

## 発想の転換とひらめき

執行役員 総合研究所 所長

国武 憂 璽  
KUNITAKE Yuji



世の中は激しく変化しています。技術の変革は、それ以上に激しくドラスティックです。過去を見ると、理論・技術の転換が世の中を変えた例が多分に見受けられます。

ガリレオはそれまでの天動説を否定して地動説を唱えました(コペルニクスの転換)。ニュートンは物の動きは神の御技ではなく物理計算に基づくことを示しました。アインシュタインは光が粒子と波動の性格を併せ持つという当時の常識では相容れない(今でも常識では理解し難いのですが)理論を示しました。ハイゼンベルグは究極の確実性は存在しないという不確定性原理を唱えました。そして、これらの理論から様々な新しい技術が生まれました。最先端科学技術であるトンネル効果顕微鏡も、不確定性原理の延長線上の産物です。

理論や技術の転換を創造する力、導く力が期待されています。よしや、それができなくても、せめて、転換に追随する力が技術者に要求されています。

転換とは、継続への別離です。過去の成功例は単に参考例に帰します。しかし、技術転換はカストロフィではありません。過去と断絶して新しい理論・技術が生まれるものではありません。転換の片鱗は、過去の理論・技術の中に、現在の現象の中に潜在的に必ず存在しています。現在の中にある未来の影を読み取って、未来を設計して行く、即ち、新しい考え・技術を創り上げて行くことが技術者に期待されています。そのためには、現在目にしている現象の本質を見極め、そこから、過去にとらわれない発想を創り上げて行くことが大切です。

新たな発想を創り上げる基礎となるのは何か。一つは、現象の本質を解析するための基礎的な研究力・技術力です。即ち、日常の考察力、世の中の研究・技術の理解・習得が必要です。日常的な努力、「勤勉」がそれを可能にします。もう一つは、現象解析を新たな創造につなげる「ひらめき」です。様々なことに関心を持ち、疑問を持ち、既存を疑い、挑戦の精神を持ち続ける、これが「ひらめき」の基盤になります。「進取」の精神で「ひらめき」を養い続けることが大切です。

ケプラーは、ティコ・ブラーエの下にあった膨大な天文学データを基に惑星軌道の解析を試みました。最終的に彼は、それまでの常識であった円軌道の考えに決別し、楕円軌道を考えることにより、惑星の動きを説明する三つの法則を打ち立てることに成功しました。

DIC Technical Review も本号で第13号になります。この DIC Technical Review に掲載されてきた研究・開発も、技術の変革を生み出そうとして模索して来た集大成です。ここにある研究・開発から新たな技術の変革が生じることを期待して已みません。

# Novel PSV-FLCDs with High Response Speed, High Optical Throughput, and High Contrast Ratio with Small Voltage Shift by Temperature: Application to Field Sequential Full Color LCDs

FUJISAWA Toru, HAYASHI Masanao, HASEBE Hiroshi, TAKEUCHI Kiyofumi, TAKATSU Haruyoshi, and KOBAYASHI Shunsuke

By doping newly synthesized photo-curable monomers into FLC media and performing an appropriate photo-curing, we succeeded in fabricating novel Polymer-stabilized FLCs exhibiting V shaped switching (PSV-FLCDs) with  $\tau = 100 \mu\text{s}$  to  $200 \mu\text{s}$  and with a free from the temperature dependence of operating voltage within  $3 \text{ mV}/^\circ\text{C}$  in the range from  $-5^\circ\text{C}$  to  $50^\circ\text{C}$ . We also demonstrate a field sequential full color LCD with 4 inch diagonal and 254ppi that is capable of displaying moving images without blurring and color break.

## 1 INTRODUCTION

Owing to the recent advances in LCD technologies, LCDs have become to be capable of providing high information content -more and more higher pixel density and high definition. We believe that LCDs with such a high information content should be eco-friendly by their low power consumption. The above-mentioned issues already made LCDs popular. However, still it has not met our demands for display performance, particularly their response times even in the well-developed LCDs such as VA, IPS, OCB LCDs for TV applications. This is the common problem of all the existing LCDs owing to the existence of the strong demands for new generation LCDs for displaying moving video images without blurring and with high resolution and also low power consumption.

The objective of our research is to fabricate a truly useful LCD that has high speed response with  $\tau = 100 \mu\text{s}$  to  $200 \mu\text{s}$ , a continuous gray scale operation, a high optical throughput reaching 90% of that of a paired polarizes, low voltage operation without temperature dependence, a high resolution over 254ppi, and low power consumption.

As a solution for these important requirements, what we have achieved is to fabricating a novel polymer-stabilized FLCs exhibiting a continuous V-shaped grayscale operation,<sup>1)</sup> called PSV-FLCDs, and to adopting our PSV-FLCDs for implementing a field sequential full color (FS-FC) LCDs featured by low power consumption. To achieve these tasks we have synthesized new photo-curable monomers for our

PSV-FLCDs and we have adopted newly developed UV irradiation technique. Our research has been conducted by analyzing above mentioned background and tasks in the current LCDs.

FS-FC LCD using FLC and a narrow gap TN-LCD was first demonstrated by Hasebe and Kobayashi in 1985.<sup>2)</sup> Our PSV-FLCDs are promising for implementing FS-FC LCDs for displaying fast moving video images with low power consumption. The present paper will report the results of our research on the display characteristics of our PSV-FLCDs and the performance of an FS-FC LCD with 4 inch diagonal and the specification of SVGA 800x600 pixels.

## 2 Experiments

We have prepared materials for PSV-FLCD that are composed of a ferroelectric liquid crystal mixtures and several photo-curable monomer mixture.

As FLC materials, M4851/100 (AZ-Electronic materials) and those synthesized by our research group were used. Along with these FLC materials, newly synthesized photo-curable monomers with a photo-initiator were used; they were doped into host FLC materials. After that by performing photo-curing we fabricated PSV-FLCDs showing a V-shaped switching. For preparing of test cells, polyimide RN-1199 (Nissan Chem. Ind.) films, which are useful for fabricating zigzag defect free FLCs, are coated onto glass substrates as alignment layers and then baked at  $180^\circ\text{C}$  for 1 hour. After the curing, the substrates were rubbed with an appropriate condition so that

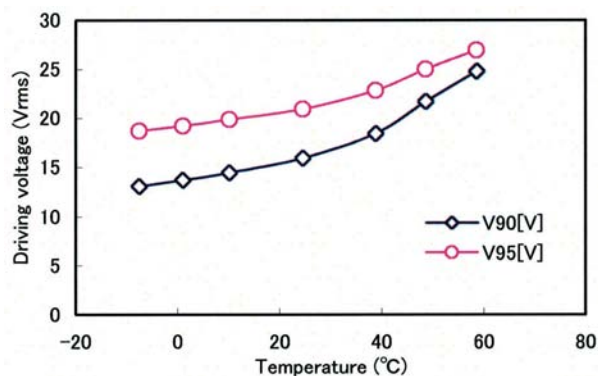


Fig. 1 Driving voltages as a function of temperature in the PSV-FLCDs of the first generation.

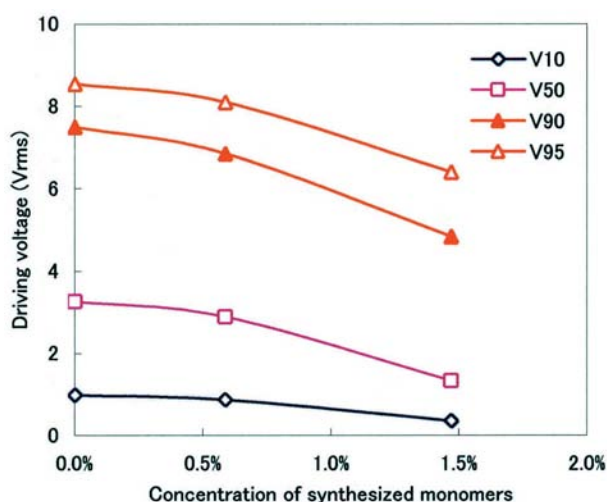


Fig. 2 Influence of newly developed monomers on the reduction of the driving voltages at 25°C in the PSV-FLCDs of the new generation.

appearance of zigzag defects can be removed. Then, the prepared FLC mixture was injected into an empty cell with 1.9 of cell gap at isotropic phase temperature via capillary action. After the injection, the cell was cooled gradually at a cooling rate of 2°C/minute to room temperature at which the SmC\* phase is observed. And then, the FLC mixture was photocured with a 5 mW/cm<sup>2</sup> of UV light source at 365 nm for 5 minutes to form aligned polymer networks and polymeric nanostructure in the SmC\* phase; a square wave voltage of  $\pm 5$  V at a frequency of 2 kHz was applied simultaneously during the UV exposure in order to obtain V-shaped switching.

The electro-optical properties of the test cells were evaluated at the temperature ranging from -5°C to 50°C using a polarizing optical microscope with a hot stage and a photodiode.

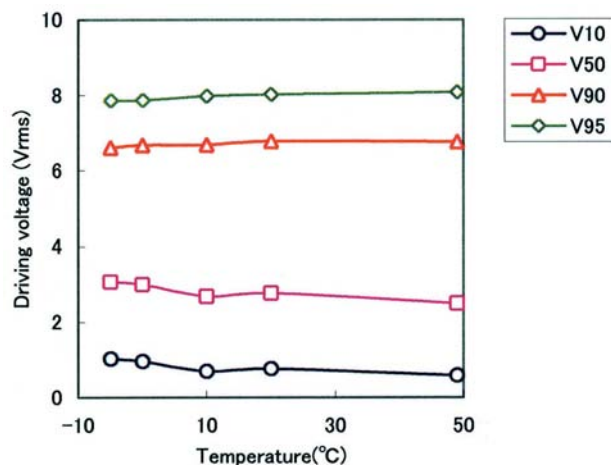


Fig. 3 Successful experimental results on the PSV-FLC of the new generation, the operation voltage of the novel PSV-FLC remain constant in the temperature range from -5°C to 50°C.

## 3 Results

### 3.1 Driving voltage

The polymer stabilization ferroelectric liquid crystal designated as the first generation using M4851+6wt% UCL003 (Dainippon Ink & Chemicals Inc.) shows a strong temperature dependence of driving voltage as shown in Fig. 1. The driving voltage at V90 increases more than 10 volts as increasing the temperature from -5°C to 60°C.

The increase of the operating voltage appearing in the PSV-FLCDs of the early generation<sup>3)</sup> may be attributed to the decrease of the spontaneous polarization as raising the temperature and it vanishes at SmC\*-SmA transition temperature. However, we succeeded in finding the condition that the operating voltage becomes lower by using a newly synthesized FLC material and newly synthesized photo-curable monomers as shown in Fig. 2. We designate these new PSV-FLCD as those of the new generation.

Furthermore, we have found that the operating voltages for our novel PSV-FLCDs remain almost constant (3 mV/°C) in the temperature range of -5°C to 60°C as shown in Fig. 3. These phenomena may be attributed to a balance and competition between the following two effects: one is the effect of the decrease of the spontaneous polarization with raising the temperature, and the other is the decrease of interaction strength between FLC molecules and the polymer networks or a polymeric nanostructure.

Accordingly, this change of driving voltage as a function of temperature is controllable by the adjusting the composition newly developed monomers.

It may be claimed that newly synthesized photo-curable monomers play a role in producing a weak interaction between the FLC molecules and polymer networks; and this results in the reduction of the operation voltages and in the temperature dependenceless operation voltages in the temperature range from  $-5^{\circ}\text{C}$  to  $50^{\circ}\text{C}$  as shown in Fig. 3.

### 3.2 Tilt angle

The tilt angle is an important parameter determining the optical throughput and the brightness of PSV-FLCDs.<sup>4)</sup>

The effect of newly developed monomers against the apparent tilt angle is demonstrated as shown in Fig. 4. The variation of tilt angle within 5 volts is approximately three times sensitive to the applied voltage than that of the first generation of PSV-FLCDs. This dramatic improvement with regard to the voltage dependence of tilt angle meets the requirement of an active-matrix TFT driving.

Fig. 5 shows a temperature dependence of tilt angle measured at 9 volts of applied voltage. Although a well-known ideal value obtaining maximum transmittance is 45 degrees, the tilt angle more than 35 degrees may be satisfied in practical uses. The tilt angle more than 20 degrees is observed in the temperature range from  $-5^{\circ}\text{C}$  to  $40^{\circ}\text{C}$ . These values could not meet the requirement for LCDs with color filter. However, it is possible to apply the field sequential full color LCDs, because there is no light absorption by color filters. We claim that these properties of tilt angle will be improved by raising a higher  $\text{SmC}^*-\text{SmA}$  of transition temperature in FLC mixtures and synthesis of a more useful FLC materials to increase a tilt angle, the results will be reported elsewhere.

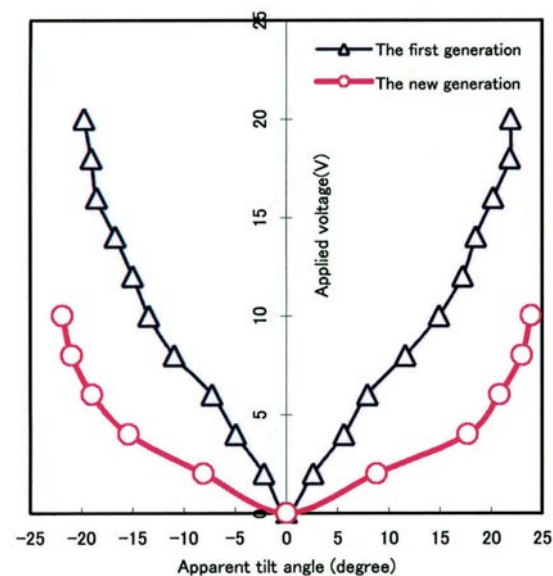


Fig. 4 Applied voltage dependence of apparent tilt angle on the first generation and the newly developed PSV-FLCs at  $25^{\circ}\text{C}$ .

