

## 楽しい開発のすすめ

常務取締役 R&D本部長

江原 俊治  
EHARA Shunji



DIC Technical Reviewの巻頭言を述べるにあたり、まずは、製品開発に携わった自らの拙い経験をもとにR&Dに関する率直な感想を思いつくままにあげることから始めてみたいと思います。

一番初めにうかぶのは、研究・開発の喜び、興奮、期待感です。自ら仮説を立てて、検証し、それが一致した時の喜び、興奮は稀にしかなかっただけに今でも忘れることはありません。

注目を浴びている開発に携わっている人、成果を出しつつある人を見ると、こちらもある種の臨場感、高揚感のお裾分けに与っている気がします。

しかしながら、仮説には往々にして見事に裏切られます。その時は再度違うアプローチにて挑戦するわけですが、時間が限られている時、ユーザーが待ちくたびれている時などには、かなりつらいものがあります。私もたっぷり経験しました。そのような立場におかれている人を見かけると思わずエールを送りたくなります。

仮説通りにいかない場合でも検証（実験）の過程で思いがけない現象に遭遇することがあります。ここからは、考察の出番で、新たな仮説をうち立てるか、実験の繰り返しとなります。これも実はR&Dの楽しみ、喜びの一つでもあります。但し、このような状況が長く続くと、アイディアも枯渇して、さすがに疲れることもあります。

研究・製品開発がうまくいっている時においても、注意すべきことがあります。それは、理論的な裏付けをはっきりさせて、ブラックボックスをなくすことです。そうすることによって、さらなる発展が望め、成果、即ちビジネスの幅に拡がり期待できます。

うまくいっていない場合、呻吟苦勞している場合はどうでしょうか。最終的には、良い意味での開きなおりが必要であると思います。それは、「懲りずにしごとくやり続けること」、または「テーマの方向性を少し変えてみること」、あるいは「テーマを中断して他のテーマに乗りかえること」です。これはcase by caseです。上長たるものの判断も欠かせません。そして、なかなか難しいところではありますが、明るく前向きに考えることです。

さらにつけ加えると、うまくいっている場合も、そうでない時も、必須のスタンスは「連携」です。利用できるものは利用しまくるという精神です。社内は当然のこと、社外では産・学・官、顧客との連携、ビジネスまで上げると会社対会社のアライアンスとなります。独りよがりにならない様、ベンチマーキングも必要です。「not invented here」などと言っていては論外です。

もう一つの重要なことは、いつもいつも考え抜いて、感度の高いアンテナをはりめぐらすこと、解決のためのヒント、糸口を渴望することです。

自らの経験、反省を踏まえて、皆様にとっては当たり前だということも述べてみました。行き詰まっている時、床の中で思いついてはメモをとり、朝起きてみれば殆どが陳腐なアイディアであったことなどが、今でも気恥ずかしく、なつかしく想い起こされます。

このDIC Technical Reviewに収められている各報文、技術情報も色々な紆余曲折を経たものであると思います。利用しまかれる対象の一つとして、皆様のささやかなお役に立つことを願っております。

# 高ダイナミックレンジ画像に対する実時間色順応処理

石原 大輔, 石井 融, 津村 徳道, 中口 俊哉, 宍倉 正視, 三宅 洋一

## Realtime Color Appearance Processing for Images with High Dynamic Range

ISHIHARA Daisuke, ISHII Toru, TSUMURA Norimichi, NAKAGUCHI Toshiya, SHISHIKURA Masami and MIYAKE Yoichi

With the recently progress of 3-D Computer Graphics techniques, the use of virtual prototyping has increased in a product design process for automobile, consumer electronics, package, etc. A function of the virtual prototyping is to reproduce a virtual product image with real color and feel of a material (Shitsukan). When virtual product images are rendered with various lighting environments, an appearance model is necessary to predict how the human visual system (HVS) perceives the color and the Shitsukan of an object under different lighting conditions.

CIECAM02 and iCAM are conventional appearance models. The CIECAM02 is a color appearance model and it does not support photographic data and high dynamic range (HDR) data to reproduce virtual product images in real scenes, e.g., under sunlight, indoor light, and shade. The iCAM is suggested as an improved model of the CIECAM02 to support photographic data and HDR data. However, this model cannot always accurately predict the HVS perception.

We propose a color and Shitsukan reproduction technique with an appearance model for the HDR data by expanding the CIECAM02, and develop a realtime rendering application on a graphic hardware (GPU). As a result of subjective evaluation for still images and interactive images, our reproduction technique predicted the HVS perception more accurate than the iCAM.

### 1 緒言

3次元コンピュータグラフィクス技術の発展により、自動車、家電製品や化粧品等のパッケージ製品に関する企画デザインや色彩設計時に、色や質感をともなったリアルな仮想製品を画面上に画像として表現する仮想試作が増えてきている。この際に、仮想製品が晴天下や室内など任意の照明環境下で観察された場合のリアルな再現を行うことが求められている。この任意の

照明環境下でのリアルな再現には、色順応など人間の視覚特性を考慮した色再現、光沢感などの質感再現が重要である。

色順応モデルには従来法としてCIECAM02<sup>1)</sup>、iCAM<sup>2)</sup>が挙げられる。CIECAM02は人間の目の順応を厳密に考慮したモデルであるが、色に対するモデルのため、画像への適用、光沢感の再現に必要となる高ダイナミックレンジ (HDR) データへの考慮は行われ

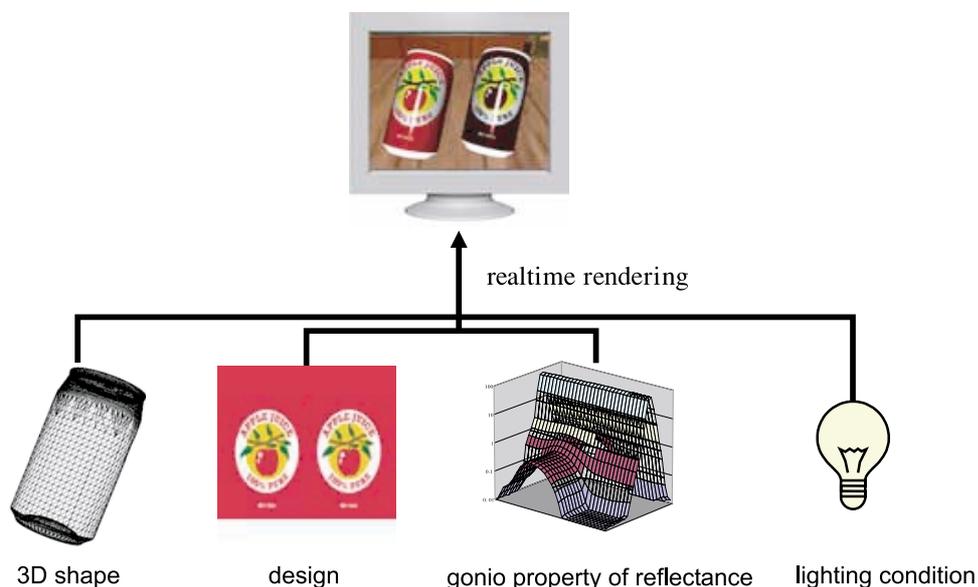


Fig.1 Shitsukan Representation System ( Ver.2003 )

ていない。一方、iCAMはCIECAM02の発展形として提案され、画像に対する色順応モデルの適用、HDRデータの処理が可能である。しかし、iCAMではCIECAM02の簡略化や、フィッティング処理が行われており、順応を厳密に考慮した処理を行っているとは必ずしもいえない。

そこで本研究では、CIECAM02の処理に拡張を行うことで、順応を厳密に考慮したHDR画像に対する色順応モデルの提案を行う。また、提案した色順応モデルをグラフィックハードウェア（GPU）により実装することで、リアルタイムな色順応処理、動きを伴った質感再現を実現する。

## 2 提案手法の概要

本研究では大日本インキ化学工業株式会社が開発した質感表現システム（Ver.2003）を用いて描画された飲料缶の色再現を研究対象としている。Fig.1に同システムの概要を示す。

同システムは、製品物体の形状情報、イラスト等のデザイン情報、製品に使用される素材（例：金属板に展色されたインキ）の色および光反射の偏角分光特性情報および光源情報を用いて仮想製品の画像をGPU活用したリアルタイムレンダリング技術により画像作成／描画するシステムである。

Fig.2は本研究で提案する色順応処理の流れである。CIECAM02では、入力値としてシーンの三刺激値XYZ、順応白色点の三刺激値 $X_w Y_w Z_w$ 、視野角から決定され

る値 $Y_b, S$ 、順応輝度 $L_A$ の5つが必要となる。本研究では画像の各画素についてそれぞれの入力値の決定を行うことでCIECAM02処理を実現する。

### 2.1 Photographic法<sup>3)</sup>による入力値の補正

CIECAM02ではHDRデータの処理は考慮されておらず、入力三刺激値 $Y$ を0～100の範囲に正規化する必要がある。そこで本研究では、HDR画像をCIECAM02の入力値の範囲に補正するためPhotographic法による三刺激値 $Y$ の圧縮を行う。Photographic法は式（1）により行われる。

$$Y_{new} = \frac{Y_{abs}}{100 + Y_{abs}} \cdot 100 \quad (1)$$

式（1）で、 $Y_{new}$ は補正後の $Y$ 、 $Y_{abs}$ は補正前の $Y$ を示している。ここで、低輝度域での値の線形性を保持するため、境界値 $T$ 以上の値でのみ $Y$ の圧縮を考えると、式（2）により処理を行うことが可能である。

$$Y'_{new} = \begin{cases} Y_{abs} & (Y_{abs} \leq T) \\ T + \frac{(Y_{abs} - T)}{100 + (Y_{abs} - T)} \cdot (100 - T) & (Y_{abs} > T) \end{cases} \quad (2)$$

式(2)で、 $Y'_{new}$ は補正後の $Y$ を示している。 $T$ 以下では元の値の線形性を保持でき、 $T$ 以上ではPhotographic法による $Y$ の圧縮が行われ、HDRデータをCIECAM02の入力値の範囲に値を正規化することが可能となる。最適な $T$ の設定については主観評価実験を行うことで決定する。

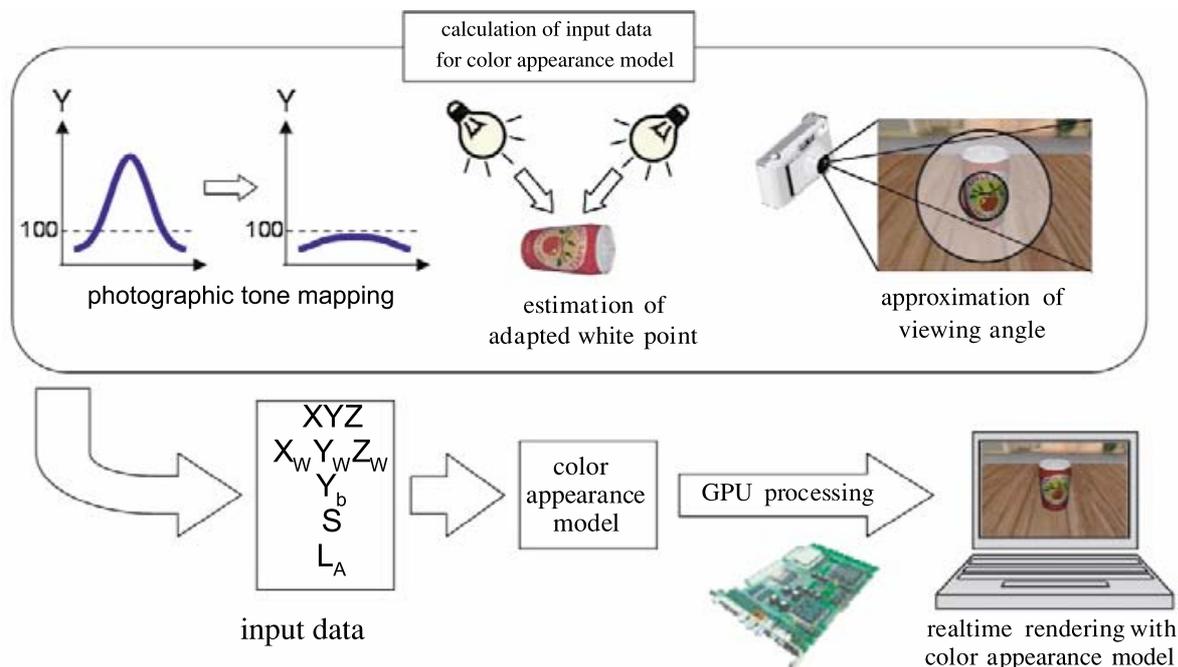


Fig.2. Schematic flow of proposed method.

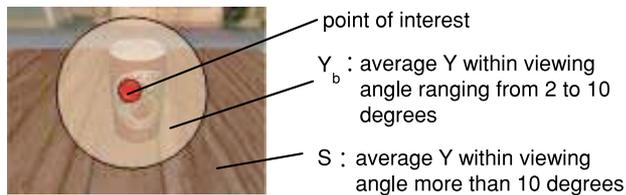


Fig.3 Averaging area to calculate  $Y_b$  and  $S$ .

2.2 光源情報による順応白色点の算出

CIECAM02では、入力値としてシーンの順応白色点の三刺激値が必要である。本研究で対象とする質感表現システムでは光源情報が既知であるため、各画素の光源照度を求めることで順応白色点の三刺激値とする。

2.3 フィルムカメラを想定した視野角の算出

CIECAM02では、視野角から決定される値 $Y_b$ ,  $S$ を周囲の影響パラメータとして入力値に定めている。本手法では、フィルムカメラによるシーンの撮影を想定することで、画像に対する視野角の算出を行う。フィルムサイズを $S_{film}$ , 焦点距離を $F$ , 画像の最大画素数を $P$ , 画像の中心からの距離を $D(p(i,j))$ とすると、画像の中心を注視点としたときの視野角  $\theta$  は式(3)により算出される。

$$\theta = \text{atan}\left(\frac{S_{film}}{P} \cdot \frac{D(p(i,j))}{F}\right) \cdot \frac{180}{\pi} \quad (3)$$

Fig.3は画像内の1画素を注視点としたときの $Y_b$ ,  $S$ の算出の様子である。 $Y_b$ は視野角2~10°の領域の平均輝度,  $S$ は視野角10°以上の領域の平均輝度を示している。

式(3)で得られた視野角  $\theta$  を用いることで、各画素を注視点としたときの $Y_b$ ,  $S$ の視野角の領域を決定し、領域内に含まれる画素の $Y$ の平均値から $Y_b$ ,  $S$ の算出を行う。本研究では $Y_b$ ,  $S$ のフィルタをそれぞれ作成し、画像との畳み込み積分を行うことで、各画素における $Y_b$ ,  $S$ の算出を行った。

2.4  $L_A$ の算出

$L_A$ は、シーンの順応輝度を表す値である。本研究ではシーン全体で $L_A$ を一定とし、シーンの照度から輝度を算出し、その値の20%を順応輝度と想定することで $L_A$ の算出を行う。照明を完全拡散照明とし、照度を $E[\text{lux}]$ , 輝度を $L[\text{cd/m}^2]$ とすると、 $L_A$ は式(4)により算出される。

$$L_A = 0.2 \cdot L = 0.2 \cdot \frac{E}{\pi} \quad (4)$$



without color appearance model      proposed method

Fig.4 Implementation result of realtime rendering.

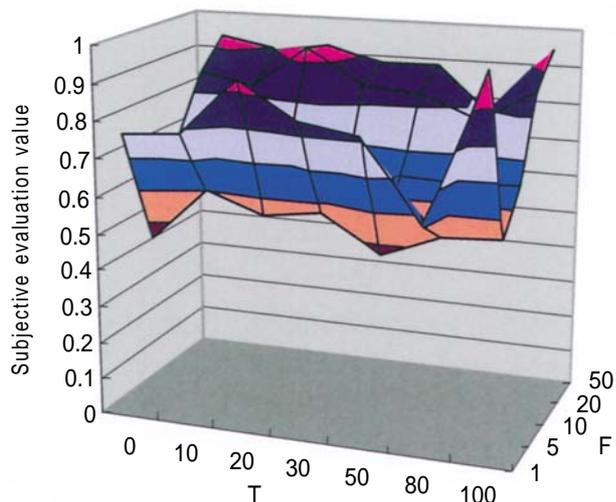


Fig.5 Still image using proposed method for color appearance model.

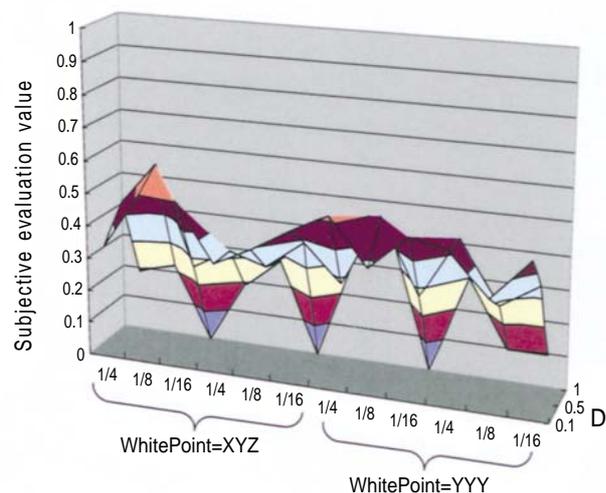


Fig.6 Still image using iCAM for color appearance model.

### 3 GPUによる提案手法の実装

本研究ではリアルタイムな色順応処理，動きを伴った質感再現を実現するためGPUによる提案手法の実装を行った。本手法では各画素においてCIECAM02の入力値を算出しているため，1画素単位で処理を行うことが可能である。また，処理過程は $Y_b$ ，S算出以外で全て線形演算であるため，GPUによる高速演算が可能であり，リアルタイムな色順応処理を実現した。Fig.4はGPUにより提案手法の実装を行った結果である。

### 4 主観評価実験

主観評価実験は，HDR画像の静止画，GPUの2パターンで行った。被験者10人に提案手法，iCAMの処理画像をランダムに見せ5段階の系列範疇法により評価してもらった。得られた評価結果から提案手法とiCAMの比較検証，任意パラメータの最適値を決定する。静止画は提案手法35枚，iCAM36枚の計71枚，GPUは提案手法21枚，iCAM18枚の計39枚の評価画像を使用した。

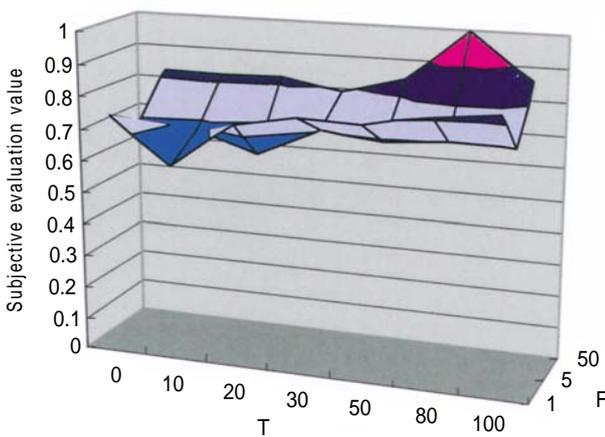


Fig.7 Realtime rendering using proposed method for color appearance model.

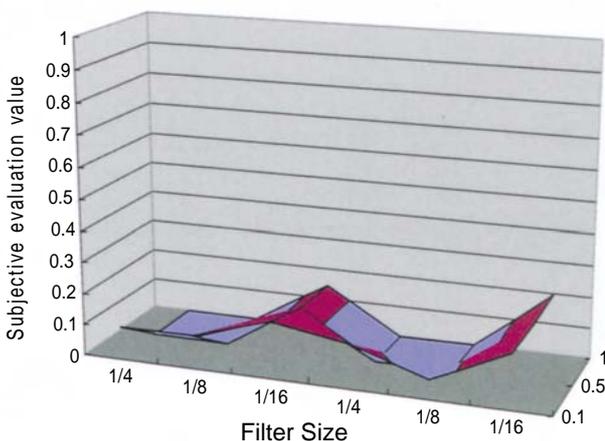


Fig.8 Realtime rendering using iCAM for color appearance model.

#### 4.1 主観評価結果に対する考察

Fig.5～8から，静止画，GPUともに提案手法の方がiCAMよりも全体的に評価が高いことから本手法の有効性を確認することができる。Fig.5を見ると，Fの値により評価が下がっているのがわかる。これは $Y_b$ の影響により光沢部の周辺が暗く再現される現象(halo)が発生しているためだと考えられる。 $Y_b$ はCIECAM02の処理で明度に影響を与えるパラメータで，値が高いほど明度は下がる。Fが5，10のとき， $Y_b$ の領域は飲料缶の光沢とほぼ同じ大きさになり， $Y_b$ の値が高くなることでhaloが強くなり表れたと考えられる。Fig.7を見ると，Fig.5に比べFによる評価値の低下は見られないことがわかる。これは，GPUによりインタラクティブな操作が可能となり，haloの影響だけでなくデザインの色味や，光沢部の再現を総合的に評価することで，評価値に対するhaloの影響の割合が低下したためだと考えられる。

### 5 まとめ

本研究では，CIECAM02の入力値を拡張し，GPUによる提案手法の実装を行うことで，HDR画像に対するインタラクティブな環境によるCIECAM02処理を実現した。GPUによる主観評価実験では，インタラクティブな操作が可能になったことで評価基準に変化が見られた。この結果は，画像評価において動き情報が重要な役割を持つと考えられ，今後のGPU処理の重要性を示しているといえる。

本稿は，2005年電子情報通信学会総合大会における同名の発表（発表No.AS-7-9）を基に，本誌用に加筆したものである。

### 参考文献

- 1) N. Moroney, M.D. Fairchild, R.W.G. Hunt, C.J Li, M.R. Luo, and T. Newman, The CIECAM02 color appearance model, IS&T/SID 10th Color Imaging Conference, Scottsdale, 23-27 (2002).
- 2) Fairchild, Johnson "The iCAM framework for image appearance, image differences, and image quality" Journal of Electronic Imaging, in press (2004)
- 3) Erik Reinhard, Michael Stark, Peter Shirley, James Ferwerda, "Photographic Tone Reproduction for Digital Images" SIGGRAPH (2002)

千葉大学工学部  
情報画像工学科  
( ~ 2005年3月 )  
石原 大輔  
ISHIHARA Daisuke

大日本インキ化学工業(株)  
R&D本部 色彩科学研究所  
色彩グループ  
石井 融  
ISHII Toru

千葉大学工学部  
情報画像工学科  
助教授  
津村 徳道  
TSUMURA Norimichi

千葉大学工学部  
情報画像工学科  
助手  
中口 俊哉  
NAKAGUCHI Toshiya

大日本インキ化学工業(株)  
R&D本部 色彩科学研究所  
色彩グループ  
主任研究員  
穴倉 正視  
SHISHIKURA Masami

千葉大学  
フロンティアメディカル工学  
研究開発センター  
センター長 教授  
三宅 洋一  
MIYAKE Yoichi

# 固体NMR(高分解能NMRとパルスNMR)による ポリウレタン樹脂の相分離構造解析

雨宮 晶子

## Characterization of Polyurethane Resin Using Pulse NMR and High Resolution Solid-State NMR

AMEMIYA Akiko

Polyurethane (PU) resins are believed to have segment structure, in which polyol components form "soft segments (SS)" while diisocyanate and chain extender (CHEX) components form "hard segments (HS)". Difference in micro-phase-separated structure of HS and SS greatly influences on physical properties of the resin. Solid-state NMR is an important tool to investigate such structure. Various PU samples from different raw-materials were subjected to solid-state NMR measurement, and the relationships between phase separation structure and physical properties were discussed. Results of measurement (pulse NMR and high-resolution solid-state NMR) showed that molecular motion of HS influenced on physical properties. The NMR data showed that clear separation of hard and soft domains (i.e., small amount of intermediate phase) was important to achieve superior physical properties.

