridging conformation. The flow of flocculated suspensions is Newtonian at very low shear rates. The liquidlike responses in the limit of zero shear rates imply that the polymer bridges are constantly forming, breaking, and re-forming in a quiescent state. Due to the weak affinity of polymer for the particle surface, the adsorption-desorption process reversibly takes place by thermal energy. At low polymer concentrations, the polymer chains effectively form bridges between particles. From the high storage modulus and short surface separation between particles, it is considered that one polymer chain is directly adsorbed onto two particles to bind them together, because the hydrophobic groups are incorporated on the ends. With increasing polymer concentration, the relaxation time decreases and surface separation increases. The suspensions with polymer at relatively high concentrations are highly elastic even under large strains in nonlinear region. The particles may be connected by bridges of interchain associations that are soft and flexible. The main factor controlling the rheology of suspensions is the bridging conformation, which varies strongly depending on the particle and polymer concentrations.

1 Introduction

Hydrophilic long-chain molecules containing small amounts of hydrophobic groups are known as associating polymers. The associating polymers can be classified into two classes: (a) multisticker polymers in which hydrophobic groups are randomly distributed along the water-soluble backbone, (b) telechelic polymers to which long alkyl chains (C₁₂-C₁₈) are incorporated as terminal groups. In dilute solutions of multisticker polymers, intrachain associations cause a reduction in chain size and a corresponding decrease in intrinsic viscosity.¹⁾ The chains are isolated and the solution properties do not significantly differ from those of nonassociating polymers. The associating polymers end-capped with hydrophobic groups form flowerlike micelles above a critical micellar concentration that depends on the molecular weight of backbone and size of hydrophobic groups.²⁾ The numbers of molecules which form a micellar cluster vary from 10 to 80.³⁾ When the concentration in solutions of multisticker polymers is increased above the overlap thresholds, the aggregation of two or more hydrophobes from different polymers takes place and an association

network is developed over the system. In semidilute solutions of polymers with hydrophilic endgroups, a three-dimensional network is also constructed because two flowerlike micelles can be connected by bridging. Due to intrachain and interchain associations, the solutions of associating polymers exhibit unique rheological properties.^{4,5)} One of the most interesting features is a shear-thickening flow profile.^{6,7)} When the polymer chains are extended in shear fields, the hydrodynamic forces may increase the number of interchain associations, owing to the breakdown of intrachain associations.^{8,9)} The shear-thickening flow is induced by the decrease in entropy of polymer chain in the network during extension by shear.¹⁰⁾

The addition of low concentrations of polymer often causes flocculation in colloidal suspensions by bridging, in which one polymer chain adsorbs onto two or more particles to bind them together.^{11,12)} Since the associating polymers create a supermolecule in series due to the association of hydrophobic groups, the particles can be connected by the intermolecular cross-linking of several chains. At low polymer concentrations, the suspensions are flocculated by

bridging.¹³⁾ When the associative interactions for the particle surfaces are very weak, the associating polymers at relatively high concentrations can induce depletion flocculation in similar manner that the suspensions containing nonadsorbing polymer are flocculated.^{14,15)} Depending on the population of hydrophobes per molecule and adhesion energies for hydrophobe-hydrophobe and hydrophobe-surface, the suspensions are flocculated by different mechanisms. For model associating polymers with hydrophobic end groups, Santore *et al.*^{16,17)} have statistically calculated the fluid-fluid or fluid-solid transition as a function of association energies. Their theory is successful in determining the phase diagram of suspensions containing associating polymers and in predicting the boundaries for bridging and depletion flocculation.

The associating polymers receive increasing interests as thickeners. The interest stems from the need in industries to accurately control the solution viscosity under a variety of shear conditions. In application to paint and coating technology, it is important to understand the associating interactions between polymer chains and particle surfaces. The suspensions which contain associating polymers are highly interacting systems and the flocculated structures and rheological properties are determined by a dynamic equilibrium between hydrophobe adsorption at particle surface and hydrophobe association in the suspension medium. In this paper, the effect of associating polymers on the rheology of colloidal suspensions is studied in relation to adsorption behavior.

2 Experimental Section

Materials. The suspensions were composed of polystyrene particles, associating polymer, and water. The polymer particles with a diameter of 124 nm were formed by emulsion polymerization. The stock suspension without polymers was electrostatically stabilized. The associating polymer was hydrophobically modified ethoxylated urethane (HEUR) (RM-825 from Rohm and Haas), the molecular weight of which was about 2.5×10^4 . The hydrophobes are incorporated as terminal groups. The suspensions were prepared at a particle concentration of 30% by volume. This was accomplished by diluting

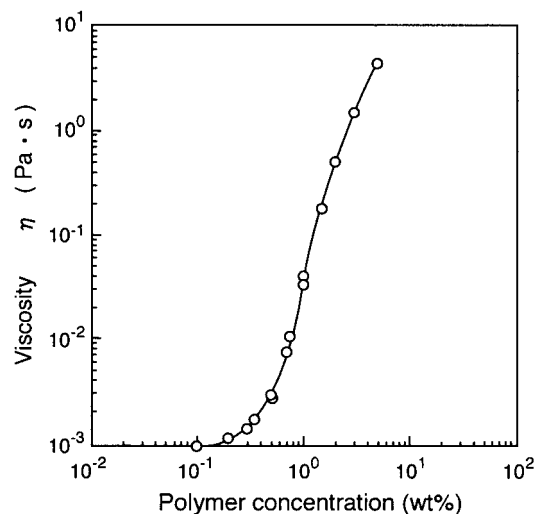


Fig.1 Viscosity plotted against the concentration for aqueous solutions of HEUR associating polymer.

the stock suspension with calculated weights of 25 wt% HEUR solution. The concentration of associating polymer was in the range of 0 - 1.7% by weight based on the water. The rheological measurements were carried out after the suspensions were stored at 25 under gentle shear on a rolling device for one week. The suspensions showed no time dependence. Because of initial conditioning prior to measurements, the results were highly reproducible.

Methods. Steady-shear viscosity, creep behavior, and dynamic viscoelasticity were measured using a parallel plate geometry on a stress-controlled rheometer (Haake Rheo-Stress RS100). The diameter of plates was 20 mm and the gap between two plates was 0.8 mm. The surfaces of both plates were serrated to prevent wall slip. By combining the steady-flow and creep measurements, the viscosity was determined in the range of shear rates from 2.0×10^{-5} to 3.0 s^{-1} . The frequencies were from 8.9×10^{-2} to $6.3 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ and strain amplitude was from 2.0×10^{-4} to 4.0 in dynamic measurements. The temperature was 25 for all runs.

The suspensions were centrifuged at 1000 g for 2 h. The final sedimentation volume gives the concentration of the dispersed phase, from which the surface separation in the flocs can be determined. The amount of polymer adsorbed on the particles was also calculated from the viscosity of supernatant solution of dilute suspensions which contain sufficient adsorbing polymer.

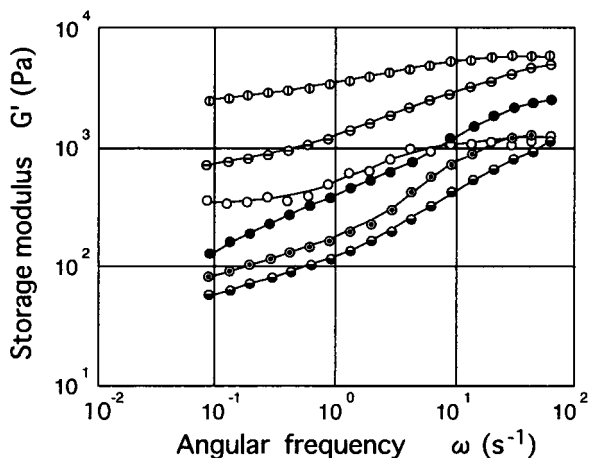


Fig.2 Frequency dependence of storage modulus for suspensions at different polymer concentrations: 0.3(○); 0.5(□); 0.8(△); 1.0(◇); 1.5(●); 1.7 wt%(■).

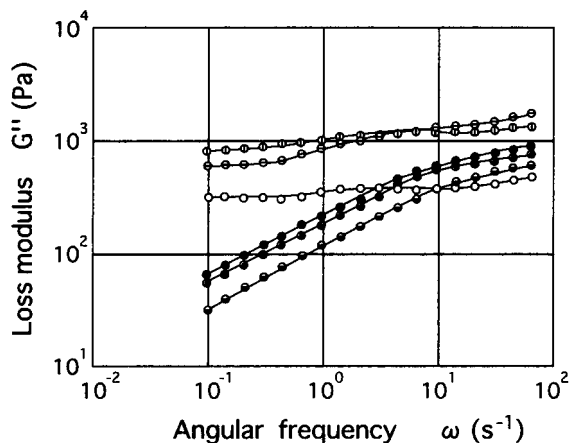


Fig.3 Frequency dependence of loss modulus for suspensions at different polymer concentrations: 0.3(○); 0.5(□); 0.8(△); 1.0(◇); 1.5(●); 1.7 wt%(■).

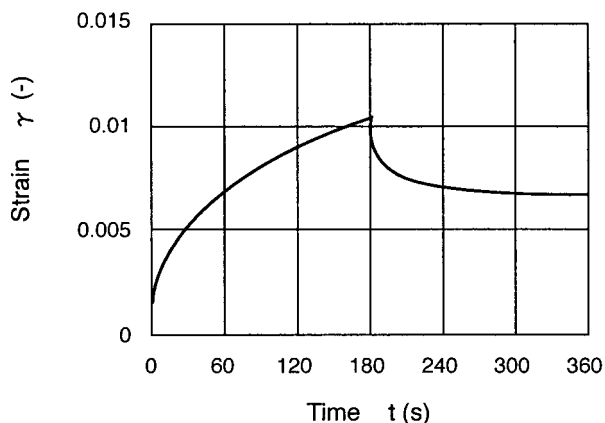


Fig.4 Creep and recovery curve at a shear stress of 5.0 Pa for suspension in a 0.5 wt% polymer solution.

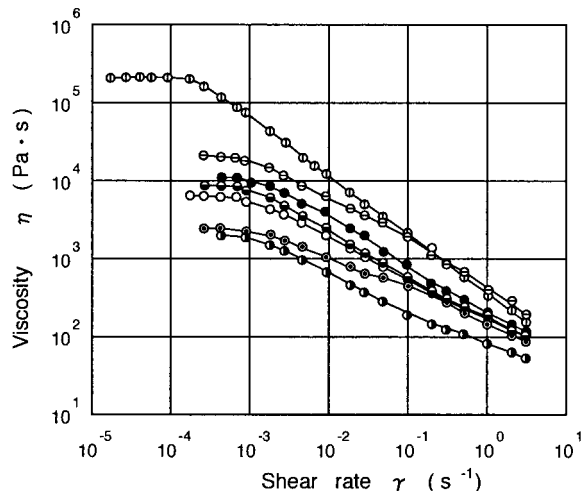


Fig.5 Shear rate dependence of viscosity for suspensions at different polymer concentrations: 0.3(○); 0.5(□); 0.8(△); 1.0(◇); 1.2(●); 1.5(■); 1.7 wt%(▲).

3 Results

Fig.1 shows the viscosity plotted against the concentration for aqueous solutions of HEUR polymer. The flow can be approximated as Newtonian in the entire range of shear rates, irrespective of concentration. The viscosity slowly increases at first and the increase is accelerated. Beyond a certain level, the plots are correlated by a straight line, the slope of which is about 3.6. In very dilute solutions, each polymer chain forms an isolated loop by association of hydrophobes on the ends. Above a critical micellar concentration, the flowerlike micelles are made by aggregation of many chains. Further increase in polymer concentration causes micellar bridging and eventually results in the formation of three-dimensional network of unbounded micelles. The solutions of nonassociating linear polymers show very similar concentration dependence of zero-shear viscosity. It is generally accepted that the zero-shear viscosity varies as the 3.4 power of the concentration, when the transient network is developed by entanglements above the overlap concentration. In HEUR solutions, the critical polymer concentration at the onset of association network is estimated to be 0.5 wt%.

By using dilute suspensions, the adsorbance of polymer was measured and the value determined was 90 mg/g-particles. The thickness of adsorbed layer is estimated to be 24 nm from the Stokes radius obtained

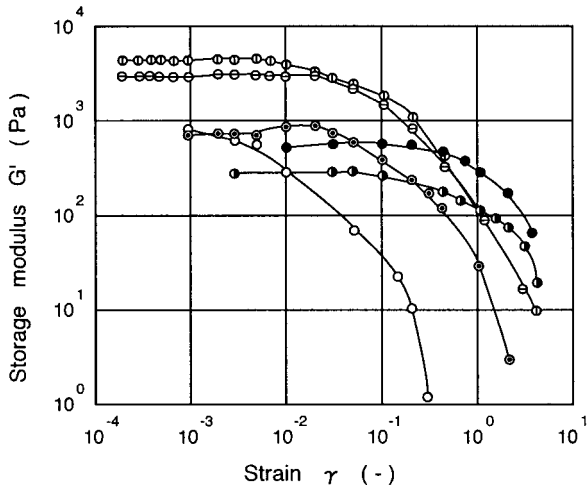


Fig.6 Strain dependence of storage modulus at an angular frequency of 6.28 s⁻¹ for suspensions at different polymer concentrations: 0.3(○); 0.5(□); 0.8(△); 1.0(◇); 1.2(●); 1.7 wt%(■).

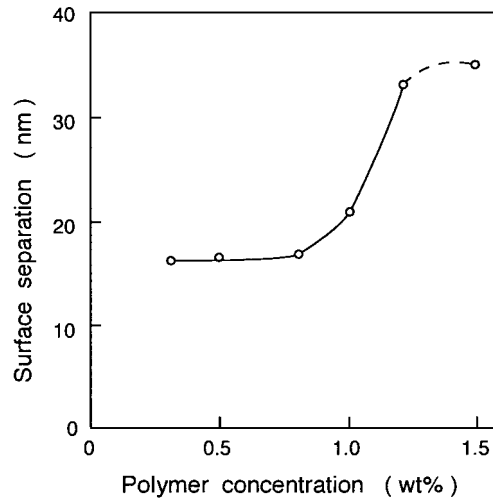


Fig.7 Surface separation in flocs plotted against the polymer concentration.

by the dynamic light scattering. The associating polymer forms a thick adsorbed layer on the particle surface. The maximum polymer concentration in the sample suspensions was 1.7 wt%, where the association network is possible in solution. However, if the particles were completely isolated, the surface would be highly covered with polymer. It is inferred that no polymer chains remain in the solution phase of suspensions.

Fig.2 and Fig.3 show the frequency dependence of storage modulus G' and loss modulus G'' , respectively, for 30 vol% suspensions at different concentrations. In flocculated suspensions dispersed in polymer solutions, the viscoelastic function generally shows a plateau at low frequencies. The elastic responses at low frequencies are considered to be a manifestation of three-dimensional network of particles. The network structure provides an additional relaxation process. However, the clear plateau was not observed for the sample suspensions. Especially at polymer concentrations above 0.8 wt%, both the moduli rapidly decrease with decreasing frequency. The lack of plateau in frequency-dependent curve can be attributed to the rapid relaxation process.

Fig.4 shows the creep and recovery curve at a shear stress of 5.0 Pa for a suspension in a 0.5 wt% polymer solution. The stress was instantaneously applied, maintained constant for 180 s, and suddenly removed.

The strain generated at the disk edge was calculated from the rotation angle of upper disk. The strain curve comprises three regions; instantaneous, retardation, and constant rate. At the longest times, the strain linearly increases with time. The constant-rate strain is due to viscous flow. The instantaneous deformation on the application or removal of stress is induced by elasticity. Therefore, the suspensions are characterized as elastic liquids. The instantaneous strain and viscous flow were observed for all suspensions in the presence of associating polymers.

Fig.5 shows the shear rate dependence of viscosity for suspensions at different polymer concentrations. The 30 vol% suspension without polymers is Newtonian with a viscosity of 4.2×10^{-3} Pas. The addition of polymer leads to an increase in viscosity and the overall flow profile becomes shear-thinning. Because the viscosity of suspensions is considerably higher when compared to that of noninteracting suspension, the suspensions may be highly flocculated by associating polymer. The shear-thinning flow can be explained by the shear-induced breakdown of flocculated structures. In general, the flocculated suspensions show the plastic responses when the three-dimensional network of flocs is developed over the system. However, the viscosity of sample suspensions is constant at very low shear rates. It must be stressed that the suspensions flocculated by

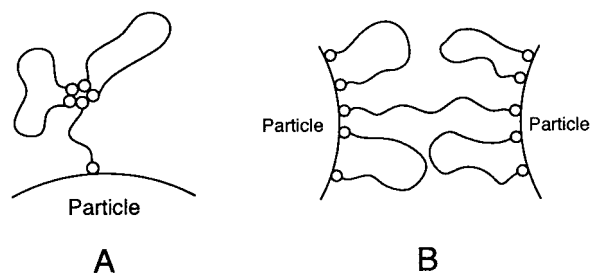


Fig.8 Schematic pictures of adsorption and bridging conformation. (A)adsorption on isolated particle, (B) direct bridging.

associating polymers are Newtonian in the limit of zero shear rate. The Newtonian flow profiles were previously reported.¹⁸⁾ Another interesting point is that the zero-shear viscosity increases at first, decreases, and then increases as the polymer concentration is increased. The effect of associating polymer on the viscosity behavior of suspensions is very complicated. This implies that the degree of flocculation and particle-particle interactions are strongly affected by the polymer concentration.

Many structuring fluids such as suspensions and polymer solutions show nonlinear viscoelasticity under large deformation. At very low strains, the storage modulus shows very little dependence on the strain. Under large strains, the storage and loss moduli are drastically decreased. The rapid decrease of moduli can be related to the breakdown of internal structures. To examine the nonlinear elastic effect, the strain dependence of the storage modulus was measured at an angular frequency of 6.28 s^{-1} . Fig.6 shows the results for suspensions at different polymer concentrations. The critical strain at the onset of rapid drop of storage modulus increases with polymer concentration, whereas the modulus in the linear region is not a monotonous function of polymer concentration, but shows a maximum at 0.5 wt%. The suspensions at polymer concentrations above 1.2 wt% are highly elastic even under large strains in nonlinear

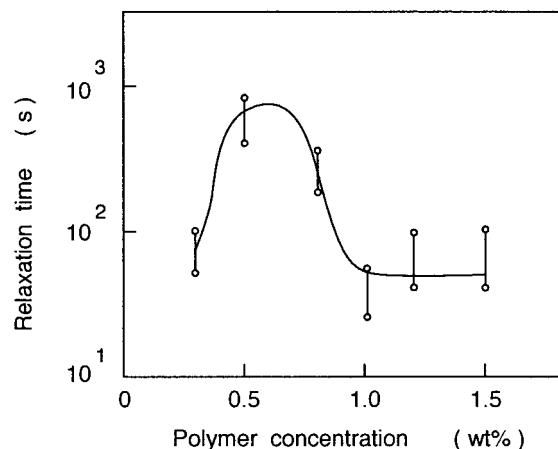


Fig.8 Schematic pictures of adsorption and bridging conformation. (A)adsorption on isolated particle, (B) direct bridging.

region. In addition, it is interesting to note that the curve of suspension with 1.0 wt% polymer shows a maximum at strains around 2×10^2 .

From Fig.2 - Fig.6, the effect of associating polymer on the rheology of suspensions can be summarized as follows: (a) The addition of small amounts of associating polymer causes an increase in dynamic viscoelastic functions and viscosity of colloidal suspensions. The associating polymer acts as a flocculant. (b) The suspensions flocculated by the associating polymers behave as liquids in the limit of zero shear rate. No yield stress is generated irrespective of degree of flocculation. (c) Since the full coverage of particle surface with polymer chains is not achieved in the sample suspensions, one can expect that the degree of flocculation increases with polymer concentration. However, the rheological values are not given by a simple function of polymer concentration.

To understand the flocculation mechanism, the surface separation is examined through the sedimentation experiments. The surface separation is determined from the mean distance between particle surfaces, on the assumption that the particles are arranged in random sphere packing in the sediment. The suspensions at polymer concentrations of 1.5 wt% and 1.7 wt% were not separated into two layers and hence the particle concentration in the floc is 30 vol%.

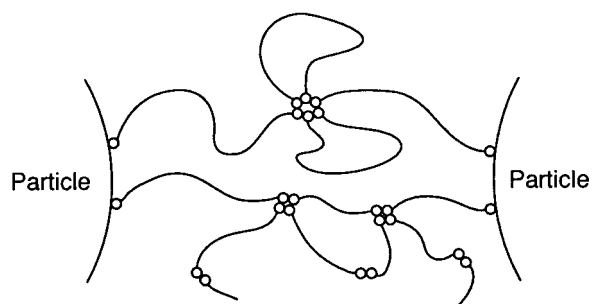


Fig.9 The longest relaxation time plotted against the polymer concentration.

Also, the clear supernatant solution was not obtained for suspension at 0.3 wt% although the system was separated into very viscous paste and opaque liquid. The viscous paste may be composed of sediment of flocculated particles and the opaque liquid of noninteracting particles. Therefore, at a polymer concentration of 0.3 wt%, the sedimentation volume of viscous paste was used for estimation. Fig.7 shows the surface separation plotted against the polymer concentration. The surface separation increases with polymer concentration. This suggests that the bridging conformation and the resultant particle-particle interactions vary with the concentration of associating polymer.