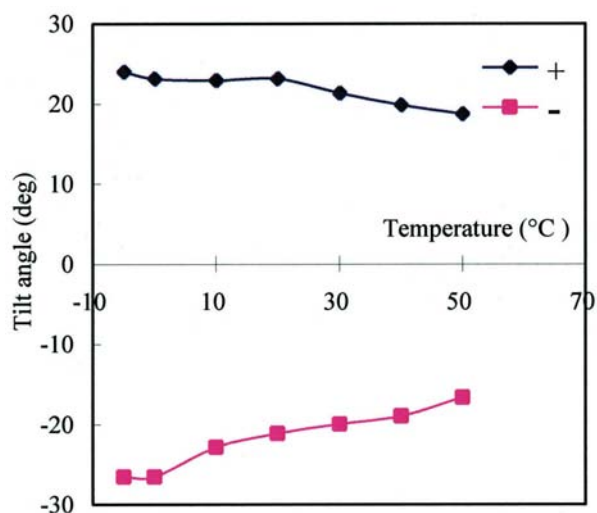


Fig. 5 Influence of temperature dependence on the tilt angle of the new generation. +, - indicate the polarity of applied voltages to measure the tilt angles at 9 Volts.

### 3.3 Response times

The response times of the novel PSV-FLCDs are  $100\ \mu\text{s}$  to  $200\ \mu\text{s}$  at  $25^{\circ}\text{C}$ . The increase of response time with decreasing temperature is observed as shown in Fig. 6. This tendency is a similar phenomenon in nematic LCs. However, PSV-FLCs that exhibits a fast response time less than  $1000\ \mu\text{s}$  even at  $-5^{\circ}\text{C}$  is completely different from switching time for nematic LCs. Accordingly, it is suggested that novel PSV-FLCs satisfy the specification of field sequential full color LCDs in a wide temperature range.



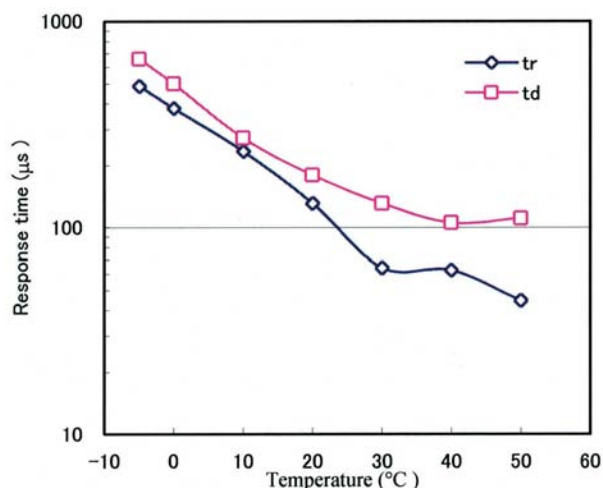


Fig. 6 Response times at V90 as a function of temperature, tr represents the rise time for a change of transmittance from 0% to 90%, and td represents the decay time for a change of transmittance from 100% to 10%.

### 3.4 Field sequential full color LCDs using novel PSV-FLCD

Using a newly developed PSV-FLCD, we fabricated a field sequential full-color (FS-FC) LCD with 4 inch diagonal and SVGA (800x600) specification that makes it possible to display high quality moving video images without blurring and without significant color break due to the fast response of our PSV-FLCD.

Fig. 7 shows a photograph of images displayed on our prototype FS-FC LCDs.

We chose the frame frequency as 60 Hz as a default frequency, and use an LED array backlight system emitting three monochrome lights in the sequence of a red, green, and blue light at intervals of 1/180 seconds, where the frame period of 1/60 is divided into three subframes: R, G, and B of monochrome images. These emissions of monochrome lights are synchronized with the addressing period and erase period for PSV-FLCDs. The black frame produced by the erase period prevents a generating overlap of colors between the subframes. PSV-FLCDs are a normally black LCDs based on V-shaped switching.<sup>4)</sup> The polymer stabilized FLC molecules aligned to the rubbing direction exhibit the black state without applied voltage. This FLC alignment shows the zigzag defect-free FLCs allowing a high quality of black on the screen. When the voltage depending the gray scale of display is applied within 9 volts, the change of apparent tilt angle as shown in Fig. 4 leads to the continuous gray scale



Fig. 7 A photograph of displayed images on the screen of the prototype field sequential full color LCDs using PSV-FLCD. Specification: 4 inch diagonal and SVGA (800x600 pixels)

operation. As the results we attain the high quality images as shown in Fig. 7.

## 4 Conclusions

We have developed newly synthesized photo-curable monomers and newly synthesized FLC materials to be suitable for PSV-FLCDs. The FLC mixture doped with the novel photo-curable monomers allows to fabricate polymer-stabilized V-shaped switching FLCs with the freedom of the temperature dependence on the driving voltage from  $-5^{\circ}\text{C}$  to  $50^{\circ}\text{C}$  for the first time. It will be expected that the operational temperature range will be possible to extend by development of FLCs with a wide temperature range in  $\text{SmC}^*$  phase. By using a novel PSV-FLCD, we have succeeded in fabricating a field sequential full color LCDs with the specification of 4 inch diagonal and SVGA (800x600 pixels) that is capable of displaying a high quality full color images of not only high resolution still images but also fast moving video images without motion blurring and almost color break less due to the fast response speed of our novel PSV-FLCD and due to the insertion of a black state every time between the subframes switching with plus or minus polarity of voltages for addressing.

## 5 Acknowledgements

This research was supported by MEXT City Area Cooperation Research Project.

Permission for Reprint, courtesy SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY.<sup>5)</sup>

## References

- 1) S. Kataoka, Y. Taguchi, Y. Iimura, S. Kobayashi, H. Hasebe, H. Takatsu, "Liquid Crystalline Polymer Stabilized FLCDS with Conventional Rubbed Polyimide Films or with Photo Alignment Films of Poly (vinyl Cinnamate)", Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997, Vol. 292, 333-343
- 2) H. Hasebe and S. Kobayashi, Digest of Tech. Papers, Int'l Symp. 16, pp.81-83 (1985)
- 3) S.Kawamoto, M. Oh-kochi, S. Kundu, H. Hasebe, H. Takatsu, and S.Kobayashi, DISPLAYS, Vol.25, issue 1, pp. 45-47 (2004). Regarding the PSV-FLCDS of the first generation
- 4) Y. Miyazaki, H. Furue, T. Takahashi, M. Shikada, S. Kobayashi, "Mesogenic Polymer-Stabilized FLCDS Exhibiting Asymmetric and Symmetric (V-Shape) Electrooptic Characteristics", Mol. Cryst. and Liq. Crst., 2001, Vol. 364, pp.491-499
- 5) T. Fujisawa, M. Hayashi, H. Hasebe, K. Takeuchi, H. Takatsu, S. Kobayashi, SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY 2007 INTERNATIONAL SYMPOSIUM DIGEST OF TECHNICAL PAPERS VOLUME XXXVIII, BOOK I, p.633-636



大日本インキ化学工業(株) 液晶材料技術本部  
Fプロジェクト  
主任研究員  
藤沢 宣  
FUJISAWA Toru



大日本インキ化学工業(株) 液晶材料技術本部  
液晶材料合成グループ  
研究主任  
林 正直  
HAYASHI Masanao



大日本インキ化学工業(株) 液晶材料技術本部  
液晶材料開発グループ  
主任研究員  
長谷部 浩史  
HASEBE Hiroshi



大日本インキ化学工業(株) 液晶材料技術本部  
液晶材料開発グループ  
グループマネージャー  
竹内 清文  
TAKEUCHI Kiyofumi



大日本インキ化学工業(株) 液晶材料技術本部  
本部長  
高津 晴義  
TAKATSU Haruyoshi



山口東京理科大学教授  
液晶研究所所長  
小林 駿介  
KOBAYASHI Shunsuke

# ポリ（ブチレンサクシネート-*co*-ラクテート）／ アルキルトリメトキシシラン処理有機化モンモリロナイト ナノ複合材料の作製と物性

染谷 尚宏, 柴田 充弘, 水口 良, 森谷 貴史, 武井 俊夫, 森田 毅

## Morphologies and Mechanical Properties of the Nanocomposites of Poly(butylene succinate-*co*-lactate) and the Organo-modified Montmorillonites Treated with Alkyltrimethoxysilanes

SOMEYA Yoshihiro, SHIBATA Mitsuhiro, MINAKUCHI Ryo, MORIYA Takashi, TAKEI Toshio, and MORITA Tsuyoshi

The montmorillonite treated with hexyltrimethoxysilane (HTMS) or octadecyltrimethoxysilane (OTMS) was further ion-exchanged by N-lauryldiethanolamine (LEA) hydrochloride. The composites of biodegradable poly(butylene succinate-*co*-lactate) (PBSL) and the obtained LEA-modified montmorillonites treated with HTMS or OTMS (HTMS-LEA-M or OTMS-LEA-M) were prepared by polymer melt intercalation method. Although the obtained composites had little difference in the quantity of intercalated polymer as compared with PBSL/LEA-modified montmorillonite as a result of X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy studies of the PBSL composites revealed that the extent of clay dispersion is certainly improved. Especially the PBSL/OTMS-LEA-M composites had a very fine and homogeneous dispersion of clay. The storage modulus at the rubbery state and  $\tan \delta$  peak temperature by dynamic viscoelastic measurement of the composites increased by use of HTMS-LEA-M or OTMS-LEA-M. The use of the alkyltrimethoxysilane-treated clay was also effective for the increase of tensile modulus. Especially, the PBSL/OTMS-LEA-M nanocomposites with inorganic content 5 wt% and 10 wt% had 2 and 3.5 times higher tensile moduli than the control PBSL, respectively.

### 1 緒言

最近の石油資源の枯渇に対する懸念や大量に発生するプラスチック廃棄物処理に伴う環境問題の深刻化から、バイオマスから誘導されるポリマーが、持続型社会の形成に適したカーボンニュートラルな材料として大きな注目を集めている。しかし、それらのバイオベースポリマーは石油由来のプラスチックに比べて、一般的に耐熱性や力学物性が劣っているといった欠点も抱えている。本来バイオベースポリマーがもっている環境適合性を損なうことなしに耐熱性や力学物性を改良する方法として、少量の層状珪酸塩と熔融混練することによるナノコンポジットの作製が有効な方法として考えられる<sup>1)</sup>。バイオベースポリマーとして代表的なポリ乳酸 (PLA) と層状珪酸塩からなるナノコンポジットに関して、今までに数多くの報告がなされている<sup>2-13)</sup>。また、生分解性ポリエステルである昭和高分子 (株) 製Bionolle<sup>®</sup>はコハク酸 (またはコハク酸ジメチル) と1,4-ブタンジオールの縮合物の末端水酸基を少量のジイソシアネート

により鎖延長したものであるが、通常ポリブチレンサクシネート (PBS) として分類されており、主原料のコハク酸と1,4-ブタンジオールはグルコースから誘導することができるので潜在的バイオベースポリマーといえる<sup>14,15)</sup>。最近、三菱化学 (株) と味の素 (株) により開発されたGSPla<sup>®</sup>はポリ (ブチレンサクシネート-*co*-ラクテート) (PBSL) であり、原料のコハク酸、1,4-ブタンジオールと少量のL-乳酸はすべてバイオマスから誘導可能である<sup>16,17)</sup>。PBSを用いたナノコンポジットに関しては数例の報告がなされているが<sup>18-26)</sup>、PBSLを用いたナノコンポジットに関する報告例はない。

モンモリロナイト (MMT) に代表されるスメクタイトを用いたナノコンポジットのポリマー-熔融混練法による作製において、マイナスに帯電した珪酸塩層の間にもともと存在するNa<sup>+</sup>やCa<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>などの金属陽イオンを長鎖有機アルキルアンモニウム塩やホスホニウム塩で交換することにより、ポリマーとの親和性を増大させることが重要である。ごく最近、有

機化MMTの層端面に存在する水酸基を（グリシドキシプロピル）トリメトキシシランで処理したMMTをPLAあるいはPLA/ポリ（ブチレンサクシネート-co-ブチレンアジペート）と熔融混練することにより、剥離度の高いナノコンポジットが得られることが報告された<sup>27,28)</sup>。その中で、有機化MMTのシランカップリング処理により導入されたグリシジル基がポリエステル末端カルボン酸と反応することが剥離促進に寄与していることが述べられている。本研究では、ポリマーとして今までナノコンポジットに適用されていないPBSLを用い、有機化MMTのシランカップリング剤として長鎖アルキル基含有トリメトキシシランを使用し、クレイ端面に導入された非反応型アルキル基がクレイの剥離・分散に与える影響について調査した。