### 1 緒言

一般にポリウレタン樹脂は、ハードセグメントとソフトセグメントが結合したブロック共重合体であり、イソシアネートと鎖伸長剤から成るハードセグメント成分(HS)が結晶相を、ポリオール成分から成るソフトセグメント成分(SS)が非晶相を形成し、Fig.1で示すようなマイクロ相分離構造を形成していることはよく知られている。

このマイクロ相分離構造がポリウレタン樹脂の物性に大きな影響を及ぼす為、マイクロ相分離構造を詳細に解析して、ポリウレタン樹脂の物性を制御することは、新製品開発の上できわめて重要である。

ポリウレタン樹脂の相分離構造解析については、多くの研究がなされているが、X線法、電子顕微鏡法等とともに、近年広く普及してきた固体NMR法が大変有効である。

ポリウレタン樹脂の物性は1次構造、分子運動、結晶・非晶等と深い関係があるが、これらを解析することは容易ではない。溶液NMRと並び、固体NMRはこれらを解析する有力な手法の1つといえる。特に固体NMRは、化学シフトの違いによって化学種を区別し組成や化学構造の解析に用いるよりも、むしろ緩和時間測定や線形解析などにより、コンフォメーション、相構造、分子運動の種類や速さ、相溶性といった、固体状態での高分子の種々な情報を得るために用いるの

が特徴であり、近年では分子運動を解析することにより、物性と構造の関連を把握できる手段として広く利用されている。測定法、解析法は現在も多様化し続けており、次々に新しい測定手法が発表され、モルフォロジ-についての詳細な解析が可能になった。

固体NMRによる相分離構造解析手法として、主に交差分極/マジック角回転(Cross Polarization/Magic Angle Spinning; CP/MAS)法並びに緩和時間測定( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{\rho}$ )などを組み合わせた測定法がよく知られている。また、緩和時間測定法には、固体高分解能 $^{13}\text{C}$ -NMR法、パルスNMR法がある。は、ケミカルシフトの違いを利用して各炭素を個別に解析できるため、分子レベルの解析が可能であるが測定に時間がかかる(十数時間~数日)。一方は、信号強度の定量

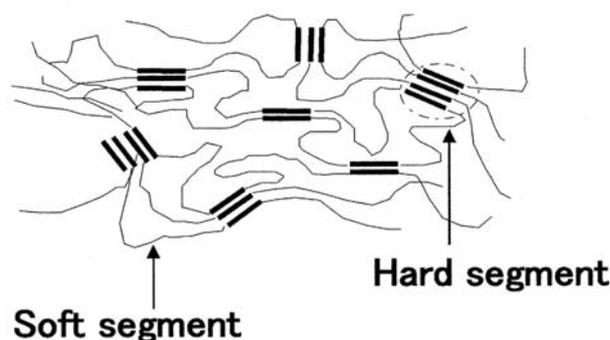


Fig.1 A model drawing of phase separation structure of PU.

性が高いので、各相の $T_{2H}$ （スピン - スピン緩和時間）と成分比を求めることにより、平均的な各相の状態（ミクロ相分離構造）が評価できる。更に、短時間（数分）で測定可能であるため、熱処理過程に伴う相分離過程を追跡したり、複数個の試料を測定して物性との相関を解析したりと極めて有効な手段である。

ここでは、2種類の固体NMR装置の特徴を活かし、ポリウレタン樹脂の相分離構造の解析を行った事例を紹介する。パルスNMRを用いて、 $T_{2H}$ を測定して相分離構造を解析し、物性（例えば、硬度や弾性）との関連の解析を試みた。一方、固体高分解能 $^{13}C$ -NMRを用いて、各構造ユニットがどのように寄与し、相分離構造を形成しているかを解析したので、報告する。

## 2 実験

### 2.1 分析試料

各種既存品及び試作品のポリウレタン樹脂を用いた。イソシアネート成分として、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）、ポリオール成分としては、ポリエーテルA、ポリエーテルB、ポリエステルA、ポリエステルBを、鎖伸長剤（chain extender; CHEX）として、CHEX<sub>1</sub>、CHEX<sub>2</sub>を用いた。

### 2.2 パルスNMR測定

緩和時間 $T_{2H}$ （スピン - スピン緩和時間）測定は、JEOL製パルスNMR装置（JNM - MU25A）を用いて行った。

測定条件は次の通りである。

- ・観測核： $^1H$
- ・磁石：永久磁石0.85 T
- ・検波方式：QD方式
- ・パルス系列：Solid-Echo法（90 x - -90y）
- ・RFパルス幅（Pw1）：2.3  $\mu s$
- ・パルス間隔（Pi1）：8.0  $\mu s$
- ・パルス繰り返し時間：3.0 s

### 2.3 固体高分解能NMR測定

JEOL製固体高分解能NMR装置（JNM-CMX300 Infinity plus）を用いて、CP/MAS測定、DD/MAS測定（Dipolar Decoupling/Magic Angle Spinning）、スピニング測定、緩和時間 $T_{1c}$ （スピン - 格子緩和時間）測定を行った。

測定条件は以下の通りである。

- ・ $^1H$ 90 pulse: 3.5  $\mu s$
- ・Contact time: 2 ms
- ・Spinning rate: 5.5 kHz

## 3 結果

### 3.1 パルスNMRによる相分離構造と物性との関連の解析：

まず、ポリオールの種類、分子量、鎖伸長剤の種類、ハードセグメント量の異なるポリウレタン樹脂について、パルスNMRで緩和時間測定をすることにより、ミクロ相分離構造と物性との関連を解析した。

今回分析した試料について、パルスNMRで得られる自由誘導減衰（FID）信号の一例をFig.2に示す。これを最小二乗法によって長い成分から順に差し引いて3成分で解析し、緩和時間（ $T_2$ ）の長い成分が運動性の大きな成分であり非晶相、短い成分が運動性の小さな成分であり結晶相、中間の成分は界面相であると定義し、ガウス型関数及びローレンツ型関数による計算式を用いて、各成分の $T_{2H}$ （スピン - スピン緩和時間）と成分量を求めた<sup>1)</sup>。

Table 1に今回分析したポリウレタン樹脂の解析結果を示す。この表を基に、各相の $T_2$ 及び成分量（相量）と硬度、弾性の関連の解析を行った。

ポリエーテルAを用いたポリウレタン樹脂について、弾性と $T_2$ の関係をFig.3に示す。この結果、弾性が高くなると、非晶相の $T_2$ が大きくなり、分子運動が高くなっていることがわかる。この理由としては、原料組成でみると、ポリオールの分子量が大きくなっており分子鎖が長い為、自由度が高くなっていることが考えられる。更に、同じエーテル系ポリウレタン樹脂の相量と弾性の関係をFig.4に、相量と硬度の関係をFig.5に示す。これを見ると、弾性が高いものは非晶相の相量が多い状態になっており、これは、硬度としては低いものであることがわかった。これらの結果より硬度と弾性は相反する関係にあることがわかる。

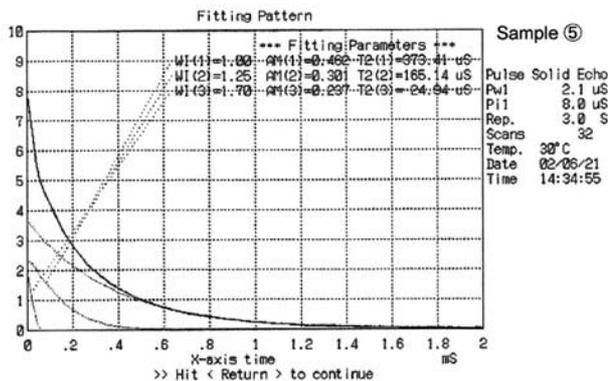


Fig.2 An example of FID curve analysis of pulse NMR.

Table 1 Result of Spin-Spin Relaxation Time Measurement by Pulse NMR

	Amorphous		Interface		Crystalline		Hardness	Elasticity	Polyol	CHEX
	Amount(%)	T <sub>2</sub> (μs)	Amount(%)	T <sub>2</sub> (μs)	Amount(%)	T <sub>2</sub> (μs)				
Sample	32.5	525.9	33.9	243.6	33.6	22.0			PolyetherA	
Sample	28.0	249.3	42.0	68.2	30.0	22.9		×	PolyetherB	
Sample	28.6	233.8	38.8	67.6	32.6	21.3		×	PolyesterA	
Sample	65.0	501.1	20.5	279.7	14.5	23.5			PolyetherA	
Sample	46.2	373.4	30.1	165.1	23.7	24.9			PolyesterA	
Sample	1.3	101.5	53.5	20.5	45.2	13.4			PolyesterB	
Sample *	15.4	603.8	27.7	254.9	56.9	20.1			*	
Sample	58.3	411.6	12.6	145.8	29.1	22.3			PolyetherA	
Sample	37.2	417.8	34.3	194.4	28.5	22.5			PolyetherA	

\*Sample was a blend of sample and sample .

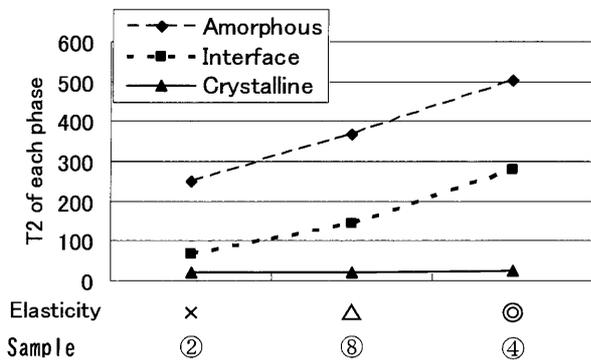


Fig.3 Relation between elasticity and T<sub>2H</sub> analyzed with pulse NMR.

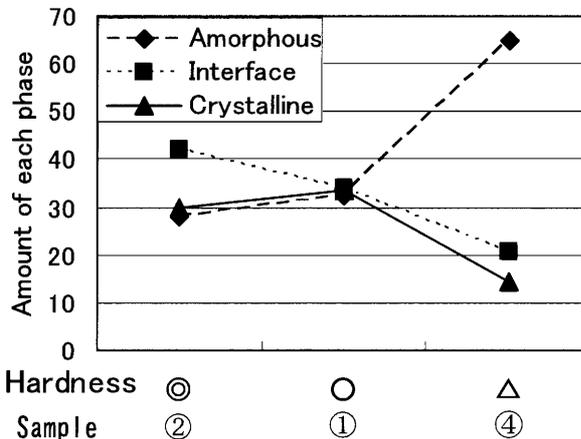


Fig.5 Relation between hardness and amount of each phase by analyzed with pulse NMR.

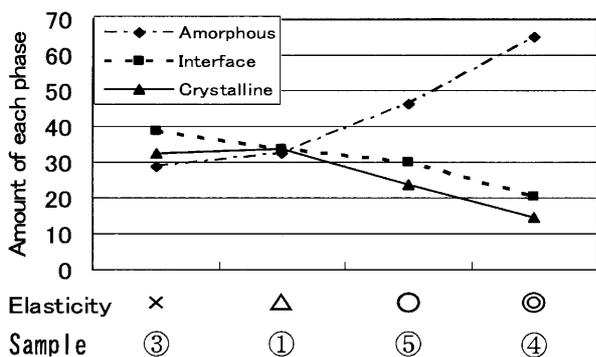


Fig.4 Relation between elasticity and amount of each phase by analyzed with pulse NMR.

次に、ポリオール成分としてポリエーテルA、鎖伸長剤としてCHEX 及びCHEX を用いたポリウレタン樹脂の相量比較をFig.6に示す。CHEX を用いると非晶相の量は増加し、弾性は上がるが、結晶相量が少なくなり硬度は低くなる。

また、ポリオール成分としてポリエステルBを用いると、Fig.7に示すように結晶相の量が増加し、硬度は高くなるが非晶相の量が少ない構造となり、弾性が低下する。

次に、HS量や分子量の異なるエーテル系、及びエステル系を用いたポリウレタン樹脂について相量比較をFig.8に示す。これで見ると、ポリエーテルAを用いたHS量 (MDI+CHEX) が31wt%のものについては非晶相量が多い構造をとり、高弾性が得られることがわかった。

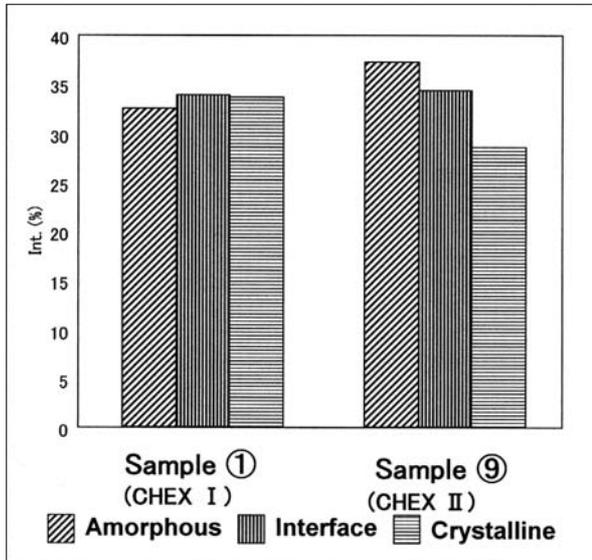


Fig.6 Comparison of phase-amount ratio between samples using different CHEX analyzed with pulse NMR.

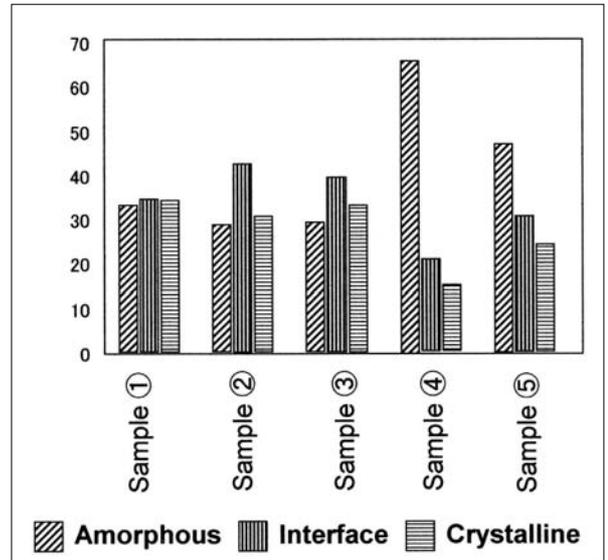


Fig.8 Relation between amount of hard segment and phase-amount ratio.

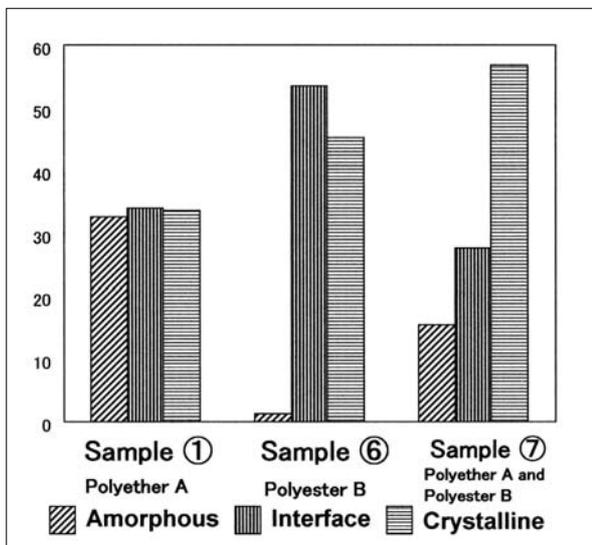


Fig.7 Comparison of phase-amount ratio between samples using different polyols analyzed of pulse NMR.

このような解析を行うことにより、例えば高弾性にさらに高硬度を付加するには、結晶相量を増やし相分離が進んだ構造をとることが必要であると推測でき、物性と相分離状態と組成との関連について有用な知見が得られる。

### 3.2 固体高分解能NMR測定による相分離構造の解析

試料中の分子運動性の悪いセグメント（結晶相の成分）の検出に有利なCP/MAS法と、分子運動の活発なセグメント（非晶相の成分）の検出に有利なDD/MAS法で測定し、更にケミカルシフトの違う各シグナルに

ついて緩和時間を測定し、各構成ユニットがどのように寄与して相分離構造を形成しているかについて解析を行った<sup>2,3)</sup>。ポリエーテルAを用いた、HS量の多いポリウレタン樹脂（PU）と少ないポリウレタン樹脂（PU）について、CP/MAS、DD/MASスペクトルをFig.9示す。CP/MASスペクトルで見ると、HS量の多いポリウレタン樹脂の方がウレタン結合のカルボニル炭素由来（155 ppm）のピークの強度が大きくなっている。また、このピークの強度に対する相対強度に着目すると、PUの方がCP/MASスペクトルに比べてDD/MASスペクトルにおける相対強度が小さくなっている。更に、 $T_{1\rho}$ （スピン - 格子緩和時間）を測定し、緩和曲線を2～3成分で解析した結果をTable 2に示す。HS量の多いポリウレタン樹脂（PU）の方がピーク、この $T_{1\rho}$ の値が大きくなっている。このことから、HSとしてはPUの方が分子運動性の低いリジッドなドメインを形成していることが推定できる。

次に、PUとポリマとの混合物のアロイ化前後で、相分離構造がどのように変化するかを解析した。Fig.10にCP/MAS、DD/MASスペクトルを示す。アロイ化前後では、各ピークの強度比較から、相への寄与の仕方が異なることがわかる。 $T_{1\rho}$ 測定結果でも、ピークの $T_{1\rho}$ がアロイ化前はPUと類似しているのに対し、アロイ化後は異なっており、これはアロイ化により起こったPUとポリマとの相互作用によると推定される。

更に、ポリウレタン樹脂とポリマとのアロイについて、解析した。アロイ化後のCP/MASスペクトル (Fig.10)では、ポリマ由来のピークが大きくみられ、アロイの結晶部にはポリマの結晶相が大きく寄与していることがわかる。また、ウレタン結合のピークがアロイ化により若干低磁場シフトしていることが確認できた。これは、アロイ化によるポリマとの相互作用を示すものであり、この低磁場シフトは、ウレタン結合近傍の電子密度の状態変化、この場合は水素結合によるものであろうと考えられた。

次に、 $T_{1\rho}$ 測定を行った結果をTable 3に示す。アロイ化により、ポリマ由来のシグナルの $T_{1\rho}$ が80 secと大きく、アロイの結晶相を形成していることがわかった。

一方、非晶部の選択的検出により有効なスピネコー法を利用した測定を行った<sup>4)</sup>。スピネコー法スペクトルでは、ポリマの非晶部もアロイの形成に寄与していることがわかった。

次に、アロイ中のポリマとポリウレタン樹脂との相互作用をケミカルシフトの変化から確認するために、ポリマとポリウレタン樹脂との比率を変えたアロイについて、CP/MASスペクトルをFig.11に、スピネコー法スペクトルをFig.12に示す。CP/MASスペクトルではポリマのブレンド量が増えるに従いウレタン結合ピークは若干低磁場シフトしていることから、水素結合の寄与が示唆される。一方スピネコー法スペクトルではポリマのスペクトルは広幅化していることから、非晶部の寄与が確認された。詳細は割愛するが、パルスNMRの測定結果からは、ポリウレタン界面相が減少し、結晶相が増加していることがわかった。

更に、ポリマとポリウレタン樹脂とのアロイのモルフォロジ-に関する知見を得るため、 $T_1$ の測定を

行った。この測定では、緩和時間の異なる成分が近接核間距離に存在する場合、その値は平均化される。即ち、各成分のピークにおける $T_1$ の値が全て類似の値をとる場合は、それらの成分は、数十オングストロームの領域内で相溶していることを示唆するが、そうでない場合は相溶していないことを示す<sup>5)</sup>。Table 4に $T_1$ 測定結果を示す。ポリウレタン由来のピークとポリマ由来のピークの $T_1$ は平均化されておらず、アロイ化後も相分離構造をとっていると考えられるが、ウレタン結合の $T_1$ がアロイ化前後で大きく異なることから、ポリマとポリウレタン樹脂との多少の相互作用の存在が示唆された。

#### 4 結論

以上、パルスNMRの解析結果から物性と相分離構造と組成との関連を解析することができた。固体高分解能<sup>13</sup>C-NMRでは、CP/MAS法、DD/MAS法、緩和時

Table 2  $T_{1\rho}$  Values of PU I and PU II (sec)

		Peak Urethane Bond	Peak MDI	Peak	Peak	Peak
PU	Crystalline	84.6	81.6		21.8	7.6
	Interface	17.1	26.7	0.5	1.6	0.3
PU	Crystalline	56.6	31.6		40.7	8.9
	Interface	23.1			16.8	
	Amorphous	14.7	10.9	0.3	2.7	0.2

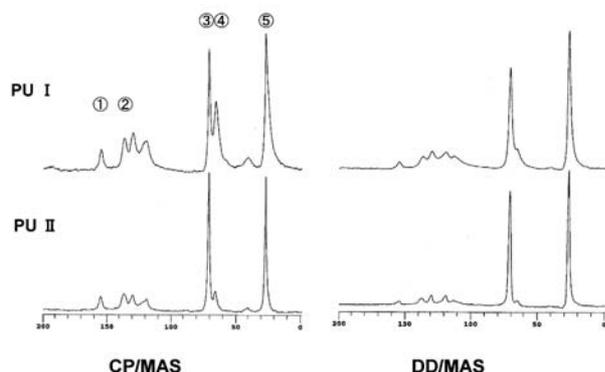


Fig.9 CP/MAS and DD/MAS spectra of PU I and PU II.