4 Discussion

In bridging flocculation, the particle-particle bond is formed by adsorption of loops extending from one particle to another particle. Since the polymer chain may attach to the surface at many points and not be able to desorb simultaneously from all sites, bridging flocculation is essentially irreversible in ordinary conditions. The polymer bridge is not broken down unless the external shear is applied. The flow of highly flocculated suspensions is plastic with infinite viscosity. However, the sample suspensions show Newtonian flow at low shear rates. This indicates that the particle-particle bonds formed by polymer bridges are constantly forming, breaking, and re-forming in a quiescent state. The unusual rheological behavior of associating polymer arises from the reversible associations of hydrophobic groups. Since the associating polymers do not have strong affinity for the particle surface, the adsorption-desorption process

reversibly takes place by thermal energy. The intrinsic mechanism of flocculation induced by associating polymers is the reversible bridging.

In suspension with 0.3 wt% polymer, the three-dimensional network of flocs may be constructed over the system, because the elastic responses appear at low frequencies and the viscosity is considerably higher compared with that of medium. The distribution of particles in the flocs and the network formation process are often described through percolation theory.¹⁹⁻²²⁾ Percolation theory that deals with the distribution of cluster sizes for particles distributed in an infinite lattice composed of sites linked together by bonds. In suspensions flocculated by polymer bridging, the flocs are considered to consist of sites (particles) connected by bonds (bridges). Therefore, the effect of polymer concentration on the floc structure can be analyzed as the bond percolation process. In the bond percolation, the network of unbounded floc is constructed when the occupancy of bonds in a lattice whose sites are fully occupied exceeds a critical value, p_c^B . According to the empirical equation²⁵⁾ for the bond problem, the percolation threshold for various three-dimensional lattices is $z p_c^B = 3/2$, where z is the coordination number. In previous work,^{23,24)} we have reported that the percolation network is expected when the surface coverage is increased beyond about 0.25 for suspensions flocculated by reversible bridging of nonassociating polymers. However, the surface coverage achieved in a suspension with 0.3 wt% polymer is 0.08. In suspensions flocculated by associating polymer, the network structure can be developed at very low coverage.

From the adsorption experiments, the thickness of adsorbed layer is 24 nm, if the suspension is isolated to noninteracting particles. In flocculation process, the particles must approach to a distance of the adsorbed layer. However, the bridging distance in flocs is estimated to be 16 nm through the sedimentation experiments. The adsorbed layer is reduced to a great extent by bridging. It looks likely that the adsorbed situation of polymer chains on isolated particles can be different from bridging conformation between two particles.

In adsorption of associating polymers, the layer may

consist of chains with both hydrophobes and part of the backbone on the particle surface at very low coverage. As the coverage is increased till near full coverage, the chains may adopt a stretched conformation with only one hydrophobe attached to the surface. The hydrophobes extending into the solution can form micelles. The multilayer adsorption due to micellar formation might account for the large value of thick layer.²⁶⁾ At polymer concentrations of 0.5 wt% and 0.8 wt%, the suspensions have high storage modulus. Because of very low concentrations, no residual chains remain in solution phase. The polymer chains can effectively form bridges between particles. Considering that the hydrophobic groups are incorporated on the ends, one polymer chain is directly adsorbed onto two particles to bind them together. The direct connection may be supported by a fact that the surface separation is relatively short. The difference in adsorbed configuration is schematically expressed in Fig.8.

The rheological results lead to conclusions that the suspensions flocculated by associating polymers behave as liquids in the limit of zero shear rate and the flocculation is induced by reversible bridging. The creep recovery after the constant-rate deformation is governed by the longest relaxation mechanism. The relaxation time can be determined as the ratio of viscosity to elasticity, where the viscosity is calculated from the constant-rate strain and the elastic modulus from the total recovery. Fig.9 show the longest relaxation time plotted against the polymer concentration. The creep behavior of suspension with 0.3 wt% polymer is nonlinear even at a stress of 0.5 Pa. Hence the attention will be focused on the behavior in the linear range at polymer concentrations of 0.5 wt% and above. The relaxation time increases, goes through a maximum, and decreases, as the polymer concentration is increased. At a polymer concentration of 0.5 wt% where the highest viscosity is achieved, the relaxation time reaches the maximum. The slow relaxation of suspension at 0.5 wt% polymer concentration is inferred from the frequency-dependent curve of storage modulus.

When the polymer concentration is increased, the storage modulus and relaxation time are decreased. In addition, the surface separation is increased although

the adsorbance still does not reach the saturation. In polymer adsorption, the adsorbed conformation strongly depends on the affinity for the solid surface, which is often controlled by the additions of small amounts of surfactant. However, it seems difficult to accept that the adsorption affinity of each polymer for the solid surface is affected by its concentration. In contrast to ordinary irreversible adsorption, the adsorption process of associating polymers is reversible because of weak affinity for particle surface. As a result, a small amount of polymer chains which are not in direct contact with surface exists in solution. Since the association between several chains can occur, nonadsorbed chains can contribute to the particle-particle interactions or bridging conformation. The increase in surface separation may be attributed to the multichain bridging. Fig.10 shows a schematic picture of polymer bridging by interchain associations.

In Fig.6, the decrease in storage modulus at large strain arises from the rupture of polymer bridges. At low polymer concentrations, the forced desorption of polymer chains due to hydrodynamic effect is primarily responsible for the drop of storage modulus, because the particles are connected by direct adsorption of single chain. On the other hand, the particles are connected by bridges of interchain associations at high polymer concentrations. The particle-particle bond may be soft to external force and the multichain bridges can be highly extended in shear fields. Because of flexible bridges, the suspensions containing polymer at high concentrations show the linear viscoelastic responses in a wide range of strain. In suspension flocculated by reversible bridging of nonassociating polymers, the strain-dependent curve of storage modulus at a constant frequency shows a rapid increase when the strain is increased above a critical level.^{27,28)} The force generated by rapid extension of bridges within the lifetime is responsible for the high elasticity at large strains. The indication of maximum in the strain-dependent curve of storage modulus observed for the suspension with 1.0 wt% polymer can be explained by the same rheology.

5 Conclusions

The addition of small amounts of associating

polymer causes flocculation of colloidal suspensions by reversible bridging. Since the polymer bridges are forming and breaking by thermal energy, the suspensions behave as liquids in the limit of zero shear rate. At low polymer concentrations, the polymer chains effectively form bridges between particles. The high storage modulus and short surface separation imply that one polymer chain is directly adsorbed onto two particles to bind them together, because the hydrophobic groups are incorporated on the ends. As the polymer concentration is increased, the relaxation time of suspensions decreases and the surface separation increases. The suspensions at high polymer concentrations are highly elastic even under large strains in nonlinear region. The particles may be connected by bridges of interchain associations that are soft and flexible. The conformation of adsorbed polymer and mechanical properties of bridges vary strongly depending on the particle and polymer concentrations.

This paper was published in *Langmuir*, Vol.18, No.6, p.1968-1973(2002).

References

- 1) Lundberg, R.D.; Phillips, R.R. *J. Polym.Sci., Polym.Phys. Ed.* **1982**, *20*, 1143.
- 2) Wang, Y.; Winnik, M. *Langmuir* **1990**, *6*, 1437.
- 3) Pham, Q.T.; Russel, W.B.; Thibeault, J.C.; Lau, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2996.
- 4) Lundberg, R. D.; Makowski, H. S. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 1821.
- 5) Jimenez-Regalado, E.; Selb, J.; Candau, F. *Langmuir* **2000**, *16*, 8611.
- 6) Duvdevani, I.; Agarwal, P. K.; Lundberg, R. D. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, *22*, 499.
- 7) Jenkins, R. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S. *ACS Symp. Ser.* **1991**, *462*, 222.
- 8) Witten, T. A.; Cohen, M. H. *Macromol.* **1985**, *18*, 1915.
- 9) Biggs, S.; Selb, J.; Candau, F. *Langmuir* **1992**, *8*, 838.
- 10) Vrahopoulou, E. P.; McHugh, A. J. *J. Rheol.* **1987**, *31*, 371.
- 11) Iler, R.K. *J. Colloid Interface Sci.*, **1971**, *37*, 364.
- 12) Fler, G.J.; Lyklema, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *46*, 1.
- 13) Sperry, P.R.; Thibeault, J.C.; Kastanek, E.C. *Adv. Org. Coatings Sci. Technol.* **1987**, *9*, 1.
- 14) Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1255.
- 15) Asakura, S.; Oosawa, F. *J. Polymer Sci.* **1958**, *33*, 183.
- 16) Santore, M.M.; Russel, W.B.; Prud ' homme, R.K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1317.
- 17) Santore, M.M.; Russel, W.B.; Prud ' homme, R.K. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3821.
- 18) Santore, M.M, Russel, W.B.; Prud ' homme, R.K. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1990**, *90*, 323.
- 19) Otsubo, Y. *Langmuir* **1990**, *6*, 114.
- 20) Otsubo, Y.; Nakane, Y. *Langmuir* **1991**, *7*, 1118.
- 21) Buscall, R.; McGowan, I.J.; Mills, P.D.A.; Stewart, R.F.; Sutton, D.; White, L.R.; Yates, G.E. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **1987**, *24*, 183.
- 22) Mall, S.; Russel, W.B. *J. Rheol.* **1987**, *31*, 651.
- 23) Ziman, J. M. *J. Phys. C* **1968**, *1*, 1532.
- 24) Otsubo, Y. *Langmuir* **1992**, *8*, 2336.
- 25) Otsubo, Y. *J. Rheol.* **1993**, *37*, 799.
- 26) Pham, Q.T.; Russel, W. B.; Lau, W. *J. Rheol.* **1998**, *42*, 159.
- 27) Otsubo, Y. *Langmuir* **1999**, *15*, 1960
- 28) Otsubo, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *215*, 99.



R&D本部
基盤技術研究センター
レオロジー・界面
化学研究室
室長
堀米 操
HORIGOME Misao



千葉大学
工学部
都市環境システム学科
教授
大坪 泰文
OTSUBO Yasufumi

New Hyperbranched Polyesters for UV-Curing

Rainer B. FRINGS and Matthias WEND

Hyperbranched polymers are attractive for UV-applications, because they reduce viscosity and improve coating properties. Present hyperbranched polyesters with (meth)acrylate branch-ends are synthesized by modification of OH- or COOH-terminal hyperbranched polyesters in at least two steps. We present a one-step process, directly leading to hyper-branched polyesters with acrylate branch-ends, which is based on the Diels-Alder reaction of defined ratios of polyfunctional sorbic esters with acrylates of lower functionality. The sorbates are easily accessible from polyols and sorbic acid. A new polymerisation process without the involvement of any organic solvent allows the synthesis of hyperbranched polyesters of different structures, directly usable as binders or additives in UV-curable systems. Examples show the effects of these new products on varnish viscosity, UV-curability, shrinkage, film properties and adhesion.

1 Introduction

Recently hyperbranched polymers, mainly polyesters, have attracted a lot of interests in industry for several reasons:

- Concentrated solutions and melts of hyperbranched polymers have lower viscosities than those of linear polymers of comparable molecular weights and monomer units.
- Since reactive groups are located at the ends of the individual branches and therefore at the periphery of the macromolecules, they are easily accessible for further reactions.
- With increasing molecular weight the molecular diameter and the number of end-groups are growing. Such properties make hyperbranched polymers extremely interesting for UV- and EB-curing applications, if they contain acrylate, or at least methacrylate end-groups. In addition to the aforementioned properties, they should be odourless and non-irritating and do not require registration, due to the high molecular weights.

Several hyperbranched polyesters with acrylate or methacrylate end-groups have been described in recent years.¹⁻⁴⁾ Common to all these developments is that preformed hyperbranched polyesters with either -OH or -COOH groups, made by polycondensation of AB₂-monomers like 2,2-dimethylolpropionic acid,⁵⁾ or A₂B₃-monomers like trimellitic acid anhydride + pentaerythritol,⁶⁾ are either esterified with acrylic acid²⁾ or reacted with glycidylmethacrylate.⁴⁾ These products

demonstrated the promising behaviour of hyperbranched polyesters in UV-curing but need at least two-step syntheses.

Our own development of hyperbranched polyesters for UV-curing was guided by the following considerations:

- The synthesis of hyperbranched polyesters with acrylate end-groups should be a one-step process.
- The process should allow the synthesis of hyperbranched polymers of wide structural variety with different properties like UV-reactivity or viscosity.
- The polymerisation must occur without or at least with controllable side-reactions.
- Commercial products, favourably acrylates, should be used as main components.

2 Synthesis of Hyperbranched Polyesters with Acrylate End-Groups

A possible reaction, which could fulfil the aforementioned requirements, is the Diels-Alder reaction between sorbic and acrylic acid esters. Though this reaction is old,^{7,8)} it has been neither well

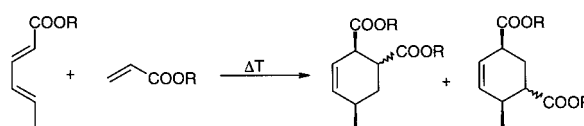


Fig.1 Products of the Diels-Alder reaction between sorbic- and acrylic acid ester.

Table 1 Molar Compositions for the Gelation-free Diels-Alder Polymerisation

| Polyester type | sorbate functionality f_s | acrylate functionality f_a | sorbate/acrylate molar ratio |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| S ₃ A ₂ | 3 | 2 | 1:3 |
| S ₄ A ₂ | 4 | 2 | 1:4 |
| S ₄ A ₃ | 4 | 3 | 1:4 |
| S ₆ A ₂ | 6 | 2 | 1:6 |
| S ₆ A ₃ | 6 | 3 | 1:6 |
| S ₆ A ₄ | 6 | 4 | 1:6 |

S₃₋₆ denotes the functionality of the sorbate and A₂₋₄ that of the acrylate.

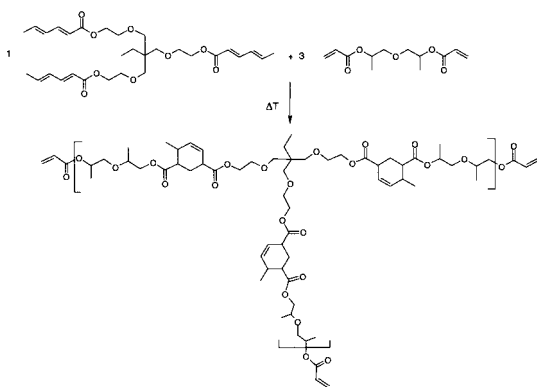


Fig.2 Idealised presentation of the Diels-Alder polymerisation to form hyperbranched polyesters with acrylate end-groups.

investigated nor commercially used. Sorbic acid is now widely used as a food preservative and is being produced in increasing quantities world-wide.

2.1 Model Studies

The Diels-Alder reaction was studied with monosorbates and monoacrylates to define the reaction temperature range and the kinetics, and to investigate possible side reactions. The reaction proceeds at temperatures between 100 and 140 °C, illustrated in Fig.1, without any detectable side reaction, if the unwanted thermal acrylate polymerisation is suppressed by usual quantities of polymerisation inhibitors.

Product analysis showed, that four Diels-Alder adducts were formed, two positional isomers, 4-methylcyclohex-5-ene-1,2-dicarboxylic acid ester and 4-methylcyclohex-5-ene-1,3-dicarboxylic acid ester, each as two stereoisomers.

The Diels-Alder reaction can be performed either

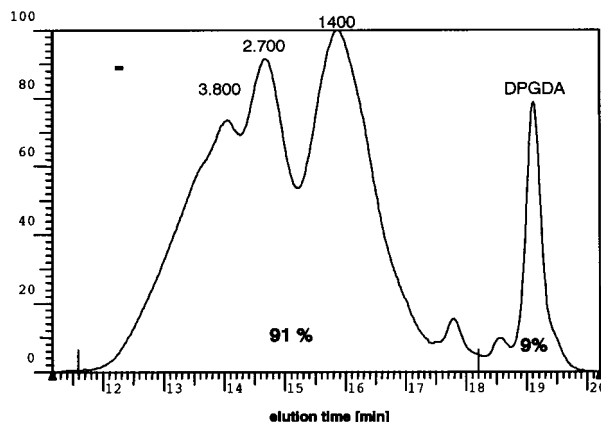


Fig.3 GPC (RI) of a Diels-Alder polymerisation of TMP-(2.5EO/OH)-TS + DPGDA in xylene at 135 °C
 $M_N = 1,860$ g/mole; $M_w = 3,200$ g/mole,
 $D = 1.72$, viscosity: 1.5 Pas/25 °C

in bulk or in solution. In any case it is a relatively slow reaction, even at 130-140 °C. Under similar reaction conditions, the overall rates of reactions between bifunctional sorbates and monoacrylates and between monosorbates and diacrylates were higher.

The self-dimerisation of sorbic esters, which might lead to premature gelation during Diels-Alder reaction and which cannot be inhibited like the acrylate polymerisation needs much higher temperatures and longer times than the Diels-Alder reaction between sorbates and acrylates. Therefore it plays no role in the formation of hyperbranched polyesters by Diels-Alder polymerisation, which could be also proved by the analysis of these polyesters.

2.2 Hyperbranched Acrylate Polyester Synthesis

We found, that hyperbranched acrylate polyesters (HBAPE) are formed by Diels-Alder polymerisation of a polyfunctional sorbate with a polyfunctional acrylate with at least one reactive group less than the sorbate without premature gelation, if the acrylate groups are always in excess.

These conditions are fulfilled for the hyperbranched acrylate polyesters, if the following molar ratios between sorbates and acrylates, listed in Table 1, are used.

A reversal of these conditions e.g. A₃S₂, lead to polymers containing predominantly sorbate endgroups.

The simplest case, if one mole of a trisorbate is

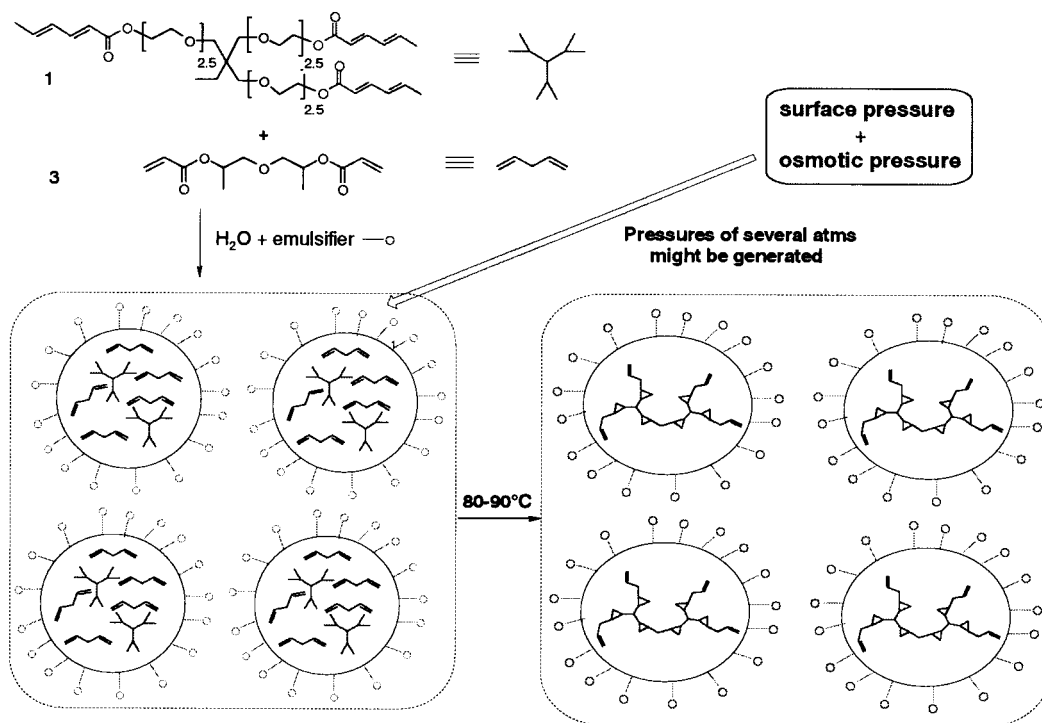


Fig.4 General scheme for the Diels-Alder polymerisation in aqueous phase.

reacted with 3 moles of a diacrylate, is shown in Fig.2 the example being for ethoxylated TMP-trisorbate + DPGDA.

For simplicity, only the methylcyclohexene-1,3-ester groups are depicted, but also the other isomers are formed.

The necessary polyfunctional sorbates can be synthesized from sorbic acid and commercial polyols like trimethylolpropane (TMP), di-trimethylolpropane or pentaerythritol and their ethoxylated or propoxylated derivatives by conventional methods.

Suitable polyfunctional acrylates, which are

commercially available, are liquid or low-melting-point di- and triacrylates of well-defined structures.

The Diels-Alder reaction gives a range of oligomeric adducts, having acrylate end-groups predominantly. The reaction of trimethylolpropane-(2.5EO/OH)-trisorbate (TMP-(2.5EO/OH)-TS) with dipropylene-glycoldiacrylate (DPGDA) in refluxing xylene (135 °C) for 2.5 h result in a polymer mixture, whose GPC-curve (RI-trace) is shown in Fig.3. We can assign the main peaks to the following oligomers:

1,400 g/mole: 1S₃A₂, 2,700 g/mole: 2S₃A₂, 3,800 g/mole: 3S₃A₂.