## 2 実験

### 2.1 試薬

PBSLとして三菱化学（株）製GSPla® AZ91T [ラクトートユニット約3 mol%, MFR (190°C, 2.16kg) 4.5 g/10 min, 比重 1.26] を使用し、MMTとしてクニミネ工業（株）製のクニピア-F（イオン交換容量0.115 eq/100 g）を使用した。MMTの有機化試薬として東京化成工業（株）製の*N*-ラウリルジエタノールアミン（LEA）を用いた。MMTの珪酸塩層の端面に存在する水酸基に対するシランカップリング剤として信越化学工業（株）製のヘキシルトリメトキシシラン（HTMS）と東京化成工業（株）製のオクタデシルトリメトキシシラン（OTMS）を用いた。

### 2.2 クレイのシランカップリング処理

100°Cで24 h真空乾燥したMMT 60 gを入れた500 mLセパラブルフラスコに、HTMS 10 g（またはOTMS 10 g）とヘキサン10 gからなる溶液を加え、かくはん羽根を装備したメカニカルモーターを使用して室温で24 hかくはんした。得られた混合物にヘキサンを加えてかくはんした後、ろ過、ヘキサンで洗浄して100°Cで24 h真空乾燥を行いHTMS処理MMT（HTMS-M）（またはOTMS処理MMT（OTMS-M））を得た。

### 2.3 クレイの有機化処理

純水1 LにMMT 10 g（交換カチオン量11.5 mmol）を分散させ、室温で24 hかくはんした。得られた懸濁液を70°Cに加温し、LEA 4.72 g（17.3 mmol）に純水100 mLと塩酸（濃度：36.0%）2.22 mLを加えて70°Cで溶解させた溶液を加えて1 hかくはんした。得られ

た懸濁液をろ過し、純水とエタノール（体積比1:1）で3回洗浄を繰り返した後、凍結乾燥を行った。得られた塊を乳鉢で粉碎後、280 meshふるいにかけ、LEAにより有機化処理されたMMT（LEA-M）の粉末を得た。HTMSまたはOTMSによるシランカップリング処理とLEAによる有機化処理を併用したMMT（HTMS-LEA-MまたはOTMS-LEA-M）についても、MMTの代わりに先に合成したHTMS-MまたはOTMS-Mを用いて同様な条件により作製した。

### 2.4 PBSL/クレイ複合材料の作製

PBSLと各種処理クレイを二軸混練機（東洋精機（株）製、ラボプラストミル4M150）を用いて、温度140°C、回転数50 rpmで5 min熔融混練を行った。得られた混練物を粉碎し、卓上射出成形機（（株）ツバコー製、リトルエースI型）を使用し、シリンダー温度140°C、金型温度60°C、保持時間3 minで射出成形シダンベル型試験片を作製した。

### 2.5 装置

フーリエ変換赤外吸収（FT-IR）スペクトル測定は（株）島津製作所製FT-IR8400Sを使用し、KBr錠剤法により測定した。熱重量分析（TGA）は Perkin-Elmer社製のThermogravimetric analyzer TGA7を使用し、Pt皿を用いて窒素ガス雰囲気下で室温から700°Cまで20°C/minで昇温して測定した。X線回折（XRD）分析は理学電機（株）製RINT-2100を用いて、CuK線、加速電圧40 kV、エミッション電流14 mAで測定した。クレイ粉末試料はガラス製セルに充填して測定し、PBSL複合材料は射出成形により得られたダンベル型試験片を140°Cでプレスすることによりフィルム化した後、穴空きホルダーにセットして測定した。透過型電子顕微鏡（TEM）観察は日本電子（株）製JEM-2200FSを使用し、加速電圧200 kVで測定した。ダンベル型試験片から適当な大きさに切り出し可視光硬化性樹脂で包埋し液体窒素に浸漬後、クライオミクロームにて超薄切片を作製してTEM測定用の試料とした。動的粘弾性測定は東洋精機（株）製RHEOLOGRAPH SOLIDを用いた。ダンベル型試験片の平行部を長さ35 mmになるように切り出し、チャック間距離20 mm、測定周波数10 Hz、昇温速度2°C/minで行った。引張試験は（株）島津製作所製オートグラフ（AG-1）を使用し、チャック間距離50 mm、試験速度10 mm/minで行った。



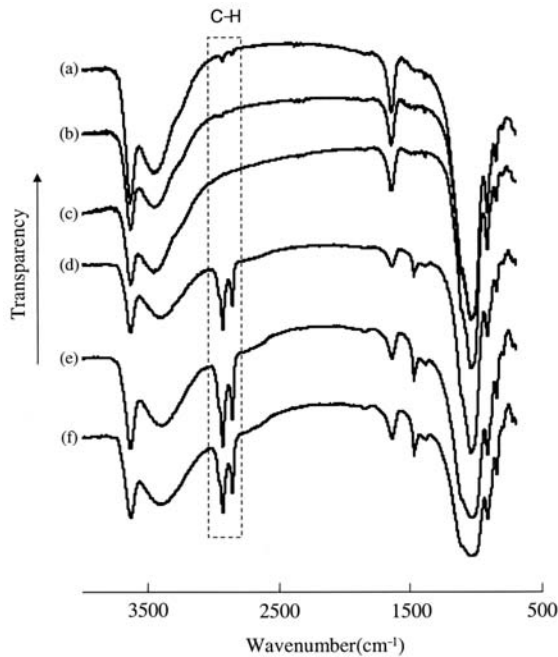


Fig. 1 IR spectra of (a)OTMS-M, (b)HTMS-M, (c)MMT, (d)OTMS-LEA-M, (e)HTMS-LEA-M, and (f)LEA-M.

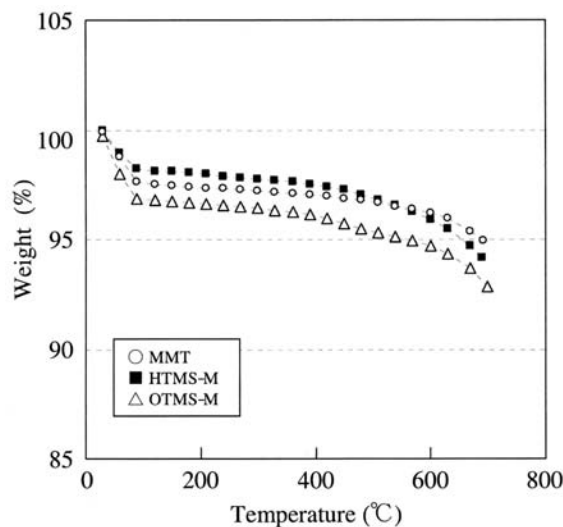


Fig. 2 TGA curves of MMT, HTMS-M, and OTMS-M.

### 3 結果と考察

#### 3.1 各種クレーの赤外分光および熱重量分析

Fig. 1の(a)から(c)のFT-IRスペクトルの比較から明らかのように、HTMS-MおよびOTMS-MにはMMTにはみられないアルキル基のC-H伸縮振動による弱い吸収ピークが $2970\text{ cm}^{-1}$ と $2860\text{ cm}^{-1}$ にみられた。また、オクタデシル基を含有するOTMS-Mの方がヘキシル基を含有するHTMS-Mよりもそれらの吸収ピークが強く現

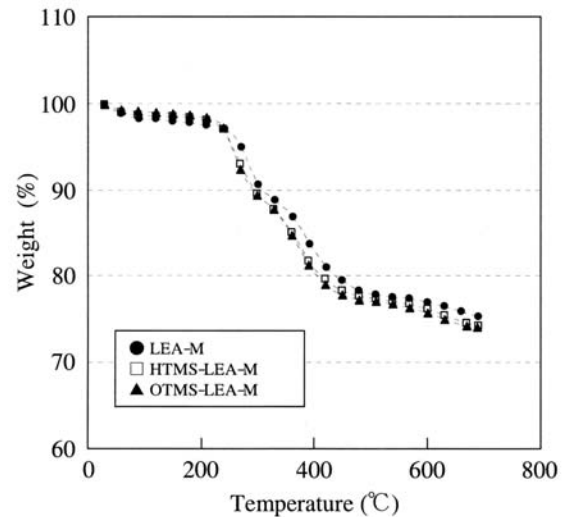


Fig. 3 TGA curves of LEA-M, HTMS-LEA-M, and OTMS-LEA-M.

れている。測定試料は十分にヘキサン洗浄と真空乾燥を行っているため原料のHTMSやOTMSは残存していないと考えられることから、クレイ端面の水酸基がシランカップリング処理されていることが示唆される。MMT, HTMS-MおよびOTMS-MのTGA曲線をFig. 2に示した。いずれの試料も $100^{\circ}\text{C}$ で24 h真空乾燥した後、そのまま室温まで戻して、減圧を解除してすぐにTGA測定を行っている。しかし、TGAでは室温から $100^{\circ}\text{C}$ までに2から3%の重量減少があり、クレイ表面が吸湿しているものと考えられる。 $100^{\circ}\text{C}$ での吸湿水を除いた重量を100%としたときのMMT, HTMS-M, OTMS-Mの $100^{\circ}\text{C}$ から $700^{\circ}\text{C}$ までの重量減少は、それぞれ2.71, 4.07, 4.13%であった。これは層間に挿入された水とシランカップリング処理により導入されたアルキル基の分解によるものであると考えられる。 $100^{\circ}\text{C}$ 以上のTGA曲線は1段階の緩やかな重量減少パターンなので両成分の割合を求めることができなかった。HTMS-LEA-MとOTMS-LEA-Mの層間水含量がMMTと等しいと仮定すると、シランカップリングにより導入されたアルキル基の分解による重量減少は1.36と1.42 wt%となりほとんど変わらないことになる。しかし、FT-IRのC-H伸縮振動によるピークがOTMS-Mの方がHTMS-Mよりも強く現われているので、実際の層間水含量はより疎水性の高いOTMS-Mの方がHTMS-Mよりも少なく、アルキル基含量は逆に多くなっているものと考えられる。

次に有機アンモニウム処理されたLEA-M, HTMS-LEA-MおよびOTMS-LEA-MのFT-IRスペクトルに関して、いずれも $2970\text{ cm}^{-1}$ と $2860\text{ cm}^{-1}$ のC-H伸縮振動によ

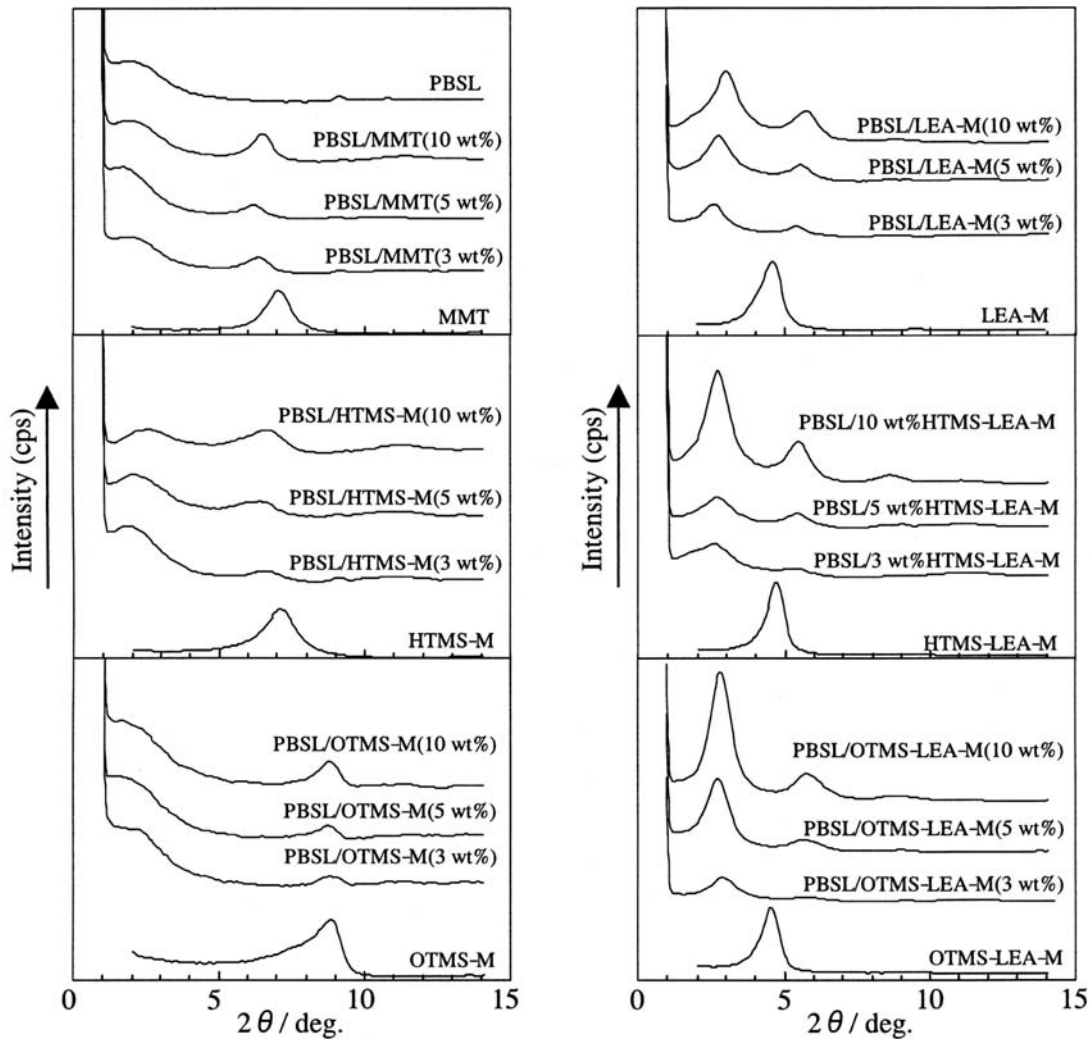


Fig. 4 XRD patterns of clays and the PBSL/clay composites.