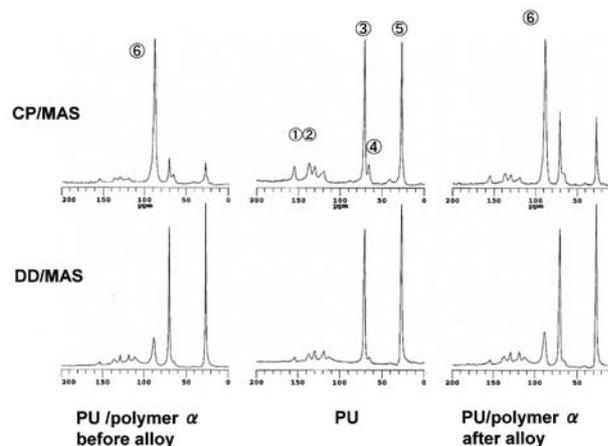


Fig.10 CP/MAS and DD/MAS spectra of PU and its mixture with polymer before and after alloying.

Table 3 T<sub>1c</sub> Values (sec) of PU, Polymer, and Their Mixture Before and After Alloying

		Peak Urethane Bond	Peak MDI	Peak	Peak	Peak	Peak
PU/Polymer before alloy	Crystalline	57.2	33.1	84.0		42.5	5.2
	Interface	24.5		13.0		17.5	
	Amorphous	12.5	11.5	5.0	0.2	1.5	0.3
PU	Crystalline	56.6	31.6			40.7	3.9
	Interface	23.1				16.8	
	Amorphous	14.7	10.9		0.3	2.7	0.3
Polymer	Crystalline			84.0			
	Interface			13.0			
	Amorphous			5.0			
PU/Polymer after alloy	Crystalline	32.9	31.3	80.0		39.7	5.2
	Interface			12.7		11.7	
	Amorphous	15.9	20.3	2.4	0.3	1.9	0.2

Table 4 T<sub>1</sub> Values (msec) of PU, Polymer and PU/Polymer Alloy

	Peak Urethane Bond	Peak MDI	Peak	Peak	Peak	Peak
PU/Polymer after alloy	2.7	2.7	18.5	2.2	2.1	2.7
PU	0.7	3.1		2.5	3.1	2.9
Polymer			24			

間測定等を組み合わせることで、ハードセグメント、ソフトセグメント等の構成成分が各相にどのように寄与しているかについて詳細な解析ができる。

今回検討したパルスNMR法は、短時間で行えるため、系統的に試料を数多く分析することが容易であり、製品開発をする際の製品設計に有効な分析手段であることがわかった。

今後も各製品の解析に水平展開することにより、相分離構造の制御が可能となり、これからの製品設計に有用な知見となることを期待する。

PU/polymer α

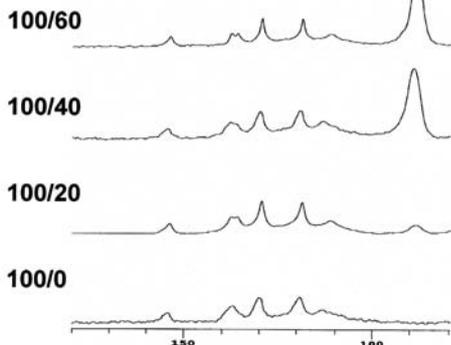


Fig.11 CP/MAS spectra of PU/polymer alloy with various mixing ratio.

PU/polymer α

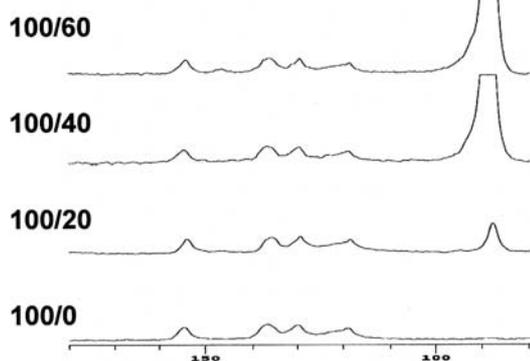


Fig.12 Spin-echo spectra of PU/polymer alloy with various mixing ratio.

参照文献

- 1) 高分子の固体NMR, 安藤勲 / 編, 講談社 (32-34)
- 2) 石田 正登, 固体NMR材料研究会報告, 15-38 (1994)
- 3) 推橋 透, 高分子論文集, 45, 147 (1988)
- 4) X.Zhang, K. Takegoshi, K. Hikichi, Macromolecules, 24, 5756 (1991)
- 5) 竹腰 清乃理, 高分子加工, 41, 535 (1992)



大日本インキ化学工業(株)  
R & D本部  
分析センター(堺分室)  
雨宮 晶子  
AMEMIYA Akiko

# スピルリナの乳酸発酵による $\gamma$ -アミノ酪酸(GABA)の高含有化 及び血圧降下作用

榊原 正樹, 吉川 典孝, 太郎田 博之, 稲福 桂一郎, 宮城 健

## Accumulation of $\gamma$ -Aminobutyric Acid (GABA) in *Spirulina* by Lactic Acid Fermentation, and the Antihypertensive Effect

SAKAKIBARA Masaki, YOSHIKAWA Noritaka, TARODA Hiroyuki, INAFUKU Keiichiro and MIYAGI Takeshi

$\gamma$ -Amino butyric acid (GABA) is an inhibitory neurotransmitter, and its physiological function such as reducing the blood pressure etc. has been attention. We have found the formation of GABA in *Spirulina* fermented by lactic acid bacteria, and focused it. *Lactobacillus brevis* NBRC12520 was selected by screening for lactic acid bacteria. The optimum conditions for fermentation was obtained to accumulate GABA in *Spirulina*. GABA target value, more than 500mg/100g, was achieved by culturing under the optimum conditions for 24hours. The accumulation of GABA at 900mg/100g was proved on the scale-up production test of 2500L fermenter. The lactic acid fermented *Spirulina* showed the action of reducing the blood pressure from seventh week in spontaneously hypertensive rats (SHR).

### 1 緒言

スピルリナは熱帯地方の湖沼に自生しているシアノバクテリア(藍藻)の一種で, 古代よりメキシコやアフリカの原住民によって食用に供されてきた。現在, スピルリナはタンパク質, 色素類, ビタミン類などが豊富であることから, 工業的規模で大量培養生産されて栄養補助食品として利用されている<sup>1)</sup>。

$\gamma$ -アミノ酪酸(GABA)は, グルタミン酸脱炭酸酵素の作用によりグルタミン酸が脱炭酸してできる非タンパク質性アミノ酸である。GABAは抑制性の神経伝達物質であり, 近年, 血圧降下作用, 精神安定作用等の生理機能が注目されている<sup>2-4)</sup>。乳酸菌は古来から発酵乳, 醸造食品, 漬物等に利用されてきた。乳酸菌及びその代謝産物の生理機能, 健康的意義に関する多くの報告がなされているが, 乳酸菌の中にGABA生成菌のあることが知られている<sup>5,6)</sup>。

著者等は, スピルリナの乳酸発酵研究の過程で, スピルリナが多量の遊離グルタミン酸を含むとともに, 乳酸発酵によりGABAが生成されることを見出し, これに着目して研究をおこなった。血圧降下作用に必要なGABA摂取量は1日10~20mgであるとの梶本らの報告<sup>7)</sup>がある。スピルリナの1日摂取量を2~4gと仮定し, 血圧降下作用を得るためのスピルリナ中のGABA含有量の目標値を500mg/100g以上とした。本研究は, 乳酸発酵によりスピルリナ中のGABA量を高含有化することで, 生理機能をより明確化したスピルリナ製品を

開発すること, 及びGABA高含有乳酸発酵スピルリナの血圧降下作用を明らかにすることを目的としている。

### 2 実験材料および方法

#### 2.1 スピルリナ原末

スピルリナ原末は, *Arthrospira (Spirulina) platensis* を屋外培養池で工業的に培養生産し, 噴霧乾燥したスピルリナ粉末(大日本インキ化学工業(株)製)を使用した。

#### 2.2 乳酸菌

乳酸菌は, 系統保存株保存施設からの分譲株, 市販の食品用乳酸菌を使用した。各株とも5mlのMRS培地に植継ぎ, 冷凍(-80℃)して保存した。

#### 2.3 使用培地

菌の培養には, 以下の3種の培地を使用した。

##### 2.3.1 MRS培地

グルコース20g, ポリペプトン10g, 肉エキス5g, 酵母エキス5g, 酢酸ナトリウム5g, リン酸水素2カリウム2g, クエン酸3アンモニウム1g, L-システイン100mg, 20%Tween-80 5ml, A溶液5ml, 蒸留水1000ml, pH6.6, A溶液(硫酸マグネシウム6水和物10g, 塩化マンガン4水和物2g, 硫酸第1鉄7水和物80mg, 蒸留水300ml)。

### 2.3.2 改変GYP培地

L-グルタミン酸ナトリウム10g, グルコース 10g, 酵母エキス10g, ポリペプトン 5g, 酢酸ナトリウム3水和物 200mg, 硫酸マグネシウム4水和物 10mg, 硫酸第1鉄7水和物 10mg, 塩化ナトリウム 10mg, 蒸留水 1000ml, pH6.8。

### 2.3.3 スピルリナ培地

スピルリナ原末100g, 蒸留水900ml。

## 2.4 培養方法

### 2.4.1 フラスコ振とう培養

200ml容三角フラスコに100mlの培地を入れ, 滅菌した。乳酸菌は, 冷凍保存株を解凍後, 前培養 (30 , 18時間) した培養液100  $\mu$ lを植菌した。培養は, 180rpm, 30 の条件で振とう培養した。

### 2.4.2 ラボ発酵槽培養試験

5L容量の3連発酵槽 ((株)丸菱バイオエンジニアリングMDL) にそれぞれ培地2900ml, フラスコ振とう培養した種培養液 (MRS培地) 100mlを入れ, pH, 温度, 攪拌速度 (フルゾーン攪拌翼), 通気量を制御して培養した。中和剤には2M水酸化カリウム溶液, 50%乳酸溶液を使用して所定pHに制御した。酸化還元電位は, ORP電極により測定した。

## 2.5 乳酸菌数分析

MRS寒天培地に生理食塩水により希釈した試料100  $\mu$ lを添加, 塗末し, 35 , 2日間静置培養してコロニー数を計数した。

## 2.6 アミノ酸分析

精秤した粉末試料200mgを5mlの蒸留水に懸濁し, 1時間, 室温にて攪拌抽出後, 遠心分離 (10,000g  $\times$  10min) を行い, 得られた上清を試料溶液とした。培養液等の液状試料はそのまま試料溶液とした。

試料溶液1mlに1mlの10%トリクロロ酢酸を加え, 攪拌混合後, 遠心分離 (10,000g  $\times$  10min) を行い上清を得た。上清をフィルターを通過後, 0.02M塩酸溶液を用いて希釈してアミノ酸分析に供した。アミノ酸分析は, オルトフタルアルデヒド(OPA)法 (ポストカラム検出) により日立高速液体クロマトグラフアミノ酸分析システムL2130を使用して行った。

## 2.7 血圧降下作用動物試験

### 2.7.1 使用動物および投与方法

実験動物は, 6週齢のSpontaneously hypertensive rats (SHR / lzm) (日本エスエルシー (株)) 雄を用いた。

動物は予備飼育 (3週間) を含めて, 室温 $23 \pm 3$  , 湿度 $50 \pm 15\%$  , 12時間ごとの明暗サイクル (7:00 ~ 19:00 明期) の下で飼育した。飼料は, 粉末飼料MF (オリエンタル酵母工業 (株) 製) を使用し, 水 (水道水) とともに自由摂取させた。

実験群は, 基本食 (粉末飼料MF), 及び乳酸発酵スピルリナ (乳酸発酵スピルリナを5%添加した粉末飼料MF) とし, 各群8匹の計16匹で行った。

### 2.7.2 血圧測定

血圧は, 尾動脈の血圧を非観血的にTail-cuff法により測定した。測定は, 試験物質の投与前, 投与開始後1週間毎の計11ポイントで実施した。血圧は, 3回測定し, その平均値を測定値とした。

### 2.7.3 統計処理

実験データは平均値  $\pm$  標準誤差であらわした。群間の有意差検定は, 分散比のF検定後, 等分散の場合はStudentのt検定, 不等分散の場合はAspin-Welch検定により平均値の比較を行った。有意水準は危険率5%以下とした。

## 2.8 安全性確認試験

安全性確認試験は (財) 日本食品分析センターへの委託試験により実施した。

### 2.8.1 変異原性試験 (Ames test)

乳酸発酵スピルリナの突然変異誘起性を労働省告示第77号に準じて試験を行った。Escherichia coli WP2 uvurA及びSalmonella typhimurium TA系4菌株を用いて代謝活性化を含む復帰突然変異試験を313 ~ 5,000  $\mu$ g / プレートの用量で行った。

### 2.8.2 致死感受性試験 (Rec-assay)

賀田らの方法<sup>8,9)</sup>に従い, Bacillus subtilis Marburug H17 (rec<sup>+</sup>) 及びM45 (rec<sup>-</sup>) を用い, Rec-assayを313 ~ 10,000  $\mu$ g / diskの用量で行った。

### 2.8.3 急性経口毒性試験

WIST系雌雄ラット各5匹を用いた急性経口毒性試験 (限度試験) を行った。試験群には, 2,000mg / kgの用量の検体を, 対照群には溶媒対象として注射用水を単回経口投与し, 14日間観察を行った。

## 3 結果

### 3.1 1%Gluを含むGYP培地 (改変GYP培地) を用いたGABA生産乳酸菌のスクリーニング

各種乳酸菌のGABA生産量を改変GYP培地を使用したフラスコ培養試験により調べた。その結果をTable 1 (A) に示した。改変GYP培地中のGABA量は約20  $\mu$ g / mlであったことから, 30  $\mu$ g / ml以上をGABA生産

菌と判断した。GABA生産能の認められた乳酸菌は、*Lactococcus lactis*、*Lactobacillus brevis*、*Lactobacillus plantarum*、*Enterococcus casseliflvus*であった。この内、*Lactococcus lactis*の2菌株及び、*Lactobacillus brevis*の3菌株で高いGABA生産能が認められた。一方、*Enterococcus faecalis*、*Leuconostoc mesenteroides*等ではGABA生成が認められなかった。

### 3.2 スピルリナ培地を使用したGABA生産乳酸菌のスクリーニング

改変GYP培地でGABA生産能の認められた乳酸菌10株は、それぞれスピルリナ培地を使用したラボ発酵槽培養試験によりGABA生産能を調べた(Table 1(B))。培養条件は、温度37℃、攪拌速度100rpm、通気量150mlで行った。培養のpHは、スピルリナ培地のpH6.5付近で開始し、培養の進行にともなうpH低下に従いpH5.0まで低下した時点でpH5.0に維持した。培養時間33時間でのGABA量を測定した。

最もGABA生産量の多かった菌株は、*Lactobacillus brevis* NBRC12520であった。一方改変GYP培地でGABA生産能の高かった*Lactococcus lactis* JCM1158は、スピルリナ培地中でのGABA生産量は低い値であっ

た。

これらの結果から、スピルリナのGABA量を高含有化する菌株として*Lactobacillus brevis* NBRC12520を選定した。

### 3.3 *Lactobacillus brevis* NBRC12520の増殖に及ぼすpH、温度の影響

増殖に及ぼすpHの影響は、改変GYP培地を使用した5L容量発酵槽培養試験により検討した。pH6.0、5.0、4.0で比較試験を行った。pHは、50%乳酸溶液及び2MKOH溶液を使用して調整した。増殖速度は、pH5.0 > pH6.0 > pH4.0の順であった (Fig. 1 (A))。

増殖に及ぼす温度の影響は、改変GYP培地を使用したフラスコ培養試験により検討した。増殖は、培養液の10倍希釈液の750nmの濁度により比較した。増殖速度は、温度37℃ > 30℃ > 25℃の順であった (Fig.1(B))。

### 3.4 *L. brevis* NBRC12520のGABA生成に及ぼすpH、通気量、糖質、種菌数の影響

GABA生成に及ぼすpHの影響を、改変GYP培地を使用したラボ発酵槽培養試験により検討した。pH5.0で17時間培養後、pHを4.0、4.5、及び5.0に調整して31時

Table 1 Production of GABA by Lactic Acid Bacteria

Lactic acid bacterium	GABA(μg/ml)	
	(A)	(B)
<i>Lactococcus lactis</i> JCM1158	>1593	23
<i>L. lactis</i> NBRC12007	256	22
<i>Lactobacillus brevis</i> NBRC3345	657	125
<i>L. brevis</i> NBRC12005	>1575	182
<i>L. brevis</i> NBRC12520	>1359	444
<i>L. plantarum</i> NBRC3070	82	83
<i>L. plantarum</i> JCM1149	47	13
<i>L. plantarum</i> JCM8341	35	-
<i>L. plantarum</i> JCM8346	53	28
<i>L. plantarum</i> JCM8347	45	12
<i>Enterococcus casseliflvus</i> NBRC12256	46	10
<i>E. faecalis</i> NBRC12966	22	-
<i>Leuconostoc mesenteroides</i> JCM6124	26	-
<i>Pediococcus acidilactici</i> JCM8791	25	-
<i>P. pentosaceus</i> JCM2024	22	-
<i>Bacillus coagulans</i>	24	-
<i>Streptococcus faecalis</i>	24	-

(A) GYP medium containing 1% sodium glutamate

(B) Spirulina medium

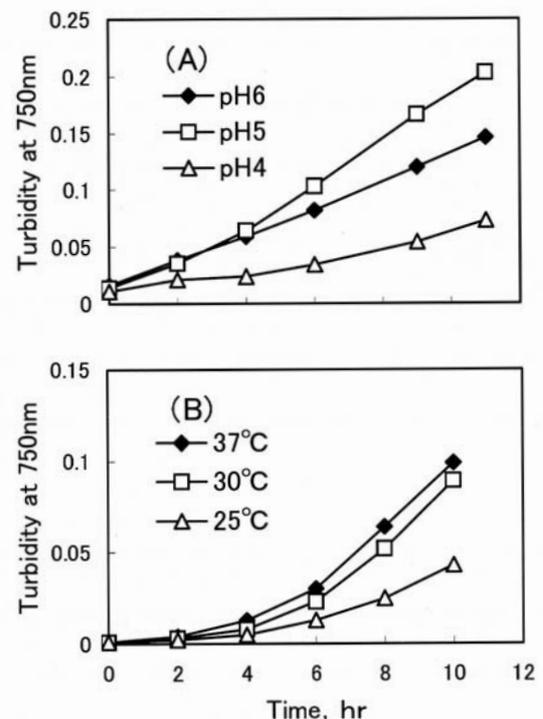


Fig.1 Culture conditions, pH(A) and temperature(B) influencing the growth rate.

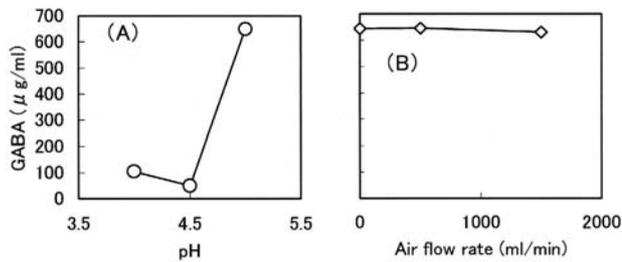


Fig.2 Effect of pH(A) and air flow rate(B) on the accumulation of GABA in lab fermentation test.

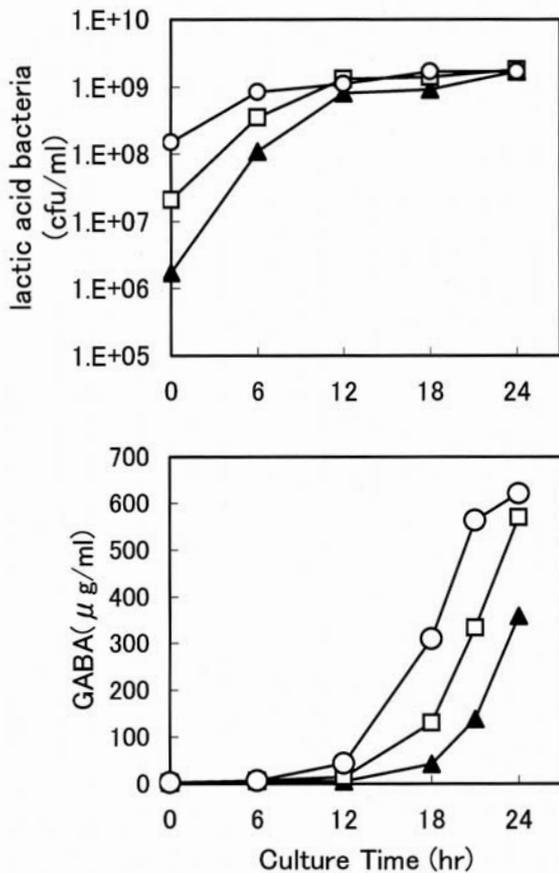


Fig.3 Effect of inoculated concentration of lactic acid bacteria on the accumulation of GABA in lab fermentation test. 1 × 10<sup>8</sup>cfu/ml: ○, 1 × 10<sup>7</sup>cfu/ml: □, 1 × 10<sup>6</sup>cfu/ml: ▲.