Table 2 Results of Aqueous Diels-Alder Polymerisation Experiments

| type | Polymer composition | M _N [g/mole] | M _w [g/mole] | residual [GPC-%] | Viscos. [Pas/25 °C] |
|------|--|----------------------------|----------------------------|---------------------|------------------------|
| 1 | TMP-(0.8EO/OH)-TS+DPGDA | 1,190 | 2,370 | 10 | 3.1 |
| 2 | S ₃ A ₂ TMP-(2.5EO/OH)-TS+DPGDA | 1,530 | 4,160 | 11 | 1.02 |
| 3 | TMP-(2.5EO/OH)-TS+HDDA | 1,830 | 10,000 | 16 | 0.67 |
| 4 | S ₄ A ₂ Penta-(0.75EO/OH)-TS+DPGDA | 1,700 | 3,300 | 14 | 17.92 |
| 5 | Penta-(0.75EO/OH)-TS+TMPTA | 2,310 | 9,700 | 23 | 39.9 |
| 6 | S ₄ A ₃ Penta-(0.75EO/OH)-TS+TMPEOTA | 3,050 | 9,400 | 28 | 2.8 |
| 7 | DiTMPTS+TMPEOTA | 3,250 | 13,100 | 26 | 8.6 |

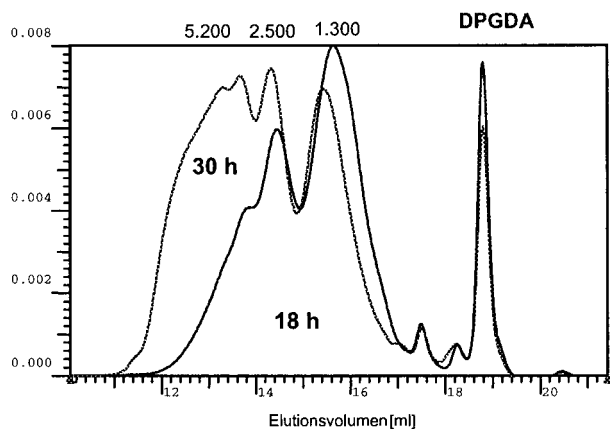


Fig.5 Comparison of the molecular weight distributions of an emulsion polymerisation of TMP-(2.5EO/OH)-TS + DPGDA after 18 and 30 h at 93 °C.

18 h/93 °C :

$M_N = 1,590$, $M_W = 2,400$ g/mole,
 $D = 1.51$; viscosity: 0.9 Pas/25
 residual DPGDA: 11% (GPC)

30 h/93 °C :

$M_N = 2,460$, $M_W = 5,440$ g/mole,
 $D = 2.21$; viscosity: 9.3 Pas/25
 residual DPGDA: 7% (GPC)

The residual acrylate content is also typical for the sorbate/acrylate Diels-Alder polymerisation. As the sorbate monomer content is much lower or undetectable, the oligomers must have also some sorbate end groups from incomplete Diels-Alder polymerisation.

Because the Diels-Alder polymerisation in bulk or solvent above 110 °C is not well controllable, a proprietary aqueous emulsion process in which the Diels-Alder polymerisation is performed was developed. This method is generally applicable to all water-immiscible monomers and allows the reproducible synthesis of hyperbranched polyesters without gelation. Diels-Alder reactions in aqueous phase were first used for the synthesis of sensitive natural products,^{10,11)} but are not yet used for polymerisation to the best of our knowledge. It is assumed, that surface- and osmotic pressure act on the monomer oil-droplets, which thus constitute micro-autoclaves.

Mixtures of polyfunctional sorbates and acrylates are stirred into degassed water with an emulsifier at its critical micelle concentration and heated to 90-95 °C. Molecular weights and residual acrylate contents depend on the polymerisation time and temperature.

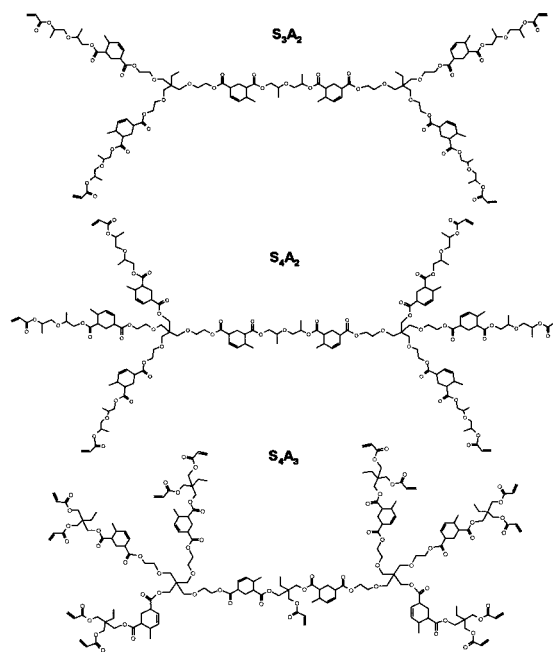


Fig. 6 Idealised HBAPE oligomer structures, each with two sorbate branching units.

After polymerisation, the lower organic polyester phase is separated and the included water removed. This process is depicted in Fig.4.

The aqueous process leads to comparable molecular weights and residual acrylate contents to the solvent-borne process, but at a much lower temperature of 90-95 °C. It is more reproducible and safe, however, it needs reaction times of 18 - 20 hours. Further advantages are the simple work-up and the complete avoidance of organic solvents.

Results of aqueous Diels-Alder polymerisation experiments with a narrow selection of the tested tri- and tetrasorbate and di- and triacrylate combinations are listed in Table 2.

Molecular weights and residual acrylate contents can be controlled by variation of the reaction time and temperature. Molecular weights and polydispersities increase and residual acrylate contents decrease with increasing reaction time at constant temperature as shown in Fig.5.

Idealised structures of S_3A_2 -, S_4A_2 and S_4A_3 -oligomers, each with two sorbate units, either TMP-(1EO/OH)-trisorbate or penta-(0.75EO/OH)-tetrasorbate, which are completely reacted either with dipropylenglycoldiacrylate (DPGDA) or

trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA) having molecular weights between 2,300 and 3,300 g/mole and thus within the molecular weight distributions of Table 2 are shown in Fig.6.

It is evident that the number of acrylate end-groups increases with the functionality of the sorbate monomer, which constitute the branching unit, and that only S₄A₃-oligomers approach a real dendritic or hyperbranched structure.

This aqueous Diels-Alder polymerisation process allows the easy and reproducible synthesis of all types of hyperbranched acrylate polyesters (HBAPE) from water-immiscible polyfunctional sorbates and many commercially available acrylates of defined structure. Especially useful acrylate monomers are low viscous and cheap acrylates like di- and tripropyleneglycoldiacrylate (DPGDA, TPGDA), trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA) and its alkoxyated derivatives (e.g. TMPEOTA) and propoxylated glyceryltriacrylate (GPTA), which are common comonomers in practical UV-coatings and printing inks.

2.3 Analysis of Hyperbranched Polyesters with Acrylate End-Groups

Analytical investigations of the synthesised products except GPC are difficult due to the wide and overlapping signals of the isomeric Diels-Alder adducts and acrylate and sorbate groups in NMR as well as in FTIR. We have analysed the hydrolysed polyesters by GC/MS to verify the formation of the isomeric Diels-Alder adducts. All possible hydrolysis products were synthesised and characterised separately. These analyses reveal the nearly exclusive formation of Diels-Alder adducts with only a negligible content of sorbate dimers. This proves, that sorbate dimerisation is not an important reaction during polymerisation.

Acrylate-titrations revealed, that about 50 - 60% of the sorbate-groups are consumed by the Diels-Alder reaction, so that the polymers must also contain sorbate end-groups, as only small amounts of free polyfunctional sorbate monomers are detectable by GPC.

3 Application of Hyperbranched Polyesters in UV-Curing

We have studied several aspects of the use of the new HBAPes in UV-curing.

- viscosity reduction
- UV-curing reactivity
- shrinkage reduction
- adhesion to metals and plastics, especially aluminium and PET

3.1 Viscosity Reduction by Hyperbranched Acrylate Polyesters

The viscosities of the new HBAPes are higher than those of reactive diluents like DPGDA, TMPTA or GPTA but much lower than those of commercial linear polyester acrylates with 2 - 6 acrylate groups on average, many epoxyacrylates and urethaneacrylates, which are often used as polymeric components to modify film properties. The viscosities increase from the S₃A₂ to the S₆A₄ types in general, but depend on the structure of the used polysorbates and acrylates, the molecular weight distribution and the inevitable residual acrylate content.

Despite their higher viscosity, HBAPes form less viscous varnishes with common reactive diluents than linear polyfunctional polyester acrylates, often used for improving film properties. Fig.7 shows the dilution curves with DPGDA of the hexafunctional polyester acrylate Ebecryl® EB-1870 [UCB] with $M_N = 2,790$ and $M_w = 7,650$ g/mole, of the S₃A₂ HBAPE (entry 2, Table 2) and of the S₄A₃-HBAPE (entry 6, Table 2).

This plot shows, that even the S₄A₃ HBAPE, with

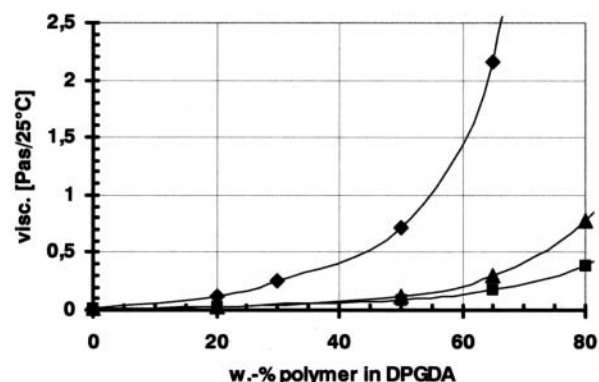


Fig.7 Dilution curves of Ebecryl® EB-1870, S₃A₂- and S₄A₃-HBAPes with DPGDA.
EB-1870, S₄A₃-HBAPE, S₃A₂-HBAPE

its higher molecular weights ($M_N = 3,050$, $M_w = 9,400$ g/mole) can be formulated into varnishes of much lower viscosity than EB-1870. This might be due to the spherical shape of hyperbranched macromolecules, which prevents the physical gelation at high polymer concentrations. As practical consequence, much higher concentrations of HBAPEs can be used than common linear polyester-, epoxy- and urethane-acrylates for the formulation of UV-varnishes and printing inks.

The HBAPE resins are also excellent diluents for highly viscous acrylates like bisphenol-A epoxy acrylates or urethane acrylates. It is possible to dissolve about 30 - 35wt% of aromatic epoxy acrylates or urethane acrylates in a S_3A_2 HBAPE to get viscosities below 600 mPas. Such mixtures contain mostly non-volatile resins and only several percent of free acrylate and can be rapidly cured in the presence of suitable photo-initiators into hard, but still flexible films.

3.2 The UV-Reactivity of Hyperbranched Acrylate Polyesters

The new hyperbranched acrylate polyesters generally have a good UV-reactivity in presence of 3 - 5wt% of common photo-initiators when cured as 6 - 100 μ m thick wet films.

Though the HBAPE resins can be applied as synthesized, they will be normally used in combination with other comonomers. For basic investigations we used DPGDA as a comonomer in order to get comparable results. 5% of Darocure-4265[®], a 1:1 mixture of Lucirin-TPO[®] and Darocure-1173[®], was used as standard photoinitiator and the compositions were cured as 12 - 50 μ m thick wet-films under a FUSION[®] F-120 lamp with a D-bulb at conveyor-speeds between 16 and 75 m/min with incident dose determination by an UVI-Puck[®] [EIT].

UV-curing tests reveal some astonishing properties of HBAPE-varnishes, independent on varnish composition, the chemical structures and molecular weight distributions of the HBAPEs.

Most surprising is the immediate formation of tack free surfaces during UV-curing even at high cure-speeds, when the coating is not yet fully through-cured. This can be observed with all varnishes

containing more than 20% of any hyperbranched acrylate polyester and is in contrast to the usual behaviour of UV- acrylate coatings, where the surface-curing is retarded due to the oxygen inhibition.

Though the cure-rates depend on film-thickness, type of the HBAPE, its content in the varnishes and the used reactive diluents and are not easily determinable due to the rapid surface curing, it is possible to derive some general conclusions, listed in Table 3. These are based on 12 μ m thick coatings, containing 50 - 65wt% HBAPE in DPGDA and 5% photoinitiator having more than >75 double-rubs MEK-resistance after UV-cure.

The different UV-curing reactivities are related to the increasing number of acrylate end-groups per macromolecule for S_3A_2 -, S_4A_2 -, S_4A_3 - and higher branched HBAPE types. The structures shown in Fig.6 are formed from two sorbate groups each, either TMP-(1EO/OH)-trisorbate or penta-(0.75EO/OH)-tetrasorbate, completely reacted with either DPGDA or TMPTA. The corresponding molecular weights and numbers of acrylate end groups are:

S_3A_2 -HBAPE 2,300 g/mole and 4 groups,

S_4A_2 -HBAPE 3,000 g/mole and 6 groups,

S_4A_3 -HBAPE 3,400 g/mole and 13 groups.

As the molecular weights are fairly similar and well within the molecular weight distributions of our synthesized HBAPEs, it becomes evident, that the reactivity of S_4A_3 -HBAPEs must be much higher than that of the other types as their much larger number of reactive end groups leads to more rapid gelation up to the gel-point.

As a more general expression one can estimate Acrylate/Branch (A/B)-ratios in relation to the molecular weight for the three types of HBAPE-resins from the aforementioned standard S_3A_2 - and S_4A_3 -monomer pairs as shown in Fig.8.

Table 3 Dependence of UV-cure-speed on Type of the HBAPE

| HBAPE type | S_3A_2 | S_4A_2 | S_4A_3 |
|--------------------------------------|-----------|----------|----------|
| max. cure-speed [m/min] | 16 - 30 | 25 - 35 | 50 - 75 |
| tack free dose [mJ/cm ²] | 150 - 200 | 90 - 120 | 50 - 75 |

S_3A_2 is entry 2, S_4A_2 entry 4 and S_4A_3 entry 6 of Table 2.

This graph exemplifies the much higher average number of acrylate end groups per macromolecule in S₄A₃-HBAPes compared to the other types, especially at higher molecular weights.

This comparison also shows, that even S₃A₂- and S₄A₂-oligomers of high molecular weights are not really hyperbranched, but should be better called linear-branched polymers. However, even lower molecular weight S₄A₃ oligomers approach a dendritic or hyperbranched structure with a spherical shape.

A practical consequence of these considerations is also, that the relatively low average molecular weights of the synthesized S₄A₃-HBAPes with their associated low viscosities are completely sufficient for rapid curable UV-systems.

3.3 Shrinkage Reduction by Hyperbranched Acrylate Polyesters

The high volume shrinkage of acrylates during radical polymerisation is often a big problem. It can prevent the adhesion of UV-coatings to very smooth substrates like metals and plastics. The shrinkage can be reduced by using acrylates with a high molecular weight per acrylate group = high double-bond equivalent weights (DBEW). Normal low-viscous reactive diluents like DPGDA, TPGDA, TMPTA and GPTA have DBEWs between 100 and 200 g/mole acrylate-group with shrinkage values of >>10%. For comparison, UV-cationic epoxide varnishes have shrinkage values of 4 - 6 % and excellent adhesion e.g. on aluminium foils. Their draw-back is the relatively low cure speed.

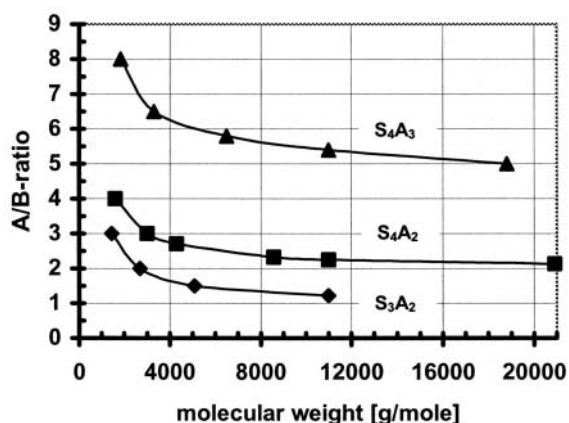


Fig.8 Dependence of Acrylate/Branch (A/B)-ratios of three HBAPe-types on molecular weights.

We expected, that hyperbranched acrylate polyester-based coatings have lower volume-shrinkage and thus better adhesion on difficult substrates and also much higher cure-speeds than photocationic epoxide coatings.

This expectation is based on the higher double-bond equivalent weights of the HBAPes, which can be estimated from the monomers' molecular weights, the resins' M_N -values and the theoretical oligomer structures with the ideal number of acrylate end groups. In a similar way one can also calculate the DBEW-values of acrylate combinations. Fig.9 shows the dependence of the DBEW's of S₃A₂, S₄A₂, S₄A₃ HBAPes (entries 2, 4 and 6 of Table 2) on their molecular weights.

This plot shows that the DBEW's are higher than those of their acrylate monomers DPDGA (DBEW = 121 g/mole acrylate), TMPTA (DBEW = 99 g/mole acrylate) or TMPEOTA (DBEW = 143 g/mole acrylate) and increase with molecular weight, at least for the technical interesting oligomers with molecular weights below ~5,000 g/mole. In contrast to conventional acrylates with comparable DBEWs, the number of acrylate-groups/molecule, however, is much higher. Shrinkage measurements were performed with 50 μ m thick cured films of S₃A₂- and S₄A₃-HBAPes in varied amounts of DPGDA, of S₃A₂-HBAPe/EPAC-1 mixtures and of a conventional EPAC-1 resin in DPGDA for comparison. The S₃A₂-HBAPe was entry 2 and the S₄A₃-HBAPe entry 6 in Table 2. The data were obtained by a density-gradient method for the measurement of the specific density of the cured films and a pycnometric determination of the varnish densities. Calibration by known systems shows an absolute error of $\pm 0.3 - 0.5$ %. The measured shrinkages are shown in Fig.10.

Fig.10 shows, that HBAPe compositions have indeed a much lower shrinkage after curing than conventional compositions like the DPGDA/EPAC-1 comparison. It is also evident, that shrinkage decreases with increasing HBAPe-content, whereas conventional EPAC-1/DPGDA varnishes show increasing shrinkage with increasing DPGDA content. It also demonstrates, that the S₃A₂-HBAPe gives much lower shrinkage-values than the S₄A₃-HBAPe/DPGDA combination, as expected from its much higher

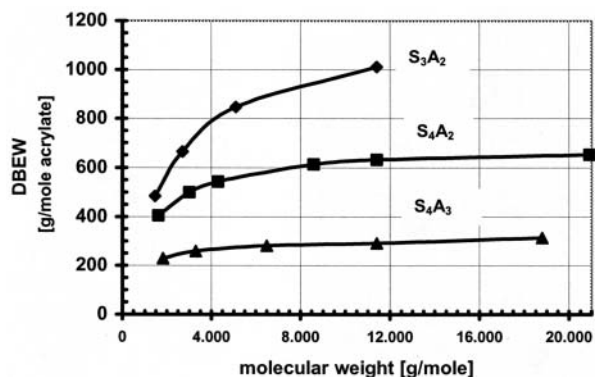


Fig.9 The dependence of double-bond equivalent weights on the molecular weight for three types of hyperbranched acrylate polyesters.

DBEW.

Though an appropriate HBAPE content is also dependent on the desired application viscosity, useful varnishes with 60 - 80 wt% resin have viscosities of 0.3 - 0.7 Pas/25 , even with the more viscous S₄A₃-resins.

3.4 Adhesion Promotion by Hyperbranched Acrylate Polyesters

Parallel to the shrinkage measurements, the adhesion of 12 μm thick films of the tested varnishes on aluminium-plates (Q-panel) and on untreated PET-films was determined by adhesive-tape tests (TESA® 4104 [Beiersdorf]). The tapes remained on the films for 30 minutes before peel-off. This test normally failed with conventional UV-varnishes on both substrates. The results of these adhesion tests are included in Fig.10. The open data points (, ,) denote adhesion failure, whereas the filled points (, ,) stand for full adhesion.

The comparison varnishes behave as expected, because only the varnish with the lowest tested DPGDA concentration of 20 % and a low shrinkage of 6.5 % showed adhesion. However, this composition has an impracticable high viscosity. The same is true for the HBAPE/ EPAC-1 combinations, though they have excellent adhesion.

Most remarkable is the very good adhesion of the S₄A₃-HBAPE varnishes even at low resin contents and thus high shrinkage values of 10 - 11%. Varnishes with the S₃A₂-HBAPE showed adhesion only at much higher resin concentrations and below 9% shrinkage. This difference is probably a consequence of the different

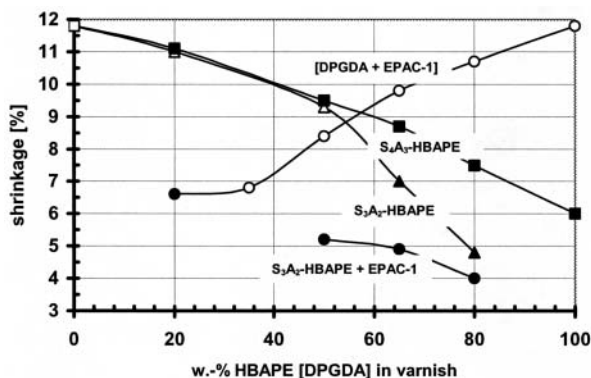


Fig.10 Cured-film shrinkage in dependence on HBAPE [DPGDA] content.

molecular shape of the two HBAPE types and demonstrates, that good adhesion is not only depending on low shrinkage, but also on the structure of the HBAPE. We have studied S₄A₃-HBAPes, also made from penta-(0.75EO/OH)-tetrasorbate but different triacrylates, which had the same shrinkage as the described system but no adhesion on aluminium or PET.