る赤外線吸収ピークが強く観測されておりシランカップリング処理の有無による違いは確認できなかった (Fig. 1 (d)-(f))。いずれのクレイも LEA 塩酸塩により同程度にイオン交換されており、シランカップリング処理により導入されたアルキル基は LEA による有機化処理によるものよりも非常に少ないことを示唆している。Fig. 3 に LEA-M, HTMS-LEA-M および OTMS-LEA-M の TGA 曲線を示した。いずれの LEA 処理クレイも TGA 曲線では 200 から 500℃ に 2 段階のプロトン化 LEA 成分の分解が確認され、その重量減少は LEA-M, HTMS-LEA-M, OTMS-LEA-M でそれぞれ 20.1, 21.2, 21.7% であった。それらの値と MMT の理論イオン交換容量 (0.115 eq/100 g) から求めたイオン交換率は、それぞれ 77.9, 83.2, 85.0% となった。ただし、このイオン交換率の計算においてクレイ層間水とシランカップリング処理によるアルキル基の分解による重量減少分は無視されているので厳密な数値の比較は

できないが、シランカップリング処理の有無がイオン交換率に与える影響は小さいと考えられる。

### 3.2 各種クレイの構造と PBSL 中でのクレイの分散性

クレイ単体および PBSL/クレイ複合材料の XRD チャートを Fig. 4 に示した。珪酸塩層の [001] 面の反射による XRD ピークの  $2\theta$  値と Bragg の式から算出した珪酸塩層の層間距離を Table 1 にまとめて示した。クレイ単体の層間距離を  $d_1$ 、PBSL/クレイ複合材料の層間距離を  $d_2$ 、両者の層間距離の差 ( $d_2 - d_1$ ) を  $\Delta d$  で表してある。クレイ単体の  $d_1$  について、MMT が 1.26 nm、シランカップリング処理を行った HTMS-M と OTMS-M が 1.19 nm と 0.97 nm であり、アルキル基含量が増えるにつれて数値的には少し低下した。アルキル基導入による直接的な影響ではないが、クレイ端面の疎水化により層間水が減少して  $d_1$  が低下しているものと考

Table 1 Interlayer Spacing of Clays and PBSL/Clay Composites as Determined by XRD Analysis

Clays	Inorganic content (wt%)	XRD peak position $2\theta$ (°)		Interlayer spacing [001] (nm)		$\Delta d$ (nm)
		In clay	In composite	In clay ( $d_1$ )	In composite ( $d_2$ )	$d_2 - d_1$
MMT	3	7.02	6.66	1.26	1.33	0.07
	5	7.02	6.42	1.26	1.38	0.12
	10	7.02	6.76	1.26	1.31	0.05
LEA-M	3	4.88	2.84	1.81	3.11	1.30
	5	4.88	2.96	1.81	2.98	1.17
	10	4.88	3.22	1.81	2.74	0.93
HTMS-M	3	7.40	6.60	1.19	1.34	0.15
	5	7.40	6.44	1.19	1.37	0.18
	10	7.40	6.74	1.19	1.31	0.12
HTMS-LEA-M	3	4.92	2.72	1.79	3.25	1.46
	5	4.92	2.84	1.79	3.11	1.32
	10	4.92	2.92	1.79	3.02	1.23
OTMS-M	3	9.12	8.70	0.97	1.02	0.05
	5	9.12	8.94	0.97	0.99	0.02
	10	9.12	9.10	0.97	0.97	0.00
OTMS-LEA-M	3	4.76	3.00	1.85	2.94	1.09
	5	4.76	2.92	1.85	3.02	1.17
	10	4.76	3.02	1.85	2.92	1.07

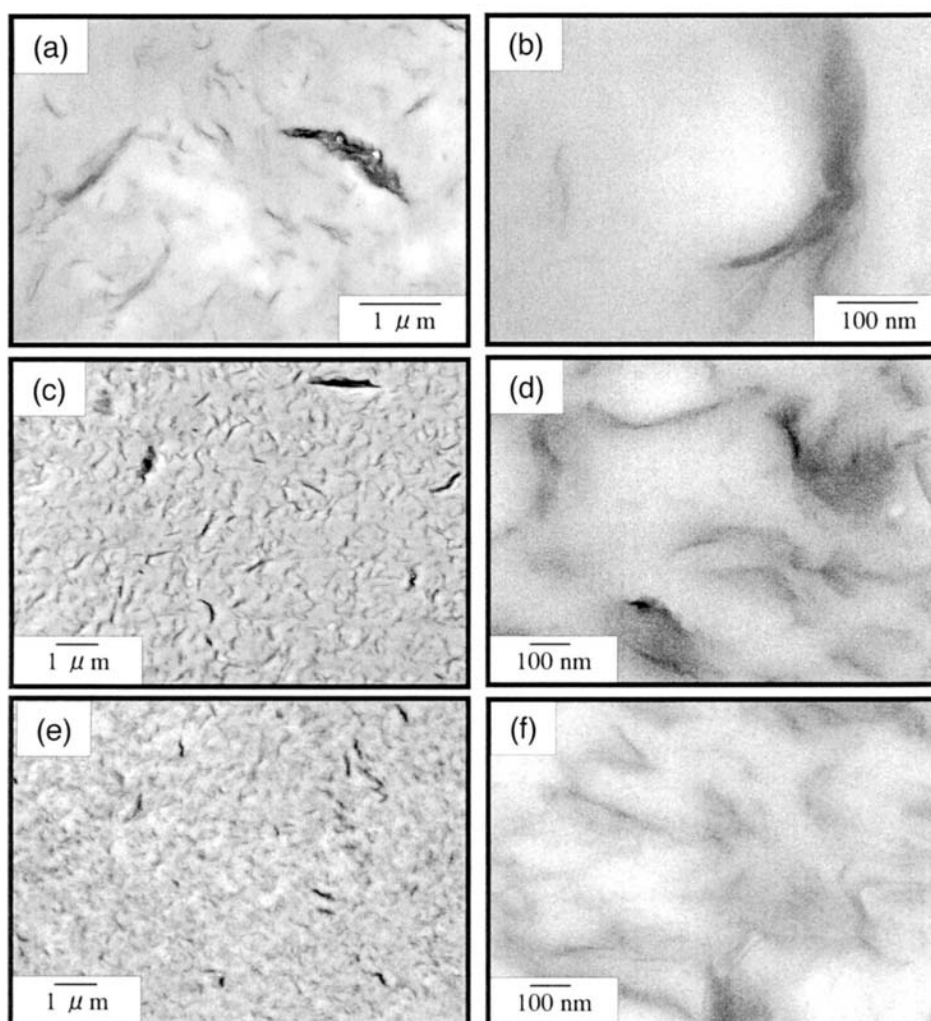


Fig. 5 TEM images of PBSL/clay composites with inorganic content 3 wt%: (a), (b) PBSL/LEA-M; (c), (d) PBSL/HTMS-LEA-M; and (e), (f) PBSL/OTMS-LEA-M.

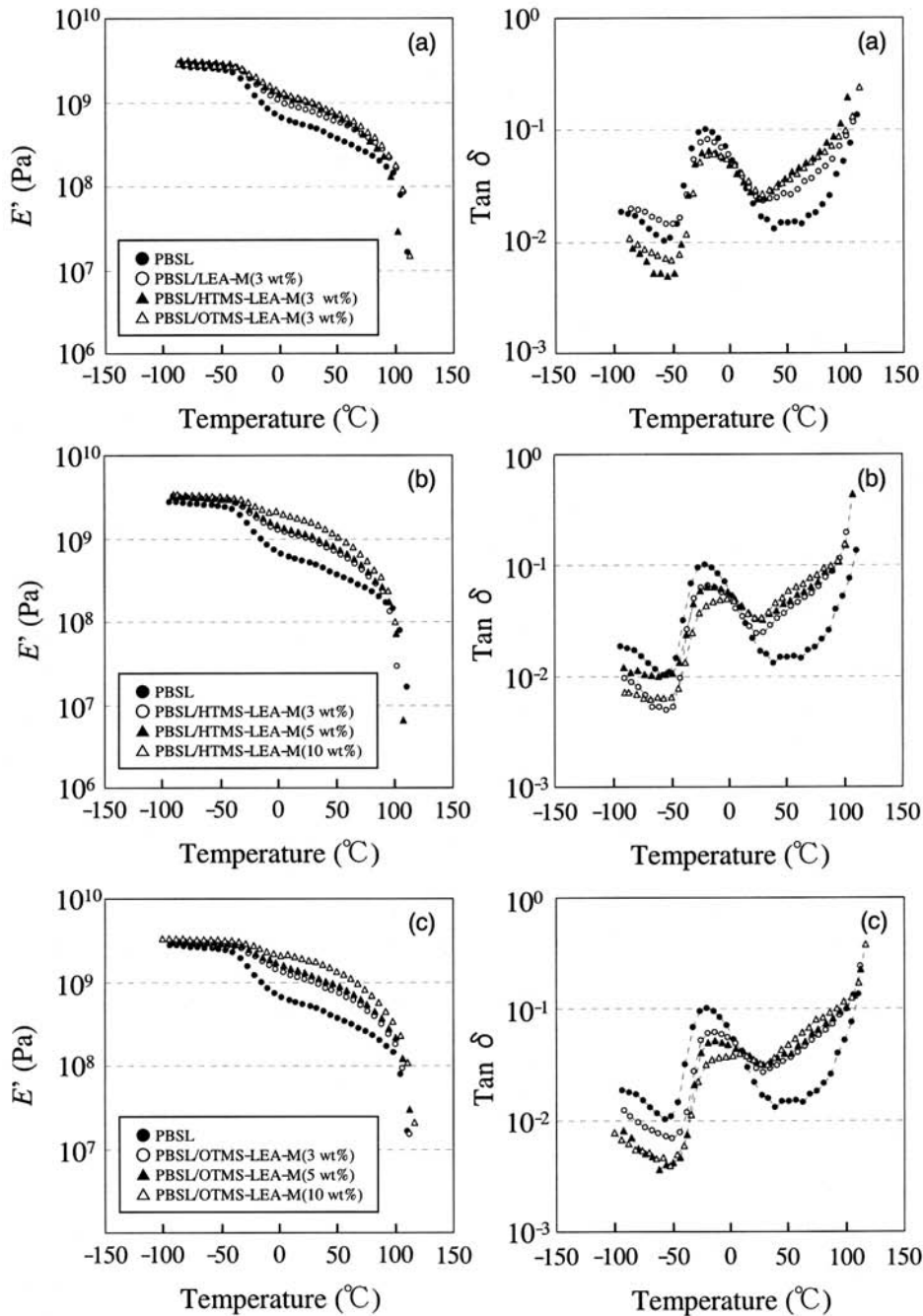


Fig. 6 Dynamic viscoelastic properties of PBSL/clay composites: (a) PBSL/clay composites with inorganic content 3 wt%, (b) PBSL/HTMS-LEA-M, and (c) PBSL/OTMS-LEA-M composites.

えられる。一方、嵩高いアンモニウム塩が層間に挿入されたLEA-Mは $d_i$ が1.81 nmとMMTに比べて層間距離が0.55 nm拡大していた。さらにシランカップリング処理したHTMS-LEA-MおよびOTMS-LEA-Mの $d_i$ はLEA-Mとほぼ同等であり、シランカップリング処理による層間距離への影響は見られなかった。いずれのクレイもLEAにより疎水化されていることから層間水含量にあまり差がないためであると考えられる。実際に、嵩高いアルキルアンモニウム処理MMT (Southern

Clay Product Inc., Cloisite® 25A) を (グリシドキシブール) トリメトキシシラン処理した場合、層間距離がほとんど変化しないことが報告されている<sup>25,26)</sup>。本研究の場合も含めて、珪酸塩層の端面に嵩高い置換基が結合しても層間距離には直接的には影響しないようである。

MMT, HTMS-MおよびOTMS-Mを使用した場合、PBSL/クレイ複合材料の層間距離はクレイ単体と比べてほとんど拡大しておらず、層間へのポリマーの挿



入が起こっていないことがわかる。それに対してLEAで有機化処理を行ったLEA-M, HTMS-LEA-M, OTMS-LEA-Mを添加した場合は、いずれも $\Delta d$ が0.93~1.46 nmの大きな値を示しており、挿入型ナノコンポジットが形成されていることがわかる。いずれの場合も無機含量の増大とともに $\Delta d$ は少し低下する傾向がみられるが、3から10 wt%の範囲内でいずれも挿入型ナノコンポジットが形成されているようである。