間培養することによりGABA生成量を測定した。結果をFig.2(A)に示した。pH5.0がGABA生成に好適であった。増殖最適pHもpH5.0であったこと、中・アルカリ性領域では夾雑菌の汚染可能性が高まることから、酸性領域のpH5.0を選択した。

GABA生成に及ぼす通気量を、スピルリナ培地を使用したラボ発酵槽培養試験により検討した。通気量は、1500ml/min, 500ml/min, 0ml/min (窒素ガス

150ml/min通気)を比較した。Fig.2(B)に示したようにGABA生成量(培養33時間値)に大きな差異がなかったことから、発泡を考慮して500ml/min (0.177VVM)を選択した。GABAは3条件とも酸化還元電位が-50~-100mVの微嫌気の領域で生成された。

*L. brevis* NBRC12520が資化可能なグルコース、キシロオリゴ糖のGABA生成に及ぼす影響をスピルリナ培地を使用したラボ発酵槽培養試験により検討した。0.5%グルコース, 0.5%キシロオリゴ糖, 無添加の3条件を比較したところ, GABA生成量に大きな差異は認められなかった。夾雑菌の汚染可能性を防ぐため, 他菌と乳酸菌の資化性差を考慮して0.5%キシロオリゴ糖を含む10%スピルリナ培地を選択した<sup>10)</sup>。

種菌数のGABA生成速度に及ぼす影響をスピルリナ培地を使用したラボ発酵槽培養試験により検討した。種菌数は, 種培養液をMRS培地により希釈することにより, スタート時の培養液中の菌数が1 × 10<sup>8</sup>, 10<sup>7</sup>, 10<sup>6</sup>cfu/mlになるように調整し, 種培養液量100mlとした。培養条件は, pH5.0, 温度37℃, 攪拌速度100rpm, 通気量500ml/minで行った。培養時間と乳酸菌数, 及びGABA生成のタイムコースをFig.3に示した。乳酸菌数は, スタート時の乳酸菌数が多い程, 定常期となる1.0 × 10<sup>9</sup>cfu/mlに早く到達した。さらに, GABA生成は, スタート時の乳酸菌数が多い程, 速く生成されることが示された。

### 3.5 GABA生成最適培養条件でのGABA生成量

*L. brevis* NBRC12520のスピルリナ培地中でのGABA生産最適培養条件をTable 2に示した。スピルリナ培地はpH6.5前後であるため, pHは植菌後, 50%乳酸溶液を添加することによりpH5.0に調整した。以後は乳酸発酵の進行に伴い2M水酸化カリウム溶液を使用してpH5.0に制御した。また温度, 通気量は培養スタート時から37℃, 500ml/minで行った。

培養条件を最適化したラボ発酵槽培養試験のタイムコースをFig.4に示した。乳酸菌数は培養6時間で1 × 10<sup>9</sup>cfu/ml以上となり, 培養12時間付近から定常期となった。培地中のグルタミン酸量は, 培養12時間付近から低下し始め, 培養24時間でスタート時の8% (74 μg/ml)となった。一方, GABA量は, 培養12時間付近から増加し始め, 培養24時間以内に600 μg/ml以上 (固形分換算値550mg/100g)となり, 目標値500mg/100g以上を達成した。その後GABA生成量は培養33時間までほぼ一定値となった。

またスピルリナ培地は, 水とキシロオリゴ糖のみ減

Table 2 Optimum Conditions of the Accumulation of GABA

culture conditions	Optimum value
pH	5.0
Temperature	37
Air flow rate	500ml / min ( 0.17VVM )
ORP	more than -100mV
Medium compositions	10% <i>Spirulina</i> powder ,0.3% Xylo-oligosaccharide
Inoculated concentration	more than $1 \times 10^6$ cfu / ml

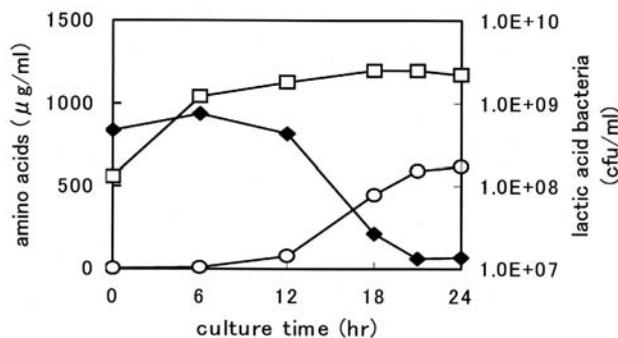


Fig.4 Time courses of GABA(○), glutamic acid contents(●), and lactic acid bacteria(□) in lab scale fermentation test.

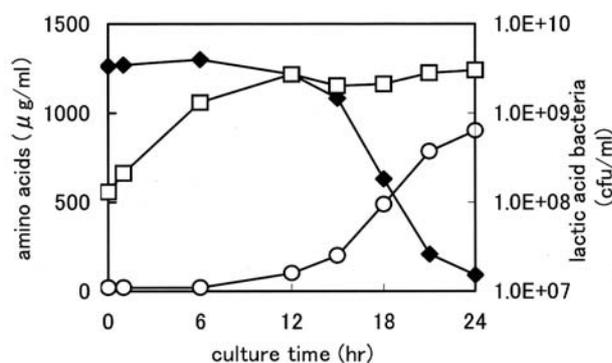


Fig.5 Time courses of GABA(○), glutamic acid contents(●), and lactic acid bacteria(□) in scale-up fermentation test.

菌し、スピルリナ原末は滅菌処理せずに用いたが、乳酸菌以外の一般細菌数の増加は認められなかった。

### 3.6 スケールアップ培養でのGABA生成の実証

スケールアップ培養でのGABA生成を実証するため、2500 l 発酵槽を使用して10%スピルリナ培地1400kg容量のスケールアップ培養試験を行った。ラボ発酵槽の試験と同様にpH5.0 (pH調整剤：50%乳酸、

2M水酸化カリウム)、温度37℃で行った。通気量は、70 l / min ( 0.05VVM )で行った。ラボ培養試験は0.17VVMであったが、発酵槽内の発泡程度、及び酸化還元電位の測定結果から、通気量はラボ培養試験よりも低いVVMに設定した。

スピルリナ乳酸発酵の各種パラメータのタイムコースをFig.5に示した。スケールアップ培養は、乳酸菌数、グルタミン酸量、GABA量ともラボ培養試験とほぼ同様の傾向を示した。GABA量は900mg / 100g となりスケールアップ培養においてもスピルリナ乳酸発酵のGABA高含有化が実証された。

### 3.7 乳酸発酵スピルリナの血圧降下作用

GABAを高含有化した乳酸発酵スピルリナの血圧降下作用を明らかにするため、SHRラットを使用した動物試験を行った。乳酸発酵スピルリナはスケールアップ培養試験の発酵物をスプレードライして得られた乾燥粉末を使用した。

投与期間中の一般状態、体重、摂餌量において、コントロール群と乳酸発酵スピルリナ群間に有意差は認められなかった。投与期間中の最高血圧値をFig.6に示した。乳酸発酵スピルリナ群は、試験7週目から試験終了10週目まで、コントロール群に比し、危険率1%で有意に血圧降下作用を示した。

### 3.8 乳酸発酵スピルリナの安全性確認試験

乳酸発酵スピルリナの安全性は、変異原性試験 (Ames test)、致死感受性試験 (Rec-assay)、急性経口毒性試験により確認した。乳酸発酵スピルリナは、Ames test、Rec-assayとも陰性であった。またラットを

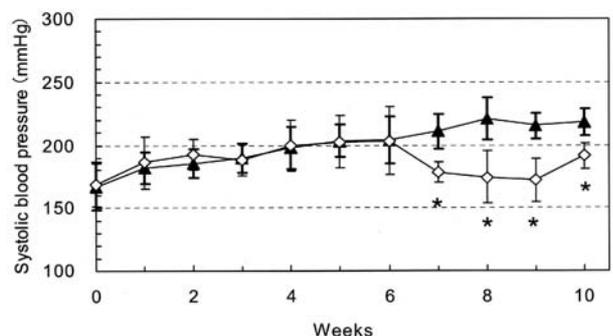


Fig.6 Effects of lactic acid fermented *Spirulina* on systolic blood pressure in spontaneously hypertensive rats. Each point represents the mean  $\pm$  S.E.M. for 8 animals. Control: ○, Lactic acid fermented *Spirulina* 5% (GABA 35mg/100g): ●. \*p < 0.01 vs. control.

用いた急性経口毒性試験では観察期間中に異常、死亡例は認められなかった。LD<sub>50</sub>は雌雄ともに食品として通常レベルである2000mg/kg以上であった。

#### 4 考察

改変GYP培地を使用したフラスコ培養試験によりGABA生産菌株10株が選定された。この内、最も生産能が高かった*Lactococcus lactis* JCM1158は、スピルリナ培地中でのGABA生産能は低い値であった。同株は、他株が培養24時間で菌数 $1.0 \times 10^6$ cfu/ml以上になるのに対し、同レベルに到達するのに33時間を要した。同株のスピルリナ培地中での低GABA生産能は、スピルリナ培地中での低増殖性、および多くの菌でGABA生成が開始される定常期への移行の遅れに起因していることが示唆された。

植物性乳酸菌である*Lactobacillus brevis*, *L. plantarum*は、スピルリナ培地中で高い増殖性を示したが、*L. brevis*が高いGABA生産能を示したのに対し、*L. plantarum*はGABA生産能は中位に止まった。GABA生産能は、菌濃度を増加させる増殖性に加え菌体内により多く脱炭酸酵素を生成する能力等の多くの要因が関与していると考えられる。*L. brevis* NBRC12520は、早川等<sup>6)</sup>もGABA生産能を有する1菌株として報告しているが、スピルリナ培地中でGABA量を高含有化するのに好適な菌であった。

*L. brevis* NBRC12520の増殖は、pH5.0、温度37の条件が好適であった。またGABA生成にも、pH5.0の条件が好適であった。GABA生成に関する脱炭酸酵素の至適pHは、5.0付近と報告されているが<sup>5,11)</sup>、*L. brevis* NBRC12520の脱炭酸酵素の至適pHも5.0付近であることが示唆された。

植菌量は、GABAの生成時間に大きな影響を与えた。スタート時の菌濃度が高い程、GABA生成が始まる時間が早くなった。GABA量が300 µg/mlに到達するまでの時間は、 $1 \times 10^6$ cfu/ml：約17時間、 $1 \times 10^7$ cfu/ml：約20時間、 $1 \times 10^8$ cfu/ml：23時間と推定された。一方、同時点でのGABA生成速度は、何れの条件でも同様の傾きを示したことから、ほぼ同じ値であったと考えられる。

培養条件を最適化したとき、培養21時間までにGABA量は急速に増加し、培養24時間では、グルタミン酸量がスタート時(923 µg/ml)の6%(54 µg/ml)まで低下したことにより、GABA量の増加は頭打ちとなった。GABAの最終生成量は、原料スピルリナ原末の遊離グルタミン酸量に依存していると考えられ、遊離グルタミン酸量の多いスピルリナ原末を使用したス

ケールアップ培養試験のGABA生成量は大きな値となった。

スケールアップ培養試験では、培養24時間でグルタミン酸量がスタート時の8%まで低下し、GABA量は900mg/100gとなり、スケールアップ培養でのGABA高含有化が実証された。血圧低下に必要なGABA摂取量は、10~20mg/日であると報告されていることから、本品2~4g/日の摂取で血圧低下食品へ利用可能であることが示された。

今回、GABAを高含有化させた乳酸発酵スピルリナの血圧降下作用を実証するため、本態性高血圧のモデル動物であるSHRを用い血圧降下作用を検討した。乳酸発酵スピルリナの投与量は、中村らの報告<sup>12)</sup>に準じGABA量として35mg/100g混餌となるように、5%混餌とした。

コントロール群では観察開始直後から漸次血圧は上昇し、8週目以降はほぼプラトーに達した。投与7週目でこのコントロール群に対し、乳酸発酵スピルリナ群の血圧は有意に低下し、さらに6週目に比し血圧を降下させた。またこの効果は試験終了10週目まで持続した。GABA含有米胚芽食品やクロレラ食品の場合<sup>12)</sup>、投与開始直後から血圧上昇を抑制することで血圧降下作用を示す場合が多いが、今回の乳酸発酵スピルリナ群は7週目から血圧降下作用を示した。詳細な理由は不明であるが、コントロール群で血圧の上昇は維持されていること、連続して7週目から10週目まで有意に血圧を降下させたことから、乳酸発酵スピルリナが血圧降下作用を有していることは明らかである。

今回、スピルリナの乳酸発酵によるGABAの高含有化とその血圧降下作用の研究を報告した。現在、食品分野では、特定保健用食品にみられるように体調調節機能を有する機能性食品の開発が活発に行われている。本研究がこの分野の研究や技術の発展のために微力であるが役立つこととなれば幸いである。

#### 謝辞

本研究に際して、貴重なご助言をいただいた旧TA技術開発部の方々、および共同研究の一環として発酵試験、動物試験等の現場作業でご支援をいただいた金秀バイオ(株)の従業員の方々に感謝いたします。

## 参照文献

- 1) A.Vonshak, " *Spirulina platensis (Arthrospira)* : Physiology, Cell-Biology and Biotechnology ", Taylor&Francis (1997)
- 2) 茅原 紘, 杉浦友美, 食品と開発, 36(6), 4(2001)
- 3) K.Inoue,T.Shirai,H.Ochiai,M.Kasao, K.Hayakawa, M.Kimura and H.Sansawa, Eur. J.of Clinical Nutrition, 57, 490(2003)
- 4) F. Petty, G.L.Kramer, D.Dunnam, and A.J.Rush, Psychopharmacol Bull, 26, 157(1990)
- 5) M.Nomura, H. Kimoto, Y.Someya, S.Furukawa, and I.Suzuki, J. of Daily Science, 81, 1486(1998)
- 6) 早川 潔, 上野義栄, 河村眞也, 谷口良三, 小田耕平, 生物工学会誌, 75, 239(1997)
- 7) 梶本修身, 平田 洋, 中川聡史, 梶本佳孝, 早川和仁, 木村雅行, 日本食品科学工学会誌, 51, 79(2004)
- 8) T.Kada, T.Tutikawa, and Y.Sadaie, Mutat.Res., 16, 165(1972)
- 9) T. Kada, Mutat. Res., 38, 340(1976)
- 10) 大日本インキ化学工業(株), 特開2004-81206(2004)
- 11) K. Abe, Foods Food Ingredients J. Jpn., 209, 738(2004)
- 12) 中村寿雄, 松林恒夫, 蒲池加寿子, 長谷川節, 安藤洋太郎, 大森正司, 日本農芸化学会誌, 74, 907(2000)



大日本インキ化学工業(株) 大日本インキ化学工業(株)  
R & D本部 新機能材料 研究所  
機能材料2グループ 主席研究員  
神原 正樹  
SAKAKIBARA Masaki



大日本インキ化学工業(株)  
ヘルスケア食品事業部  
ヘルスケア食品技術部  
主任研究員  
吉川 典孝  
YOSHIKAWA Noritaka



大日本インキ化学工業(株)  
ヘルスケア食品事業部  
ヘルスケア食品技術部  
部長代理  
太郎田 博之  
TARODA Hiroyuki

金秀バイオ株式会社  
研究本部 研究開発部  
課長  
稲福 桂一郎  
INAFUKU Keiichiro

金秀バイオ株式会社  
研究本部  
研究開発部  
部長  
宮城 健  
MIYAGI Takeshi

# 分岐構造を有するポリスチレンの合成と応用

山崎 裕之, 野々川 大吾, 武井 俊夫, 森田 毅

## The Synthesis and Applications of Branched Polystyrene

YAMAZAKI Hiroyuki, NONOGAWA Daigo, TAKEI Toshio and MORITA Tsuyoshi

Recently, the branched polymers have been studied for improvement of the processability. We developed the novel branched-polystyrene that has pom-pom structure by multi-functional macromonomer. The use of multi-functional macromonomer enabled the risk of the gelation to be lowered, and enabled high content of branched polystyrene. The novel pom-pom structure polystyrene is suitable for extensional processes like expanding, drawing, orienting, etc. On the other hand, it has been examined to introduce the branch by other methods such as the organic peroxide. However, these methods were not able to improve the processability greatly though these were effective to improve productivity of polystyrene.

### 1 緒言

ポリスチレン(以下PS)の国内生産量は、年間94万トンであり、大量に生産されるポリマーのひとつである<sup>1)</sup>。PSは、非晶性ポリマーであり、他の汎用樹脂に比べ加工領域が広く押出成形、発泡成形、射出成形、ブロー成形等の幅広い加工方法に適應し、その用途は、食品容器、家電部品・筐体、建材など広範囲に及んでいる。

近年、家電メーカーの海外移転などに伴い、射出成形用途の需要量は縮小する傾向にあるものの、押出、発泡成形加工による食品容器等は堅調に推移している。押出、発泡、ブロー成形は「延伸」にかかわる工程が必ず存在する。例えば、押出成形では二軸延伸シートの製膜や、発泡成形では発泡セルの形成が挙げられ、また、シートから成形品を得る賦型が挙げられるなど1次、2次加工に渡り幅広い範囲に存在する。

これら延伸工程に対し、分岐構造を有する樹脂が好適であることが知られており<sup>2)</sup>、種々の分岐構造の導入が検討されてきた。また、Wymanら<sup>3)</sup>が報告したように、分岐導入による流動性の改善効果も知られており、延伸工程以外にも有用である。本稿では、多官能有機過酸化物及び多官能モノマーを中心とした従来の分岐構造導入に関し記述すると共に、著者らが開発した新規な分岐構造を有するPSについて詳述する。

### 2 有機過酸化物による分岐構造の導入

発泡成形品において、容器リサイクル法やユーザーのコストダウンの観点などから、更なる軽量化が要求

されている。高発泡により軽量化を達成するためには、破泡によるガス抜けを抑制する必要があり、PSに高い溶融張力が要求される。溶融張力を高めるには、PSの高分子量化や分岐構造の導入による分子の絡み合いの増加が有効である。

しかし、PSの高分子量化は、一般的に生産性を大きく低下させ、生産性の向上が課題であった。

PSの重合速度を低下させることなく高分子量化する手段として、多官能有機過酸化物をラジカル開始剤として使用することが有効である。特に4官能有機過酸化物は、重合速度を維持したまま(Fig.1)、高分子量化とすることが可能であり(Fig.2)、分子量増大の効果が大きい。

多官能有機過酸化物を使用したPSによる発泡容器の強度を評価した。Fig.3に示す押出機により発泡シート

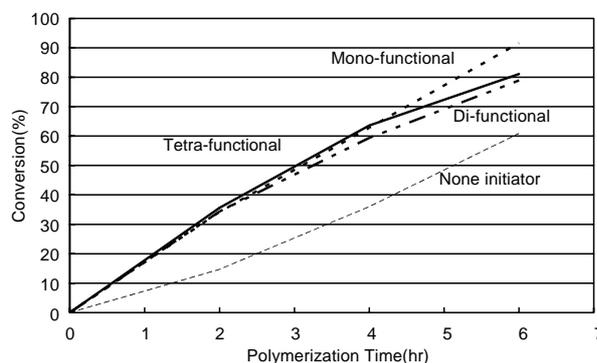


Fig.1 Relationship between polymerization time and conversion at 110 °C with multi-functional peroxide<sup>4)</sup>.

を得、トレーを成形し、トレーの側面押し込み強度を測定した (Table 1)。2官能及び、4官能の有機過酸化物を使用し高分子量化したことにより、高強度化することが確認された。更に、4官能有機過酸化物を使用したPSは、高分子量化と共に分岐度が高まり<sup>5,6)</sup>、2官能有機過酸化物を使用したPSよりも高い強度を示した。

更に有機過酸化物を増量し、分岐導入量を増加させることも考えられるが、重合時に発生するラジカル量が過剰となるため、分子量の制御が困難となり、分岐導入量に制限が生じる。これは、次のようにPSの生長反応と停止反応のバランスに起因するものである。

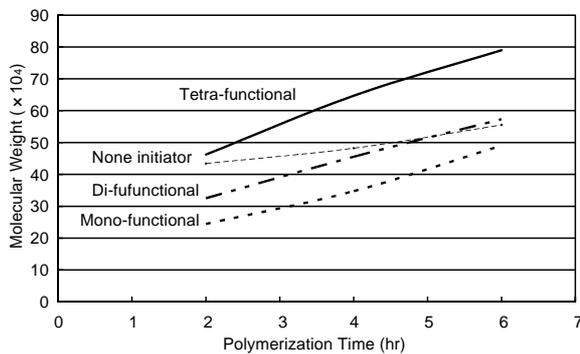


Fig.2 Relationship between polymerization time and molecular weight at 110 °C with multi-functional organic peroxide<sup>9)</sup>.

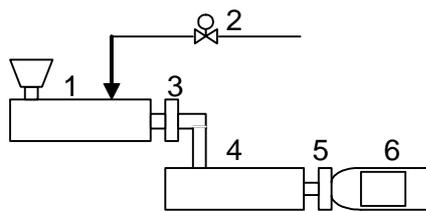


Fig.3 Tandem extrusion process for the manufacture of polystyrene foam sheet. (1)Primary extruder, (2)blowing agent addition system, (3)No1 die, (4)secondary extruder, (5)No2 die, (6)cooling mandrel.

Table 1 Indentation load of expanded tray made from polystyrene with multi-functional organic peroxides.

Properties of polystyrene				
Functionality of organic peroxide		1	2	4
Mw	$\times 10^4$	28	31	32
MFR	g/10min	2.0	1.5	1.5
Properties of expanded tray				
Indentation load	Kgf	2.95	3.35	3.45

MFR: Melt Flow Rate(200 °C, 49N)

生長反応速度 $R_p$ は、次式で示されPSラジカルの1次式である。

$$R_p = k_p [P^*][M]$$

$k_p$ : 生長反応速度定数 [ $P^*$ ]: PSラジカル濃度  
 $[M]$ : スチレンモノマー濃度

一方、重合停止反応は、アクリル樹脂に見られる連鎖移動(不均化)がほとんど起こらず、PSラジカル2分子の再結合により停止するため<sup>7,8)</sup>、停止反応速度 $R_t$ は、PSラジカル濃度の2次式で示される。

$$R_t = k_p [P^*]^2$$

$k_p$ : 停止反応速度定数

従って、ラジカル量の増大は生長反応速度と相対して停止反応速度を速める結果となることから、高分子量化が困難となり、分岐導入量に限界が生じることとなる。

また、4官能有機過酸化物は、Fig.4に示した2,2'-ビス(4,4'-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンの様に、分解過程から発生するラジカル全てが4分岐の分岐構造(A)となるわけではない。分解機構において、2分岐(B)、3分岐(C)の様なケージ反応物が生成することが知られており<sup>9)</sup>、分岐導入の効率が低いという問題がある。

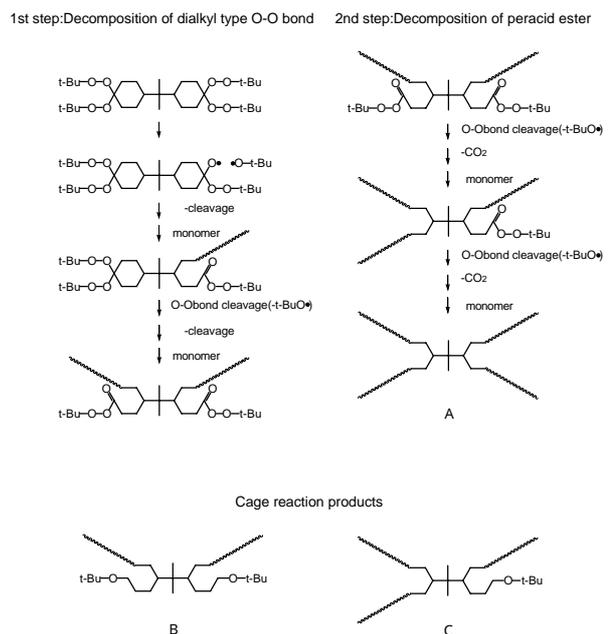


Fig.4 Decomposition mechanism of tetra-functional peroxide.