3.5 Other Coating Properties

UV-coatings with hyperbranched polyester resins, especially with S₄A₃-HBAPE, have some other interesting properties besides high UV-reactivity, rapid surface curing and good adhesion. Their UV-cured films have excellent appearance with very good levelling and gloss. The pencil-hardness of even thin films can reach values of 2-3H, but are dependent on the HBAPE concentration. Practical useful systems with hardness values of about 2H contain 50 - 60% of a HBAPE resin and have viscosities of 2 - 400 mPas. Generally the hardness decreases with increasing HBAPE content and becomes impractically low (<B) at concentrations above 70% in the varnish. Such systems, however, can be used as UV-curable primers for conventional pigmented UV-coatings or -printing inks, which have no adhesion on metals or untreated PET. Tests have revealed, that such basecoat/topcoat combinations can have excellent, even cross-hatch adhesion on these substrates and also higher hardness, scratch- and solvent-resistance and a very good-interlayer adhesion.

In addition to the possible high UV-cure-speeds,

they offer excellent film properties like gloss, levelling, flexibility, surface hardness and also good adhesion on difficult substrates like aluminium.

4 Conclusions

The aqueous Diels-Alder emulsion polymerisation of polyfunctional sorbates with acrylates, having at least one function less than the polysorbate, leads to dendritic polyesters with acrylate end groups under controllable and reproducible reaction conditions. The resulting resins contain residual amounts of acrylate monomers due to incomplete polymerisation, but this is no problem for UV-applications. As this process is generally applicable, it is possible to vary the dendritic polymer structure from linear-branched to hyperbranched and also the acrylate end group functionality by variation of the polysorbate and polyacrylate structures and functionalities to design polymers for specific applications and specifications.

Despite their high molecular weights of several thousand g/mole, the new HBAPes are relatively low viscous liquids at least in comparison to linear polyester acrylates.

The UV-reactivity is increasing with the functionality of the sorbate and acrylate HBAPe-monomers, because the number of acrylate end groups is increasing. Very low UV-doses are sufficient for the through-curing of practical coating formulations with tack free surfaces and good adhesion on metals and PET.

Especially S₄A₃-HBAPes are valuable, new resins for UV-curing applications, because they have relatively low viscosities of only several Pas, a high acrylate functionality and good compatibility with many commercial comonomers and can be easily synthesised from a variety of commercial triacrylates.

Permission for modification of Reprint, courtesy PRA¹²⁾

References

- 1) M.Johansson, Th. Glauser, G. Rospo, A. Hult, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 612-618 (2000).
- 2) WO 00/77070 (2000).
- 3) N. Moszner, Th. Volkel, V. Rheinberger, *Macromol Chem. Phys.*, **197**, 621-631 (1996).
- 4) W. Shi, B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1937-1941 (1996).
- 5) E. Malmstrom, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules*, **28**, 1698-1703 (1995).
- 6) U.S. 5,634,118 (1998).
- 7) O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.*, **470**, 62 (1929).
- 8) K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.*, **570**, 230 (1950).
- 9) E. Haslinger, A. Muller, *Liebigs Ann Chem.*, 121-129 (1989).
- 10) R. Breslow, U. Maitra, D. Rideout, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 1901-1904 (1983).
- 11) R. Braun, F. Schuster, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.*, **11**, 1285-1288 (1986).
- 12) R. B. Frings, M. Wend, Radcure Coatings and Inks Conference, Manchester, 24. - 25. June 2002
EPAC-1 is a tradename of REICHHOLD EUROPE;
Lucirin-TPO[®] is the tradename of BASF; Darocure-1173[®] is a tradename of CIBA Speciality Chemicals.



DIC Berlin GmbH
Rainer B. FRINGS



DIC Berlin GmbH
Matthias WEND

Disruptive Technologies: Opportunities for Organic Chemicals in Information Technology

OBI Naoki

Current information technology is based on a technology using silicon and related materials. This paper will look at the possibilities for new technologies that use organic materials and new manufacturing methods. Examples of innovations are light-emitting materials and electric circuits. This paper examines technologies and companies from the perspective of disruptive technology and business model. The results suggest that there are many opportunities for chemistry and chemicals to be used in new technologies for the development of displays, light-emitting materials and electric circuits. While the disruption of technologies is not easy to predict, however, it may occur if successful innovations emerge.

1 Models of Innovation and Disruptive Technology

Innovation, which is important for a company to grow, has been studied by a number of scholars over many years. Moreover, many models, such as the Schumpeter I and II models, the Incremental-Radical dichotomy model, the Abernathy-Clark model, the Henderson-Clark model, the Utterback-Abernathy model, the Tushman-Rosenkopf model, and Foster's S curve models, have been developed.¹⁾

Recently Christensen proposed a new framework for the impact of sustaining and disruptive technological changes. Christensen studied the history of hard disk drive industry from the viewpoint of innovation, disruption of technologies and companies in the industry. He proposed a framework based on the following findings.²⁾ The first finding is the distinction between sustaining technologies and disruptive technologies. Sustaining technologies are technologies that improve the performance of established products in the mainstream market. Disruptive technologies are new technologies that help develop new products, whose performance may not be as good as the established product but which bring new features and new customer value. Products made by disruptive technologies are generally cheaper, simpler, smaller, and frequently, more convenient to use. This ancillary performance from the viewpoint of the main market is an important element for disruptive technologies. The second finding is that sustaining technologies often overshoot market requirements. When performance of products based on sustaining technologies overshoot

the requirements of low-end users, they allow products based on disruptive technologies to enter the low-end market initially and the main market later on. The disruptive technology may improve its performance and compete with sustaining technology in the future. The third finding is that established companies cannot financially rationalize investment for disruptive technologies. This is because profit of new business is smaller than that of old business.

Established firms often fail when they are not able to manage disruptive technologies and try to fight against them with their existing technologies. One of the key findings is that the companies that entered emerging market has much higher success rate and higher sales.³⁾

Another important suggestion of disruptive technology is that there may be no market for disruptive technology in the beginning or prior to the commercialization. Learning and discovery are very important to manage disruptive technology.⁴⁾ Examples of those disruptive technologies are Honda motorcycles in North American market and Intel microprocessors according to Christensen.⁵⁾ Honda's little 50 cc Supercub was much smaller than other bikes and had no market when it was first introduced. It created a new market and then became an established motorbike years later. Intel's original microprocessor was used for a Japanese calculator. This microprocessor was small and simple but had limited capability compared with the circuit used in the large computers. However, the Intel's microprocessors became the company's robust business years later.

2 Selected New Technologies

This section will focus on new technologies such as organic light-emitting diodes (OLED), solar cells and electric circuits (conducting polymer). These technologies are chosen not only because chemicals play an important role but also because the products and technologies are closely interrelated. Conducting polymers for conventional use such as anti-static applications are excluded from the discussion.

2.1 Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)

There are two types of OLED: one is a low-molecular type and the other is a polymer type. The technologies for both are closely related to the technologies previously developed for other applications such as organic photoconductors (OPC) for copy machines and p-n junction of organic compounds for solar cells. The first organic light-emitting diode was developed in the 1960s and used anthroquinone. The breakthrough was made by Kodak (published in 1987) using new light emissive materials (tris-[8-hydroxyquinolynite] aluminum). Organic light-emitting diode and conducting polymer have received great attention, particularly so since Prof. Hideki Shirakawa, Prof. Alan J. Heeger and Prof. Alan G. MacDiarmid received the Nobel Prize in 2000. The first OLED display was commercialized by the Japanese electronics company, Pioneer Corporation, in 1997, and was used for electronics equipment for automobiles.

OLED technology has advanced significantly in recent years. The advantages of organic light-emitting diode compared with liquid crystal display include response time and viewing angle. Large-size, full-color displays have not yet been developed. However, Sony has announced in February 2001 its intention to complete the building of the production technology for a 13-inch full-color display with Universal Display Corporation (UDC) by 2003⁶⁾ Samsung announced the success of a prototype of 15.1-inch full-color display in November 2001^{7,8)} In March 2003 Chi Mei Optoelectronics (CMO) announced a prototype of a 20-inch full-color display based on OLEDs by International Display Technology (IDTech).⁹⁾ Among the companies and universities doing leading research in organic light-emitting diode are Cambridge Display Technology (CDT)^{10,11)}, Uniax Corporation^{12,13)}, Universal Display Corporation

(UDC)^{14,15)}, and Eastman Kodak Company.¹⁶⁻²⁰⁾

2.2 Conducting Polymer and Electric Circuits

Current inorganic microelectronic devices are generally fabricated with techniques such as diffusion, thermal oxidation, ion implantation, photolithography, etching, evaporation, sputtering, chemical vapor deposition (CVD) and high-temperature (>1000 °C) film growth. New technologies using organic compounds as functional materials or a dispersion of inorganic nanocrystals are emerging to make electric circuit, transistor, memory, and related materials such as transparent plastic electrode. Unlike the current silicon-based technology, the new technology offers, if successful, a simple and less expensive manufacturing method (printing) for new applications. The potential applications of electric circuits using polymers and organic semiconductors are flat panel displays, electronic tags, smart cards, anti-counterfeit devices, medical diagnosis tools, memory, sensors, disposable electronics and wearable computing. Among the companies and universities doing leading research in conducting polymers and electronic circuit are Elecon^{21,22)}, Plastic Logic^{23,25)}, Lucent Technology / Bell Labs^{26,27)}, Rolltronics Corporation^{28,29)}, FlexICs^{30,31)}, MIT's Media Lab^{32,33)} and Alien Technology.³⁴⁾

2.3 Solar Cell³⁵⁻³⁹⁾

The first application of the photovoltaic solar cell was for satellites in the 1960s. In the 1970s, ground-based applications started. Though the market is growing, price and energy conversion efficiency are key for the wide use of solar cells. Solar cells are clean and offer infinite energy. On the other hand, solar energy has wide fluctuation and low density as drawbacks. Most of the solar cells used in practice are silicon-based. New type solar cell called Graetzel cell started attracting a great deal of attention in the 1990s. Graetzel cell uses dye-sensitized titanium dioxide. Its use of liquid electrolytes is one of the major disadvantages because of the lack of stability and operation temperature. University of Cambridge's Cavendish Laboratory and the Max-Planck-Institute for Polymer Research reported a new photovoltaic thin film or self-assembling solar cell that uses the combination of crystalline dye and discotic liquid crystal. Photodiodes made from the films

show external quantum efficiencies of 34% around 490 nm wavelengths. The film can be made directly from solution. Among the companies and universities are Konarka⁴⁰⁾, Sharp Corporation⁴¹⁾ and University of Cambridge.⁴²⁻⁴⁵⁾

2.4 Electrophoresis Display

The concept of electrophoresis displays has been known for years. Many other display technologies are proposed for potential use such as electronic books. Among those new technologies are the polymer dispersed liquid crystal (PDLC) display, polymer network (PN) liquid crystal display and cholesteric liquid crystal display. Electrophoresis display started attracting researchers as a potential application for electronic book especially because of bistability (low power consumption) and high contrast. Among the organizations doing leading research in electrophoresis display are E Ink⁴⁶⁻⁵⁰⁾ and Gyricon.⁵¹⁾ The E Ink electronic display is a reflective electronic display that uses electrophoretic ink. The principal components of electronic ink are microcapsules that contain positively charged white particles and negatively charged black particles suspended in a clear fluid. A black and white image can be achieved by electro migration of black and white particles. E Ink's first commercial product is a display called Ink-in-Motion™. It is a motion display with preset content for advertising at the point of purchase.

2.5 Fabrication Process

The fabrication process is important in the manufacture of products. Process innovation has played an important role in many manufacturing industries. Patterning technology is also important in the manufacturing of many devices. Photolithography, which uses photo mask and photo resist, is the dominant method for patterning used in the semiconductor industry. There are many technologies for patterning. Among those are nanomachining such as STM and AFM, printing, imprinting, soft lithography and near-field phase-shifting photolithography.^{52,53)}

Soft lithography⁵⁴⁻⁵⁶⁾ is a non-photolithographic method based on self-assembly that has the potential to fabricate nano- and micro-scale structures and allows two-dimension structure control, and micro patterning or three-dimensional control of device structures. There are some shortcomings, however, such as deformation of the stamp, defects in the pattern and difficulty of precision registration. Cost is expected to be reduced (much lower cost). Traditional performance is not as good as current lithography because soft lithography may have poorer lateral dimensional stability and more defects compared to the conventional fabrication methods such as photolithography and CVD (chemical vapor deposition). Soft lithography is not probably a direct competitor to photolithography. Ancillary performance is better because soft lithography process produces smaller features than photolithography. Bioassay for the pharmaceutical industry is an example

Table 1 Selected Technologies and Products

| Technology | OLED | Electrophoresis | Conducting Polymer | (Semi-) Conducting Polymer/Organic Chemicals | Graetzel Cell |
|-------------------------|------------------|------------------------|--------------------------|--|--------------------|
| Product | Display | Display | Circuit (ITO substitute) | Circuit (organic transistor) | Organic solar cell |
| Cost | Down (in future) | Down (in future) | Down (in future) | Down (in future) | Down (in future) |
| Traditional Performance | Up | Depends on application | Up & down | Up & down | ? |
| Ancillary Performance | Up (vs. LCD) | Up (vs. LCD) | Up (vs. ITO) | Up (vs. inorganic) | Up (vs. inorganic) |

of application of soft lithography. Surface Logix produces advanced miniature bioassays based on the work of Prof. George Whitesides in soft lithography.⁵⁷⁾

3 Analysis from the Viewpoint of Disruptive Technology and Business Model

Products, including proposed products that have not yet been commercialized, examined in this study show the general trends outlined in Table 1.

1. There are great uncertainties in traditional performance.
2. Most of the technologies and products focus on low price and better ancillary performance such as low cost of manufacturing in organic electric circuit and flexibility in conducting polymer for electrode.
3. Companies that are active in the fields studied are different from the existing incumbent companies in many cases.
4. Most of the technologies and products are not focusing on expensive and better traditional performance to compete with existing technologies and products.

It is not easy to discuss disruptive technology because there are many new technologies that compete with existing products in many different ways and because there are many possible disruptions in one category of technologies and products. For example, many companies are pursuing different approaches to organic light emitting diode.^{58,59)} Whether or not there is replacement or disruption of companies depends on the performance the company achieves and the strategy it takes.

If we compare liquid crystal display with organic light emitting diode, for example, organic light emitting diode has a potential to become disruptive technology. The definition of traditional and ancillary performance depends on the applications for organic light emitting diode. It is reasonable to conclude that organic light emitting diode do not have better traditional performance with respect to color reproduction and lifetime at this point. However, organic light emitting diodes offer better performance with respect to a wide visual angle, a high response time and a thinner

structure than liquid crystal display. This performance allowed organic light emitting diode to be used in applications such as audio appliance for automobiles and PDA, while they are competing with liquid crystal display in terms of traditional performance. Whether or not there is a disruption of technologies depends on the performance of the products. It is important for organic light emitting diode to create a market such as lighting and very different product such as a display for clothes because the market may be limited if the product is a replacement of existing liquid crystal display.^{60,61)}

It is interesting that the liquid crystal display has been widely accepted as a display even though liquid crystal display is generally more expensive and has lower visual performance than CRT. This is because the ancillary performance of liquid crystal display, size and low power consumption, is essential for mobile applications. In other words, mobility of display is more important than traditional performance in the case of applications for mobile applications. If the market values the ancillary performance or if the ancillary performance opens a new market as in the case of liquid crystal display, then organic light emitting diode have great potential to successfully create value.

It is interesting that organizations that are active in the development of new technologies studied in this paper are quite often different from the incumbent companies in the industry itself. For example, Cambridge Display Technology (CDT), Universal Display Corporation (UDC), Uniax, and Kodak are actively developing organic light emitting diode material, however, these companies are not major players in the liquid crystal display market. On the other hand, IBM and Lucent Technologies are developing new technologies (organic electric circuit) in addition to developing current technologies (silicon base technologies).

Performance /cost is an important factor for organic electronics for diffusion. Main analyzed the performance/cost and advantages for light emitting polymers. She suggested that light-emitting polymer for TV, computer monitor is a revolutionary innovation, and that for wireless application is an architectural innovation.⁶²⁾

In conclusion, the possibility that the above technologies or products may become disruptive

technologies cannot be excluded because the overall observation fits the definition of a disruptive technology.

1. The companies believe that products such as organic light emitting diode, electric circuit and organic solar cells are less expensive when the products are in full production (organic light emitting diode, electric circuit by coating or self-assembly).
2. The companies are focusing on ancillary performance (for example flexibility).
3. Traditional performance is probably not as good as that for current products.
4. Active research groups are different from mainstream groups in the industry.

However, whether or not a new technology becomes a disruptive technology strongly depends on the performance of a new product; in other words, it depends on the existence of innovation and scientific discoveries.

The business models vary by company and in some cases is still not clear. The business models include most of the possible models for chemical and materials companies including the following:

1. Manufacturing and sales of materials
2. Manufacturing and sales of components
3. Manufacturing and sales of final products
4. Technology licensing

Many strategic partnerships are observed in the areas studied. For example, CDT has formed partnerships and alliances with various companies such as materials, components and OLED panel manufacturing companies. Incumbent companies also have similar alliances and partnerships. Among the models, licensing-only business model seems to be the least attractive business model among the companies studied.

Fig.1 shows the source of the key technology for the companies studied. The original source of technologies is not clear for some of the start-up companies. However, many start-up companies started with a technology originally developed at a university or national laboratory. Professors and researchers from the organizations where the original research was conducted are sometimes involved in the start-up companies. Large companies have several choices; internal R&D, equity investment, alliances and

acquisitions. Evaluation of the source of the key technology for incumbent companies was not clear in some cases because internal research activities have not been studied. The fact that companies pursued sources of new technologies outside their organizations does not necessarily mean that they weren't also conducting in-house research at the same time.

4 Conclusion

Followings are the summary of general observations in the fields studied.

1. New technologies for, and companies producing, organic light emitting diodes (OLED), organic solar cells, conducting polymers for electric circuit, organic transistors, single molecular memory, and manufacturing architectures are emerging.
2. The new technologies compete with existing technologies.
3. The new technologies are focusing on inexpensiveness and ancillary performance.
4. Many of the new technologies are immature.
5. New concepts of manufacturing technologies are also emerging.
6. New technologies tend to emerge from organizations other than mainstream technology companies.
7. Scientific research plays an important role.
8. The key technologies of start-up companies tend to originate from academic institutions and national

| | | | |
|--------------------------|-----------------|------------------------|--|
| Source of key technology | Outside company | A, B, C, D, E, F, G, H | I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V |
| | Inside company | | W, X, Y, Z, AA |
| | | Start-up | Incumbent |
| | | Company | |

Fig.1 Matrix analysis of source of key technology for start-ups and incumbent companies. (Company names are shown by alphabet.)

laboratories.

9. Leading technology development companies are for the most part seeking strategic partners.

10. Start-up companies and incumbent companies are developing similar technologies in many cases.

11. It is not clear whether new technologies are disruptive technologies in the beginning stages.

Observing the new technologies studied reveal the following general trends.

1. They focus on inexpensiveness.

2. Initial product performance may not be as good as that of the current product.

3. New technologies are not emerging from mainstream research groups.

While the above three trends suggest the technologies studied may be disruptive technologies, it is too early to make a definitive claim. Ultimately, it will depend on the performance achieved. It seems that disruption of technologies is “ a result ” and is hard to predict when the technology is immature. In the case of organic light emitting diodes (OLEDs), the fact that OLEDs started taking off as a business in some applications, such as car audio displays for example, and that over all observations follow the concept of disruptive technology suggests the possibility that a disruption of technology (from liquid crystal displays to organic light emitting diodes) cannot be excluded. Whether or not OLEDs become a disruptive technology, however, depends on the future innovation.

Current information technology is based on silicon-base integrated circuits, CRTs, and liquid crystal displays. The transistor was invented by Dr. John Bardeen, Dr. Walter Brattain, and Dr. William Shockley at Bell laboratories in 1947 in the US. The transistor replaced the vacuum tube, which was invented by Sir John Ambrose Fleming (University College) in 1904 in England. The integrated circuit was invented by Mr. Jack Kilby at Texas Instruments in 1958 in the US. The integrated circuit market has grown considerably since Kilby’s discovery and in 2000 stood at \$177 billion. The end equipment market is worth nearly \$1,150 billion.⁶⁵⁾ The CRT was invented by Dr. Karl Ferdinand Braun in 1897 in Germany. CRT sold 240 million sets (\$25 billion) in 1997.⁶⁴⁾ Liquid crystal display was invented by RCA in the 1960s in the US. Liquid crystal displays sold 32 million sets (910 billion yen, approximately \$9 billion) in

1997.⁶⁵⁾ Those data show that silicon-base integrated circuits, CRTs, and liquid crystal displays have created great value.

Dr. Gordon E. Moore, of Fairchild Semiconductors (now Intel Corporation), predicted that the number of transistors per integrated circuit would double every two years and that this trend would continue through 1975.⁶⁶⁾ Moore’s Law has been maintained for far longer than initially predicted because of continuous innovations. The number of transistors per chip increased from 5,000 (Intel 8080) in 1974 and had reached 42,000,000 (Pentium 4) by 2000.⁶⁷⁾ However, the cost of manufacturing plants has also increased significantly. Each plant cost \$3 billion in 1998.⁶⁸⁾ It is estimated that the cost of a plant will increase to \$50 billion in 2010 assuming that the cost continues to increase at the same rate in the past.⁶⁹⁾

Although silicon technology continues to improve, it is not clear how much further it can improve. Is there a possibility that new technologies such as plastic electronics could replace some part of the silicon technology or create a new market that would result in silicon technology having difficulty creating value in the future? Those questions are hard to answer. However, the possibility cannot be excluded because there is much research and development attempting to create value in the area of organic light emitting diodes (OLED), organic solar cells, conducting polymers for electric circuits, organic transistors, molecular memory, and manufacturing architectures.