無機含量3 wt%のPBSLナノコンポジットのTEM写真をFig. 5に示す。10000倍での写真を比較すると、クレイの微分散性の高いものから順番にPBSL/OTMS-LEA-M > PBSL/HTMS-LEA-M > PBSL/LEA-Mとなった。PBSL/LEA-Mではクレイが均一に分散しておらず、幅0.3 nm、長さ2 nm程度の大きなクレイ凝集体もみられる。高倍率の100000倍で観察した場合の分散した珪酸塩層の幅と長さはPBSL/LEA-M, PBSL/HTMS-LEA-M, PBSL/OTMS-LEA-Mの順に小さくなっている。XRD測定による $\Delta d$ 値はそれら3つのナノコンポジットで顕著な違いはないが、細かくみるとHTMS-LEA-M > LEA-M > OTMS-LEA-Mの順となっており、実際のTEM観察でのクレイの微分散性の順番とは一致していない。ポリマーと有機クレイを混練りすることにより層間の有機アンモニウムとポリマー鎖が再編成して層間距離が変化する可能性が考えられるので、 $\Delta d$ 値の小さな違いの比較は実際のポリマーの挿入量を反映していないものと考えられる。シランカップリング処理を行っていないMMTの場合、珪酸塩層の端面の水酸基の水素結合（Flocculation）により層どうしが凝縮したり、配向したりすることが知られている<sup>9</sup>。HTMSやOTMSでシランカップリング処理を行った場合には珪酸塩層の端面がアルキル化されるのでflocculationが起こりにくくなり、クレイの分散性が向上し、みかけの珪酸塩層の長さが短くなっているものと考えられる。また、HTMS処理よりもOTMS処理の方がクレイの微分散性が向上していることから、炭素数の多いアルキル基を導入した方が疎水性が増し、flocculationを抑制する効果が大きくなるものと考えられる。

### 3.3 PBSLナノコンポジットの力学物性

LEA-M, HTMS-LEA-MおよびOTMS-LEA-Mを用いたPBSLナノコンポジットの動的粘弾性測定の結果をFig. 6に示した。いずれのナノコンポジットもPBSL単体と比べて-80~-50℃のガラス状領域での貯蔵弾性率には顕著な違いはみられないが、0~50℃のゴム状領域での値は大きく上昇していた。また、TEMで

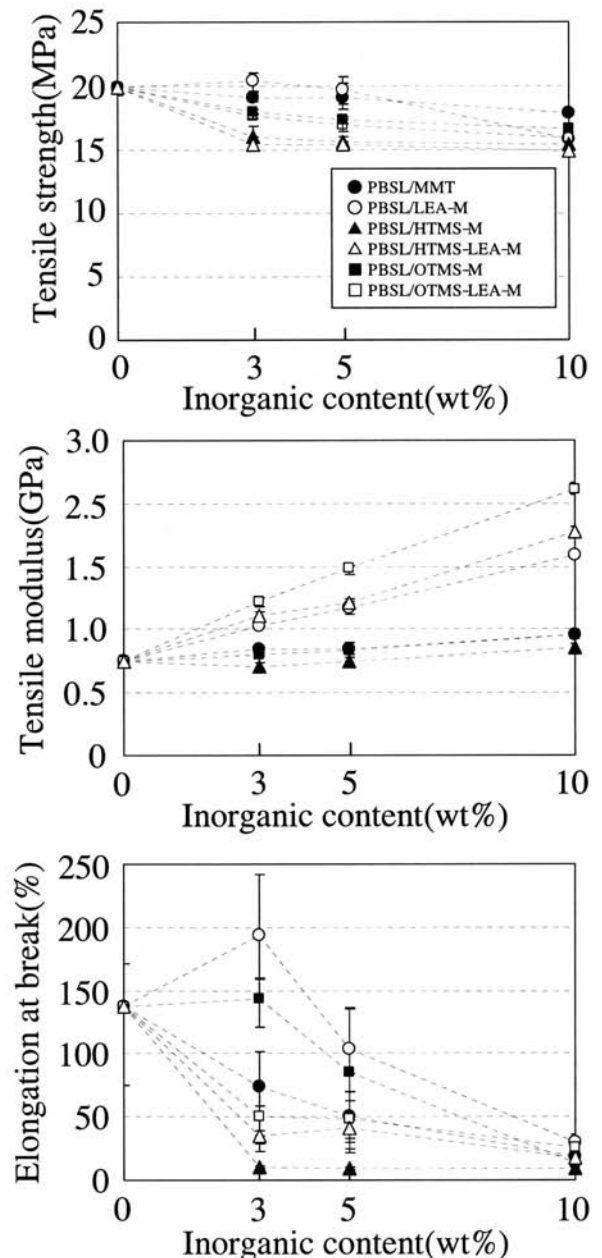


Fig. 7 Tensile properties vs. inorganic content for PBSL/clay composites.

の微分散性の順番と一致してゴム状領域での貯蔵弾性率の高い順番はPBSL/OTMS-LEA-M > PBSL/HTMS-LEA-M > PBSL/LEA-Mとなった。いずれのナノコンポジットにおいてもクレイ含量の増加とともにゴム状領域の貯蔵弾性率が上昇し、無機含量10 wt%では-50~0℃付近のPBSLのガラス転移に基づく貯蔵弾性率の低下はかなり小さくなった。一方、図中には示していないがMMT, HTMS-MおよびOTMS-Mを用いた複合材料はPBSL単体と比べて貯蔵弾性率の値に大きな変化はみられなかった。

Fig. 6の $\tan \delta$  曲線において、いずれの試料も $-50 \sim 25^\circ\text{C}$ 付近にガラス転移によるピークがみられる。MMT, HTMS-M, OTMS-Mを用いた場合はクレイ含量を増やしてもほとんど $\tan \delta$ の極大点での温度は上昇しないのに対して、LEA-M, HTMS-LEA-M, OTMS-LEA-Mを用いた場合はクレイ含量の増加とともにその温度が上昇した。特にPBSL単体の $-21.0^\circ\text{C}$ に比べて、PBSL/OTMS-LEA-Mで無機含量10 wt%のとき $7.8^\circ\text{C}$ まで上昇した。TEM観察でみられた珪酸塩微分散化により珪酸塩層間で拘束されたポリマーの割合が増加するためであると考えられる。

Fig. 7にPBSL複合材料の引張試験の結果を示した。引張弾性率はMMT, HTMS-M, OTMS-Mの添加量を増やしてもほとんど上昇しないのに対して、LEA-M, HTMS-LEA-M, OTMS-LEA-Mを用いた場合はクレイ添加量の増大に伴い上昇した。動的粘弾性測定による貯蔵弾性率の傾向と一致して、OTMS-LEA-Mを用いた場合に最も高い弾性率が得られ、無機含量が5 wt%でPBSL単体に比べて引張り弾性率が約2倍、10 wt%で約3.5倍まで向上した。一方、強度と破断伸びに関してはPBSL/LEA-Mで無機含量3 wt%のときにPBSL単体に比べて少し大きくなったが、それ以外ではすべてクレイの添加により少し低下する傾向がみられた。本研究のPBSLナノコンポジットにおいては、マトリックスポリマーと層状珪酸塩層との密着性が十分でないため、破断伸びが低下して脆くなり、強度も上昇しないものと考えられる。

#### 4 結言

溶融混練法により作製したPBSL/層状珪酸塩複合材料において、層状珪酸塩として炭素数の異なるアルキルトリメトキシシランによるシランカップリング処理とN-ラウリルジエタノールアミン塩酸塩による有機化処理を組合せたモンモリロナイトを用いて、シランカップリング処理の有無がクレイの分散性、複合材料の物性に与える影響について調査した。その結果、シランカップリング処理によりクレイ端面にアルキル基を導入してもクレイ層間へのポリエステルの挿入量を増大させることはできないが、クレイ端面水酸基の水素結合によるfloculationを抑制することができ、より炭素数の多いアルキル基の導入によりクレイをより均一に細かく分散できることがわかった。物性面ではシランカップリング処理と有機アンモニウム処理を併用することにより、室温での弾性率、ゴム状領域での貯蔵弾性率および $\tan \delta$  極大ピーク温度の上昇がみられた。

本稿は、高分子論文集Vol. 64, No. 4 (2007) に掲載された同名の報文をもとに加筆修正したものである。

#### 参照文献

- 1) 岡本正巳, 中野 充, 岡本和明, 宇山 浩, "ポリマー系ナノコンポジットの新技术と用途展開", シーエムシー出版, 東京(2004), pp.82-120.
- 2) S. Bandyopadhyay, R. Chen, and E. P.Giannelis, *Polym. Mater. Sci. Engng.*, **81**, 159(1999).
- 3) S. S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, and K. Ueda, *Macromolecules*, **35**, 3104(2002).
- 4) M. Pluta, A. Galeski, M. Alexandre, M. A. Paul, and P. Dubois, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1497(2002).
- 5) J. H. Chang, Y. U. An, and G. S. Sur, *J. Polym. Sci., Part B:Polym. Phys.*, **41**, 94(2003).
- 6) S. S. Ray, and M. Okamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 815(2003).
- 7) M. A. Paul, M. Alexandre, P. Degee, P. Dubois, C. Henrist, and A. Rulmont, *Polymer*, **44**, 443(2003).
- 8) M. Pluta, *Polymer*, **45**, 8239(2004).
- 9) G. X. Chen, J. B. Choi, and J. S. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 183(2005).
- 10) M. Shibata, Y. Someya, M. Orihara, and M. Miyoshi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2594(2006).
- 11) O. Yoshida, and M. Okamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 715(2006).
- 12) D. Lewitus, A. Ophir, S. Kenig, and S. Mccarthy, *J. Polym. Environ.*, **14**, 171(2006).
- 13) S. Tanoue, A. Hasook, Y. Iemoto, and T. Unryu, *Polym. Compos.*, **27**, 256(2006).
- 14) 藤巻 隆, "生分解性プラスチックハンドブック", 生分解性プラスチック研究会編, エヌ・ティー・エス, 東京(1995), p.582.
- 15) 木村良晴, "天然素材プラスチック", 高分子学会編, 共立出版, 東京(2006), p.75.
- 16) T. Tukahara, *JETI*, **52**(13), 119(2004).
- 17) M. Kishimoto, K. Yamagishi, and T. Ueda, *JETI*, **52**(4), 171(2004).
- 18) S. S. Ray, K. Okamoto, P. Maiti, and M. Okamoto, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2**, 171(2002).
- 19) K. Okamoto, S. S. Ray, and M. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part B:Polym. Phys.*, **41**, 3160(2003).
- 20) S. S. Ray, K. Okamoto, and M. Okamoto, *Macromolecules*, **36**, 2355(2003).
- 21) Y. Someya, T. Nakazato, N. Teramoto, and M. Shibata,

- J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1463(2004).  
 22) G. Cheng, and J. S. Yoon, *Polym. Int.*, **54**, 939(2005).  
 23) S. S. Ray, M. Bousmina, and K. Okamoto, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 759(2005).  
 24) G. X. Chen, E. S. Kim, and J. S. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1727(2005).  
 25) S. S. Ray, and M. Bousmina, *Polymer*, **46**, 12430(2005).  
 26) S. S. Ray, and M. Bousmina, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1207(2006).  
 27) G. X. Chen, J. B. Choi, and J. S. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 183(2005).  
 28) G. X. Chen, and J. S. Yoon, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 478(2005).



千葉工業大学大学院  
工学研究科  
染谷 尚宏  
SOMEYA Yoshihiro



千葉工業大学工学部  
生命環境科学科  
教授  
柴田 充弘  
SHIBATA Mitsuhiro



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1グループ  
水口 良  
MINAKUCHI Ryo



大日本インキ化学工業(株)  
石化技術本部  
フィルム開発プロジェクト  
研究主任  
森谷 貴史  
MORIYA Takashi



大日本インキ化学工業(株) 石化技術本部  
フィルム開発プロジェクト  
プロジェクトリーダー  
武井 俊夫  
TAKEI Toshio



大日本インキ化学工業(株)  
石化事業部  
事業部長  
森田 毅  
MORITA Tsuyoshi

# 高周波加熱装置を用いるフェニルイソシアネート分解による 脂肪族イソシアネート-ポリエステル系ポリウレタン樹脂 ソフトブロック成分の分子量分布の簡易測定

仲村 仁浩, 土屋 文代, 栗原 建二, 高橋 誠

## Quick Molecular Weight Determination of Polyester-Polyurethane Soft Blocks with Phenylisocyanate Using High-Frequency Heating Technique

NAKAMURA Masahiro, TSUCHIYA Fumiyo, KURIHARA Kenji, and TAKAHASHI Makoto

The chemical degradation method of polyester-polyurethanes using a high-frequency heating technique was investigated. Model polyester-polyurethanes were prepared from 4, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H12MDI), poly (butylene adipate) or poly (ethylene adipate)-polyols and isophoronediamine as a chain extender. The number-average molecular weights of their polyesterpolyols were 3500 Da. Phenylisocyanate was an effective reagent to decompose the urethane bond selectively without cleaving the ester bond. After 30 mg of a polyurethane sample was heated at 25°C in a mixture of phenylisocyanate in a sealed glass tube, the urethane bond was decomposed after 30 minutes under this condition. After the reaction, the molecular weight and the composition of the polyesterpolyols were determined by MALDI TOF-MS and SEC. The separation between the peaks of the main series consisted with repeated polyesterpolyols units. The ions consisted of a polyester chain with *N*-phenylurethane terminal groups from MALDI spectra. SEC chromatograms of degraded samples were consistent with the model *N*-phenylurethane-terminated polyester. The combination of selective degradation with SEC, MALDI and a high-frequency heating technique, using phenylisocyanate, is a viable method for easy and quick polyurethane polyol characterization.