### 3 多官能モノマーによる分岐の導入

分岐が導入された代表的な分子構造をFig.5に示す。aのランダム分岐型は、ジビニルベンゼン等の多官能モノマーにより得られる。官能数は一般的に2～4官能に留まり、多官能モノマー1分子当りの分岐効率が低く少量の添加では十分な効果が得られない。添加量を増加すると、3次元架橋を引き起こしやすく未溶解のゲル物を発生し反応が制御し難い。

ゲル物の発生を抑制するため、多官能連鎖移動剤との併用によりゲル化を防止し、分岐導入量を増大することも検討された<sup>10)</sup>。しかし、ゲル化防止と高分子量を同時に達成することは、困難であった。

bの星型構造は、いくつかの方法により得られることが知られているが、その中でも、分岐の枝部分を先に重合し、その後、分岐の核となる多官能モノマーと枝部分とをカップリングするarm-first法<sup>11,12)</sup>や、リビングラジカル重合により星型PSを得る方法<sup>13)</sup>は、星型PSの分子末端に反応点が存在せず、星型PS同士の反応が起こり難いことから、3次元架橋を発生せず、ゲル化しないメリットがある。また、直鎖PSと同一な分子量であれば、分岐の導入により、星型PSの分子の長さが短くなり、分子間の絡み合いが低減することから、流動性の改良が確認されている<sup>9)</sup>。一方、直鎖PSと同一な流動性を有する星型PSの場合、高分子量成分を多く含有することから、分子同士の絡み合いが直鎖PSよりも高まり、延伸時には絡み合いが解け難くなることから、延伸に対する抵抗力が向上することが確認されている。しかし、星型PSも直鎖PSと同様に、絡み合った2分子が互いに異なる方向に引っ張られた場合には、絡み合いが解けることに変わりはなく、飛躍的な延伸に対する抵抗力の向上にはつながらなかった。

更に、前述した星型PSは、反応が2段階以上となることや、モノマーの前処理を含め重合の制御が煩雑となる等、大量生産を前提とした場合、課題が多く工業化には至っていない。

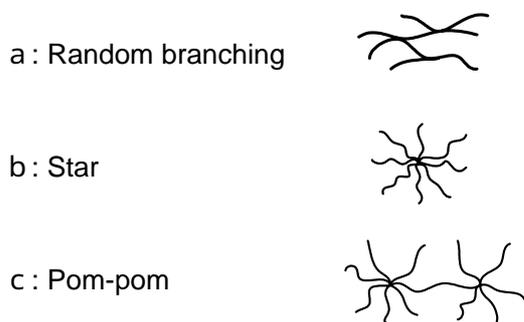


Fig.5 Various branched structures.

### 4 イオン架橋による分岐の導入

2官能モノマーの代替として、2官能を有する金属錯体を共重合しイオン結合により2分子間を擬似結合すること<sup>14)</sup>を検討した。確かに共重合後には高分子量が確認され当初の目的を達成したものの、射出や押出成形後には、擬似結合が解離し分子量低下を招き、強度・加工性のバランスを高次に保つことは困難であった。

### 5 マクロモノマーを用いた多分岐PSの開発

分岐構造を有するマクロモノマーとして、 dendrimer やハイパーブランチポリマー等が知られている。これらマクロモノマーの末端に反応基を有する分岐化合物と重合性モノマーとを共重合化することは、従来、塗料の架橋・硬化等に検討されるのが主であり、成形用樹脂に検討されることはなかった。著者らはFig.6に示すマクロモノマーを用い、分岐を導入したPSの合成に成功した<sup>15)</sup>。

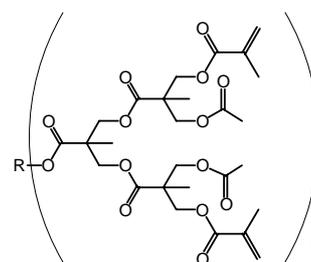


Fig.6 Macromonomer used in this study.

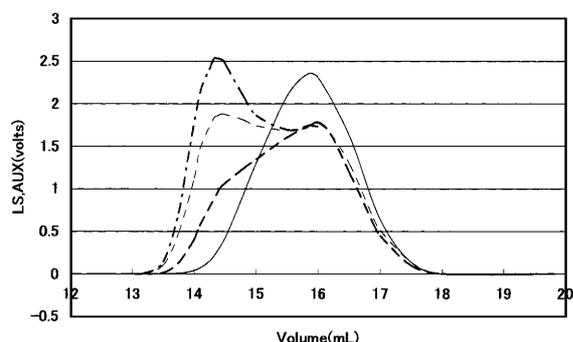


Fig.7 Chromatograph of molecular weight of hyper-branched polystyrene. Macromonomer no addition: , Macromonomer addition A: - - - B: ..... C: - · - (much) C > B > A (little)

このマクロモノマーにより分岐構造を導入したPSの分子量分布をFig.7に示す。高分子量側にマクロモノマーと共重合したPS由来の大きなピークが観察される。以後、このマクロモノマーとの共重合により分岐構造を導入したPSと直鎖PSとの混合物を多分岐PS (Hyperbranched PS) と称す。尚、ここで得られたマクロモノマーとの共重合により分岐を導入したPSの分子構造は、Fig.5で示したb星型PSとcポンポン型が共存する分子構造である。

多分岐PS (Fig.7のB) と、有機過酸化物の使用により分岐構造が少量導入された少分岐PS (branched PS) との物性を下記の通り比較した。尚、これらPSのRI-GPC法による平均分子量は同等である。

多分岐PSと少分岐PSの分子量と慣性半径の関係をFig.8に示す。多分岐PSの場合、特に高分子領域において慣性半径が小径化し、分岐の導入が確認できた。この効果として、少分岐PSと比べ溶融粘度が低下し、流動性が向上することが確認された (Fig.9)。

更に、GPCで確認された多分岐PSの最大分子量は、星型構造から想定される分子量を超え、星形構造が複数個結合したポンポン構造の形成が確認された。

ポンポン型は、延伸時に分岐点間を結ぶ長鎖がゴム

状に伸長することと、それぞれの分岐点がアンカーとしての効果を発揮することにより、延伸に対する抵抗力が向上し、例えば、発泡時の破泡を抑制する効果がある。その代用特性として伸長粘度を測定した。Fig.10にその結果を示す。少分岐PSは、延伸時間の増大(大きな変形)に伴い粘度が直線的に増大している。しかし、多分岐PSは、150sec近辺から急激に粘度が高粘度化する歪硬化性の発現を確認した。

マクロモノマーを分岐剤として用いる利点として、重合後段での架橋反応を抑制できる点も挙げられる。一般的に重合後段では、重合率が高まることにより絡み合い効果が増大し、重合液粘度がFig.12の様に指数的に増加する。このため、高分子量化したPSラジカル

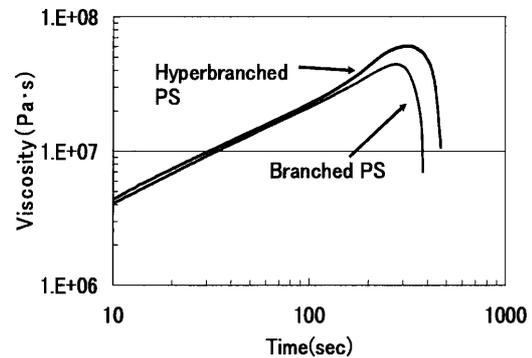


Fig.10 Elongational viscosity of hyperbranched and branched polystyrene.

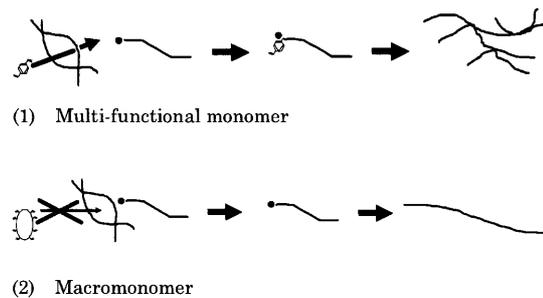


Fig.11 Schematic model of gelation control with macromonomer.

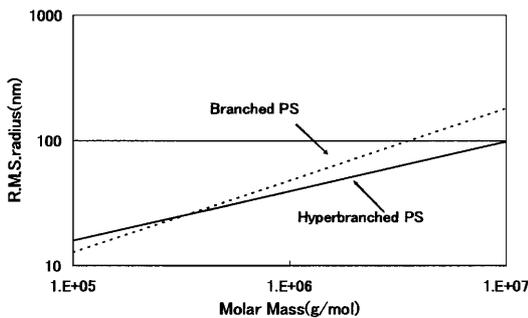


Fig.8 R.M.S radius of branched polystyrene.

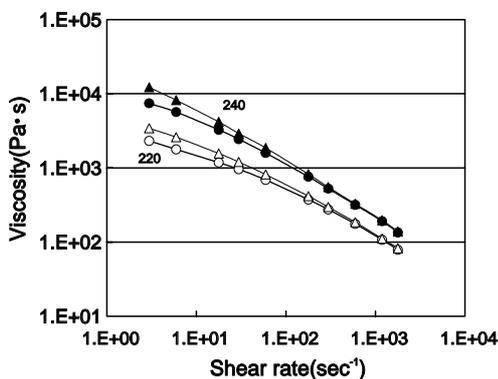


Fig.9 Melt-viscosity of branched and linear polystyrene.   
●:Hyperbranched PS, △:Branched PS

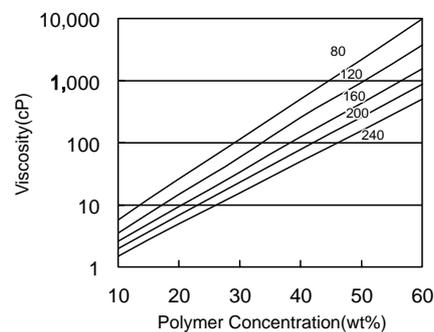


Fig.12 Viscosity of polystyrene as a function of polymer concentration.

の拡散運動は抑制され、PSラジカル同士による停止反応が起こりにくくなる。一方、スチレンモノマーは拡散自由度が高く、Fig.11(1)の様にPS間をすり抜け、PSラジカルと反応する。この現象は、生長反応速度の上昇につながり、いわゆる自己促進効果(ゲル化効果)として確認される<sup>16)</sup>。スチレンモノマー同様、ジビニルベンゼン等の低分子多官能モノマーも、PS分子間を自由に拡散し、重合後段においても架橋点を分子内に形成するため、ゲル化のリスクが増大する。しかし、分子量が数千のマクロモノマーを分岐剤として用いた場合、高粘性溶液中ではマクロモノマーは、拡散性が低下するため、既に存在する分岐PSラジカルとの反応が抑えられ、過剰な架橋点の形成を抑制できる(Fig.17)。

このような重合反応の制御により、Fig.7中のB、Cに示す様な分岐構造を多く含む構造においても、トルエン不溶分が認められず、ゲルの発生は確認されない。

## 6 マクロモノマーを用いた多分岐PSの応用例

延伸によりシートを製造する場合、必ずしも均一に薄肉化される訳ではなく、局所的に薄肉箇所が発生す

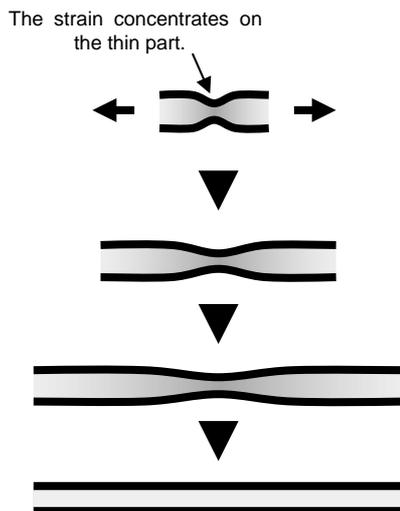


Fig.13 Schematic model of thickness uniformity by strain hardening



Fig.14 Container to examine molding conditions.

る場合がある。継続して延伸がかかる場合、薄肉箇所が更に薄肉化し厚みが不均一となり易い。強度は薄肉箇所に依存するため、平均膜厚が同一であっても厚みが不均一な場合は、強度低下を起こす。

前述したように分岐構造を有するPSは、高伸長時に粘度が急上昇する歪硬化性を示すことから(Fig.10)、薄肉部に延伸がかかった場合は、薄肉部の粘度が上昇し延伸し難くなる。一方、粘度の上昇が緩やかな厚肉部は延伸され、均一な膜厚を有するシートやフィルムが得られやすい(Fig.13)。

実際の成形を想定し、Fig.14のように深さ(絞り比)の異なる試験金型を用い成形範囲について検討した。加熱時間と成形品の状態をTable 2に示す。多分岐PSは、いずれの絞り比(Draw ratio)においても少分岐PSに対し良品が得られ、幅広い加熱時間に対応可能なことが確認された。

押出時の流動性向上については、発泡押出機(Fig.3)の吐出圧により評価した。押出温度、吐出量、発泡剤量を同条件とし、少分岐PSと比較した結果をTable 3に示す。生産量の増大の制約となるNo. 1 押出機の吐出圧は、少分岐PSに対し低圧化しており、更なる吐出量増加に対応可能であることが確認できた。

次に、多分岐PSの押出機を用いたリサイクル試験結果をFig.15に示す。多分岐PSは、流動性の変動が抑制されリサイクル性に優れることが確認できた。これは、Fig.9に示す様に多分岐PSの熔融粘度が低下する傾向にあり、押出機内においてスクリーによる剪断発熱量を抑制できたため劣化が抑えられたものと思われる。

Table 2 Processability of Expanded Sheet

		Hyperbranched PS					Linear PS				
		6	7	8	9	10	6	7	8	9	10
Draw Ratio	0.2	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5
	0.4	3	5	5	5	5	0	3	3	4	4
	0.6	0	0	4	4	5	0	0	0	3	3
	0.8	0	0	3	3	3	0	0	0	0	0

Processability: (good) 5 -----1(poor, broken)

Draw ratio = Height / Diameter

Table 3 Extrusion Pressure of Branched Polystyrene

	Extrusion pressure (MPa)	
	No.1 die	No.2 die
Hyperbranched PS	16	15
Branched PS	20	16

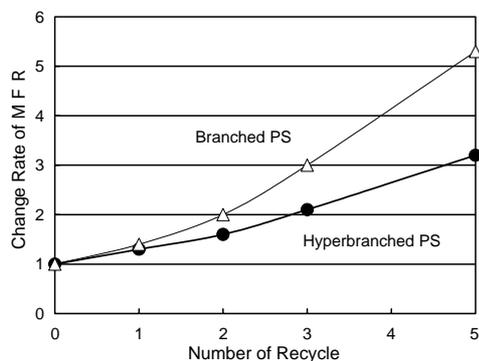


Fig.15 Recyclability of hyperbranched polystyrene.

- 12) K.Ishizu, H.Kitano, T.Ono, S.Uchida, *Polymer*, 40, 3229(1999)
- 13) 旭化成工業(株), 特開9-316261号(1997)
- 14) 大日本インキ化学工業(株), 特開平8-143607(1996)
- 15) 野々川大吾, 山崎裕之, 森田毅, 森脇雅幸, 早川均, 金仁華, *DIC Technical Review*, No.10, p.19(2004)
- 16) 尾見信三, ラジカル重合反応の操作設計, p13-58, アイピーシー, (1992)

## 6 おわりに

以上, 当社が開発した多分岐PSを中心に延伸加工に適する分岐PSの特徴について紹介した。多分岐PSは, 既に当社四日市工場の商業プラントにおいて実証試験を終え, 各種ユーザーへのサンプルワークを開始している。

今後, 多分岐PS技術を更に深耕することにより, 従来に無い高度な成形加工特性を発現させる所存である。

## 参考文献

- 1) 化学経済2005年版「化学工業白書」, 70(2005)
- 2) ビーエーエスエフ アクチエンゲルシャフト, 特開平4-268346号(1992)
- 3) D.P.Wyman, L.J.Elyashi, W.J.Frayer, *J. Polymer Sci.*, A3, 681(1965)
- 4) Yasuhiko Hirose, Tianjin Akzo Nobel Peroxides, Initiator Symposium 1997(1997)
- 5) W.A.Pryor and L.D.Lasswell in G.H.Williams, ed., *Advances in Free-Radical Chemistry*, vol.5, Elek Science, London, 1975, p.32
- 6) 出光石油化学(株), 特開平11-35636号(1999)
- 7) G.Ayrey, F.G.Levitt, and R.J.Mazza, *Polymer*, 6, 157(1965)
- 8) コニングリチゲ・インダストリエール・マーチャッピィ・イゥリ・ウント・ファン・デル・ランデ・ナームローゼ・フェンノートチャップ, 特公昭41-19511号(1996)
- 9) 技術資料, 有機過酸化物の分解機構, 日本油脂
- 10) ダイセル化学工業(株), 特開2000-128908号(2000)
- 11) L.A.Utracki, J.Roovers, *Macromolecules*, 6, 366(1973)



大日本インキ化学工業(株) 大日本インキ化学工業(株)  
石化技術本部  
スチレン技術グループ  
主席研究員  
山崎 裕之  
YAMAZAKI Hiroyuki



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



大日本インキ化学工業(株) 大日本インキ化学工業(株)  
石化技術本部  
スチレン技術グループ  
グループマネージャー  
武井 俊夫  
TAKEI Toshio



石化技術本部  
事業部長  
森田 毅  
MORITA Tsuyoshi

# High Chroma DPP Pigment “FASTOGEN® Super Red254 226-0200”

## 高彩度DPP顔料「FASTOGEN® Super Red254 226-0200」

顔料技術本部

佐藤 隆

### < 開発の背景 >

高級顔料は、耐熱性、耐候性が要求される塗料、プラスチック等に用いられる高付加価値顔料で、特に赤色高級顔料は、その需要の半分を占めています。当社は赤色高級顔料の中でも、キナクリドン顔料、ペリレン顔料については、すでに、高い市場占有率を持っています。今回、ジケトピロピロール（DPP）顔料を上市することにより、すべての構造の赤色高級顔料を品揃えしました。

この製品は、当社米国グループ会社のサンケミカルが開発した化学構造の合成技術と当社の顔料粒子制御技術により完成したものです。製品名、「FASTOGEN Super Red254 226-0200」は当社のブランド名である「FASTOGEN」とサンケミカルのコードネームを合わせた製品名であり、DICとサンケミカルのコラボレーション製品であることを表しています。

### < 製品の特徴 >

「FASTOGEN Super Red254 226-0200」は、C.I.Pigment Red 254 (R-254) に分類される有機顔料です。Fig.1の化学構造で示されるとおり、2個のピロール環が合わさった縮合多環系の顔料に属し、DPP顔料と呼ばれています。本製品は、鮮明、黄味な赤色顔料であり、優れた耐候性を有することから、自動車用等の高級用途の塗料に用いられています。

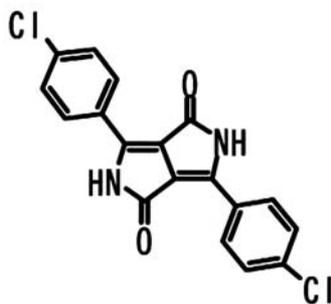


Fig. 1 C. I. Pigment Red 254

### 色相と彩度（鮮明性）

当社ではスカーレット色の黄味タイプ顔料から、青味タイプのマゼンタ（ピンク）色まで、様々な色相の赤色高級顔料を販売しております。一般に、目的の色相を得るために異なった顔料同士を混合すると、色相（角）は近いものが得られますが、塗膜の彩度（鮮明性）が低下してしまいます。高い鮮明性を得るためには、固有の色相の高い彩度を持つ顔料が必要になってきます。Fig.2は塗料用に用いられる赤色顔料の色相図です。今回、上市したDPP顔料は、赤色顔料の中で最も黄味であり、最も鮮明な顔料です。鮮明性が重視される自動車塗料などに用いられています。

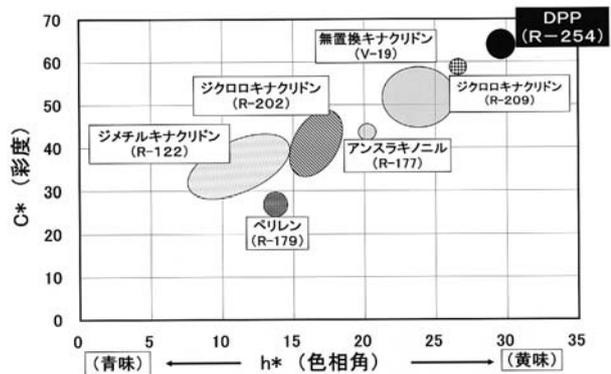


Fig. 2 塗料用赤色顔料の色相と彩度の関係

### 隠蔽性

塗料用途の顔料において、隠蔽性は重要な特性です。インキ用途では三原色を塗り重ねることにより様々な色相を得るため、顔料の粒子を微細化し透明性を高くします。これに対し、塗料では下地を隠すことが不可欠であり、塗料用の顔料には高い隠蔽性（不透明性）が求められ、インキ用の顔料に比べ、顔料の粒子を大きく設計します。ところが、さらに顔料の粒子径を大きくすると、光の屈折、散乱の影響により、塗膜の隠蔽性は低下してしまいます。最も高い隠蔽性を得るためには顔料粒子を最適な粒子径に設計する必要があります。最適な粒子径をいかに効率よく、再現良く制御できるかが顔料メーカーの固有技術です。