本報はマサチューセッツ工科大学スローンスクールに提出した論文の一部を加筆修正したものである。

References

- 1) Allan Afuah, *Innovation Management* (New York, NY: Oxford University Press, 1998), p.13.
- 2) Clayton Christensen, *The Innovator’s Dilemma* (Boston, MA: Harvard Business School Press, 1997).
- 3) Ibid., p. P121.
- 4) Clayton Christensen, “ Discovering new and emerging markets ” , Chemtech (September 1997), p. 42.

- 5) Ibid.
- 6) Sony, home page
(<http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/200102/01-007/>).
- 7) Samsung, home page
(<http://www.samsung.co.jp/news/group/ng011101>).
- 8) Nikkei Electronics On Line
(<http://ne.nikkeibp.co.jp/FPD/2001/11/1000008786>).
- 9) International Display Technology Inc., home page,
(<http://www.idtech.co.jp/en/news/press/20030312.html>)
- 10) Cambridge Display Technology, home page
(<http://www.cdtltd.co.uk>).
- 11) The Japanese Research Association for Organic Electronics Materials, *Yuki LEDsoshi no nokosaretajyuuyokadai to jitsuyokasenryaku* [Important issues and commercialization strategies of organic LED devise] (Tokyo: Bunshin Publishing Co., 1999), p.145.
- 12) California Council on Science and Technology, vol. 6, issue 1 (January 2001),
(<http://www.ccst.ucr.edu/ccst/pubs/nwsltr/v6i1/v6i1.html#ucsb>).
- 13) Uniax, home page (<http://www.uniax.com>).
- 14) Universal Display Corporation, home page
(<http://www.universaldisplay.com>).
- 15) V. Bulvoc, R. Deshpande, M. E. Thompson, S. R. Forrest, " Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devises by the solid solvation effect " , Chemical Physics Letters vol. 308 (1999), pp. 317-322.
- 16) Kodak, home page (<http://www.kodak.com>).
- 17) The Japanese Research Association for Organic Electronics Materials, *Yuki LEDsoshi no nokosaretajyuuyokadai to jitsuyokasenryaku* [Imprtant issus and commercialization strategies of organic LED devise] (Tokyo:Bunshin Publishing Co.,1999), p.1.
- 18) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, " Organic electroluminescent diodes " , Applied Physics Letters, vol. 70 (1987), p. 913.
- 19) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, " Electroluminescence of doped organic thin films " , Journal of Applied Physics, vol. 65 (1989), p. 3610.
- 20) C. W. Tang, " Two-layer organic photovoltaic cell " , Applied Physics Letters, vol. 48 (1986), p. 183.
- 21) Elecon, Inc., home page
(<http://www.eleconinc.com>).
- 22) Elecon Technical Report, PIN-EF02-02-28.
- 23) Plastic Logic, home page
(<http://www.plasticlogic.com>).
- 24) Chemical and Engineering News, vol.79 no. 1 (January 2001), p. 26.
- 25) Tracy Staedter, " Plastic Logic " , Technology Review (September 2001),
(<http://www.technologyreview.com/magazine/sept01>)
- 26) Bell labs, home page (www.bell-labs.com).
- 27) Barbara Goss Levi, " New Printing Technologies Raise Hopes for Cheap Plastic Electronics " , Physics Today vol. 54, no. 2 (2001), p. 20.
- 28) Rolltronics Corporation, home page
(<http://www.rolltronics.com>).
- 29) Wade Roush, " Flexible transistor on a roll " , Technology Review (January 2002).
- 30) FlexICs Inc., home page (<http://www.flexics.com>).
- 31) Mark LaPedus, " Here come plastic ICs from startup FlexICs " , Semiconductor Business News (September 26, 2001),
(<http://www.siliconstrategies.com/story/OEG20010926S0027>).
- 32) MIT Media Lab., home page
(<http://www.media.mit.edu>).
- 33) Brent A. Ridley, Babak Nivi, and Joseph M. Jacobson, " All-Inorganic Field Effect Transistors Fabricated by Printing " , Science, vol. 286 (1999) pp. 746-749.
- 34) Alien Technology, home page
(<http://www.alientechnology.com/>).
- 35) The New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), home page
(<http://www.nedo.go.jp/taiyo/eng/intro/index.htm>)
- 36) Sharp Co., home page
(<http://www.sharp.co.jp/sc/library/sun/sun4-5.htm>).
- 37) CEA/DCom - INTERNET WEB SITE
(<http://www.cea.fr/gb/>).
- 38) Nippon Keizai Shinbun, April 19 (2002).
- 39) Solar Cell, Kinozairyō [Functinal Materials] vol. 16, no. 4 (April 1996) p. 57.
- 40) Konarka, home page
(<http://www.konarkatech.com>).

- 41) Nippon Keizai Shinbun, April 19 (2002).
- 42) Nippon Keizai Shinbun, April 19 (2002).
- 43) Jenny Nelson, " SOLAR ENERGY: Solar Cells by Self-Assembly? ", Science, vol. 293 (2001), pp.1059-1060.
- 44) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkter, K. Mlen, E. Moons, R.H. Friend, J.D. MacKenzie " Self-organized discotic liquid crystals for high efficiency organic photovoltaics " vol. 293 (2001), pp. 1119-1122.
- 45) Pamela Zurer " SELF-ASSEMBLING SOLAR CELLS-Crystalline dye and liquid crystal self-organize into photovoltaic thin film ", Chemical & Engineering News, vol.79, no.33 (August 13, 2001), p. 9.
- 46) E Ink, home page (<http://www.eink.com>).
- 47) Barrett Comiskey, Jalbert, Hidekazu Yoshizawa, and Joseph Jacobson, " An Electrophoretic Ink for All-Printed Reflective Electronic Displays " , Nature, vol. 394 (1998), p. 253.
- 48) *Flat Panel Display 2001 part 1 and part 2* (Tokyo: Nikkei Business Publications, Inc., 2001).
- 49) Toppan Printing Co., Ltd., home page. (<http://www.toppan.co.jp/aboutus/release/article474.html>).
- 50) Steve Ditlea, " The Electronic Paper Chase " Scientific American (November 2001).
- 51) Xerox Parc, home page (<http://www2.parc.com/dhl/projects/gyricon/>)
- 52) Younan Xia, John, Rogers, Kateri Paul, and George Whitesides, " Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructure " , Chem. Rev., vol. 99, no. 7 (1999), p.1823-1848.
- 53) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), press release (http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr20020121/pr20020121.html).
- 54) David H. Gracias, Joe Tien, Tricia L. Breen, Carey Hsu, and George M. Whitesides, " Forming Electrical Networks in Three Dimensions by Self-Assembly " , Science, vol. 289 (August 18, 2000), pp. 1170-1172.
- 55) Younan Xia and George Whitesides, " SOFT LITHOGRAPHY " , Annu. Rev. Mater. Sci. vol. 28 (1998), pp. 153-184.
- 56) Surfacelogix, home page (<http://www.surfacelogix.com>).
- 57) Surfacelogix, home page (<http://www.surfacelogix.com>).
- 58) *Flat Panel Display 2001 part 1 and part 2* (Tokyo: Nikkei Business Publications, Inc., 2001).
- 59) Tsuyoshi Numagami, *Ekisho dhisupurei no gijyutsukakushinshi* [History of technological innovation of liquid crystal display] (Tokyo: Hakutoshobou, 1999), p. 351.
- 60) Asahi News Paper (<http://www.asahi.com>).
- 61) Arpad Bergh, George Craford, Anil Duggal, and Roland Haitz, " *The Promise and Challenge of Solid-State Lighting* " , Physics Today, vol. 54, no. 12, (December 2001), p. 42.
- 62) Elicia M A. Main, " Innovation and Adoption of New Materials " , Ph.D. Thesis, (September 2000), p.97.
- 63) Texas Instrument home page (<http://www.ti.com/corp/docs/kilbyctr/jackstclair.shtml>)

- 64) *Denshibuhinnenkan 1998* [Annual report of electronic parts 1998] (Tokyo: Chunchisha, 1998), p. 197.
- 65) Ibid., pp.139-140. Number of sets includes middle and large size panels and excludes small size panels.
- 66) Intel home page
(<http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>)
- 67) Ibid.
- 68) Michael Brooks, “ *Quantum Computing and Communications* ” (London, Springer Verlag, 1999), p.66.
- 69) Ibid.



本社 技術部
課長
小尾 直紀
OBI Naoki

Peelable UV Curing Pressure Sensitive Adhesives for Direct Mail

“ Daicure® Clear UV-1450HB, UV-1451 ”

DM用再剥離型UV硬化型接着剤「ダイキュア®クリヤー UV-1450HB, UV-1451」

平版インキ技術本部

笠井 正紀, 延藤 浩一

< 開発の背景 >

近年、ダイレクトメール（DM）広告市場は年間3,500億円の規模であり、折込チラシの4,600億円に迫ろうとしています。その中でも、情報面同士が圧着されたシークレットハガキ（以下、圧着ハガキ）がその割合を増やしています。それは、2つ折りや3つ折りの構成による情報量の多さ、情報の機密性に優れ、開封率が高く、加えて、郵送料が官製ハガキと同等であることが要因です。

従来、このようなDM圧着ハガキは、フィルムや糊によって情報面を貼り合わせたものでした。

その主流であったフィルムラミネートによる圧着ハガキは、圧着面の光沢は極めて良好ですが、印刷面にフィルムをラミネートする工程は生産性が高いとは言えません。しかも、ここ最近の環境問題においては、フィルムを分別できず、廃棄対策も困難です。そのため、早急な素材転換が必要となってきました。

また、糊を使用した圧着ハガキは、糊の塗布を印刷後に別工程で行いますが、フィルム法ほど生産性も低くなく、圧着したハガキは可燃物として処分できます。しかし、圧着面の光沢を出すことは困難です。

これらに対して、紫外線硬化型（UV）ニスを使用した圧着ハガキは、生産性に優れ、フィルム並の高光沢が得られるだけでなく、環境にも優しく、今後DMハガキの主流になると考えられています（Table 1）。

そのような市場の流れに対し、当社では、DMハガキ用紫外線硬化型擬似接着剤“ダイキュアクリヤー UV-1450HB”，及び“UV-1451”を開発・上市しました。

Table 1 Characteristics of Peelable Pressure Sensitive Adhesives

| | Film | Paste | UV adhesives |
|--------------|-------------|-----------|--------------|
| Productivity | × (offline) | (offline) | (inline) |
| Press speed | × | | |
| Cost | × | | |
| Gross | | × | |
| Recycle | × | | |

< 製品の特徴 >

“ダイキュアクリヤー UV-1450HB”（ダイキュアハイブライツ上用），“UV-1451”（一般UVインキ上用）は、ウレタン系オリゴマーを使用し、それに相溶するアクリレートモノマーを種々組み合わせたUV硬化型擬似接着ニスです。その性状をTable 2に示します。UV硬化した塗膜は、塗膜同士を重ね合わせ、熱及び圧力を加えることで容易に接着可能です。また、接着面は滑らかに剥離させることができます。一旦剥離すれば熱と高圧をかけない通常の下では再接着しません。

高い粘着性と滑らかな剥離性

低いガラス転移温度(Tg)と高強靱性を有するウレタン系オリゴマーと数種の低官能アクリレートモノマーの組み合わせからなるこのUVニスの硬化皮膜は、40～50のTg（塗布量5 g/cm²，露光量約300 mJ/cm²で硬化させた場合）を有することで、60～80という比較的低温での圧着が可能です。また、ウレタン含有皮膜に特有な柔軟性・強靱性により、非常に滑らかに剥離することができます。

圧着面の経時安定化

UV硬化型擬似接着剤では、UV照射量により皮膜の架橋度が変化するため、その接着力はUV硬化条件に大きく影響され、露光量の少ない場合には、時間の経過によって剥れなくなってしまいます。本製品では、この接着力の経時変化を抑制するために、ナノレベルの粒子径を有する微粒子を微量添加しました。これに

Table 2 Typical Properties of Daicure Clear Coatings UV-1450HB and UV-1451

| Appearance | Transparent Liquid |
|------------------------|-----------------------|
| Non Volatile | 100 wt% |
| Viscosity (ZC#4, 25) | 35 sec. |
| UV Irradiation | 60 mJ/cm ² |

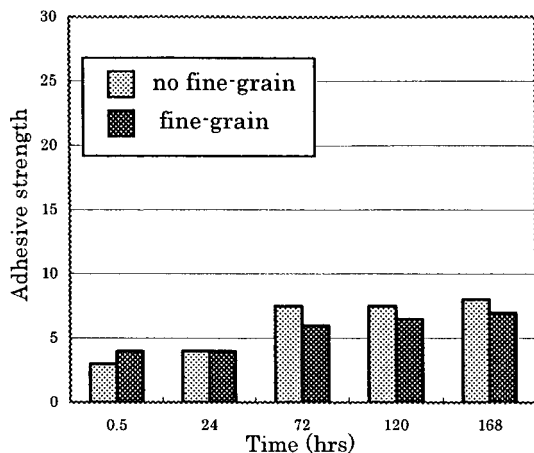


Fig.1 The effect of fine-grain on adhesive strength of film cured with metalhalyd-lamp 140 mJ/cm².

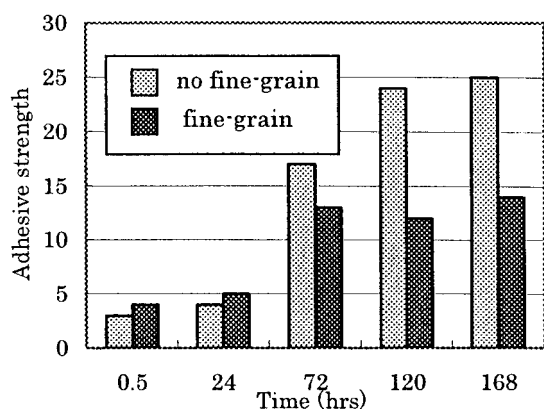


Fig.2 The effect of fine-grain on adhesive strength of film cured with metalhalyd-lamp 80 mJ/cm².

より、塗膜表面に有効な剥離層が形成され易くなるため、接着力のUV露光量依存性が小さくなり、結果として、接着力の経時安定性を向上させることに成功しました。その一例として、アート紙に塗布量4 g/cm²で塗布した印刷物をメタルハライドランプ120 W/cm、スピード20 m/min及び30 m/min（露光量；それぞれ約140 mJ/cm²，80 mJ/cm²）という条件下でUV硬化させたサンプルについての結果をそれぞれFig.1及びFig.2に示します。

艶やかな表面光沢

塗布されたニス成分の全てが皮膜構成成分となる本製品は、光沢値90*という、フィルムタイプと遜色ないレベルで、非常に艶やかな表面光沢を付与します。（*：光沢計60° - 60°で測定）

環境への対応

従来のDM圧着ハガキは、表面に粘着性フィルムを貼付したものが多く、分別廃棄することが極めて困難です。しかし、本製品を使用したはがきは、そのような心配はなく、一般可燃物として廃棄できます。さらに、Non - VOCであるUVニスの使用は、作業環境負荷（ニスの脱溶剤、フィルムのヤレ等）の低減に寄与します。

高生産性

フィルムや糊による製法と違い、UVニスでは印刷と同時工程、即ちコーターによるインライン塗布が可能です。また、UV印刷+UVニス塗布後は、断裁、角丸落とし、折り、圧着加工までを、UV印刷の特長を生かし、印刷乾燥待ち時間を必要とせず上げることができます。このインラインUVシステムは、生産性を高め、製造コストを削減できる製法として大いに注目されています。

< 将来の展望 >

今後、圧着ハガキはDM広告分野でますます伸びが期待される一方で、更なるリサイクル性が求められると予想されます。脱墨性能が良好であり、作業性、品質/コスト等に対して高レベルで対応できる当社製品、ハイブリッドUVインキ“ダイキュア ハイブライト”とこの圧着UVニスを組み合わせることで、高いリサイクル性能をもたせることが可能と考えます。

今後も、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所存です。

< ご使用にあたって >

紫外線硬化型ニスをを用いて通常の圧着ハガキ（用紙が折り畳まれていて、疑似接着剤により剥離可能に疑似接着されているもの）を製造することは、実用新案登録第2,540,449号及び特許第2,887,896号に抵触すると考えられます。実施許諾を必要とする場合がありますので、本製品のご使用にあたっては、事前に十分ご検討下さい。

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

High-solid-type Dry-laminating Adhesion “ DICDRY® LE ” Series

ハイソリッド型ドライラミネート用接着剤「ディックドライ® LE」シリーズ

グラビアインキ技術本部

杉谷 道雄, 渡邊 敏生

< 開発の背景 >

現在、食品包装に代表される軟包装分野において、包装形態の多様化・高機能化に伴い、2種類以上の材料を貼り合わせる複合ラミネート包材が幅広く用いられています。この包材の製造にはドライラミネーション、ウェットラミネーション、エクストルージョンラミネーション、ホットメルトラミネーション等の方法が用いられていますが、約90%の包材は有機溶剤型接着剤を用いるドライラミネーションにより製造されています。

しかしながら、ラミネート業界を取り巻く環境が大きく変化しています。具体的には 環境保護、労働環境の改善を目的とした様々な法規制の強化及び新たな公布*（使用有機溶剤の削減）、消費者の食生活の変化に対応した包装形態の多様化（小ロット化、短納期化）、食品衛生意識の向上（残留溶剤削減、脱環境ホルモン）などが上げられます。

これらに対応して、有機溶剤を用いない水性型、または無溶剤型接着剤を用いたラミネート方法が検討されています。しかし、使用できるフィルムに制限がある、接着物性が低い、多額な設備投資が必要である等の問題があるため、溶剤型接着剤に置き換わるに至っていません。

当社ではこれらの問題に対応するため、ハイソリッド型ドライラミネート用接着剤“ディックドライLE”シリーズを開発、上市いたしました。

< 製品の特徴 >

VOC低減

従来の有機溶剤型接着剤を用いたドライラミネート法は、揮発性有機溶剤（VOC）を含む接着剤溶液（20

～30%固形分）をフィルム等の基材に塗布し、溶剤を乾燥後、他の基材とラミネートする方法です。このため、接着剤有効成分の3～4倍量のVOCを回収、焼却、又は大気放出しています。当社が開発したハイソリッド型接着剤“ディックドライLE”シリーズは、接着剤固形分（NV）50%で加工が可能です。このため、大幅にVOC使用量を低減でき、環境負荷の低減、作業環境の改善が可能です。さらに溶剤回収・処理コストの削減が可能となります。

例えば、従来型接着剤を用いて接着剤有効成分（Solid）250 kgを塗工するためには、VOC 750 kg（NV=25%）が必要になります。しかし“ディックドライLE”シリーズを用いて同様の加工を行うと使用するVOCは250 kgになり、500 kg（約67%）の削減が可能になります（Fig.1）。

汎用性、速硬化

“ディックドライLE”シリーズは使用用途が広く、スナック、冷食包材からボイル、レトルト包材まで使用が可能です（Table 1）。さらに硬化速度が速いた

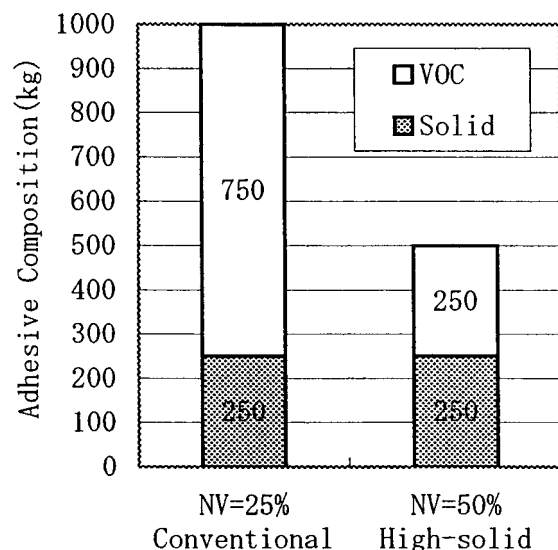


Fig.1 Comparison of high-solid-type adhesive with conventional one.