## 1 緒言

ポリウレタン樹脂は、ジイソシアネートとポリオールが重合することによって構成されているが、使用されているポリオールの分子量を知ることはウレタン物性を把握・制御する情報として重要な要素である。ポリオールは、代表的なものとしてポリエーテルタイプとポリエステルタイプがあるが、これらポリオールの分子量分布を明確にする分解分析法として、ポリエーテルタイプにはモノエタノールアミン分解、ポリエステルタイプにはピリジン分解法<sup>1)</sup>やフェニルイソシアネート分解法<sup>2,3)</sup>等が知られている。しかしながら、これら分解法は芳香族イソシアネートを基本構成としたポリウレタン樹脂の分析例が多く、脂肪族イソシアネート系ポリウレタン樹脂に適用した分析例はない。理由の一つとして、脂肪族イソシアネート系ポリウレタン樹脂が、イソシアネートの他は同じ組成、同じ分子量分布を有する芳香族イソシアネート系ポリウレタン樹脂と比較して熱安定性が高く<sup>4)</sup>、ウレタン結合の切断が困難であるためと考えられた。

試料加熱において、栗原らは高周波加熱法で高温加

熱することにより芳香族ポリアミド等の耐熱性樹脂を分解し、樹脂の構成成分の定性を検討している<sup>5)</sup>。ここで用いられている加熱装置は直接分析装置と連結していないため、分解物を容易に各種分析装置で測定することが可能である。そこで、今回、脂肪族イソシアネート系ポリウレタン樹脂に用いられているポリエステル成分の分子量分析を目的として、栗原らの高温加熱による加熱処理法とフェニルイソシアネートを用いて、簡便な操作で分析することを検討した。

## 2 実験

### 2.1 装置及び器具, 試薬

分解加熱装置は大日本インキ化学工業製の高周波加熱装置Quicker1010を使用した。強磁性金属体は日本分析工業製(商品名, パイロホイル)を円筒状に加工して使用し、パイロホイルの表示数値を加熱温度とした。ガラス試料管(外径5mm(内径3.3mm)×70mm)はパイレックス製を用いた。サイズ排除クロマトグラフ(SEC)は東ソー製HLC-8220GPCを用い、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装



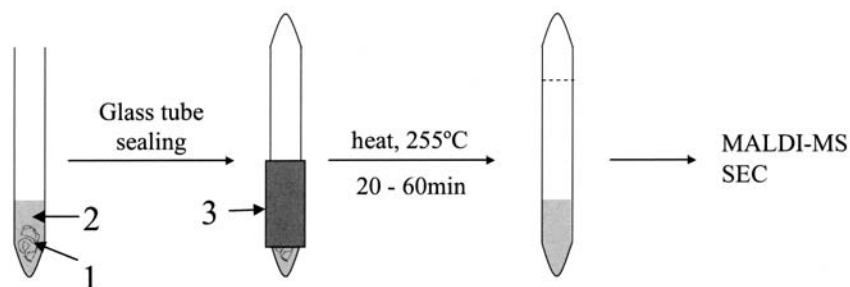


Fig. 1 Sample preparation method.  
1: sample, 2: phenylisocyanate, 3: ferromagnetic alloy.

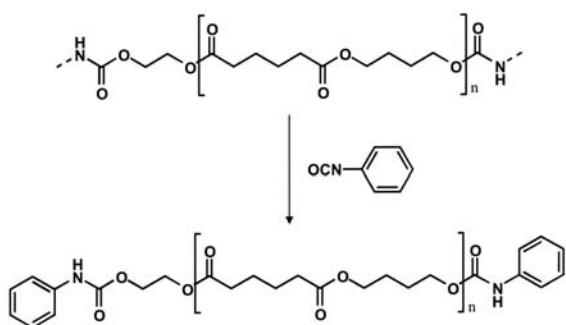


Fig. 2 Phenylisocyanate degradation reaction of poly(butylene adipate)polyurethane.

置 (MALDI TOF-MS) は島津製作所のKOMPACT MALDI IVを用いた。SEC分析用としてテトラヒドロフラン (THF), ジエチルアミン (特級品) を使用し, MALDI TOF-MSのマトリックスには2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (特級品), カチオン化剤としてトリフルオロ酢酸ナトリウム (特級品) を使用した。また, 分解助剤としてフェニルイソシアネート (特級品) を用いた。

## 2.2 実験試料

試料はポリブチレンアジペート/4,4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート (H12MDI) /イソホロンジアミン (IPDA) 系およびポリエチレンアジペート/H12MDI/IPDA系ポリウレタン樹脂のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を使用した。得られた試料の分子量はそれぞれSEC測定において数平均分子量で約45000, 約55000であった。同様に, 使用したポリエステルの数平均分子量はいずれのポリウレタン樹脂についても約3500のものを使用した。

## 2.3 試料の分解方法

高周波加熱装置を用いたフェニルイソシアネート分解は, 以下のように行った。ガラス試料管にDMFを乾燥させた試料30mgを挿入, フェニルイソシアネートを100  $\mu$ L添加した後, 水をしみ込ませた脱脂綿等でガラス試料管下部を冷却しながらガラス試料管をハンディガスバーナーGB-2001で熔融加熱し, 脱気せず封管した。220°Cおよび255°Cで20~60分間加熱した後, 装置から取り出した。ガラス試料管を室温まで冷却後, 開管し, これを分析試料とした。フェニルイソシアネート分解法の概略図をFig. 1に示す。

## 2.4 MALDI-MS測定

分解液の1/3程度 (試料約10mg分) をTHF 1mLに溶解させ, さらにマトリックスを100mg, カチオン化剤約1mgをTHF溶液に添加し, この混合溶液をTOF-MS用サンプルスライドに滴下, 乾燥後, Reflectron modeで測定した。

## 2.5 SEC測定

分解物の分析試料にはイソシアネート基が過剰に存在するため, 試料をTHF約1mLに溶解させた後, ジエチルアミンを数滴滴下し, 過剰のイソシアネート基をブロックした。次に試料溶液を真空ポンプにおいて乾固した後, THFを加えて3mLに調製した。これを50  $\mu$ L採取し, 測定した。

## 3 結果

### 3.1 フェニルイソシアネート分解

Mehlらは, 過剰のフェニルイソシアネート存在下でポリウレタン樹脂を高温加熱するとフェニルイソシアネートとポリウレタン樹脂中のイソシアネートとの交換反応が起り, ポリエステル成分の分離ができることを報告している<sup>23)</sup>。ポリウレタン樹脂のフェニルイソ

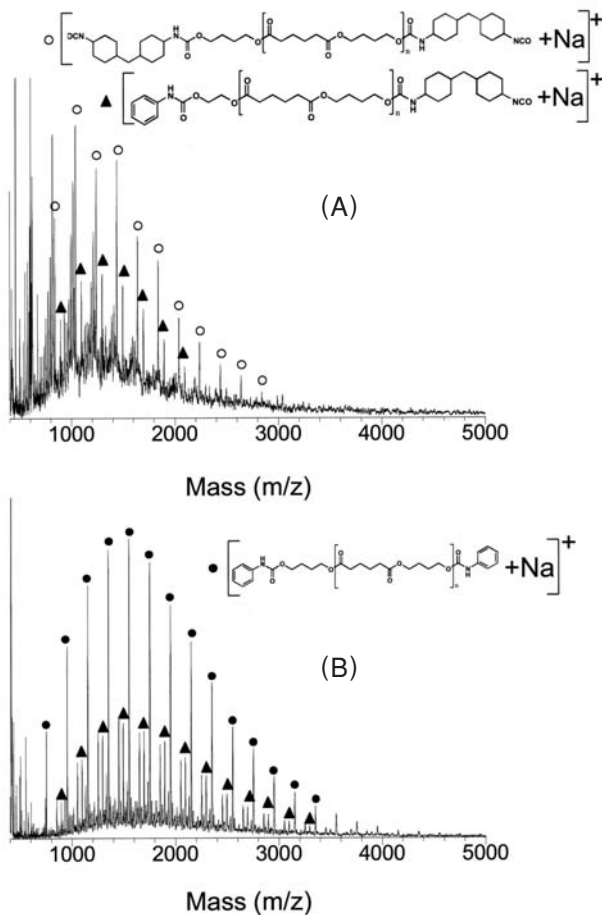


Fig. 3 MALDI mass spectra of polyurethane degraded using phenylisocyanate.

A: heating temperature 220°C, heating time 30 minutes,  
B: heating temperature 255°C, heating time 30 minutes.

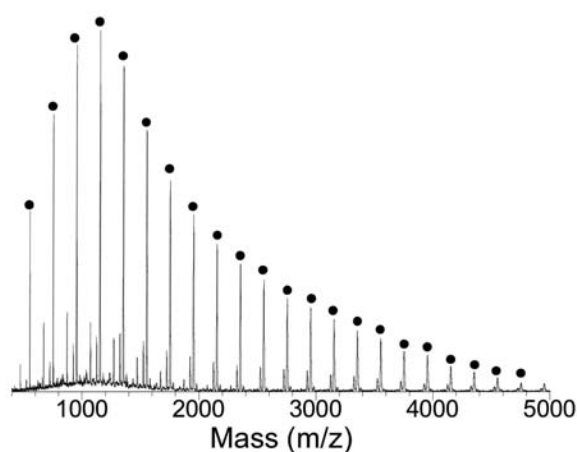


Fig. 4 MALDI mass spectrum of poly(butylene adipate) with *N*-phenyl urethane terminal groups.

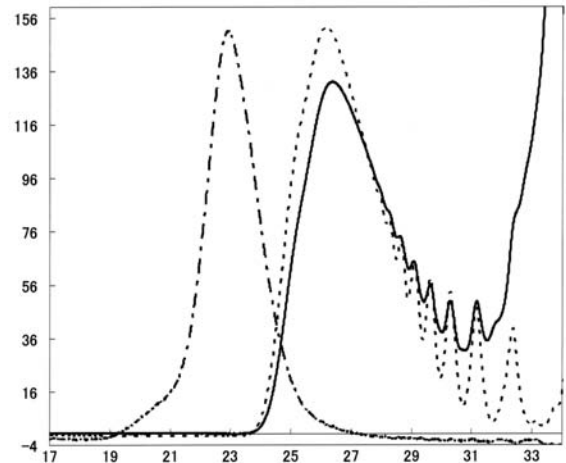


Fig. 5 SEC chromatograms for poly(butylene adipate)polyurethane (---), poly(butylene adipate) with *N*-phenyl urethane terminal groups (----) and poly(butylene adipate)polyurethane degraded using phenylisocyanate (—).

シアネート分解の反応過程をFig. 2に示す。

### 3・2 分解温度と加熱時間の検討

2.3の方法により試作したポリブチレンアジペート/H12MDI/IPDA系ポリウレタン樹脂を、加熱温度220°Cおよび255°C、加熱時間を20、30、40、60分と変化させ、それぞれの分解液を得た。分解液を2.4の方法によりMALDI-MS測定を行った。加熱温度220°Cおよび255°C、加熱時間30分のときのマススペクトルをFig. 3に示す。また、分解物を比較評価するために、使用したポリブチレンアジペートのフェニルイソシアネート処理物(170°C、30分)のマススペクトルをFig. 4に示す。得られたマススペクトルから、220°Cではポリエステル樹脂の両末端に、H12MDIが付加した化合物に相当するイオン群(○)およびポリエステルのそれぞれの末端にフェニルイソシアネートとH12MDIが付加した化合物に相当するイオン群(▲)が主成分として存在し、ポリエステルの両末端にフェニルイソシアネートが付加した化合物に相当するイオン群は検出されなかった。これは40分、60分加熱でも同様であった。したがって、適正な分解が行われていないことがわかった。一方、255°Cではポリエステル樹脂の両末端にフェニルイソシアネートが付加した化合物のナトリウム付加体の分子量に相当するイオン群(●)が確認され、適正な分解が行われていることがわかった。ただ、加熱時間が40分以上になると、試料の酸化が進行してゲル状となり、良好なスペクトルは得られなかった。このことから、加熱温度が分解条件に大きな影響を与えていると考えられた。

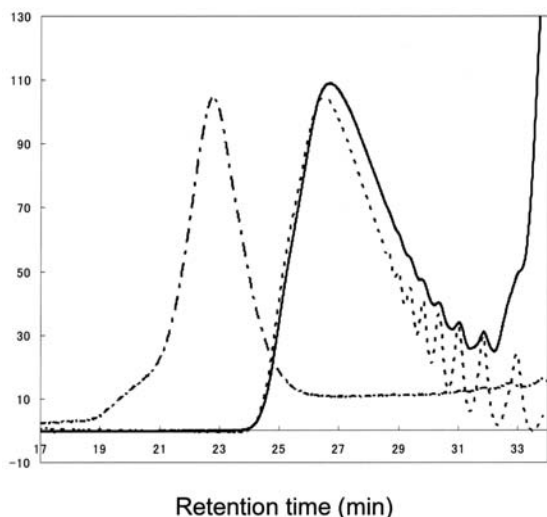


Fig. 6 SEC chromatograms for poly(ethylene adipate)polyurethane (---), poly(ethylene adipate) with *N*-phenyl urethane terminal groups (----) and poly(ethylene adipate)polyurethane degraded using phenylisocyanate (—).