Fig.3はこの製品の電子顕微鏡写真です。この製品は塗料用の顔料の中でも、粒子径が比較的大きい製品です。

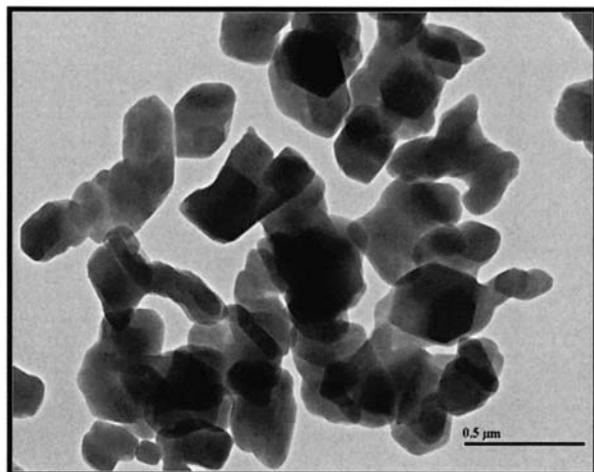


Fig. 3 FASTOGEN Super Red254 226-0200 の電子顕微鏡写真

### 耐候性

塗料用の顔料において、その耐候性は大変重要な特性です。Fig.4 は塗料用赤色顔料の促進暴露試験の結果を示したものです。

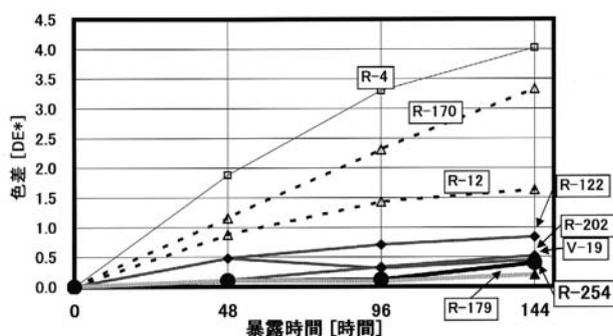


Fig. 4 塗料用赤顔料の促進暴露試験

- R-4：モノアゾ顔料
- R-170, R-12：ナフトールA Sアゾ顔料
- R-122, R-202, V-19：キナクリドン顔料
- R-179：ペリレン顔料
- R-254：DPP顔料

顔料の発色は、分子内の電子の運動により起こります。アゾ系顔料は、分子内にアゾ基 (-N=N-) という電子が活発に運動する発色基を持っているため、高い発色性能を有していますが、その分、分子の疲労が激しく耐候性が悪くなる傾向があります。

一般に、顔料は染料に比べ耐候性が良く、これは染料は溶解した単一分子状態であるのに対し、顔料の場合は分子が重なり合った結晶状態であるため、光で励

起された電子が放出するエネルギーを分子間で拡散することができるためであると考えられています。特に、DPPを初めとする縮合多環系化合物は、分子内にCO基、NH基などの極性基を有しており、結晶状態になると、重なり合った分子間に [CO···HN] の様な水素結合を形成します (Fig.5)。

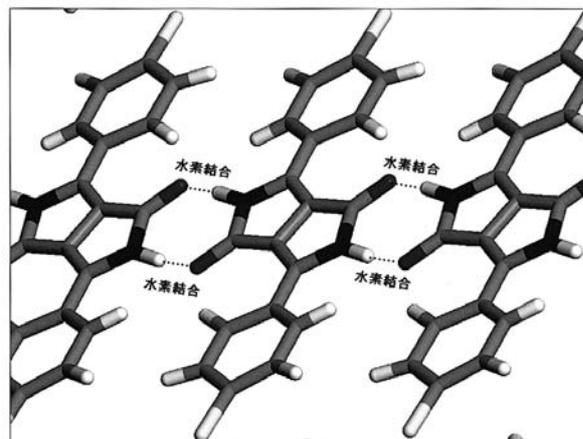


Fig. 5 DPP顔料の結晶構造

このような水素結合を持つ顔料は、強固な結晶状態となるため、高い耐候性を持つものと考えられています。

### < 将来の展望 >

“FASTOGEN Super Red254 226-0200” は、すでに世界各国の主要自動車塗料メーカーにご採用いただいております。その優れた色相、品質安定性について評価されています。今後はさらに、特徴ある性能を持つDPP顔料の開発を目指し、より良い顔料製品をご提供していきたいと考えています。

お問い合わせ先

鹿島工場

顔料技術本部

顔料技術グループ

TEL:0299-93-8164

## PS Thermal Lamination Water Based Gravure Ink “MARINE TIARA®”

### 熱ラミネートPSトレー用水性グラビアインキ「マリーンティアラ®」

グラビアインキ技術本部

茂呂居 直

#### < 開発の背景 >

近年の地球環境保護への取り組みや食品衛生意識の向上を背景として、食品包装材料分野では材料自体の安全性向上や印刷作業環境改善のニーズが高まっています。また国内ではPRTR法、大気汚染防止関連等の法規制が公布、施行され、有機溶剤を多量に使用するグラビア印刷業界は環境への対応を急速に進めつつあります。この様な状況の中、当社は環境対応策の一つとしてグラビアインキの水性化を推進し、ラミネート用水性インキ“マリーンプラスG”、収縮ラベル用水性インキ“ファインラップWPV”等を開発上市して参りました。

一方、食品容器の多様化や中食産業の拡大等により、食品トレー業界は成長を続けています。これら製品の多くは高意匠性の観点からグラビアインキが使用されています。しかしながら前述の環境変化に対応して、より環境に調和した製品へ移行することが推測されます。今回、食品トレーの代表的構成である熱ラミネートポリスチレン（PS）トレーに関して、競合他社に先駆け水性化を行い、新製品“マリーンティアラ”を上市しました。

#### < 製品の特徴 >

PSトレー用途に従来使用されているエステル/アルコール溶剤系インキを水性化するに当たり、下記2点の技術を確立し“マリーンティアラ”を開発しました。

熱ラミネート適性、成型加工適性に優れる特殊スチ

#### レンアクリル酸樹脂の採用

高印刷適性を付与する新規顔料分散技術の確立及び樹脂特性値の最適化

以下に“マリーンティアラ”の主な特徴を示します。

#### 従来溶剤系インキと同等の熱加工適性

コア/シェル型特殊スチレンアクリル酸樹脂のTg（ガラス転移点）、分子量を最適化することにより優れた熱ラミネート加工、熱真空成型加工適性を得ることに成功しました。従来より使用されている溶剤系インキと同等レベルのラミネート強度を有し、成型加工によるインキ層の割れや発泡についても良好との評価を得ています（Table 1）。

#### 残留溶剤の低減

溶剤系インキ（エステル/アルコール）を水性インキ（水/アルコール）に切り替えることにより、残留溶剤の大幅な低減が図れます。特に水性インキにはエステル系溶剤が含まれていないため、低臭気で衛生的な印刷物が得られます。

#### 揮発性有機溶剤（VOC）の低減

インキ中の揮発成分は水とアルコールのみであることから、溶剤系インキに比べVOCを約1/3に低減できます。このため溶剤排出規制に関する法規制に対応することが可能となり、また印刷作業環境も改善することができます。

Table 1 Comparison of MARINE TIARA and STC-TL about the Thermal Laminated Bond Strength and the Moldability

	Solvent in the Inks	Bond Strength (N/25mm)	Moldability
MARINE TIARA (Water Based Type)	Water/Alcohol	>5.0N	Good
STC-TL (Solvent Type)	Ester/Alcohol	>5.0N	Good

### 印刷原反（PSフィルム）薄膜化に寄与

PSフィルムの溶剤劣化の主要因となるエステル溶剤を含まないため、製品コストダウンを目的としたフィルム薄膜化への取り組みも可能となります。

### 指定数量は溶剤系インキの10倍

水性インキは危険物第四類第2石油類(水溶性液体)に該当するため、溶剤系インキの10倍の指定数量(2000L)となります。従って消防法に関連するインキ在庫問題解決の手助けとなります。

### 他水性インキに比べ優れた印刷適性

一般的に水性グラビアインキは版カブリ等のドクター適性、インキ転移性等の印刷適性が溶剤系インキに比べ劣り、結果として生産性が低下すると言われていました。しかし“マリーンティアラ”は新規水系顔料分散技術及び特殊スチレンアクリル酸樹脂の採用により、印刷適性を従来の水性インキに比べ大幅に向上させおり、印刷機の乾燥能力アップを条件に、溶剤系インキに近い生産性を維持できます (Fig.1)。

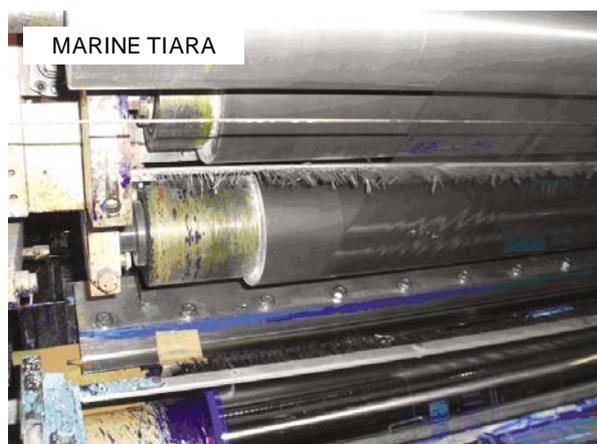


Fig. 1 The Printability of MARINE TIARA and MARINE PLUS G.

### < 将来の展望 >

食品に密接に関係する食品トレー業界では、近い将来、製品の更なる安全性追及の動きが活発化すると予想されます。このニーズに対して、当社は他構成製品(例: CPP / PP, CPP / HIPS等)に対応できる環境調和型インキ(水性インキ)を開発していきます。

また更なる印刷適性向上を図り、溶剤系インキに匹敵する生産性を有する水性インキを提供していきます。

### 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1グループ  
 TEL : 03-5392-2464

## Formable Mirror-like Decorative Sheet “METARARE®”

### 成形性に優れる鏡面意匠の光輝性加飾シート「メタラーレ®」

新加飾システム技術本部

福田 昌宣, 伊藤 義男

#### < 開発の背景 >

軽量化や一体成型による合理化などを目的として、金属や木材で製造されていた各種部品が、プラスチック製に置きかわってきています。

しかしながら、金属の光沢や木材の表情もたらず頼もしさや安心感、高級感といった意匠性は、プラスチックでは得られないため、プラスチック部品を着色したり、木目調、金属調などの外観を与える加飾方法が、種々試みられてきました。

代表的な加飾方法は、プラスチックそのものに顔料を練り込む方法、あるいは塗装する方法ですが、通常、これらの方法では木目調などの模様や金属調の意匠を与えることはできません。また金属調の意匠を与えるためにメッキすることが広く行われていますが、メッキ層の脆さ(耐衝撃性)や、メッキ廃液の問題があります。

そこで考えられたのが、「加飾シート」と呼ばれる手法です。あらかじめ模様や柄を印刷したり、金属を蒸着したプラスチックシートを、加熱して柔らかくし、部品表面の形状に賦形したもの(プリフォーム)を作成したのち、熱可塑性プラスチックを射出成型して、成型部品とします。

加飾シートの中でも難しいのは、金属調、特にメッキのような鏡面状の意匠を表現することです。一般には蒸着シートが使われていますが、加熱して賦形する際、深絞りすると蒸着層が割れてしまい、成形ができません。また蒸着層の代わりにアルミペーストなどの顔料を用いたインキを印刷・または塗工する方法では、メッキ並みの鏡面状の意匠は得られませんでした。

当社では、蒸着箔顔料を用いた独自の超光輝性インキ・特殊接着剤・コーティング剤などの材料開発、およびグラビア印刷・塗工技術、シート多層化・成形技術の複合化によりこの問題を解決し、メッキ並みの鏡面状意匠を持ち、かつ深絞りが可能な加飾シート“メタラーレ”を開発しました (Fig.1, 2)。

#### < 製品の特徴 >

“メタラーレ”は、蒸着やメッキではなく、印刷や塗装で作製した金属調意匠を有する成形用加飾シートです。メッキと同等の鏡面状の意匠を持ち、かつ、深

Table 1 各種金属調加飾方法の比較

	光沢	成形性	環境対応	意匠の多様性
メタラーレ	~			
蒸着		×		
メッキ		-		
塗装		-	×	



Fig.1 メタラーレの成型品例



Fig.2 メタラーレの成型品例

絞りが可能なのが特長です。“メタラーレ”と、各種金属調意匠加飾方法の比較をTable 1に示します。

“メタラーレ”の使用方法は、真空成形法等の熱成形によりプリフォームを作成し、これに熱可塑性樹脂を射出成型するインサート成型法です。これにより金



Fig. 3 メタラーレの層構成

属調の加飾を施すことができ、深絞りが可能のため、自動車、家電製品などの多種多様な立体形状の部品に適用することができます。また、成型後のメッキ・蒸着・塗装工程が不要となります。

“メタラーレ”は、表側からトップコート層、基材層、着色層、光輝層、バックینگ層の多層構成からなり (Fig.3)、トップコート層は熱成形が可能なクリアコート、基材層は、低温熱成形が可能な熱可塑性樹脂フィルム、着色層にはグラビア印刷などによる自由な着色意匠表現が可能です。光輝層は蒸着箔顔料を印刷したインキ層で (Fig.4, 5)、特殊な塗工方法と層構成により、成形してもなおメッキ並みの鏡面状意匠と高光沢を維持し、割れず、かつ十分な密着性を確保しています。バックینگ層は、射出成型時に射出樹脂と熱

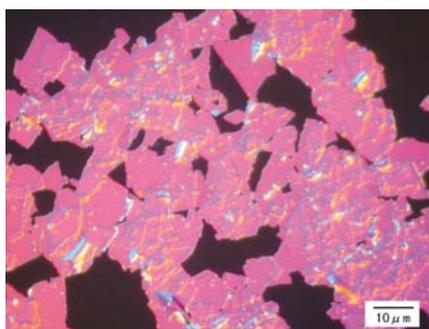


Fig. 4 きわめて扁平で平坦な箔顔料

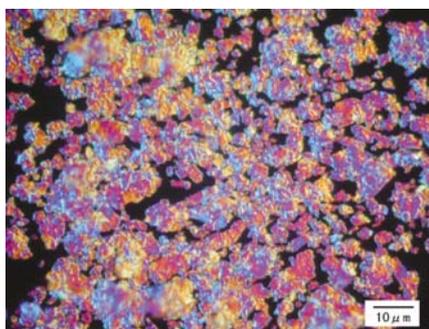


Fig. 5 一般のアルミ顔料

融着するよう、射出樹脂に合わせてPP、ABSなどが選択可能です。

また、最表層にトップコート層をあらかじめ設けてあるため、耐候性、耐傷つき性に優れ、成型後、クリア層を塗装することなくそのまま外装部品として使用できます。このため、成型品メーカー、あるいは最終組立てメーカーでは、VOC(揮発性有機物質、溶剤など)をゼロにすることができ、また塗料を焼付け乾燥する必要もなく、省エネ、かつ環境にやさしい加飾方法と言えます。

#### 成形展開性と光輝性

メタラーレの最大の特長は、鏡面意匠の光輝性シートでありながら、深絞りが可能であることです。

一般の蒸着シートは、成形前の光沢は高いが面積展開率はせいぜい130%が限度で、それ以上では割れてしまうのに対し、“メタラーレ”は250%まで展開しても割れを生じず、かつ光沢の大幅な低下もありません。

また、蒸着、メッキなどで問題となる密着性や耐衝撃性なども、格段に改良されています。

#### 豊富なバリエーション

透明性の高い顔料を用いて塗装に匹敵する深みのある意匠を表現できるのは、“成形できる光輝性加飾シート”である“メタラーレ”の特長です。

また、グラビア印刷技術を活用した精緻な印刷柄と“メタラーレ”の光輝層を組み合わせた成型品は、メッキでも蒸着でもできない、独特の意匠感を持ち、様々な用途への応用が期待できます。

#### < 将来の展望 >

現在、加飾シートは、単位面積当たりの単価では塗装より高価ですが、近い将来、VOC規制などの機運が高まり、環境保護に対応した設備投資が必要になると、加飾シートでも十分なコスト競争力を持つようになることが考えられます。

それだけでなく、塗装では得られない独自の意匠を積極的に開発し、塗装以外の加飾方法に対する認識を喚起することによって、加飾シートの市場はますます広がるものと確信しています。

#### お問い合わせ先

総合研究所  
新加飾システム本部  
新加飾技術1グループ  
TEL : 043-498-2116

# Colored Etching Agent “HI-VARIE® ASS” Series for Polyester Raising Fiber

## ポリエステル繊維自動車シート用着色エッチング剤「HI-VARIE® ASS CE」シリーズ

応顔技術本部

木村 吉延, 柴尾 進

### < 開発の背景 >

近年、快適な移動空間を自動車購入のポイントにする傾向が高まり、シートも多種多様なデザインが求められています。自動車用シートの表皮の材質は、その多くにポリエステルの起毛布が使われており、意匠性は、単色でシート全体を着色した地染めから多様なプリント柄（単色から多色へ）、さらに立体（凹凸）表現また着色を併用した柄へと変化し、その市場は年々大きくなっています。

ポリエステル起毛布の着色は、分散染料を用いてプリントまたは浸染により実施されます。またエッチング加工は、ポリエステル起毛布を、模様として部分的に削り取って凹ませる加工で、一般的に苛性ソーダを含有した糊をプリントすることにより実施されます。これらは、すでに確立された手法で、エッチングの場合は凹凸をつけることはできますが同時に凹部分を着色することはできませんでした。

高品質・差別化に注力する市場の要求により、起毛布の凹んだ部分に併せて着色する加工が望まれています。一つの方法として、2工程で初めにエッチングにより凹部分を作り、次の工程でその部分を着色することも考えられますが、プリント 乾燥 蒸気熱処理 洗浄 乾燥の工程を2回繰り返すため非常に工程が長くなることに加え、生地の変縮により型を合わせるこ

Table 1 自動車用ポリエステル起毛布の加工方法と発現機能

	プリント加工	エッチング加工	着色エッチング加工
着色		x	
柄			
エッチング	x		

とが不可能でした。

今回紹介する着色エッチング剤は、エッチングと着色を1つの工程で同時に行うことができる高性能な加工剤です（Table 1）。

### < 製品の特徴 >

“HI-VARIE ASS CEシリーズ”（以下CEシリーズと略）は、ポリエステル起毛布用の着色エッチング剤です。“CEシリーズ”と苛性ソーダ水溶液、染料溶液を配合した着色エッチング糊を、ポリエステル起毛布にスクリーン捺染し、乾燥後、高温スチーマーで処理し、洗浄すると、着色エッチング糊をプリントした部分が凹み、その底面が着色されます（Fig.1, 2）。

#### 染色機構

ポリエステルの染色には、分散染料を使用します。高温スチーマー工程で、ポリエステル繊維の非晶領域のポリマー鎖の間隔が広くなり、分散染料がポリマー鎖の間に入り込み、その後雰囲気室温に戻るとポリ



Fig. 1 着色エッチング加工見本  
（上）プリント（下）着色エッチング



Fig. 2 着色エッチング加工見本

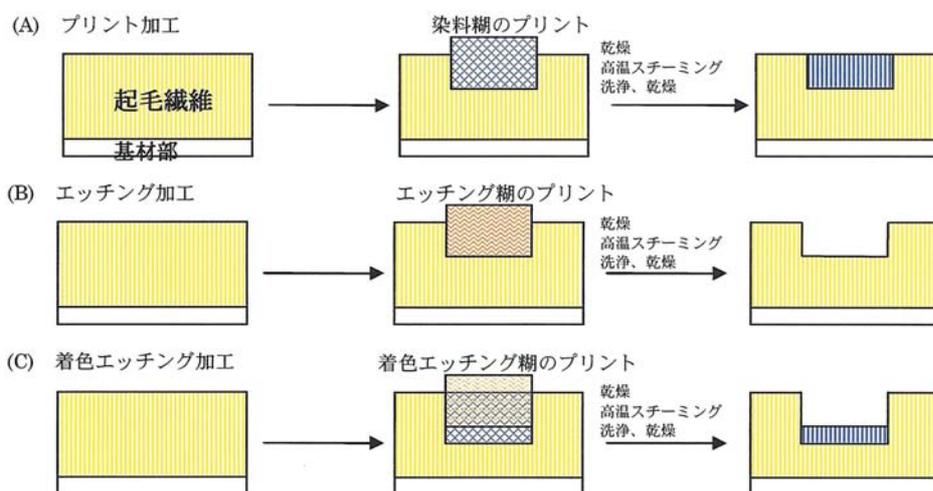


Fig. 3 自動車用ポリエステル起毛布の加工工程

マー鎖の間隔が狭くなり、非晶領域内に保持され、染色されます (Fig.3-A)。自動車用途には耐光堅牢度の高いアンスラキノ系の染料が使用されます。代表的なBLUE染料をFig.4に示します。

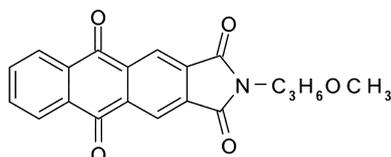


Fig. 4 C.I. Disperse Blue 60

### エッチング機構

プリントして起毛布に塗布された苛性ソーダが、高温スチームによりポリエステル繊維を加水分解することでポリエステル起毛繊維のエッチングができます (Fig.3-B)。分解により生成するテレフタル酸ナトリウムとエチレングリコールは、水溶性であるため最終の洗浄工程で容易に起毛布から取り除くことができます (Fig.5)

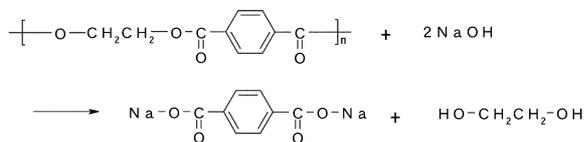


Fig. 5 ポリエチレンテレフタレートはの苛性ソーダによる加水分解反応

### “CEシリーズ”による着色エッチング機構

“CEシリーズ”は、苛性ソーダによるポリエステル起毛布のエッチングが、十分な深さとシャープな柄を保ち、凹部底面のポリエステル起毛繊維が着色されるように設計した、今までにない加工剤です。

通常のエッチング糊に染料を添加した場合には、ポリエステル繊維の分解と染料による着色が同時に進行

し、一旦着色した繊維を分解して削り取ってしまうために、凹部分はできても着色することは困難です。

“CEシリーズ”では、苛性ソーダの浸透を抑え、染料の浸透を促進することにより、起毛繊維の上部を削り取り、下部を着色することに成功しました。更に特殊成分が、苛性ソーダから染料及びエッチング糊構成成分を保護し、プリントするのに適正な粘度と、染色濃度を確保します。起毛繊維に塗布した際、苛性ソーダのエッチング作用が、起毛繊維の上部に留まりません (Fig.3-C)。一方、一部の染料は苛性ソーダの作用部より更に起毛繊維の下部へと運ばれます。それぞれの作用位置のズレを保ったまま、高温蒸気処理を行うとエッチングと着色が同時に実現できます。

### 加工剤の安定性

苛性ソーダと染料を混合した着色エッチング糊は配合後7日以上経過しても安定で、染色濃度、凹み深さの変化がなく効能が持続します。エッチング糊は週を跨いで使用でき経済的です。