*【大気汚染防止に関する条例】

- ・ 化学物質管理促進法
- ・ 埼玉県生活環境条例
- ・ 東京都環境確保条例
- ・ 千葉県炭化水素対策指針要綱
- ・ 大阪府化学物質適性管理指針、等

Table 1 Application of DICDRY LE Series

| (Grade) Main Resin/Hardner | Mixing ratio | Applications | | | |
|-------------------------------|--|--------------------------------|--|-----------------------|----------------------------|
| | | Frozen foods, Snack pouches | Boilable pouches | Retortable pouches | Foil-containing pouches |
| (Polyester-type Adhesive) | | | | | |
| DICDRY LE-2001/HD-100 | 18/2.6 | - | Good | Good | Good |
| (Polyether-type Adhesive) | | | | | |
| DICDRY LE-3001/SR-75 | 9/18 | Good | - | - | Good |
| Frozen foods, Snack pouches | :OPP/CPP, OPP/VMCPP, PET/VMCPP etc. | | | | |
| Boilable pouches | : PET/LLDPE, Nyl/LLDPE etc | | | | |
| Retortable pouches | : Nyl/CPP*, PET/CPP* etc | | | | |
| Foil-containing pouches: | PET/AL/LLDPE, PET/AL/CPP | | | | |
| 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 film | | PET:polyester film | | |
| Nyl: | polyamide film | | AL:aluminium foil | | |

め、エージング時間の短縮が図れます。このため包装形態の多様化、高機能化に伴う小ロット化、短納期化に対応できます。

高速加工

“ディックドライLE”シリーズは高い固形分で加工するため、使用する版の浅版化が可能になります。高速加工時のパット内の泡立ちを抑えます。さらに、レベリング性が良く、ニップロールでのつぶれが良い樹脂を使用しているため、外観不良が生じにくく、加工の歩留まりを向上できます。これにより、生産性向上が図れます。本機を用いたラミネート試験では250 m/minを超える高速加工が可能でした。

作業性

従来のハイソリッド型接着剤の欠点であった初期接着力が低い、硬化が遅い等を解決し、既存溶剤型接着剤と同等の作業性で使用できます。

低残留溶剤

“ディックドライLE”シリーズは加工時の使用VOC量が少なく、さらに放出しやすい樹脂を採用しております。このため従来の有機溶剤型接着剤と比較して、ラミネート後の残留溶剤が非常に少ない包材の製造が可能です (Table 2)。さらに溶剤臭によるトラブルの削減が可能となります。

Table 2 Comparison of Solvent Retention between High-solid-type Adhesive and Conventional one

| Solvent Retention (mg/m ²) | |
|--|------|
| (Polyester-type Adhesive) | |
| DICDRY LE-2001 /HD-100 | 0.49 |
| Conventional | 7.82 |
| (Polyether-type Adhesive) | |
| DICDRY LE-3001 /SR-75 | 0.12 |
| Conventional | 3.69 |

Test condition:

Structure: OPP-ink/VMCPP

Ink: 2-printings high-conc.-type white ink

< 今後の展望 >

最近の環境保護、食品包材の安全性向上への流れは、今後、加速的に進むと考えられます。しかし、これらに対応したラミネートシステムは確立しておらず、高性能VOCフリー接着剤の開発、ラミネート周辺技術の充実が重要となっています。

当社はハイソリッド型接着剤を低VOCラミネートシステムとして展開するとともに、高性能VOCフリーシステムの開発を進めていきます。

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4グループ

TEL : 03-5392-2488

Low Formaldehyde Emission and Productivity Improvement, Phenolic Resins “ PHENOLITE® PG ” Series

環境調和型木材加工用フェノール樹脂「フェノライト® PG」シリーズ

樹脂第二技術本部

大宅 倫明

< 開発の背景 >

資源問題

合板用原木が、従来の南洋材から樹種によっては更新可能な針葉樹へ移行しております。ところが、針葉樹は南洋材に比べ、木材の性質上、通気性が低く合板製造時の熱圧工程で水分の蒸気圧によりパンクが発生し、接着不良となり易い欠点があります。

針葉樹合板用接着剤はこの点を改良しなければなりません。

健康問題

近年、シックハウス症候群に代表される健康問題がクローズアップされています。

国は厚生労働省、国土交通省及び経済産業省を中心にVOC(Volatile Organic Compounds)の放散量測定、放散基準値の設定などの検討を行っており、厚生労働省は既に14化学物質について室内濃度指針値を設定しています(うち1物質は暫定値)。この中でも建築材料からのホルムアルデヒド放散量に関しては、2003年7月に予定されている改正建築基準法の施行に向け、厳しい放散量が設定されます。合板、パーティクルボード等には従来、ユリア樹脂(UF)、ユリアメラミン樹脂(MUF)が多く用いられてきました。フェノール樹脂(PF)には前述のUF、MUF2種類の樹脂に比べ、ホルムアルデヒド放散量低減化が容易、硬化物の耐久性が優れている等多くの長所がありますが、反面、硬化が遅く成型時に高温・長時間を要する欠点がありました。

本稿ではPFの長所を生かしつつ硬化性能を改良し、生産性を向上させた“フェノライト PG”シリーズをご紹介します。

< 製品の特徴 >

速硬化性

木工用樹脂の特徴はTable 1の通りです。“フェノライト PG”シリーズは従来型のPFに比べプレス温度が10 低くても合板の生産が可能です。これはプレス温度を高くできないMUF、UF用のプレス設備でもPFを使用可能であることを示しています。また、プレス時間は従来型PFの約半分の時間で硬化します。これにより合板製造時のユーティリティ節約、製造した合板の反り等の品質劣化を防止することができます。

低ホルムアルデヒド性

UF、MUFを用いた合板類は、JAS規格で最も厳しいIF規格(平均ホルムアルデヒド放散量0.3 mg/l以下)に合格していても、合板を建築内装材として使用した際、夏期や梅雨時の高温多湿下では接着剤が加水分解し、ホルムアルデヒドが再発生することがあります。これに対し、“フェノライト PG”シリーズを用い製造した合板からは高温多湿下においても樹脂の分解によるホルムアルデヒドの放散経時変化は少なくなっております(Fig.1, 2)。

Table 1 Hot Press Condition (15 mm plywood)

| Resin type | New type PF | Common typePF | MUF | UF |
|------------|-------------|---------------|-----|-----|
| Temp() | 130 | 140 | 120 | 120 |
| Time(sec.) | 350 | 780 | 370 | 260 |
| Time(%) | 45 | 100 | 47 | 33 |

(New type PF : PHENOLITE PG-Series)

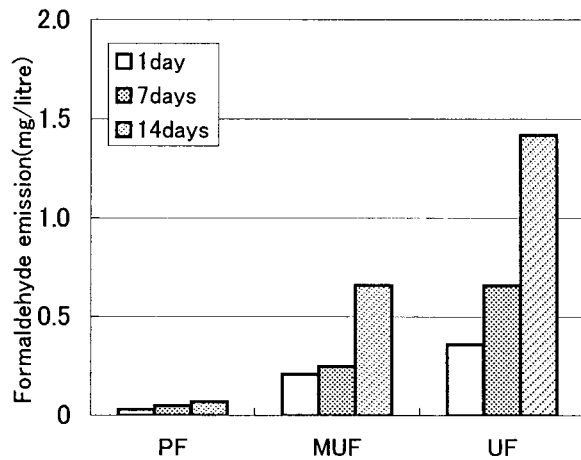


Fig.1 Formaldehyde emission.
(15 mm plywood 20)

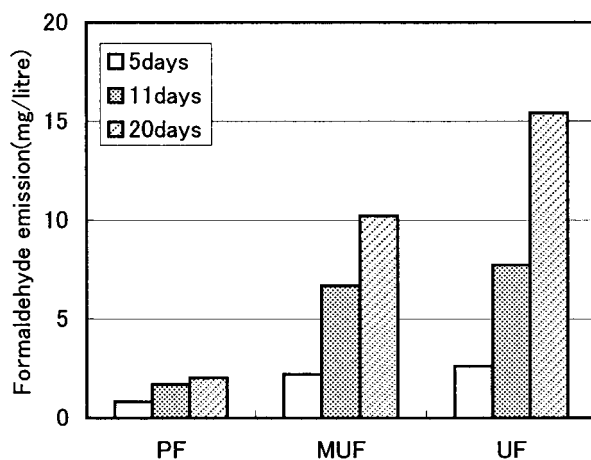


Fig.2 Formaldehyde emission.
(15 mm plywood 40)

耐久性

合板の煮沸繰り返し試験（煮沸4時間 60 乾燥20時間）を行った場合、MUF使用品は7cycleで剥離しましたが、“フェノライト PG”シリーズ使用品は100cycle後でも剥離せず極めて高い耐久性があります (Fig.3)。

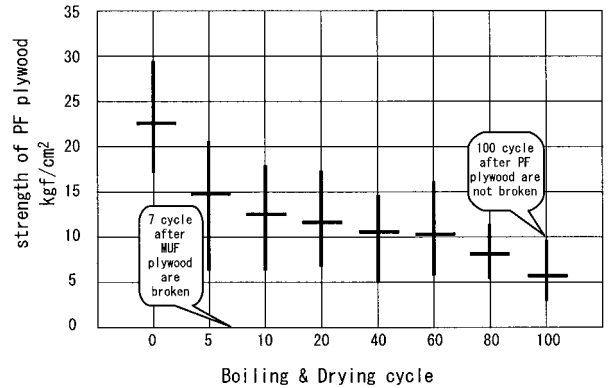


Fig.3 Durability test of Plywood.

< 将来の展望 >

今後、木工用樹脂として低ホルムアルデヒド化、高耐久性及び高生産性の要求が益々増大すると予測され、これらに対応可能なPFへの期待が強まると考えられます。

当社では“フェノライト PG”シリーズを改良し、さらなる低ホルムアルデヒド化、高含水率単板・チップ対応化及び速硬化を目指し検討を継続致します。

お問い合わせ先

関東ポリマ関連技術研究所
樹脂第二技術本部
建材用フェノール樹脂開発プロジェクト
TEL : 0436-41-9420

Environmentally Benign UV Curing Type Coatings and Inert Gas UV Coating/Curing Systems

-Super Stain/Scratch Resistance " PORYMEDIC® " Series-

環境調和型建材用UV塗料と窒素ガスUV塗装システム
- 超耐汚染性 / 耐擦傷性「POLYMEDIC®」シリーズ -

ファイン塗料技術本部
高井 俊和, 戸田 哲也

< 開発の背景 >

近年、居住空間の快適性が求められるなか、建材用紫外線硬化型（UV）塗料においても時代に相応した塗膜品質が要求されています。例えば、畳が木質フローリングに変わり、椅子とテーブルが整った化粧シート張りのリビングルームにペットと同居する生活スタイルでは、木質フローリングに物が落下したときに生じる打痕跡、掃除機や玩具による擦り傷、さらにはペットの爪傷、し尿汚染等、現代生活上の新しい性能が要求されています。

また、環境問題においてマスコミで話題となった「シックハウス症候群」の原因とされるトルエン、キシレン、スチレン等の室内汚染化学物質を塗料や塗装建材から排除するため、建材用UV塗料は、厚生労働省が室内濃度指針値を定めている揮発性有機化合物（VOC）を含まない無溶剤型へと移行しています。しかし、住宅の建築工法、省エネ、洋風化等によって居室がさらに高气密化され、室内の建材、家具等から放散される微量なVOCまで問題となっています。

そこで当社は、これらのニーズに対応し、従来塗料では得られなかった超耐汚染性、高硬度、耐擦傷性等を兼ね備えた新しい環境調和型UV塗料「POLYMEDIC」シリーズを開発しました。さらに、これらの塗膜性能を充分発揮させるために「窒素ガスUV硬化装置」を機器メーカーと共同で開発しました。

< 製品の特徴 >

「POLYMEDIC」シリーズは、無溶剤でありながら従来のUV硬化法の難点を克服した特殊機能性塗料です。酸素存在下では、UV反応機構において生成したラジカルを、塗料の極表面に存在する酸素が捕捉するため、塗膜表面の硬化阻害（酸素阻害）が生じます。したがって、硬化塗膜には表面層と内部層との間で架橋密度のギャップが生じ、塗膜性能に様々な影響を及ぼしています。このような現象を緩和する方法としてUV装置内に不活性ガス（窒素）を注入し、低酸素濃度下でUV照射する方法があります。そこで当社は、無溶剤型UV塗料と窒素UV装置の特徴を生かした「窒素ガスUV塗装システム」を開発しました。特に、キッチン、



Flooring

浴室等の化粧建材の鏡面（100 μm膜厚）クリヤー仕様においては、耐汚染性、耐擦傷性、耐熱割れ性が優れること、また、フローリングの耐擦傷性、耐薬品性に優れ、塗装ラインスピードの向上が望める等、従来にない機能を持った環境調和型UV塗料です。

高硬度とクラック性

窯業化粧板の厚膜鏡面仕上げは、高い意匠性と美しい外観を持ち、キッチン、ユニットバス、洗面所などに多く使用されています。しかし、塗膜表面の

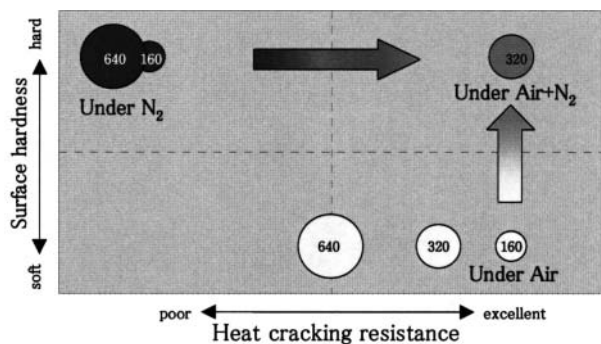


Fig.1 Relationship between dependence of UV curing conditions on surface hardness and heat cracking resistance.

Size of circles indicates quantity of UV irradiation (mJ/cm²)



Kitchen

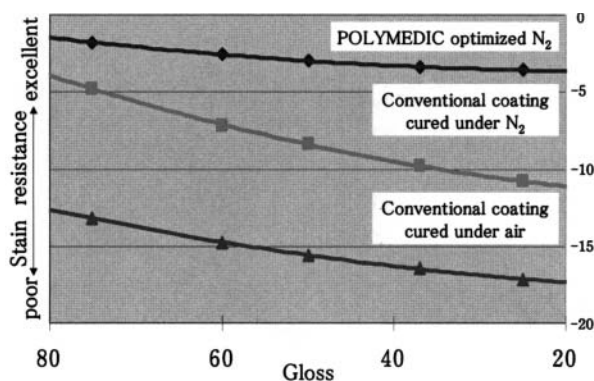


Fig.2 Relationship between gloss and stain under different curing system.

擦り傷や汚染に弱く、硬くすると塗膜にクラックが入りやすいという欠点がありました。窯業用“POLYMEDIC”シリーズは、空気と窒素ガス雰囲気中のUV照射を組み合わせることによって、これらの問題を解消しました (Fig.1)。傷に強く、熱水、過酷な汚染に強い窯業化粧板を実現できます。

艶消しフローリング

フローリングなどの内装建材は低光沢が好まれる傾

Table 1 Performances of Coatings Cured under Different Conditions

| | | Conventional Coating Cured under Air | POLYMEDIC Optimized N ₂ | Conventional Coating Cured under N ₂ |
|---------------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| Stain Resistance | Hairdye | P | G-E | P-G |
| | Shoe polish | P | E | G |
| | Marker | P | E | E |
| | Curry powder | P-G | E | E |
| Chemical resistance | 30%NH ₃ aq | P | E | G |
| | 10%HCl _{aq} | P | E | G-E |
| | 10%NaOH _{aq} | P | E | G |
| Steel wool scratch | | P | E | P-G |
| Gloss | | 25 | 28 | 30 |

E:excellent, G:good, P:poor

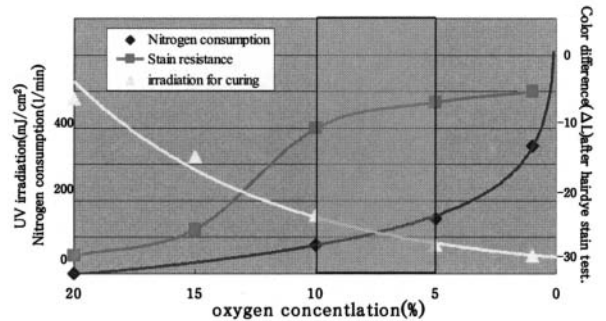


Fig.3 Relationship between oxygen concentration and UV conditions, nitrogen consumption, stain resistance and UV irradiation.

向があります。しかし、低光沢と高耐擦傷性 / 高耐汚染性との両立は難しいという問題がありました (Fig.2)。木質用“POLYMEDIC”シリーズは、特殊UV樹脂と艶消し剤を併用し、塗膜表層と内部層の硬化特性の違いを応用した新しい窒素UV塗料です。低光沢かつ高耐擦傷性 / 高耐汚染性という相反する機能を両立しました。Table 1に各条件での代表的な物性を示します。

酸素濃度と耐汚染性の関係

各酸素濃度における窒素消費量、硬化に必要な照射量、耐汚染性の変化を示しました (Fig.3)。耐汚染性は、酸素濃度15%付近から向上し、10%程度で安定します。さらに、コスト面から窒素消費量及びUV照射量を勘案すると、酸素濃度は5~10%程度が最適です。この条件で硬化した塗膜は、毛染め液など日常生活で考えられる最高レベルの汚染源にも耐えることができます。

< 将来の展望 >

環境問題への対応は、我々企業にとって不可欠の課題です。建材用UV塗料は、環境、品質、生産性等、どれも優れた特性を保有しています。特に窒素UV塗装システムにおいては、機能性付与は勿論のこと、従来の空气中硬化法と比較し数倍の硬化スピードが得られることから省エネ、設備のコンパクト化等が期待できます。当社は、従来から建材用UV塗料においてユーザーの皆様にご好評を頂いておりますが、本窒素UV塗装システムにおいても各用途、ご要望に応じた塗料設計と塗装ライン設計の技術サービスを致します。

お問い合わせ先

ファイン塗料技術本部
 建材塗料技術グループ
 東京 03-5392-2254
 大阪 06-6381-9660

Double Coated Adhesive Tape “DAITAC® #8612LSR-W”

液晶パネル固定用反射・遮光性両面接着テープ「ダイタック® #8612LSR-W」

タック技術本部

山上 晃, 田邊 弘介

< 開発の背景 >

携帯電話, PHS, PDA等の携帯電子機器には, 小型化された液晶表示装置が用いられています。一般に液晶用表示装置は, 反射板, 導光板, 拡散板, プリズムシート, 発光ダイオード(LED)を配置したバックライトモジュールと, 液晶パネルから構成されています。このバックライトモジュールと液晶パネルは, 額縁状に打ち抜かれた両面粘着テープで接着固定されています。Fig.1は両面粘着テープの使用例です。

今日, 液晶表示装置の軽量薄型化, カラー化が急速に進み, 粘着テープには接着性だけでなく「遮光性・光反射性・薄さ」が要求されています。

カラーフィルターの使用で画面の明るさが低下するカラー液晶表示装置には, 低電力でより明るいバックライトモジュールが要求されています。

当社ではこれらの潜在ニーズをいち早く察知し, 接着性, 遮光性, 光反射性に優れた業界最薄型の液晶

パネル固定用反射・遮光性両面接着テープ“#8612LSR-W”を開発上市しました。白面をバックライト側に接着することにより本来画面には届かない光を再利用でき, かつ高い遮光性により漏洩光も遮断できるため, コントラストが高く明るい画面表示が可能になります。

< 製品の特徴 >

“#8612LSR-W”は光反射性・遮光性に優れた特殊な基材の両側に接着性に優れたアクリル系粘着剤層を設けた両面粘着テープです(Fig.2)。Table 1及びFig.3に“#8612LSR-W”の一般物性及び光反射性を示します。

“#8612LSR-W”の特徴を次にまとめます。

光反射性・遮光性に優れるため, 液晶モジュールの輝度を向上することができます。

業界最薄型(50µm)の厚みでありながら, 接着性

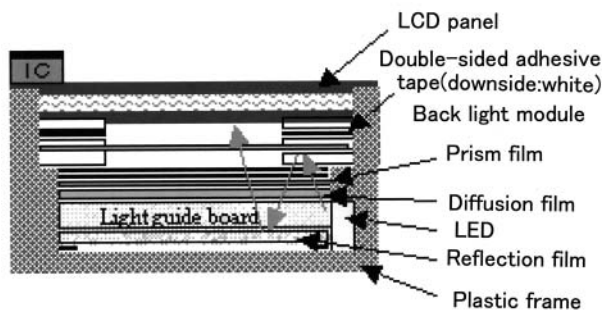


Fig.1 Structure of LCD (Liquid Crystal Display).

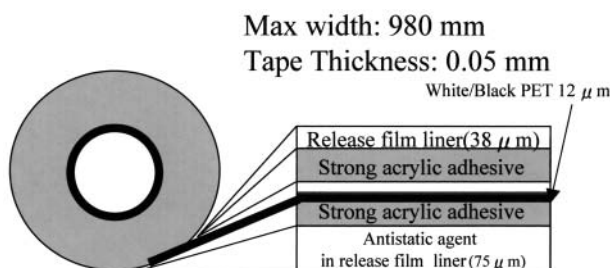


Fig.2 Structure of #8612LSR-W.

Table 1 Properties of #8612LSR-W

| | | #8612LSR-W |
|--|------------------|------------|
| Peel strength at 180° angle [N at 20 mm] | SUS | 14.0 |
| | Polarizing Plate | 11.0 |
| | ABS | 13.5 |
| | PC | 14.0 |
| Holding Power (70, 0.5 kg) [h] | | 24< |
| Ball Tack [No.] | | 3> |
| Hiding Power [%] | | 99.9< |
| Reflectance (400 ~ 700 nm) [%] | | 70 |

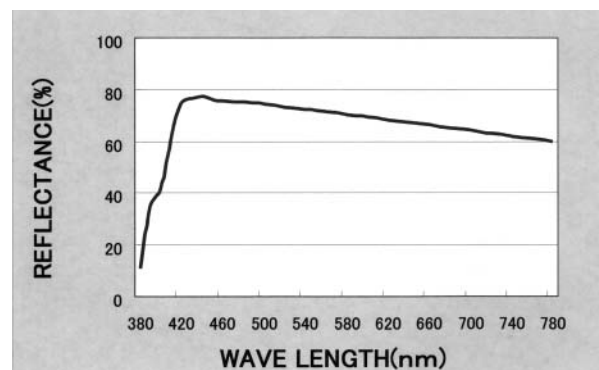


Fig.3 Reflectance of #8612LSR-W (white side).