以上から、分解条件は加熱温度255℃、加熱時間は30分が妥当と判断した。そこで、ポリエチレンアジペート/H12MDI/IPDA系のポリウレタン樹脂も同じ条件で検討したところ、使用したポリエステルと同等なマススペクトルパターンが得られた。なお、今回試作で用いたポリエステルの平均分子量は約3500程度であったことからMALDI-MS測定で分析可能であったが、数万にも及ぶ平均分子量を持つポリエステルの場合に対しては、所有装置では検出感度的に十分対応できない。以上の理由から、SEC測定も検討することとした。

### 3.3 SEC測定

分解物中に未反応物やMALDI TOF-MSで検出できない高分子量成分の残留の有無を確認するため、SEC測定を行った。

再度、3.2で確定した条件でポリブチレンアジペート/H12MDI/IPDA系ポリウレタン樹脂を分解した。得られた分解液を2.5に準じてSEC測定を行った。得られたSECクロマトグラム、および使用したポリブチレンアジペートのフェニルイソシアネート付加体のSECクロマトグラムも併せてFig. 5に示す。同様に処理したポリエチレンアジペート/H12MDI/IPDA系のポリウレタン樹脂分解物のSECクロマトグラムをFig. 5と同様にFig. 6に示す。Fig. 5, Fig. 6において、分解物のSECクロマトグラムを比較したところ、高分子量領域に樹脂成分は確認されず、使用したポリエステル成分のクロマトグラムと分子量分布が比較的良好に一致していることが確認された。以上から、分解物には未反応ポ

リウレタン樹脂成分は存在しないことがわかった。

ポリウレタン樹脂とフェニルイソシアネートをガラス試料管に密封し、高周波加熱分解(255℃, 30分)するだけで、ポリウレタン樹脂を構成するポリエステル成分の分子量分布を示すフェニルイソシアネート誘導体を簡単に得ることが可能になった。さらに、本法では迅速、かつ試料量が微量(数十ミリグラム)でも定性分析が可能であることが判明した。

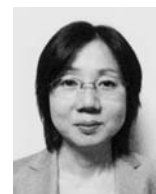
本稿は、分析化学 Vol.56, No.4 (2007)に掲載された同名の報文を基に本誌用に修正したものである。

### 参考文献

- 1) 米森重明, 笹倉英史, 田口久美子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 655 (1992)
- 2) John T. Mehl, Renata Murgasova, Xia Dong, David M. Hercules: *Anal. Chem.*, **72**, 2490 (2000)
- 3) Renata Murgasova, Eric L. Brantley, David M. Hercules: *Macromolecules*, **35**, 8338 (2002)
- 4) Michael L. Matuzak, K. C. Frisch: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 637 (1973)
- 5) 栗原建二, 田上文代, 東海林忠生: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 577 (2001)



大日本インキ化学工業(株) R&D本部  
分析センター(総研分室) 仲村 仁浩  
NAKAMURA Masahiro



大日本インキ化学工業(株) R&D本部  
分析センター(総研分室) 土屋 文代  
TSUCHIYA Fumiyo



大日本インキ化学工業(株) R&D本部  
分析センター 栗原 建二  
KURIHARA Kenji



大日本インキ化学工業(株) R&D本部  
元分析センターセンター長  
高橋 誠  
TAKAHASHI Makoto

# バイオプロセスによる化学品生産の開発動向と最新トピックス

西橋 秀治

## Development Trend and Updates on Production of Chemicals by Bioprocess

NISHIHASHI Hideji

Bioprocess is expected as a necessary technology for a sustainable comfortable society. In this review, the current technology, the problem and the future way of production of chemicals by bioprocess are described. Moreover, as updates, it introduces about the technical development for production of polyester polyols, biphenols and polyphenols by enzymes that worked in the "Bioprocess Commercialization Development FY2004-FY2006" supported by NEDO\*.

\*NEDO is Japan's largest public R&D management organization for promoting the development of advanced industrial, environmental, new energy and energy conservation technologies.

### 1 緒言

2002年、経済産業省を中心としてバイオテクノロジー（BT）戦略会議が開催され、同年12月に内閣総理大臣決裁で「バイオテクノロジー戦略大綱」<sup>1)</sup>が発表された。それによると、20世紀はエレクトロニクスの世紀であり、21世紀はBTの世紀であるとしている。その中で「バイオプロセスは、持続可能な快適社会の実現（よりよく暮らす）に必要な技術」とされており、2010年に期待しうる効果は、原油代替効果約1,100万キロリットル/年（CO<sub>2</sub>排出量換算で約2%に相当）、また期待しうる市場は3.6兆円と算出されている。さらに、経済産業省のグリーンバイオ分野で示されたロードマップ<sup>2)</sup>では、産業への効果として、2025年までに現在24兆円といわれる化学プロセスの20%（5兆円）をバイオプロセスに転換するとしている。

本稿では、バイオプロセスによる化学品生産に焦点を当て、現状の技術とその問題点、そして化学品生産におけるバイオプロセスの今後のあり方について述べる。また、2004年から2006年にかけて、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助

成事業「バイオプロセス実用化開発」の一環として著者らが取り組んだ「機能性ポリマー材料のバイオプロセスによる製造技術の開発」で得られた結果の一部を最新トピックスとして示す。

### 2 バイオプロセスの特徴

バイオプロセスは、「生産、製造、抽出等の過程で、バイオテクノロジーを活用すること。またはその過程。」と「バイオテクノロジー戦略大綱」<sup>1)</sup>の中で定義されている。また、その分野としては、1)有用化学品・機能性物質の生産技術、2)有用タンパク質（酵素を含む）の生産技術、3)廃棄物等処理、バイオマス利用技術、に分類される<sup>3)</sup>。この中で化学品生産におけるバイオプロセスとは、微生物や動植物等の生体触媒である酵素を活用した物質変換プロセスである。バイオプロセスの特徴を化学反応と比較するとTable 1のように示される。酵素反応は一般的に省エネルギー反応であり、また、反応特異性が高い。一方、基質濃度や生成物濃度が低いので生産性に問題がある<sup>3)</sup>。

Table 1 The Features of Biocatalytic Reaction and Chemical Catalytic Reaction<sup>3)</sup>

	enzyme reaction	chemical reaction
reaction conditions	room temperature, room pressure	high temperature, high pressure
reaction energy	energy based on conformational change of oxygen molecular	heat energy
solvent	water (rarely organic solvents containing water)	water or organic solvents
specificity		
reaction specificity	high	low
substrate specificity	high	low
regiospecificity	high	low
stereospecificity	high	low
concentration of substrate or product	low	high



Table 2 Recent Industrial Applications of Microbial Reactions in Japan (1984-2003)<sup>9)</sup>

Item	Product	Year	Organization
Amino acid	D- <i>p</i> -Hydroxyphenylglycine	1979/1995	Kyoto Univ. & Kaneka
	Aspartate	1984	Ajinomoto
	DOPA	1986	Mitsubishi Chemical
	Hydroxyproline	1994	Kyoto Univ. & Ajinomoto
		1997	Kyowa Hakko Kogyo
Nucleotides	5'-IMP & 5'-GMP	2003	Toyama Pref. Univ. & Ajinomoto
Sweeteners	Paratinose	1984	Shin Mitsui Sugar
	Astartame	1987	Tosoh Corporation
	Lactosucrose	1990	Hayashibara
	Galactooligosaccharide	1990	Nissin Sugar mfg.
	Maltotriose	1990	Nihon Shokuhin Kako
	Engineered stevia sweetener	1993	Toho Rayon
	Theandoligosaccharide	1994	Ashahi Chemical Industry
	Treharose	1995	Hayashibara
	Nigerooligosaccharide	1998	Nihon Shokuhin Kako, Kirin Brewery & Takeda Food Products
Oils	Pysiologically functional oils	1989	Fuji Oil
	Polyunsaturated fatty acid	1990	Kao
		1998	The Nissin Oil Mills
		1998	Kyoto Univ. & Suntry
Vitamins	Stabllized Vitamin C	1990	Hayashibara
	Nicotinamide	1998	Kyoto Univ. & Lonza Group
	Vitamin C-phosphate	1999	Kyowa Hakko Kogyo
	Pantothenate intermediate	1999	Kyoto Univ. & Daiichi Fine Chemical
Chemicals	Acrylamide	1988	Kyoto Univ. & Mitsubishi Rayon
	Chiral epoxides	1985	Japan energy & Canon
Pharma intermediates	'Herbesser' intermediate	1992	Tanabe Seiyaku
	Chiral alcohols	2001	Kyoto Univ. & Kaneka
Others	Casein phospho peptide	1988	Meiji Seika
	Hypoallergenic rice	1991	Tokyo Univ. & Shiseido
	Hypoallergenic protein	1991	Meiji Milk Product

### 3 バイオプロセスによる化学品生産の現状

酵素変換プロセスの実用化として、京都大学の清水教授により27製品例が示されている (Table2)<sup>9)</sup>。これを見ると、アミノ酸、甘味料、ビタミン、医薬中間体など、化学法では合成が困難か、安全性の問題からの食品分野がほとんどである。化学品としては、光学活性エポキシド類 (1985年) とアクリルアミド (1988年) の2例のみであり、汎用品としては後者の1例に過ぎない。

#### 3.1 酵素法アクリルアミド生産の成功要因の考察

汎用化学品として現在まで唯一の実用化例と言える「アクリルアミドのバイオプロセス法」の成功要因を考察する。

Fig. 1に従来法 (銅触媒法) とバイオプロセス法 (微生物触媒法) の生産プロセスを比較した<sup>9)</sup>。ここから成功要因として次の4点が挙げられる。

- 1) アクリロニトリルからアクリルアミドへの選択変換能に優れた酵素ニトリルヒドラーゼの発見。
- 2) 10℃以下の反応温度で転換率が99.9%以上となる

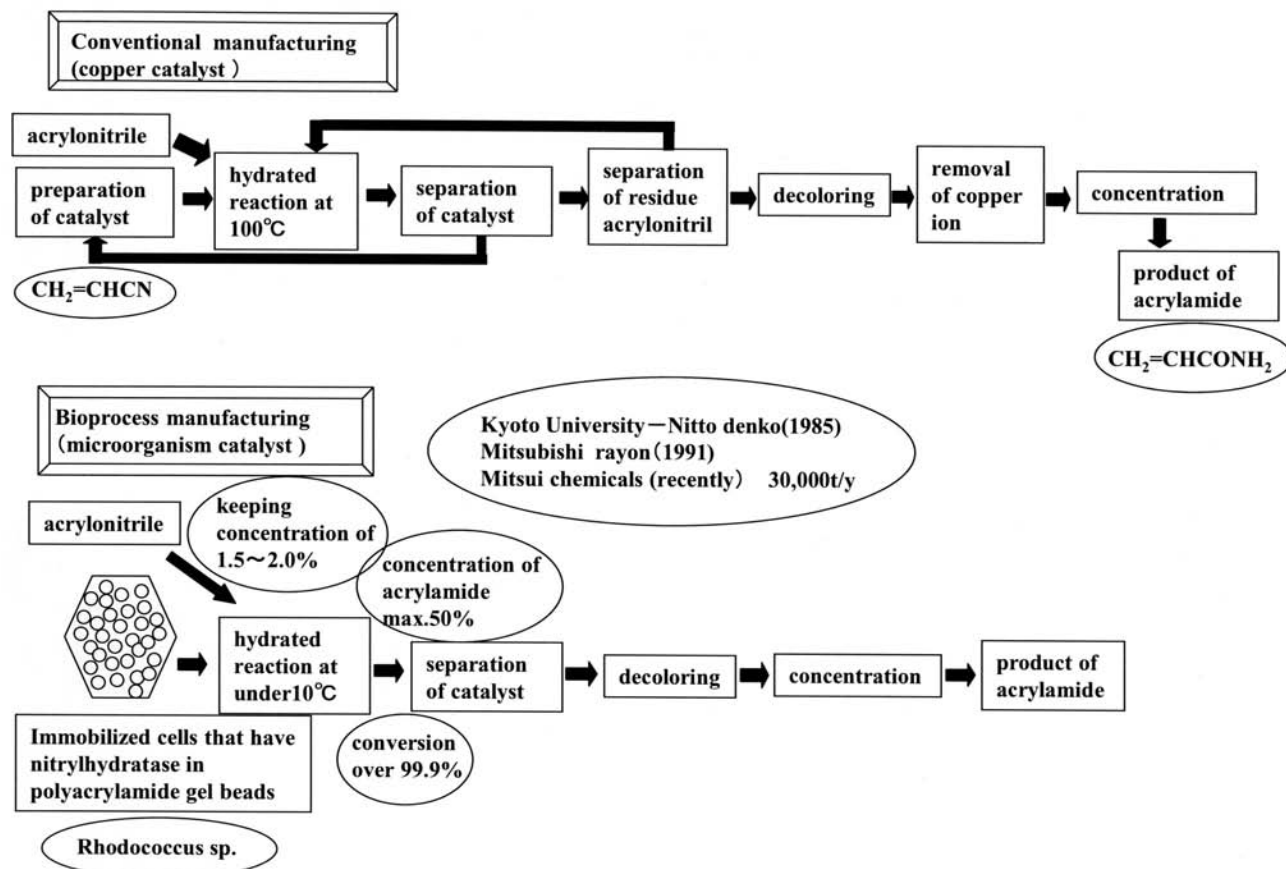


Fig. 1 Comparison of the bioprocess manufacturing of acrylamide and the conventional manufacturing.