### < 将来の展望 >

染料による染色やエッチング加工は、蒸気を使わず、200 程度の熱だけでの加工も出てきています。これらの高レベルなプロセスでも加工可能な着色エッチング剤の開発に取り組んでおり、次世代着色エッチング剤のシリーズ化を図ります。

### 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 : 06-6381-8577

# Label Stock for Recycling and Reusing “DAI-HEART® R” Series

## リサイクル・リユース対応粘着フィルム「ダイハート® R」シリーズ

タック技術本部

下岡 澄生，桑下 明弘

### < 開発の背景 >

粘着フィルムの表面に絵柄や文字を印刷した粘着ラベルは、その多様な表現性と扱いの簡便性から、様々な分野での表示用途に幅広く使用されています。例えば、複写機やプリンターなどのOA機器では、取り扱い説明や注意事項などの表示ラベルが機器本体(筐体)に多く貼られています。また、TVなどの家電製品では、定格表示やコネクタ接続部などの表示ラベルとして使用されています。実際の製品に貼付されている表示ラベルの例をFig.1に示します。



Fig. 1 表示ラベルの例

これらOA機器・家電製品メーカーでは、近年、販売促進のために環境に優しい製品であることのPRや、各種エコマークの認定を受けるための環境配慮設計への要求を満足する必要性から、筐体や構成部品のリサイクルおよびリユースを推進しています。具体的には、実際に使用された後、回収され、リサイクル・リユースの目的に応じて解体し、部品や材料に分別されます。

筐体や部品には、ポリスチレン (PS)、ABS、ポリカーボネート (PC) などの樹脂またはこれらの複合樹脂が多く使用されており、マテリアルリサイクルの場合は、材質毎に分別 粉碎 再ペレット化 再成型をおこないます。ラベルも筐体樹脂と同素材にしたいとの要望に対し、当社ではPSフィルム基材の粘着フィルム“ダイハート S”シリーズを従来から市場展開していますが、市場に流通する各種製品に貼付されているラベルのフィルム材質も多岐に渡るため、ラベルを剥がした後に筐体樹脂のみをリサイクルする方法の方が現状では一般的ようです。この場合、粘着ラベルを剥がすのに多大な手間を要し、更には糊残り発生などの様々な問題を抱えていました。一方、回収した製

品を洗浄して再利用するリユースにおいても、ラベルについては新しいものに貼り替える必要があり、古いラベルを剥がす際の労力と糊残りはリユースを推進する上で大きな課題となっていました。当社は、循環型社会への移行を目指す産業界の要請にいち早く応え、接着信頼性と再剥離性を両立したリサイクル・リユース対応粘着フィルム“ダイハート R”シリーズを開発上市しました。

### < 製品の特徴 >

“ダイハート R”シリーズは、「剥がれにくく + 剥がし易い」をコンセプトに、相反する性能である「貼付されている時の接着信頼性」と「リユースする時の再剥離性」を両立する新開発の粘着剤を塗布した製品です。標準タイプとして、白色のポリオレフィンフィルムを基材とした“R-2000ED”(ロール用)と“R-2000EK”(平判用)があり、構成をFig.2に、特性の概要をTable 1に示します。

“R-2000ED”と“R-2000EK”の粘着剤は、水性工



Fig. 2 ダイハート R-2000ED/EKの構成

Table 1 ダイハートR-2000ED/EKの粘着特性

特性項目	単位	ダイハート R-2000ED/EK
粘着力(at 23℃, ステンレス板)	N/25mm	6.0
保持力(at 23℃)	H	24 <
ボールタック(23℃)	No.	14
再剥離性(23℃ × 1か月)	ステンレス板	糊残りなし
	アクリル板	糊残りなし
	ガラス板	糊残りなし

マルジョン型です。従来の溶剤型と比べてVOCを低減し、溶剤に起因する臭気もほとんどありません。

「剥がれにくく + 剥がし易い」

OA機器や家電製品に貼付される表示ラベルには、その製品を使用中にラベルが剥がれてしまうことがないように、従来は強粘着タイプが使用されてきました。しかし、強粘着タイプは製品の使用環境や経時により被着体への密着性が上がり過ぎるため、後で剥がす際には糊残りや基材破壊が発生しスムーズに剥がせませんでした。一方、販促ステッカーなどに使われる微粘着タイプは糊残り無く剥がせるものの、簡単に剥がれてしまうという欠点がありました。“R-2000ED”と“R-2000EK”の粘着剤は、ポリマー設計や新たな重合条件の確立などにより凝集力と被着体への濡れ性を調和させ、必要十分な初期粘着力を確保した上で経時粘着力の過剰な上昇を抑制し、従来の粘着剤では両立が困難であった「剥がれにくく + 剥がし易い」をバランス良く達成したリユース対応タイプです (Fig.3)。

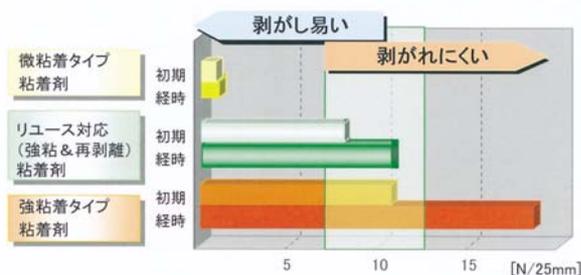


Fig.3 粘着力の経時変化

粘着力の信頼性と経時安定性

筐体を使用される代表的材料に対し、高温・高湿経時 (60°C・90%RH×12日) により密着を促進した状態での粘着力をFig.4に示します。“R-2000ED”と“R-2000EK”はリユースに適さないような過剰な密着上昇には至らず、各種被着体に対する十分な接着性の目

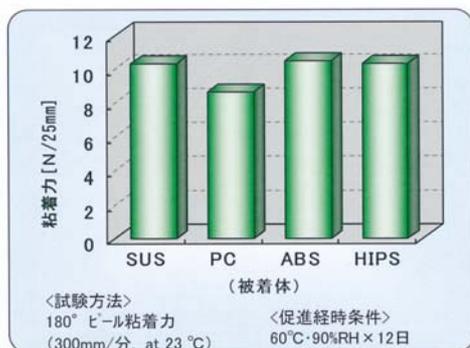


Fig.4 ダイハート R-2000ED/EK 促進経時後の粘着力 (60°C・90%RH×12日後)

安となる10N/25mm程度を維持しているため、各種工業用途にも安心して使用できます。

優れた再剥離性

実用的な再剥離性を評価するため、PC/ABS成型品に対し、高温・高湿経時 (60°C・90%RH×12日) により密着を促進した場合の再剥離試験結果をFig.5に示します。従来のラベルは、粘着力が強すぎて剥離作業性が悪く、糊残りやフィルム基材破壊などの問題が発生します。“R-2000ED”と“R-2000EK”は、剥離作業もスムーズにでき、糊残りや基材破壊などが発生しないため、リユース作業効率を向上させます。



Fig.5 ダイハート R-2000ED/EK 促進経時後の再剥離性 (60°C・90%RH×12日後)

< 将来の展望 >

環境側面から見ると、当初、欧州のエコマーク対応から始まったりサイクルやリユースの取り組みは、国内の法整備が進んだ現在、OA・家電メーカー各社でより積極的に取り組むべき重要課題となってきました。製品の各種表示に必須のラベルについて、当社がご相談を受ける頻度も増え、“ダイハート R”シリーズの採用が多くのお客様で急速に拡大しつつあります。

今後、循環型社会への移行は更に促進されていくものと予想されます。お客様の製品での環境配慮設計に役立つよう、より高次のレベルでリサイクル・リユースを達成する粘着フィルム製品の開発を推進するとともに、リサイクル・リユースに適したフィルム基材や粘着剤の研究開発を積極的に進めて参ります。

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

## Deodorant Decorative Board “DIC Centorini”

住宅内の不快なニオイを低減する消臭化粧板「ディック・セントリーニ®」

建材技術本部

小尾 高広

### < 開発の背景 >

生活環境において清潔さや快適への指向が高まる中、身の回りの空気についても様々な「ニオイ」が気になる存在となってきました。現在、衣類や寝具、自動車内をはじめ、不快に感じるニオイに対する消臭、脱臭関連製品が多く分野で見かけられるようになりました。

住宅内でも、下駄箱やクロゼットの内部など、光の当たらない密閉された空間には不快なニオイがこもりやすくなっています。当社では、そのような空間で使用し、ニオイを低減することで室内生活環境を快適にする化粧板“ディック・セントリーニ”を開発いたしました。



Fig. 1 ディック・セントリーニの構成

### < 製品の特徴 >

化学吸着で光が当たりにくい部分のニオイも低減  
“ディック・セントリーニ”には、特殊な消臭剤が含まれています。空気中の悪臭物質が消臭剤に化学的に吸着されるので、光が当たりにくい空間でもニオイを低減することができます（Fig.2）。また、周囲の気

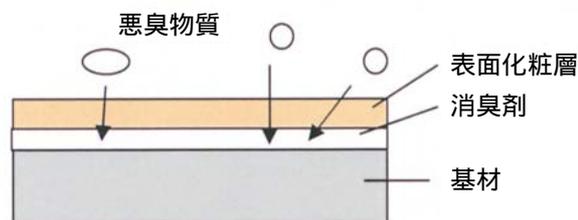


Fig. 2 消臭のイメージ

温が上昇しても悪臭物質が再放出されにくくなっています。

一方、光触媒タイプの消臭製品は、光（紫外線）と酸化チタンの反応により悪臭物質を分解することで消臭しますが、光が当たりにくい場所で効果を発揮するのは難しいと考えられます。また、活性炭タイプの消臭製品は、悪臭物質を細孔に閉じこめる、物理的吸着により消臭しますが、一般的には温度の上昇により悪臭物質が再放出するといわれています。

### 住宅内における悪臭に幅広く対応

Table 1に住宅内における悪臭の例を示します。“ディック・セントリーニ”は、4大悪臭とされる「アンモニア」、「トリメチルアミン」、「硫化水素」、「メチルメルカプタン」の他、ムシの靴下のようなニオイである「イソ-吉草酸」など幅広い悪臭物質に対応します。

Fig.3～Fig.4には、テドラーバッグ（臭気袋）と検知管を使用した消臭性能試験の例を示します。

容積3リットルのテドラーバッグ中に“ディック・セントリーニ”（10cm×10cmサイズの試験片）と臭気ガスを封入し、時間の経過と共に臭気ガスの濃度を測定しました。その結果、高濃度の臭気ガスでも数時間から1日程度で大幅に低減できることが確認できました。

Table 1 住宅内における悪臭の例

ニオイ	含まれる物質の代表例
汗	アンモニア, 酢酸
タバコ	硫化水素, 酢酸
生ゴミ	トリメチルアミン, 硫化水素
糞尿	アンモニア, 硫化水素, メチルメルカプタン,
下水	アンモニア, 硫化水素
脱いだ靴	アンモニア, イソ-吉草酸

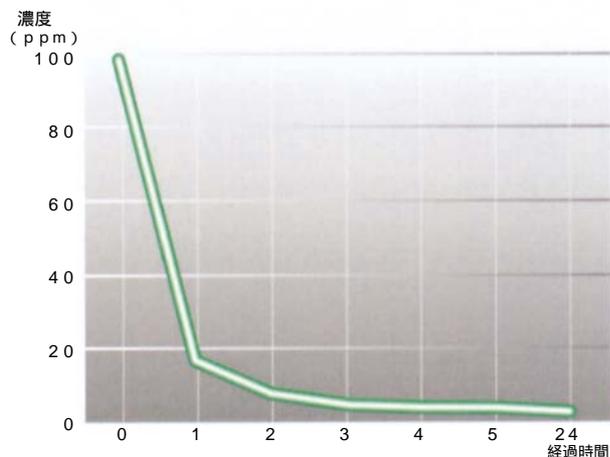


Fig. 3 消臭性能試験 (アンモニア)

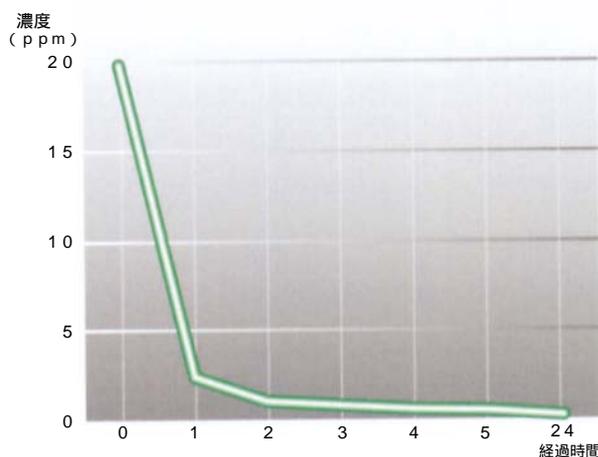


Fig. 4 消臭性能試験 (イソ - 吉草酸)

#### 消臭効果の持続期間について

“ディック・セントリーニ”の消臭効果は、使用面積や、ニオイの物質や濃度によって変わります。

また、化学吸着を利用した消臭機構であるため、“ディック・セントリーニ”に含まれる消臭剤の全てが悪臭物質と結合した時点で消臭効果は終了します。

持続期間について一例を示しますと、1m<sup>3</sup>の空間に1m<sup>2</sup>の“ディック・セントリーニ”を使用した場合、アンモニアに対しては計算上で約15年消臭効果が持続します（アンモニアを識別できて、ニオイを感じる濃度1.2ppmで計算）。アンモニア以外の悪臭物質は、アンモニアより遙かに低濃度でニオイを感じるため、逆に消臭効果は長く続くことになります。

#### 安全性

“ディック・セントリーニ”には無機系の消臭剤を使用しています。消臭剤について急性経口毒性、局所刺激性、変異原性の各試験も行い、高い安全性が確認されています。また、消臭剤の有効成分が化粧板から



Fig. 5 クロゼットの背板に使用した例

溶け出すことはありませんし、空气中に揮発することはありません。日常の清掃で消臭剤が拭き取られることもありません。

“ディック・セントリーニ”を廃棄する際は、自治体の定める方法に従って頂きますが、従来のプリント化粧板と同じように廃棄することができます。

#### < 将来の展望 >

これまで、玄関収納、システム収納、食器棚の背板や、実験台の引き出しなどに広くご採用いただいております。この他にも、下駄箱、クロゼット、押し入れなどの用途に最適と考えており、お客様にご提案中です。

お問い合わせ先

建材技術本部 建材技術グループ

TEL : 048-722-6876

# Light Diffusion Film “LUMISTAR® #100MP132” for Mobile LCD Required Vibration-Durability

耐振動性に優れたモバイルLCD用光拡散フィルム「LUMISTAR® #100MP132」

電子情報材料技術統括本部

高島 正直, 嵯峨 隆一

## < 開発の背景 >

液晶ディスプレイ(LCD)は、他の表示装置に比べて薄くて軽いため、モバイルノートPCや省スペースデスクトップパソコンによく使われております。LCDは、液晶表示素子と、その裏面に配置されるバックライトユニットから構成されています。一般的なバックライトユニットの模式図をFig.1に示します。光拡散フィルムは、光源（冷陰極管または発光ダイオード）から導光板を通して出射された光を拡散させることにより、バックライト全体の輝度を均一化すると同時に、正面輝度を向上させる働きをもっています。

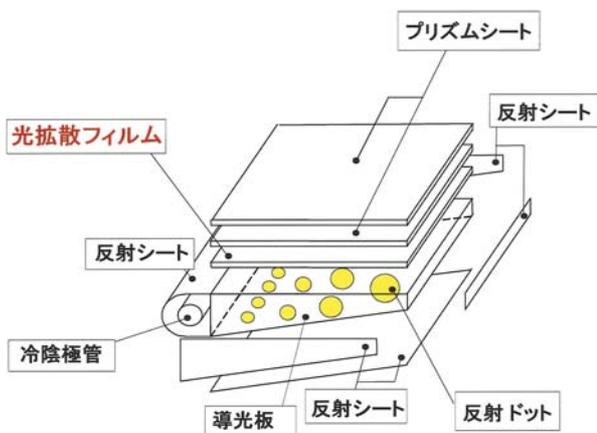


Fig.1 バックライトユニットの模式図

特に、モバイルノートPCにおいては、かばん等で携帯する際に圧迫された状態で振動を受けるなど、過酷な輸送環境にさらされる場合があります。振動により、光拡散フィルムの背面層と導光板とが擦れ合うことで導光板の表面に傷が発生すると、その箇所には輝度ムラが生じ、輝度の均一性が損なわれてしまいます。そこで、傷を発生させにくい部材設計が求められます。

当社では、モバイルノートPCに組み込まれるバックライトユニットに適した、耐振動性に優れたモバイルLCD用光拡散フィルム“LUMISTAR #100MP132”を開発しました。

## < 製品の特徴 >

“LUMISTAR #100MP132”の断面構成をFig.2に示します。透明性の高い光学用ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの、一方の面に光拡散作用を有する光拡散層、他方の面に、スティッキング防止機能に加えて耐振動性を付与した背面層が設けられています。

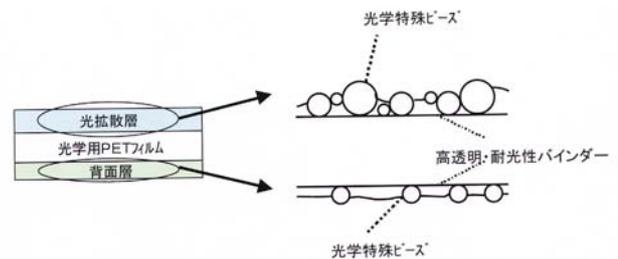


Fig.2 LUMISTAR #100MP132 の断面構成

## 輝度特性

“LUMISTAR #100MP132”の光拡散作用による、正面輝度特性の一例をFig.3に示します。上段はバックライト点灯状態で正面方向から測定した輝度分布画像を、下段は中心輝度値と9測定点の平均輝度値を、それぞれ光拡散フィルムの有り/無しで比較したものです。“LUMISTAR #100MP132”の作用により、光源からの光を効率的に拡散させ、高い正面輝度を実現しています。

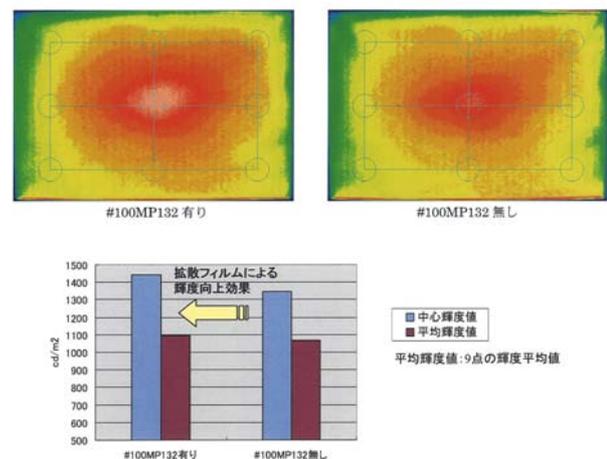


Fig.3 光拡散フィルムの効果を示す正面輝度分布  
(左: #100MP132有り / 右: #100MP132無し)

### 耐振動性

“LUMISTAR #100MP132”は、優れた耐振動性を有し、輸送時の振動による導光板の傷つきを抑えた光拡散フィルムです。“LUMISTAR #100MP132”を導光板に重ね合わせ、荷重下で一定の振動を与えたときの、導光板表面の傷付きの程度を、Fig.4において当社従来品と比較しました。当社従来品では、ディスプレイ面内において、傷付き箇所には輝度ムラを生じましたが、“LUMISTAR #100MP132”においては、輝度分布に変化は認められません。



LUMISTAR #100MP132



当社従来品

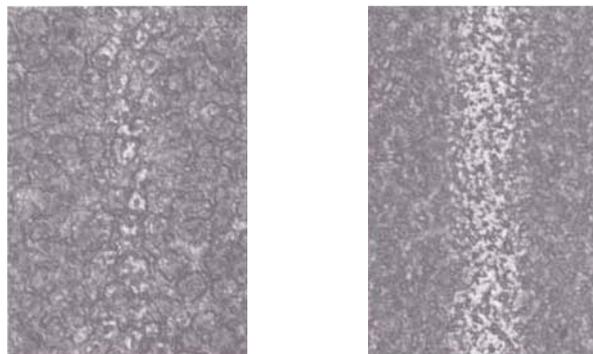
Fig.4 振動試験における導光板上の傷の例

### 耐擦傷性

“LUMISTAR #100MP132”は光拡散層の耐擦傷性に優れています。Fig.5は表面性試験機にて光拡散層の摩擦試験を行ったときの擦過傷の拡大写真です。当社は耐擦傷性に優れており、加工および組立工程時における傷付きを防止することができます。

### 帯電防止特性

“LUMISTAR #100MP132”は、光拡散層、背面層共に帯電防止性能に優れています。Fig.6は当社品と一般市販相当品との、静電気帯電・減衰特性曲線の比較を示しています。当社は光拡散層、背面層共に速い減衰を示しており、帯電防止性能に優れていることが



LUMISTAR #100MP132

一般市販相当品

Fig.5 光拡散層の摩擦試験後の擦過傷写真

わかります。したがって、キャリアフィルムからの剥離時における剥離帯電を抑制し、組立工程時におけるゴミの付着を防止することができるため、効率の良い作業性が得られます。

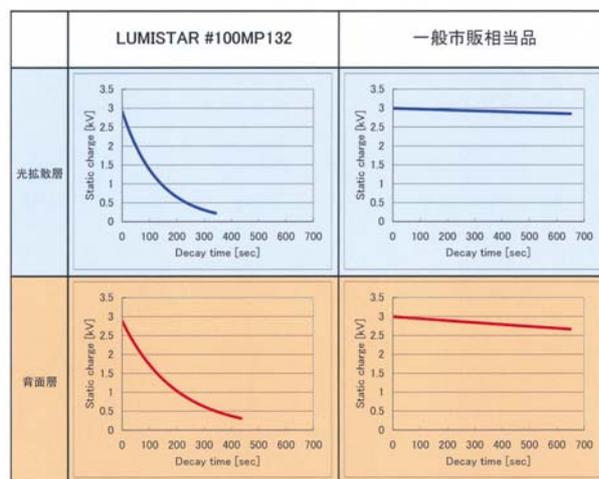


Fig.6 静電気帯電・減衰特性曲線

### < 将来の展望 >

当社では、モバイル用途だけでなく、各種のLCDに対応した光拡散フィルム“LUMISTAR”シリーズを市場にご紹介しております。今後も、市場ニーズに対応した製品を開発して参ります。