に優れるため、液晶モジュールの薄型化が可能です。静電気防止処理した剥離フィルムを使用していますので、加工時等のゴミの付着を低減できます。

業界最薄型で高い光反射性と遮光性を両立

一般に、反射・遮光性両面テープの基材に、反射板に使用するような厚い白色フィルムを用いた場合、光反射性や遮光性には優れますが、粘着テープの厚みが厚くなりすぎ、薄型が要求される液晶パネル固定用両面粘着テープには適しません。一方、上記フィルムを単に薄くするとフィルム自体の隠蔽性が低下し、高い光反射性・遮光性が得られません。

そこで、白色顔料・樹脂組成・構成を検討し、薄型でありながら、高い光反射性と遮光性を有する特殊な



Fig.4 Reworkability.

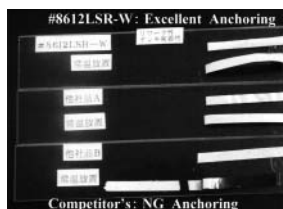


Fig.5 Anchoring.

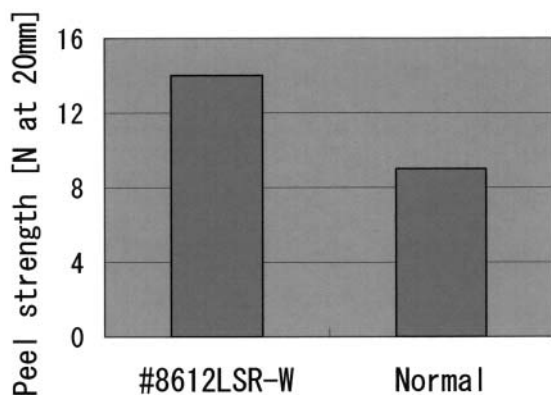


Fig.6 Peel Strength of #8612LSR-W.

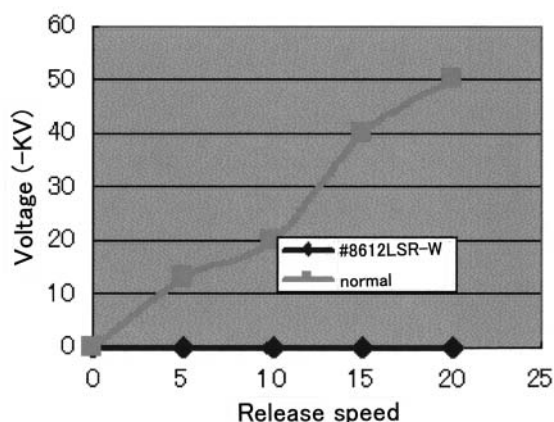


Fig.7 Antistatic ability of #8612LSR-W.

白黒基材を開発しました。

優れた密着性

液晶表示装置は歩留まり向上のため、分解手直しされる場合があり、粘着テープには糊残りなく剥がせる機能（リワーク性）が要求されています（Fig.4）。そのため、当社グラフィインキ事業部と共同で、粘着剤、基材双方との密着性に優れたインキを選定しました（Fig.5）。

優れた接着性

薄さと優れた接着性を両立するため、新規に開発した超強力アクリル系粘着剤層を設けています。新規粘着剤の採用で、約1.5倍の粘着剤厚みの製品と同等以上接着力（当社比）を発揮します（Fig.6）。

帯電防止性能

帯電防止機能を付与したポリエステル剥離フィルムとプラスチック製コアを採用することにより、打ち抜き加工時の静電気による異物混入を大幅に低減できます。加工時の収率が向上し、リペア率の低下にもつながると、加工メーカーやセットメーカーの方々から、予想以上の反響を受けています。

< 将来の展望 >

液晶表示装置周辺に用いられる反射・遮光性両面接着テープ“#8612LSR-W”について紹介しました。

“#8612LSR-W”は、液晶表示装置に要求される薄型化・輝度向上・省電力に貢献できる製品になると確信しています。

当社では、“#8612LSR-W”以外に、超強接着透明両面接着テープ“#8625UJ”，超強接着高遮光両面接着テープ“#8625UJクロ”，リワーク対応遮光両面接着テープ“#8616DJクロ”をラインアップしています。

国内で始まった携帯電話のカラー化は、海外でも急速に普及し、海外携帯電話メーカー（ノキア、モトローラ）では、携帯電話のカラー化率を今後3年間で12%から70%まで上げる計画です。

“#8612LSR-W”は既に国内・海外で実績化が始まり、世界進出に向けてさらなる売上拡大を目指しています。

お問い合わせ先

埼玉工場

タック技術本部

粘着加工材技術グループ

TEL:048-722-8318

Easy Open and Resealable Film “ DIFAREN® L8300T ”

再封可能な易開封性包材「 DIFAREN® L8300T 」

石化技術本部

松原 弘明, 森谷 貴史

< 開発の背景 >

包装材料に求められる機能には、美粧性・保護性・利便性、があります。近年、高齢化対策のバリアフリーの観点から、消費者が包丁やナイフ等の道具を使用しないで簡単に手で開封できる包材が望まれ、様々な食品に易開封性包材が採用されています。

一方、高齢者、障害者への配慮から一段進め、できるだけ多くの人が使え、普遍的な商品づくりの発想であるユニバーサルデザインの考え方が包装設計にも求められるようになりました。

その評価項目には開けやすさ、再封性（再封しやすいか）が追加されました。つまり一度では食べきれない、開封後再調理、加熱を必要とする食品等をもう一度簡単に密封できる機能が切望されています。

従来、再封機能を保持するためにはジッパーや粘着材を製袋時に付与する方法がありました。しかしこの方法では、ジッパー取付け装置やコーティングといった2次加工が必要になり、そのため用途も制限されていました。

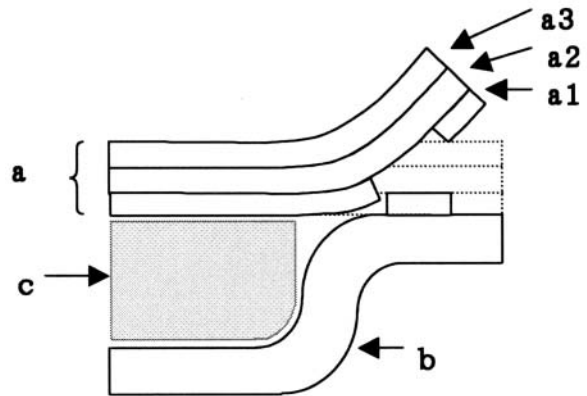
2次加工時に再封機能を付与するのではなく、フィルム自体がその機能を有すればこれらの課題は解決すると思われまます。

当社は、長年培った高次多層化技術と易開封機能化技術を組み合わせ、これらのニーズに対応すべく、消費者が容易に開封でき、かつフィルム自体が安定した再封機能を有する共押出多層フィルムを開発しました。

< 製品の特徴 >

Fig.1において、ポリオレフィン（a3）/ X（a2）/ シール層（a1）の多層構成で、Xを押し出可能な粘着性熱可塑性樹脂にすることにより、粘着性を有する共押出多層フィルムが作成できます。構成比率、使用樹脂を選択することにより、開封時にX層界面で破断した上、X層が露出した結果その剥離面を圧着することで、再封機能を持たせることが可能となります。当社再封性フィルムは従来フィルムに比べて以下の特徴があります。

粘着材塗布等のコーティング工程は不要であり、通



a:resealable film b:container c:content
a1:seal layer
a2:resealable layer(X)
a3:polyolefin layer

Fig.1 Interlayer peeling mechanism.

常のラミ工程のみで再封性フィルム構成が仕上がります。

フィルム自体が再封機能を有するためインラインジッパー取り付け装置、工程は不要です。

中心層に粘着材を有しているため、フィルムの「べとつき」もなく剥離紙等も不要です。

シール層を変更することにより様々な被着体（PE，PP，PS等）とのシール，再封化が可能となります。

層間剥離開封機構による易開封性

易開封性包材は、シール部の剥離メカニズムにより界面剥離、凝集剥離、層間剥離の3種類に大別されます。界面剥離ではシール面（a1）に粘着樹脂を配列するためフィルム自体がべたつき、成膜やラミ加工時に問題が生じます。そのため再封機能を持たせるには、凝集、層間剥離方式で設計する必要があります。

凝集剥離方式では剥離界面が荒れ（Fig.2）、接触面積が減少するためタック性（再封力）は殆ど発現しませんでした。一方層間剥離方式（Fig.1）で剥離界面を荒らさないように設計した結果（Fig.3）、再封力は増加しました。層間剥離は、シールされる最内層

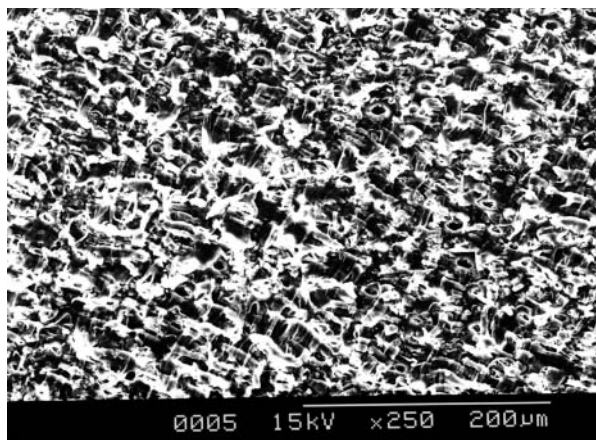


Fig.2 Surface of resealable layer after peeling in low reseal strength.

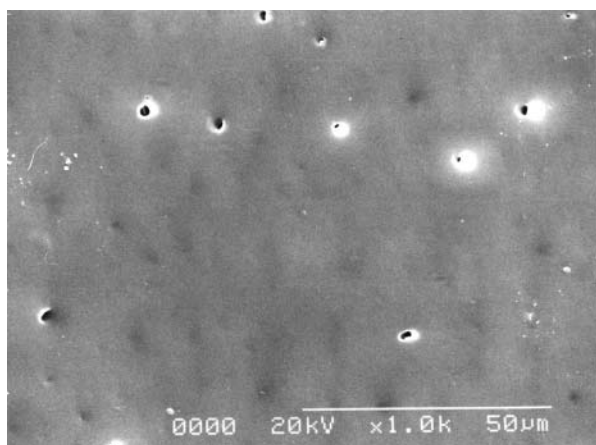


Fig.3 Surface of resealable layer after peeling in high reseal strength.

として被着材（容器）と同じ樹脂を用い、該樹脂層と隣接する粘着樹脂層にて開封強度と再封力の制御をしています。そのため、最内層を変更することで種々の被着体に対応した再封性フィルムが実現できました。

シール強度特性

層間剥離方式を採用しているためシール温度による強度のばらつきが少なく安定しています。

繰り返し再封強度は回数の増加とともに減少傾向にありますが、5回程度までは十分な再封強度の値を維持しています。

再封後の透湿量変化も未開封品とほぼ同等であり、密封性能も維持されます。

用途

Fig.4のイメージ図の通り容器の蓋材や製袋用途が考えられ、特にジッパーでは対応できなかった分野へ展開することで、多様なニーズが創造されるものとし

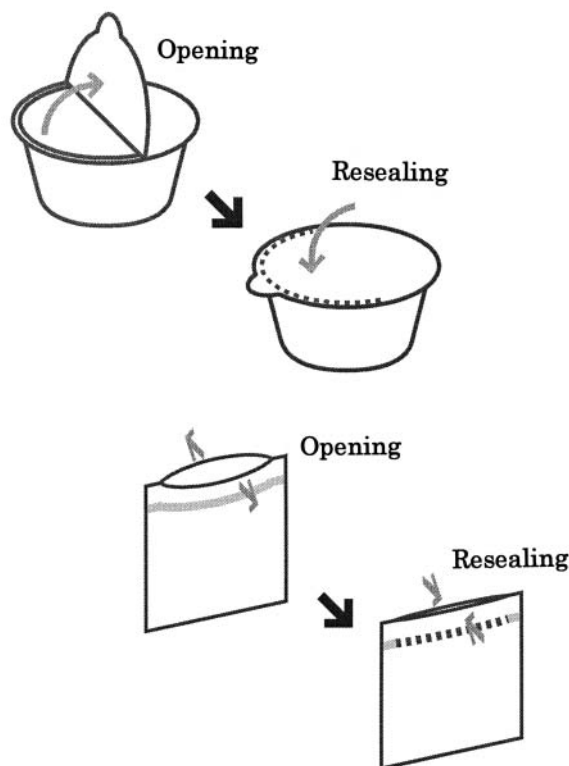


Fig.4 Image of resealable film usage.

て期待は高まっています。

< 将来の展望 >

近年ユニバーサルデザイン化に関連して包装、容器の開封性試験がJIS化され、数値により開けやすさが管理されるようになりました。開封性という利便性が包装機能として重点がおかれるようになり、今後もいっそう開封性の改善が業界で自主的に進行していくと思われます。また、本製品の再封強度は1～2 N / 15 mm程度とジッパーに比べて低いため、液体物や重量物には使用できないという課題もあります。

当社ではさらなる利便性を追求した高機能易開封性フィルムの研究開発を行い、ユーザーの皆様に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

Transparent Styrenic Resin “CLEASIST® TS-10” for Injection and Extrusion Molding

射出・押出成形向け透明スチレン系樹脂「クリアシスト® TS-10」

石化技術本部

小橋 一範, 加用 博敏

< 開発の背景 >

スチレン系樹脂は、成形加工性、透明性に優れることから、包装材料、工業部品、家電部品など幅広い用途で用いられています。更に、最近では、プラスチック容器であるプリスターパッケージ、クリアケースへの使用も望まれています。

プリスターパッケージやクリアケースには、内容物が見えるように透明な塩化ビニル系樹脂が使用されてきましたが、焼却時の環境問題等により他素材への代替が検討されています。代替材料としては、主にPET樹脂が検討されていますが、耐熱性に劣り、輸送時の高温化で成形品が変形する問題があります。その為、同用途では耐熱性に優れた透明・耐衝撃性スチレン系樹脂が期待されています。しかし、代表的な透明・耐衝撃スチレン系樹脂であるスチレン・ブタジエンブロック共重合体（SBS樹脂）/汎用ポリスチレン（GPPS）のブレンド系では耐衝撃性、透明性、耐折り曲げ白化性に優れたものを得ることはできません。

そこで、当社の固有技術であるスチレンの共重合技術を活かして、SBS樹脂と好適にブレンドが可能なスチレン系共重合樹脂“クリアシスト TS-10”を開発しました。

< 製品の特徴 >

“クリアシスト TS-10”は、分子量、流動性を特定範囲に調整させたスチレン系共重合樹脂であり、SBS樹脂とのブレンド時に耐衝撃性、透明性、耐熱性、耐折り曲げ白化性に優れたものを得ることができます。以下に、その特徴を具体的に示します。

耐衝撃性

“クリアシスト TS-10”にSBS樹脂をブレンドした場合の衝撃強度をFig.1に示します。SBS樹脂の配合量の増加に伴い、大幅な衝撃強度の向上が可能であり、GPPS/SBS樹脂ブレンド系では得られない耐衝撃性に優れたシートを得ることができます。

透明性

“クリアシスト TS-10”にSBS樹脂をブレンドした時の透明性をFig.2に示します。GPPS/SBS樹脂ブレンド系に見られる青白さもなく、透明性に優れたシートを得ることができます。

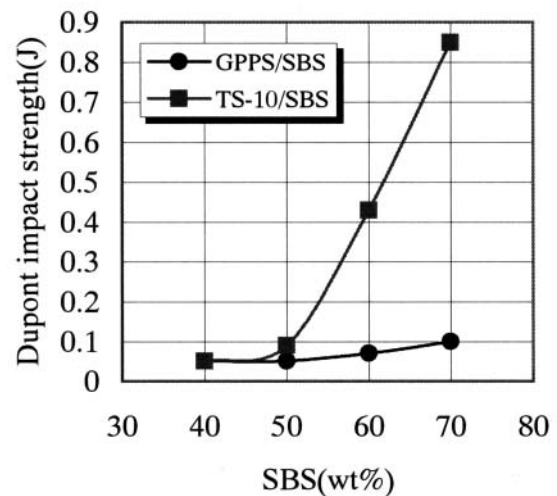


Fig.1 Impact strength vs. content of SBS resin. (Sheet thickness is 0.4 mm)

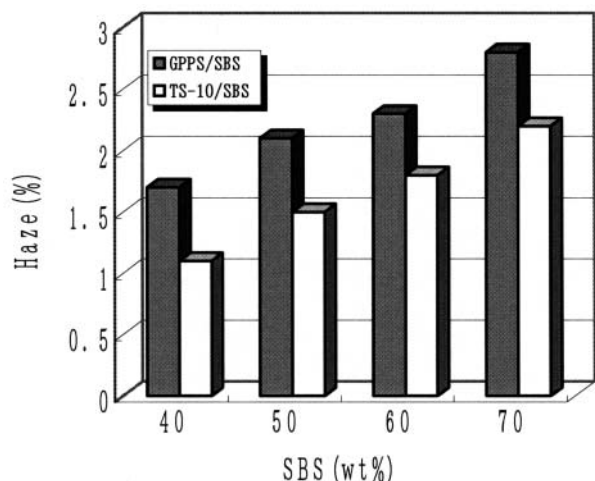


Fig.2 Haze vs. content of SBS resin. (Sheet thickness is 0.4 mm)

耐熱性

市場のグローバル化に伴い、製品のコンテナによる輸送が増加しています。コンテナ内では、高温、高湿の過酷な環境下となるため、変形やそりのない包装材料（プリスター）が必要とされています。65℃、80%RH、8時間の耐熱試験において“クリアシスト TS-10”を用いたプリスターパッケージは、耐熱性に優れているため、変形やそりが生じません（Fig.3）。

流動性および加工性

“クリアシスト TS-10”の流動性、強度物性とSBS樹脂とのブレンド時の折り曲げ白化性をTable 1に示します。

SBS樹脂は、高温で滞留させた場合、熱安定性の悪いブタジエンの架橋が進行し、フィッシュアイと呼ばれるゲル物が発生し、シート外観の劣ったものになります。その為、SBS樹脂とのブレンド物は、低い加工温度にて押出を行う必要があります。“クリアシスト

TS-10”は、流動性に優れており（Melt Mass-Flow Rate 8 g/10 min）、低温での加工が可能です。しかも、剛性と常温での耐折り曲げ白化性にも優れています。

< 将来の展望 >

今後、環境問題がますます厳しくなる事が予想され、包装材料の軽量化や脱塩ビ化の動きに拍車がかかると考えられます。当社は、これらの市場動向に対応するため、固有技術であるスチレンの共重合技術、成形加工技術を組み合わせ、さらなる特性の向上を図った製品を開発し、市場の要求に応えていきます。

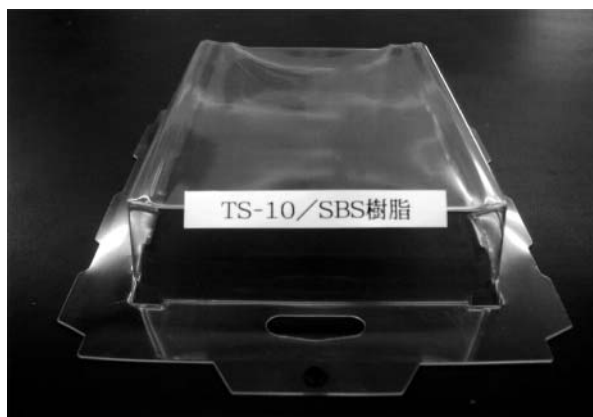


Fig.3 This picture is the package of TS-10/SBS resin put into the thermo-hygrostat for 8 hours at 65℃ and 80%RH.