### お問い合わせ先

埼玉工場  
電子情報材料技術統括本部  
EM-2プロジェクト  
TEL:048-722-8211

## Peelable Film for Polyester Cup and Tray “DIFAREN® E7800PET”

### ポリエステル容器用易開封性フィルム「ディファレン® E7800PET」

石化技術本部

森谷 貴史

#### < 開発の背景 >

食品包装をはじめとする包装材料には、その求められる機能として、内容物を保護するという本質的なことだけでなく、容易にハンドリングできるようにするための利便性、商品を美しく見せるための美麗性、等の機能が求められてきています。

最近では、高齢者や幼児、障害者への配慮から、ユニバーサルデザインの思考を取り入れた包装材料が注目を浴びており、中でも消費者が容易に包装体を開封できる易開封性を付与した商品を多数見ることができます。

一方、素材面に目を向けると、その透明性、衛生性、保香性、低溶出性等から、ポリエステル樹脂、特に非晶性ポリエチレンテレフタレート（A-PET）樹脂製の包装容器がプリスターパックや、食品包装容器として幅広く使用されるようになってきています。

当社は、増加しつつあるA-PET製包装容器に好適な、優れた易開封性、透明性を具備した蓋材シーラントフィルム“ディファレン E7800PET”を開発しました（Fig.1）。

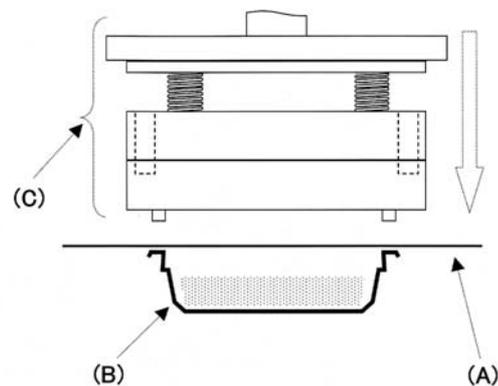


Fig.1 ディファレン E7800PETを用いた包装体を開封している様子

#### < 製品の特徴 >

層間剥離開封機構による易開封性

Fig.1に例示したような蓋材フィルムと底材容器からなる包装体は、Fig.2に示したようなヒートシーラーを用いて、ヒートシール金型ユニットを、蓋材フィルムを挟んで底材容器のフランジ部に押しつけ、蓋材フィルムが熱溶着されることによって封緘されます。



(A)：蓋材フィルム  
(B)：底材容器  
(C)：ヒートシール金型ユニット

Fig.2 ヒートシーラー

このような包装体を、容易に開封できるようにした易開封性包装材料は、シール部の剥離のメカニズムによって、界面剥離、凝集剥離、層間剥離の三種類に大別されます。このうち、“ディファレン E7800PET”は層間剥離方式を採用しています。

“ディファレン E7800PET”は、そのヒートシール層にポリエステル樹脂を用いたポリオレフィンを主体とする共押出多層無延伸フィルムです。

Fig.3において、蓋材(a)のヒートシール層(a1)に被着体である底材容器(b)と同種の樹脂を用い、ヒートシール層(a1)と接着層(a2)との層間界面の接着強度を制御することで、開封強度をコントロールしています。そのため、他の剥離方式と比較して、以下の特徴があります。

ヒートシール層と被着体とは同種の樹脂であるため、ほぼ完全に熱溶着することができ、夾雑物シ

ール性に優れる。

各層は単一組成の樹脂で構成することが可能で、透明性を維持することが容易である。

開封強度はヒートシール層と接着層の層間強度に依存しているため、強度が安定する。

蓋材の剥離は、ヒートシール層を破断するエネルギーと、層間を剥離するエネルギーを加えた力を要するため、衝撃、振動に強く、輸送中の漏れ等の事故に有効である。

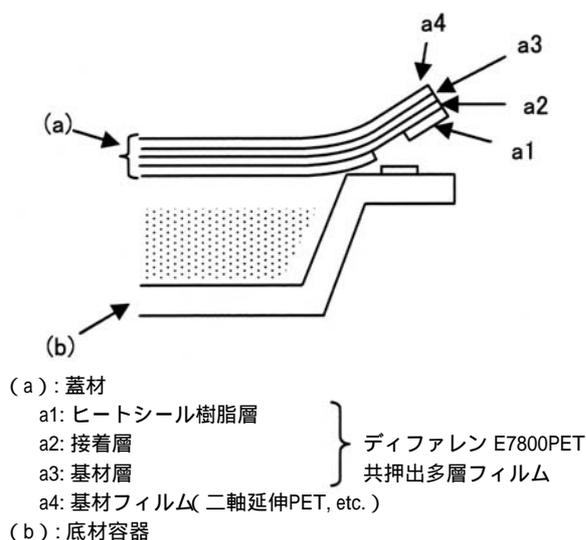


Fig.3 層間剥離機構の模式図

### 優れた易開封性

Fig.4は、種々のヒートシール温度での開封強度を示したものです。広範なヒートシール温度で、ほぼ一定の剥離強度を示しています。これによって、包装機械の温調にバラツキが発生しても、開封強度がバラつくことなく、安定した密封性と開封強度を確保できます。

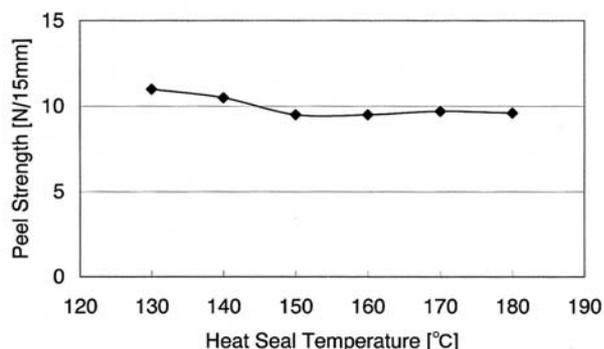


Fig.4 種々のヒートシール温度における開封強度

### 滑らかな剥離感

易開封包装体を開封しようとしたときに、なかなか開封できずに、勢い余って、内容物をバラまいてしまうということがよくあります。“ディファレン E7800PET”は、開封し始めの初期強度を低く抑え、一定の力で開封できるように、層間強度と多層構成を微調整することによって、剥離感を最適化しています。

### 優れた透明性

“ディファレン E7800PET”は、高い透明性を有しており、透明性の良好なA-PET容器の利点を損なうことのない包装体設計が可能です。

### < 将来の展望 >

このような易開封性包材は、その包装体の形状、形態、内容物、後処理、輸送形態等の様々な要因によって、要求される開封強度が異なります。当社では開封強度をコントロールする技術を既に確立済みで、幅広い顧客への対応が可能となっています。

食品包装をはじめとするパッケージ分野では、その要求特性に応じて多種多様な材料が使用されてきています。環境変化に応じて、新たな素材への展開を見据え、顧客ニーズに合致した製品開発を進めてゆく所存です。

お問い合わせ先

総合研究所

石化技術本部

フィルム開発プロジェクト

TEL : 043-498-2115

# Water Borne UV-Curable Core-Shell Dispersion for Coatings “UNIDIC® V-7000” Series

## 塗料用水性UV硬化型樹脂「ユニディック® V-7000」シリーズ

樹脂第一技術本部

伊藤 正広, 谷本 洋一

### < 開発の背景 >

UV硬化型塗料は、塗装基材への熱履歴が少なく、塗膜硬度や擦り傷性に優れるという特長から、家電製品、携帯電話等のプラスチック基材用ハードコート剤として使用されています。しかし、塗料分野で使用される一般的なUV硬化型樹脂には、低粘度化のために反応性希釈剤と称されるアクリレートモノマーが用いられており、こうした反応性希釈剤の多くは揮発性や皮膚刺激性の高い物質であることから作業環境の悪化が問題となります。また、塗装方法に合わせた塗料粘度の調整には有機溶剤も広く用いられますが、有機溶剤の使用は作業環境を悪化させるだけでなく、有機溶剤の回収や燃焼廃棄によるCO2排出などの環境負荷が大きいことから社会問題となっています。こうした欠点を改良するために水希釈により粘度調整が可能な水性UV硬化型樹脂の開発が進められています。

当社では、新規な自己水分散性ポリマーを用いて多官能アクリレートを水分散することにより、従来の溶剤系紫外線硬化型塗料に匹敵する硬化性と優れた水分散安定性を有するコアシェル型水性ディスパージョンを開発しました。

### < 製品の特徴 >

水性UV硬化型樹脂“ユニディックV-7000”シリーズは、多官能アクリレートとの親和性を高めるための特殊変性を施した自己水分散性ポリマーにより、各種

の多官能アクリレートの水分散化を実現しています。この自己水分散性ポリマーと多官能アクリレートとの組成比、及び多官能アクリレートの官能基量や構造の選択により、塗膜特性の異なる2種類の製品を開発しました (Table 1)。

### 構造モデル

水分散性ポリマーの親水性基が水に配向すると共に、疎水性基及び多官能アクリレートとの親和性が高い特殊変性部が、内包した多官能アクリレートに効果的に配向することにより貯蔵安定性に優れたコアシェル型ディスパージョンを形成します (Fig.1, Fig.2)。このような構造をとることにより、各種の多官能化合物を比較的自由に選択することができます。また水分散安定性に優れることから、内包する多官能アクリレー

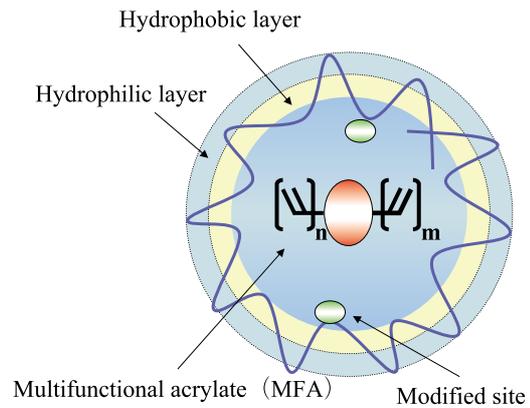


Fig. 1 Model structure of core-shell dispersion.

Table 1 Specification of UNIDIC V-7000 series

Properties	UNIDIC	
	V-7300	V-7400
Appearance	Milky White	Milky White
N.V.(%)	28 - 32	28 - 32
Viscosity(mPas, at 25 )	50 - 1500	50 - 1500
pH	4.0 - 6.0	4.0 - 6.0
Solvents	Water PnP* <5%	Water PnP <5%
Characteristic	Hard coat	Standard

\* PnP : Propylene glycol n-propyl ether

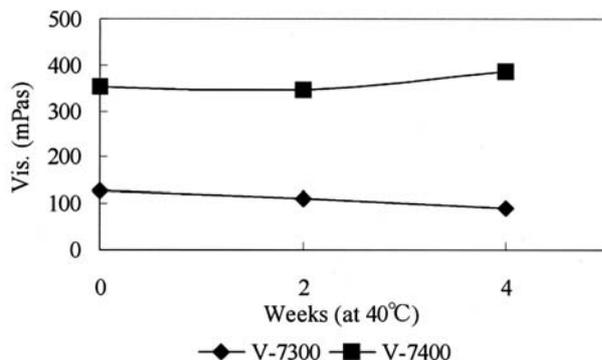


Fig. 2 Storage stability of UNIDIC V-7000 series.

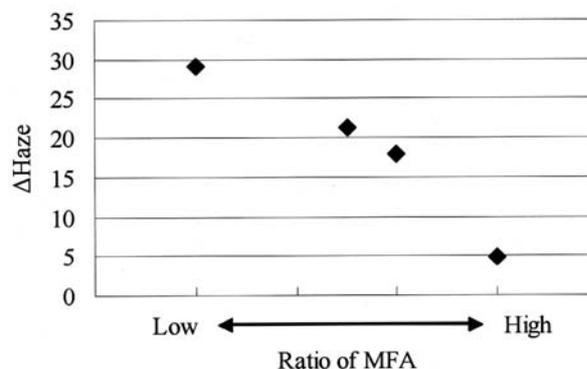


Fig. 3 Abrasion resistance at variety ratio of MFA.

Table 2 Film Performance of UNIDIC V-7000 series

Properties	UNIDIC		
	V-7300	V-7400	Solvnet Based UA <sup>2</sup>
Film appearance	Clear	Clear	Clear
Pencil hardness	5H	4H	5H
Steel-wool abrasion <sup>1</sup> ( Haze)	10.6	21.3	9.7
Primary adhesion to PMMA	100/100	100/100	100/100
Hot-water proof (70 , 5Hrs)	100/100	100/100	100/100

Substrate : PMMA, Photoinitiator : Dar.1173 4% on solid

Cure condition : Film thickness 10 μ m, Preheating 80 , 10min, Irradiation condition 80W, 1000mJ/cm<sup>2</sup>

\*1 Abrasion resistance test : Load 440g, 10d.r, #0000 grade steel wool

\*2 UA : Urethane acrylate

トの比率を十分に高めることが可能であり、これにより高硬度の硬化塗膜が得られます。

#### 塗膜物性

“ユニディックV-7000”シリーズは、特にプラスチックハードコート用塗料への使用に適しています。分散剤として自己水分散性ポリマーを用いることにより、エマルジョンタイプでは得られない高外観が得られます。さらに、この自己水分散性ポリマーは、プラスチック基材への親和性に優れる構造を持つことから各種プラスチック基材への付着性に優れています。

また、Fig.3 に示すようにハードコート剤に不可欠な塗膜の耐擦傷性は、多官能アクリレート（MFA）の含有量に大きく依存します。“ユニディックV-7000”シリーズは多官能アクリレートの高濃度化を実現しており、その結果、溶剤系塗料に匹敵する優れた塗膜硬度と耐擦傷性を示します（Table 2）。

#### < 今後の展望 >

今後、UV硬化型塗料の水性化に対するニーズの高まりが予想されます。当社では、こうしたご要望に応えるためプラスチック基材用に限らず、各種用途に応じた製品の開発を進めていきます。

#### お問い合わせ先

千葉工場  
樹脂第一技術本部  
情報材料樹脂技術グループ  
TEL : 0436-41-4364

# Excellent Heat Resistant PPS/PA-6T Alloy “DIC・PPS FZ-2640 BLACK”

高耐熱成形材料：PPS / PA-6Tアロイ「DIC・PPS FZ-2640 BLACK」

EP技術本部

芳野 泰之，中瀬 広清

## < 開発の背景 >

電気・電子関連製品の小型化や生産性向上への要請に対し、コネクタ等の樹脂部品をプリント基板に実装する方式としてサーフェスマウント方式(SMT)が多用されてきています。従来、SMTには錫-鉛共晶はんだが使用されてきましたが、近年、環境対応の観点から、錫をベースとした鉛フリーはんだが主流になってきています。この鉛フリーはんだの融点が、従来の錫-鉛共晶はんだ(融点184)よりも約40 上昇したことから、樹脂部品への耐熱性の要求レベルも高くなっています。

当社のポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂は、SMTに適応する高耐熱性樹脂として樹脂部品に採用されていますが、鉛フリーはんだを使用した場合には、一部で耐熱性の不足事例が発生しています。

一方で、PPSよりも耐熱性が上位にある液晶樹脂(LCP)やポリアミド-6T(PA-6T)等の半芳香族ポリアミドがSMT適応樹脂として採用されています。これらに対しPPSには次のような利点があります。

剛性に優れ、変形しにくい [ 対LCP, PA-6T ]

ウエルド(成形時に熔融樹脂が接合する箇所)の強度が高い [ 対LCP ]

吸水性が小さい [ 対PA-6T ]

難燃剤フリーでULの難燃性ランクV-0が取得できる [ 対PA-6T ]。

当社は独自のPPSポリマー合成技術とポリマーアロイ技術を活かして、これらのPPSの利点を保持したまま、樹脂の耐熱性レベルを向上させたPPS/PA-6Tアロイ“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”の開発に成功しました。

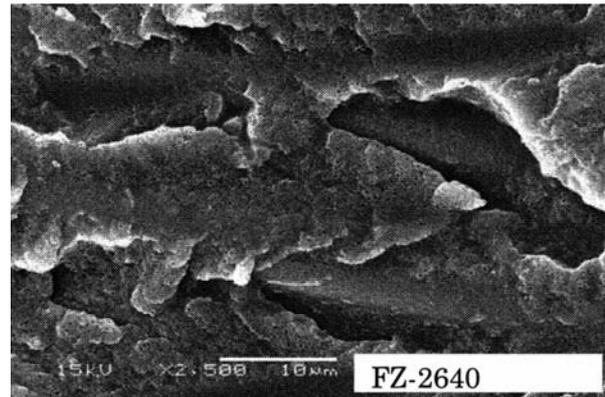


Fig.1 破断面のSEM写真  
PPSマトリックス中にPA6T粒子が極めて微細に分散している(孔の部分がエッチングによりPA6Tの抜けた跡)

## < 製品の特徴 >

“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”では、Fig.1に示すように、PPSマトリックス中にPA-6Tを極めて微細に(ex.平均粒径0.3 μm以下に)分散させる技術に基づき、以下の特性を発現させています。

### 耐熱性

Table 1に、“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”のリフロー耐熱性を、Fig.2にその評価方法を示します。これより、“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”のリフロー耐熱性は従来のPPSより約10 改善され、PA-6Tのガラス強化タイプと同レベルであることがわかります。

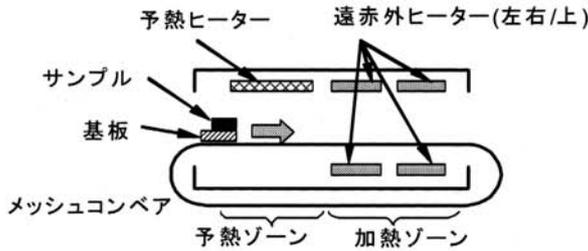
なお、リフローとは、予めプリント配線基板にペースト状のはんだを配線パターンに合わせて印刷して、そこに部品を実装し、プリント配線基板ごと加熱してはんだを溶かし、はんだ付けを行う方法のことを示します。

Table 1 リフロー耐熱

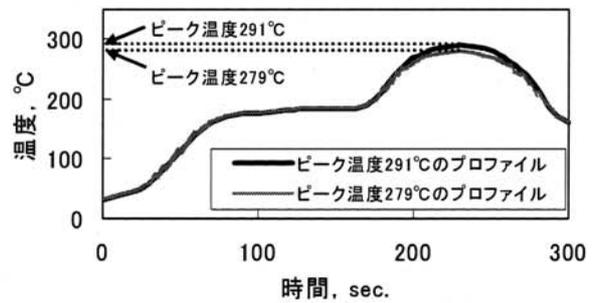
試験基板ピーク温度( )	276	279	282	285	288	291	294
FZ-2640 BLACK( PPS/PA6T/GF )							×
FZ-1140( PPS/GF )			×	×	×	×	×
PA6T/GF[ 絶乾状態 ]							×
PA6T/GF[ 定常状態 <sup>1)</sup> ]			×	×	×	×	×

○：外観上の変化なし  
○：表面荒れ  
×：融解，変形，ブリストア発生

1) 23 /50%RH, 88時間後



\*基板上の温度をセンサーで検知  
<リフロー炉モデル>



<温度プロファイル例>

Fig.2 リフロー耐熱性評価法 (遠赤外式, 自社法)

**高剛性, 高強度**

“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”は、LCPやPA-6TのGF強化タイプと比較して剛性に優れ (Fig.3), ソリやタワミが問題となる長尺コネクタにも好適です。

また、ピン圧入強度等も高く、更に、LCPとの比較では、ウエルド強度も高くなっています。高剛性・高強度であるため、幅広い形状の電気・電子部品に適用可能です。

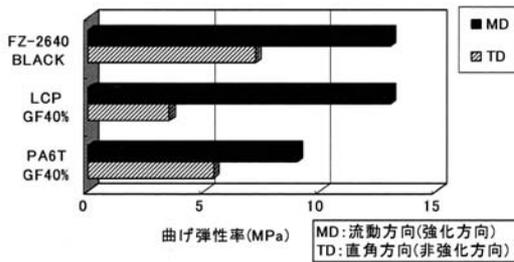


Fig.3 材料の剛性 (曲げ弾性率)

**低吸湿性**

23 /24H水中での吸水率は、“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”では0.03%であり、PA-6TのGF強化タイプが0.3%であるのに対し極めて低く、寸法変化を発生しにくい材料です。

PA-6T等では、リフロー工程で微量の吸着水分に起因して、プリスター (水膨れ) が発生する不具合を生じることがありますが、“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”は極めてプリスターを発生しにくい材料です (Fig.4)。

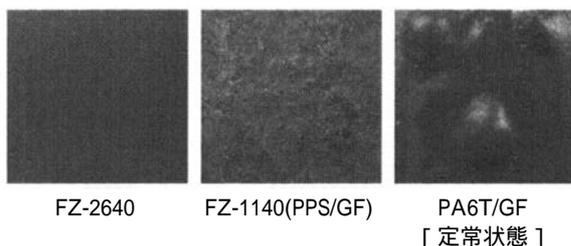


Fig.4 リフロー試験後の外観写真  
FZ-1140は融解, PA6T/GFはプリスター発生

**低バリ, 高流動**

“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”は極めて高流動で薄肉・複雑形状も容易に成形可能であり、かつ従来PPSのGF強化タイプと比べてバリ発生が極めて少ない材料になっています (Fig.5)。

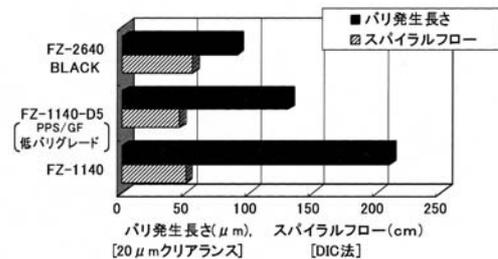


Fig.5 バリと流動性

**難燃性**

“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”は環境負荷の大きい難燃剤 (ハロゲン系等) を添加せずにUL-94の難燃性ランクV-0が取得できる材料です。従って、環境対応型の電気・電子部品への適用が可能です。

**低有機系ガス発生量**

“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”は、熔融時の有機系ガス発生量をPA-6TのGF強化タイプよりも大幅に抑えました。これは、当社独自のポリマー合成技術と、ポリマーアロイ技術により達成したものです。

**< 将来の展望 >**

今後、欧米におけるハロゲン系難燃剤含有材料の規制により、V-0が必須な部品用途において、“DIC・PPS FZ-2640 BLACK”は、PA-6Tなどの耐熱ナイロン系材料より有用な材料として、高耐熱PPS市場での需要増が期待されます。鉛フリーの耐熱用途にノンハロゲンで対応できる、将来有望な成形材料であると考えています。

**お問い合わせ先**

EP技術本部 エンプラ技術グループ  
TEL : 0436-41-4180