Table 1 Properties of CLEASIST TS-10

| | TS-10 |
|---------------------------------------|--------------------|
| MFR ¹⁾ (g/10min) | 8 |
| Flexural strength ²⁾ (MPa) | 92 |
| Flexural modulus (MPa) | 3,080 |
| Whitening on bending | good ³⁾ |

1) MFR ; Melt Mass-Flow Rate (200℃, 5 kg)

2) based on ISO standard

3) Data of TS-10/SBS blend

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

Biaxially Oriented Polystyrene Sheet “ DIC SHEET OPS® SHB ” with Improved Antifogging Property

高防曇性二軸延伸ポリスチレンシート「ディックシート OPS® SHB」

石化技術本部

澤田 栄嗣，福喜多 剛

< 開発の背景 >

二軸延伸ポリスチレンシート（以下、OPS）は、熱板圧空成形機等を用いて熱成形され（Fig. 1）、弁当・総菜等の食品容器用透明蓋、菓子類の包装用仕切トレー及びフードパック等のワンウェイ用途の食品包材として広く用いられています。中でも、透明性と剛性に優れることから、透明蓋として用いられる場合が多く、この場合、食品中に含まれる水分による結露を防ぐため、シート表面にはあらかじめ防曇処理を施しています。この防曇性能が不十分であると、成形品内側の曇りによって内容物が見え難くなり、商品価値を著しく低下させてしまう場合があります。

近年、この透明蓋用途において、商品陳列時のディスプレイ効果向上の観点から、OPSの高防曇化が求められています。特に、冷蔵ショーケース内で陳列保存される寿司容器や刺身容器の透明蓋は、温度差によって結露が発生し易いことから、より優れた防曇性能が必要とされます。

そこで当社では、上記の課題を解決すべく研究を進めた結果、従来のOPSと比較して飛躍的に防曇性能を向上させた“ディックシートOPS SHB”（以下、“SHB”）の開発に成功致しました。

< 製品の特長 >

“SHB”は、当社独自の表面処理技術によって、防曇性能を飛躍的に向上させたOPSです。

以下に、“SHB”の主な特長を示します。

優れた防曇性能

OPSは、シートをロール状に巻き取って製品化するため、従来品においては、あらかじめシート表面に塗布した防曇剤が裏面へ転移し、防曇性能の安定した成形品を得ることが困難でした。

“SHB”は、この防曇剤の裏移り現象を著しく抑制し、優れた防曇性能を有する成形品を安定的に得ることができます。

【低温防曇テスト】

熱板圧空成形により作製した“SHB”及び当社従来品“ディックシートOPS SB”（以下、“SB”）の成形品を蓋・底として、25℃の水100 mlを充填し、蓋と底を貼り合わせた後、5℃の冷蔵ショーケース内で罫線紙上に30分間放置する方法でテストを実施しました。

“SHB”の防曇処理面（成形品内側）に付着した水分は均一な水膜を形成するため、天面内側に曇りの発生がなく、下に置いた罫線が明確に見えるのに対して（Fig.2），“SB”は天面内側の水滴付着によって曇りが発生し、罫線をはっきりと見て取ることができません（Fig.3）。

熱板汚れの低減

近年、食品包材業界ではディスプレイ効果向上の観点から複雑な形状の透明蓋が増加しており、この様な成形品の防曇性能を向上させるため、防曇剤の塗布量増加によって対応する方法が一般的でした。OPSの圧空成形は、通常、防曇処理面と圧空成形機の熱板を接触加熱するため（Fig.1）、熱板表面に防曇剤汚れが堆積し、その跡の転写によって成形品の透明性が低下する場合があります。そのため、防曇剤の塗布量増加は、熱板清掃による生産性低下を招くという問題がありました。

“SHB”は、新規防曇剤の開発によって防曇塗膜を

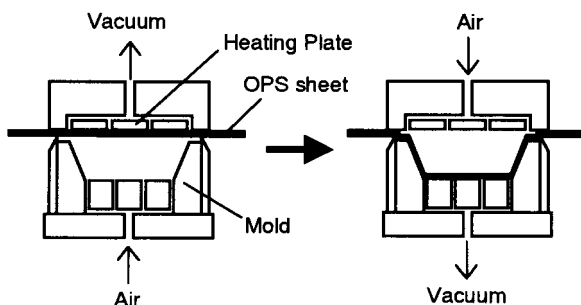


Fig.1 Pressure-forming process of OPS.

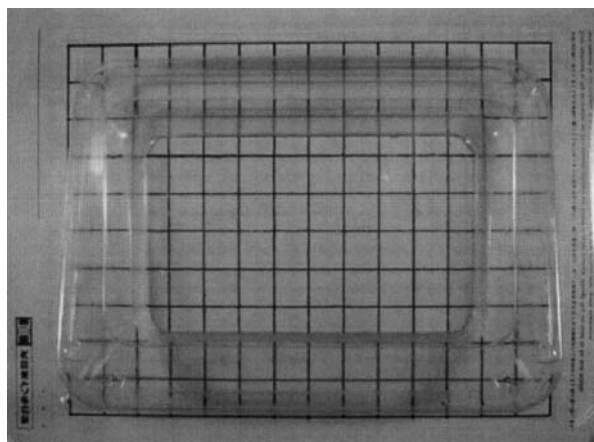


Fig.2 Antifogging test of new product SHB.

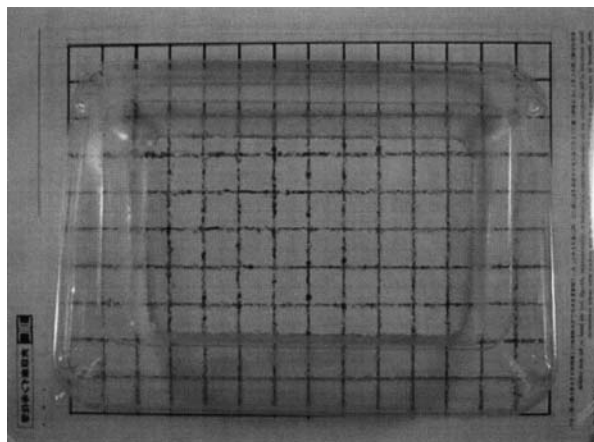


Fig.3 Antifogging test of conventional product SB.

強化しており、熱板汚れの発生を著しく抑制できるため、熱板圧空成形時の生産性を低下させることがありません。

その他物性

“SHB”と“SB”の一般物性比較表をTable 1に示します。“SHB”は、新規防曇剤を使用する以外は“SB”と同一処方であり、防曇性以外の諸性能は同等です。

当社防曇グレード

当社OPSの防曇グレードとして、“SHB”以外に、高透明・易成形性OPS“ディックシート ソクシア CHB”及び耐熱性OPS“ディックシート HRB”があります。“SHB”の防曇技術の応用によって、これらの防曇グレードにも高防曇性を付与しております。これらの一般物性表をTable 2に示します。

Table1 General Properties of SHB and SB

| Properties/Grade | SHB | SB |
|------------------------------|----------|----------|
| Transparency | G | G |
| Thermoforming | G | G |
| Slipping | G | G |
| Low-temp Antifogging | E | P |
| High-temp Antifogging | E | M |

E: Excellent, G: Good, M: Middle, P: Poor

Table 2 General Properties of CHB and HRB

| Properties/Grade | CHB | HRB |
|--------------------|----------|----------|
| Transparency | E | G |
| Thermoforming | E | M |
| Slipping | M | M |
| Antifogging | E | E |
| ----- | | |
| Thermal Resistance | M | E |

E: Excellent, G: Good, M: Middle

< 今後の展開 >

2002年7月度より、従来品“SB”から高防曇タイプ“SHB”への切り替えを開始しております。今後は、更に切り替えを進め、“CHB”及び“HRB”を含めた当社防曇グレードを全面的に高防曇タイプへ切り替える予定です。

今後も、上記防曇グレードの更なる高防曇化を追求するとともに、透明性や熱成形性等のその他性能の改良を進め、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予定です。

お問い合わせ先

滋賀工場

石化技術本部

シート技術グループ

TEL:0748-72-3714

UV Curable Inks for Color Code Optical Fiber at Faster Line Speeds “ GRANDIC® FC 8007 ” Series

高速線引き対応光ファイバー識別用UVインキ「 GRANDIC® FC 8007 」シリーズ

応顔技術本部

土井田 悟, 奥村 彰朗

< 開発の背景 >

近年、インターネットによる情報網の整備、及び伝達情報量の大容量化に伴い、光ファイバーによる高速通信の重要性が高まっています。

石英系光ファイバーは、伝送損失が小さく、耐熱性に優れ、従来から全光ファイバー生産量の大部分を占めています。石英系光ファイバーは、ガラス心線の保護を目的として、心線を屈曲性・接着性に優れたプライマリ、セカンダリ、着色コートで被覆する構造を採っており (Fig.1)、さらにこのファイバーをリボン材等で束ね高密度化することで大容量の情報伝達を可能にしています。

当社ではこれまでに、プライマリ、セカンダリ、リボン材などを中心に上市を行ってきました。今回、着色コート材としてUVインキ “ GRANDIC FC 8007 ” シリーズの上市により、全被覆材を提供することになりました。

近年、ファイバーメーカーでは生産性が重視され、加工線引き速さが著しく高められています。そこで、光ファイバー用UVインキの開発にあたっては高速線引きへの対応も考慮しております。

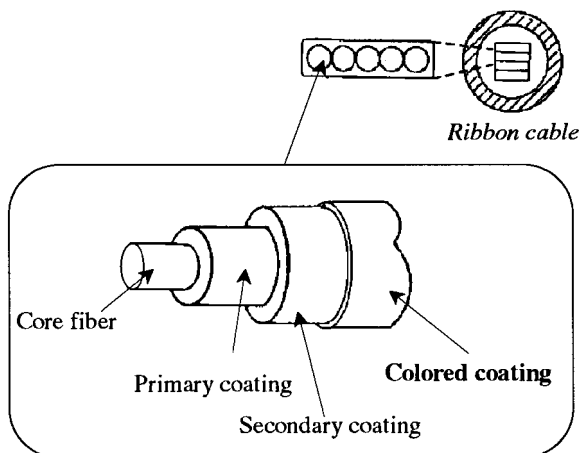


Fig.1 Coatings of optical fiber.

< 製品の特徴 >

光ファイバー用UVインキの要求特性としては、セカンダリ層との密着性に優れること、リボンケーブルにおいて、デバイス接続・解体時に要求されるリボン層と着色層の剥離に優れること、色相安定性 保存安定性に優れることが挙げられます。加えて高速化に対しては、低粘度化による塗布性の向上、低UV照射量での高い硬化性を実現しなければなりません。

“ GRANDIC FC 8007 ” シリーズは、これら要求特性を満たすものであり、Table 1のような性状を有しています。以下、“ GRANDIC FC 8007 ” シリーズの主な特徴について具体的に示します。

セカンダリとの密着性

Table 1に示したようにUVインキの硬化塗膜は比較的硬く、伸びが少ない特徴があり、表面の曲面に対

Table 1 Properties of GRANDIC FC 8007

| Properties | FC 8007 |
|-----------------------------|-----------------|
| Color | 12 colors |
| Specific gravity (23) | 1.1 ~ 1.2 |
| Viscosity (25) | 2.0 ~ 5.0 Pa·s |
| Young's modulus | 1000 ~ 1800 MPa |
| Tensile strength | 30 ~ 100 MPa |
| Tensile elongation | 2 ~ 10 % |
| Maximum diameter of pigment | 5.0 μm |

Table 2 Durability for the Adhesion to Secondary Coating with Abrasion test of GRANDIC FC 8007

| Atmosphere (at 80) | 10 days | 30 days |
|---------------------|---------|---------|
| in air | Good | Good |
| in water | Good | Good |
| in mineral oil | Good | Good |

Good: No Abrasion and No blister

する接着部には荷重が加わることとなり、極めて高い密着性が要求されます。密着性はUVインキのセカンダリ樹脂との相溶性、塗布時のヌレ性や内部硬化性などが影響を受けると考えられ、そのためにより最適な光重合性オリゴマー、モノマーの選択を行いました。

また、実際の屋外ケーブルは、架空、埋設（直接、間接）、海底敷設など過酷な環境条件に耐える必要があります。そこで、耐久試験では高温での浸水、ミネラルオイルに対する長時密着安定性を評価し、密着の耐久性を確認しました（Table 2）。海外で、ケーブルの主流であるジェリー充填されたルースチューブ型にも対応できます。

リボン材との剥離性

着色コートはリボン材に対する適度な密着性と解体時の剥離性が不可欠です。そのために、“GRANDIC FC 8007”シリーズでは表面硬化性のコントロールおよび添加剤による表面滑り性の調節を行うことで、より低UV照射量硬化での良好な密着性と剥離性のバランスを実現しています。

低粘度化、硬化性向上

前述のように、UVインキの低UV照射量での硬化性向上、塗布可能なレベルでの低粘度化により、高速での線引き加工が可能となります。そこで、硬化性向上のために有効な光開始剤の選定、希釈剤として光重合性モノマーを用いた設計を行っています。また、作業性を考え、色による粘度差も最小限になるように設計しています。

12カラー

光ファイバーの着色コート層は約5 μmの厚さに塗工されます。塗膜の平滑性を維持するため、顔料には高度な微細化を施しています。また、顔料の選定にあたっては分散性以外にも

経時粘度安定性、

色相安定性、

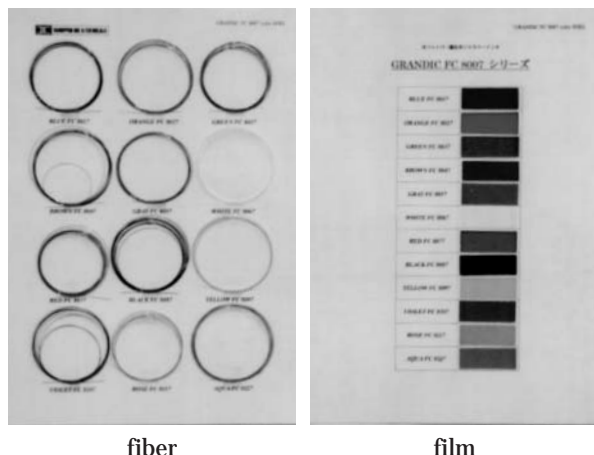
耐光堅牢性

などを考慮しています。

色調に関しては国際標準規格となるEIA-359A マンセル規格に準拠した12色を用意しました(Fig.2)。

< 将来の展望 >

今後、需要拡大が期待される中国をはじめ、アジア市場を中心に販売展開していく予定です。また、高速塗布性、色調の鮮明性、高光沢性といった特徴を生かし、光ファイバー用途としてだけでなくUV硬化型無溶剤塗料として、他用途へも広く応用を図っていきます。



fiber

film

Fig.2 The colors of optical fibers.

お問い合わせ先

吹田工場

応顔技術本部

色材応用技術グループ

TEL: 06-6381-9774

なお、セカンダリ、リボン材など被覆材については下記にお問い合わせ下さい。

埼玉工場

応顔技術本部

FCプロジェクト

TEL: 048-722-8047

Cyber Color-Match System -Color Communication Tool for Plastics in the Internet-

サイバー調色®システム

- インターネットを利用したプラスチック着色剤色決定・選択ツール -

応顔技術本部

富田 吉郎, 内海 秀樹

< 開発の背景 >

プラスチック加工メーカーやデザイナーは、プラスチック成形品の色を決定するために、紙などの色見本をもとに色材メーカーに調色を依頼しています。しかし、色見本と実際に使用するプラスチックでは材質が異なるため、希望する色を伝達しにくく、製品化まで何度も試作を繰り返す必要がありました。加えて、依頼者と色材メーカー間で試作品が数往復するため、迅速な色決定ができず、また、特に海外ユーザーへの対応が困難でした。さらに最近ではRGB値などのデジタル化された色相データを扱うことが多く、デジタルによる色コミュニケーションシステムの開発が求められています。当社は、プラスチック用着色剤の色の選択・決定において、これらの要求を満足するインターネットを介した画期的なシステム“サイバー調色システム”を開発し、サービスを開始しました。

< 製品の特徴 >

“サイバー調色システム”の概略をFig.1に示しま

す。システムの利用者は、パソコンのCRT上でデジタル色見本をもとに色を決定します。決定した色の情報はインターネットによってサーバへ送信され、あらかじめ調色されているフィルム見本及び着色剤サンプルが利用者へと発送処理されます。システムの主な特徴は以下のとおりです。

光源色と物体色の感覚的な同一化

“サイバー調色システム”では色コミュニケーションの媒体として汎用のCRTモニターを用います (Fig.2)。光源色であるCRTモニターの発色と物体色であるプラスチックの色とはスペクトル分布が異なるために物理的には同一の色ではありません。しかし、“サイバー調色システム”では人間の視覚的特性(色順応)を考慮した画面デザインの採用により、従来は困難であった光源色と物体色の「感覚的な」同一化を図ることを可能としました。したがって、標準観測環境下におけるプラスチックフィルム見本帳の視感色相を画面上に忠実に再現できます。

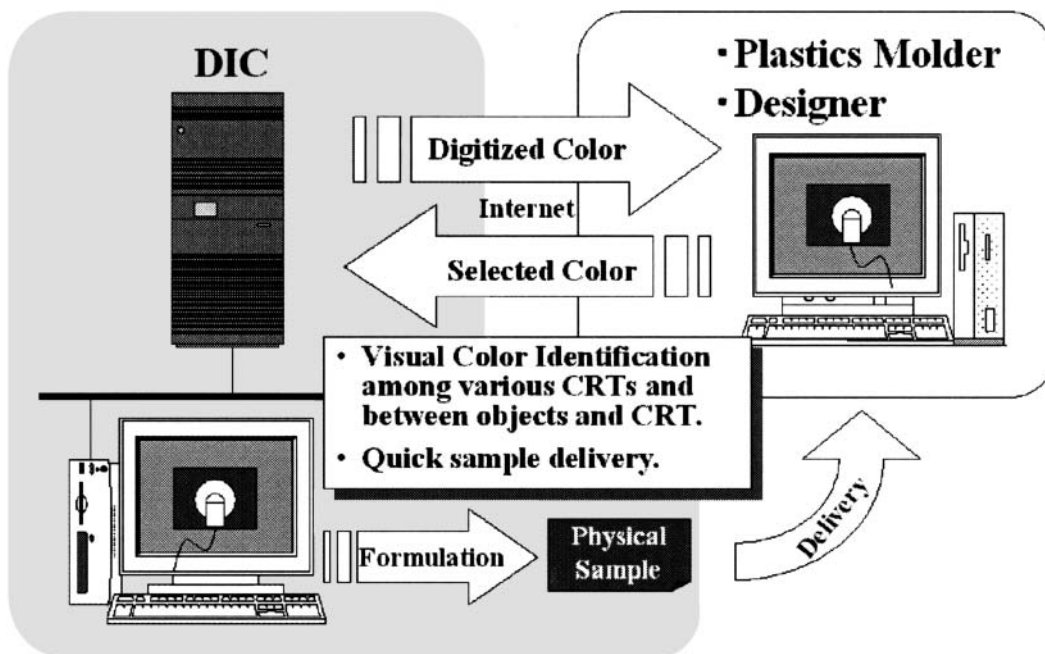


Fig.1 Overview of Cyber Color-Match System.



Fig.2 An example of the system configuration.

高精度のデジタル色見本を提供

従来は1つの色相データでも、モニター種によって色設定値が異なる等の理由から違う色に見える場合があります、これがインターネットにおける色伝達の困難さを生んでいました。当システムではモニターが発色する色相を直接専用センサーで測色し、制御することで異種モニター間の色相の同一化を実現しました。

シンプルで安価なシステム・容易な操作性

従来、測色に関わるシステムには高額な専用機器が必要でしたが、“サイバー調色システム”に必須の機器は専用のCRTセンサーとシステムのプログラムソフト (Fig.3) のみで、それらをインターネットが使用可能なパソコン及び汎用のCRTモニターに接続すれば即時にサービスが受けられます (あらかじめユーザー登録が必要です)。また、画面操作も一般のインターネットショッピングの様に簡単で、導入教育はほとんど必要ありません。

迅速なサンプル対応

“サイバー調色システム”に登録されている1000色の色相はあらかじめ調色され、見本化されています。したがって、インターネットにて依頼をうけると、フィルム見本及び着色剤サンプルは自動的に発送されます。

ベースカラー着色システムとの完全連携

“サイバー調色システム”は当社のプラスチックベースカラー着色システムと完全に連携しています。ベースカラー着色システムとは従来当社で調色し複数顔料を練り込み、納入していた着色剤に代わり、当社設

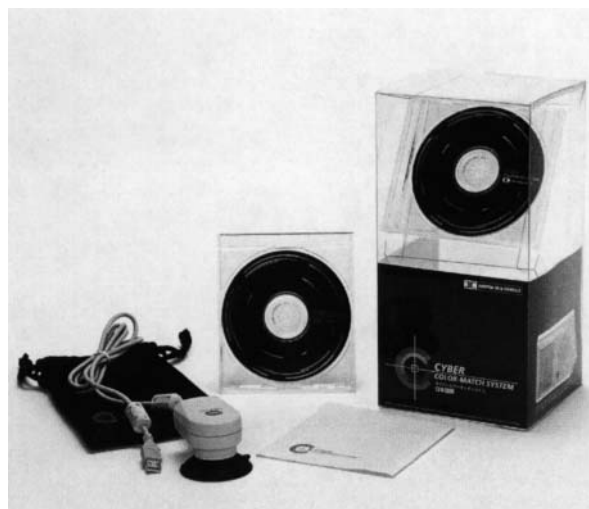


Fig.3 NCC Color Sensor (MINOLTA) and program CD-ROM.

計の単色顔料の小粒のベースカラー“ペオレックスGMカラー”とその専用自動供給機のセットでなるものです。加工メーカーでは約30色のベースカラーを在庫していれば、“サイバー調色システム”より1000色の色見本に基づく調色配合が即時に受け取れ、自社でその比率通り混合し、自動供給機にセットするだけで成形品が生産できるようになります。これによって、プラスチック加工メーカーは多くの着色剤を在庫せず、加工の短納期化を実現し、トータルのコストダウンが可能となります。

< 今後の展望 >

当社は、カラーマネジメントシステムの構築を行うTCMC (Total Color Management Committee) 活動を推進しており、“サイバー調色システム”の開発は同活動の一環です。“サイバー調色システム”は第二段階として、パソコンで再現できる24bit色 (理論上約1677万色) にまでプラスチック見本色を拡張する予定です。同時にプラスチックでは表現できない色相や着色コスト等の情報を提供することで、利用者は企画設計段階からプラスチック着色製品の特性を考慮した製品開発が可能となります。さらに当社とユーザー間における色コミュニケーションを緊密なものとし、実物での試作回数を激減することで製品開発速度の飛躍的向上が期待されます。

お問い合わせ先

館林工場
 応顔技術本部
 カラーデザイングループ / BSプロジェクト
 TEL:0276-77-2457