反応条件の確立。

- 3) 50%濃度のアクリルアミドで活性阻害を受けないニトリルヒドラーゼの育種・改良の達成。
- 4) 従来法における未反応アクリロニトリルの回収工程と銅イオン除去工程の削減によるコストメリットの達成。

言い換えれば、これらの要因が満たされた時、バイオプロセス法による化学品製造は実用化に近づくと言える。酵素法によるアクリルアミドは、SNF社（仏国）にこの技術が供与され、2002年に年産140,000tまで拡大した<sup>9)</sup>。

## 4 バイオプロセスによる化学品生産の開発動向

### 4.1 微生物を利用した物質変換プロセスの開発動向

1980年代後半から1990年代にかけて、ベンゼンやトルエンといった安価な石化製品を、例えばカテコールといった付加価値の高い製品に微生物により変換するバイオプロセスの開発が見られる<sup>7)</sup>。著者らもフェノール化合物をカテコールに変換する微生物を探索すべく、当時、大学と共同研究したが、元来、生物の生存

圏ではない石化製品中、工業化可能な濃度で生育できる微生物を見つけることは極めて難しいことを経験した。そのため、溶媒耐性変異株の取得や遺伝子組換え技術を応用した微生物の育種が盛んに試みられた<sup>8)</sup>。

同じ頃、DuPont社はベンチャー企業のGenencor社と共同して、トウモロコシ澱粉から1,3-プロパンジオール（PDO）を1段発酵法で製造する技術を開発した。この技術は、酵母と細菌の混合培養により炭水化物を1,3-プロパンジオールに変換させるものである。そのプロセスはFig. 2に示したように、炭水化物は最初に酵母（サッカロマイセス属、キャンディダ属など）によってグリセロール発酵され、その後ジオールあるいはグリセロール脱水酵素を有する細菌（シトロバクター属、エンテロバクター属など）によって1,3-プロパンジオールへ変換される。これが同一系内で行われるところに特徴がある<sup>9)</sup>。さらに、1,2-プロパンジオールの分解酵素であるジオール脱水酵素を有する細菌の該酵素遺伝子を、グリセロールの存在下で生育する大腸菌に導入した組み換え微生物を開発している<sup>10)</sup>（Fig. 2 参照）。

PDOは、ポリエチレンテレフタレート（PET）より

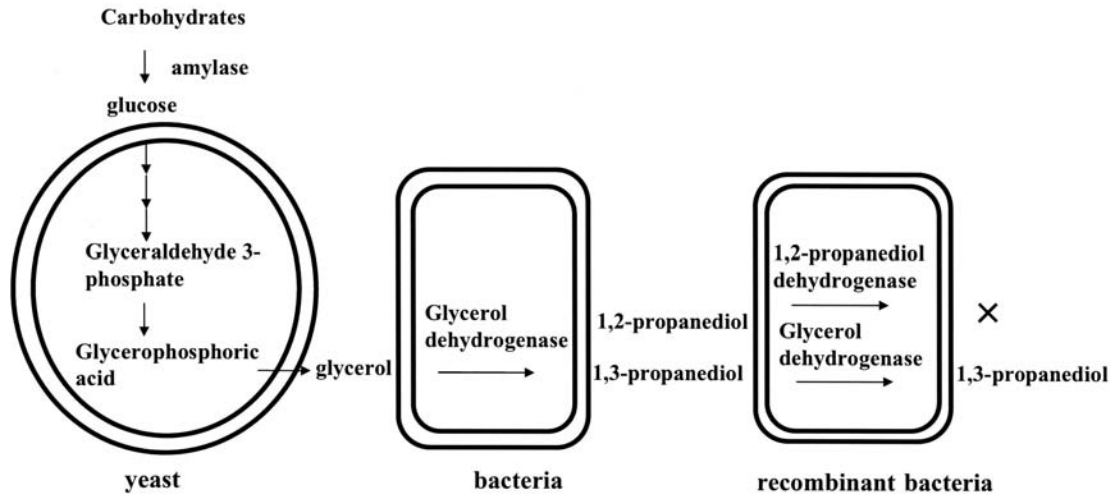


Fig. 2 Process for making 1,3-propanediol from carbohydrates using mixed microbial cultures and using a recombinant microorganism.

も優れた合成繊維原料として期待されるポリトリメチレンテレフタレート (PTT) などの原料であるが、化学的合成では製造コストが高い。開発からおそらく10年以上が経過した2007年よりこのバイオ法による製造が開始された<sup>1)</sup>。PDOを原料としたPTT樹脂はソロナ® (Sorona®) の商品名で上市されている。

米国のバイオリファイナリー戦略による開発プログラムには、アクリルアミドの発酵生産やこの1,3-プロパンジオール以外に、グリセリン (Archer-Daniels-Midland社)、生分解性プラスチック原料やC4誘導体プラットフォームとしてのコハク酸 (Applied Carbochemicals社)、生分解性プラスチックのポリ乳酸 (Cargill-Dow社)、および熱硬化性樹脂のポリフェノール (Rensselaer Polytech社) 等のバイオ製品化が計画されている<sup>2)</sup>。この中からコハク酸のバイオプロセス技

術を紹介する。

コハク酸はFig. 3に示すように各種中間体として、また環境持続型プラスチック (Green Sustainable Plastics) の原料として有用な化学品である。現在、工業的には、無水マレイン酸を原料として還元反応により製造されており、国内では約8,000t (1994年) の生産規模、世界での市場規模は4億ドル以上と言われている<sup>3)</sup>。現在、日本の化学メーカーにおいても安価な発酵法の開発が行われている<sup>3,4)</sup>。

Applied Carbochemicals社のバイオプロセス技術は、大腸菌のコハク酸代謝関連酵素遺伝子の改変である。まず、クエン酸回路 (またはTCA cycle) に入るピルビン酸濃度を高めるために、ピルビン酸から乳酸を生成する酵素遺伝子 *ldh* や、酢酸、蟻酸等を生成する酵素遺伝子 *pfl* を欠落させた。さらにクエン酸回路の代謝

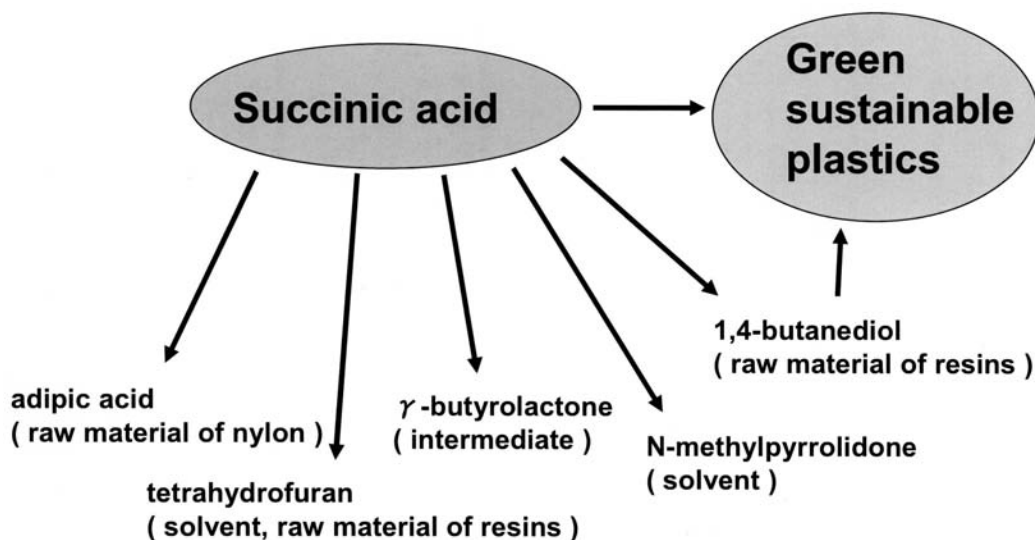


Fig. 3 Application of succinic acid.<sup>3)</sup>

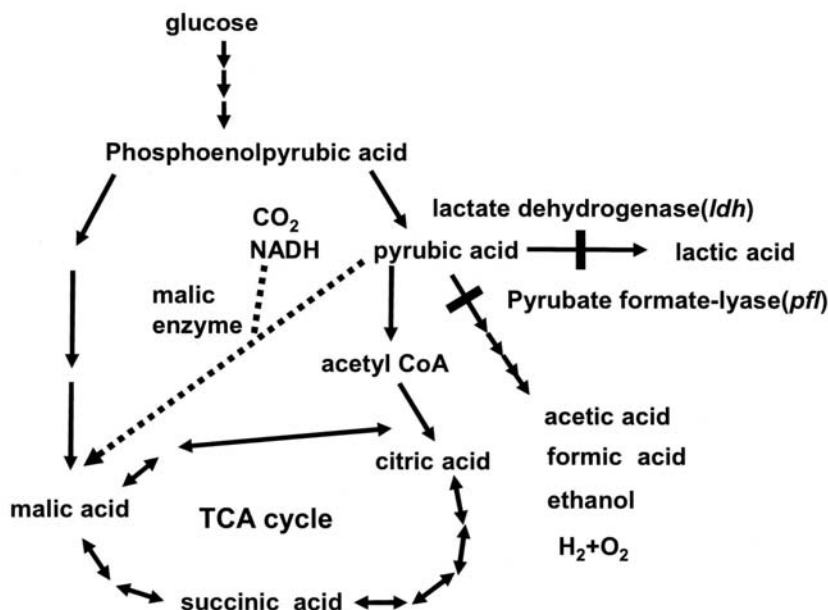


Fig. 4 Production of succinic acid by a recombinant Esherichia coli.

中間物をコハク酸生成に向けるために、リンゴ酸を生成させるmalic enzyme遺伝子を導入する (Fig. 4) ことにより、コハク酸を高収量 (45g/L) で得られたことを報告している<sup>14)</sup>。

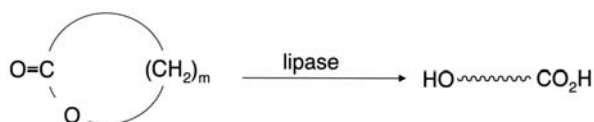


Fig. 5 Enzymatic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam.<sup>15)</sup>

#### 4.2 ポリマー生産の開発動向

広義には、バイオプラスチックとして知られる脂肪族ポリエステルポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) もバイオプロセスによるポリマー生産であるが、これは微生物の細胞内で生合成されるin vivoのポリマーである。ここではin vitroでのポリマー合成の開発動向について述べる。

小林は、高分子の新規合成法として酵素触媒重合という新しいカテゴリーを提唱し、「酵素を触媒とする非生合成プロセスによるin vitro重合反応」と定義している。そして、加水分解酵素であるセルラーゼを利用したセルロースの合成や、同じく加水分解酵素である

リパーゼを触媒としてラクトン類を重合させる酵素触媒開環重合を行った (Fig. 5)<sup>15)</sup>。また、1993年、リパーゼを用いて、カルボン酸とジオールから有機溶媒中でポリエステルを合成する方法を示した (Fig. 6)<sup>16)</sup>。その後、企業との共同研究により、これに関する特許出願が多くなされている<sup>17)</sup>。また、ウレタン用工業材料として一般的なアジピン酸と1,4-ブタンジオールを原料としたポリエステルポリオールの酵素触媒による合成がバクセンデンケミカルズ社 (英国) により報告されている<sup>18)</sup>。

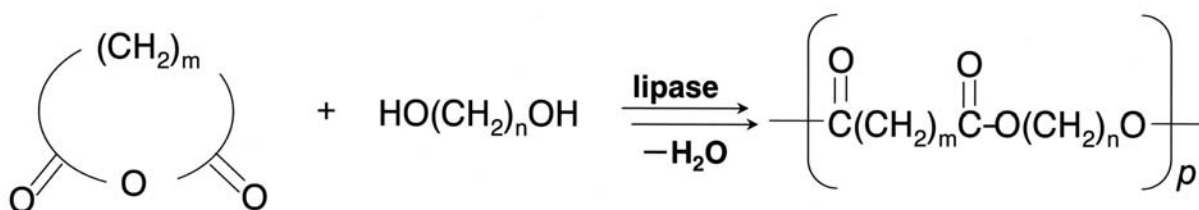


Fig. 6 Enzymatic polymerization of a cyclic acid anhydride and a glycol catalyzed by lipase.<sup>16)</sup>



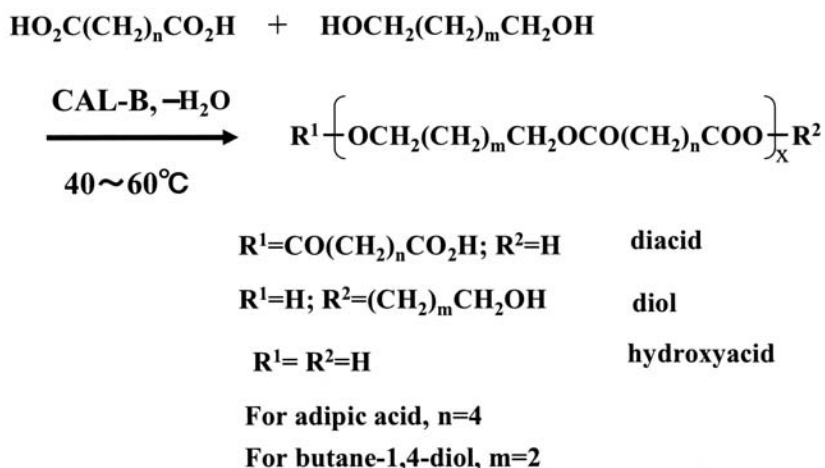


Fig. 7 Enzyme-catalysed condensation of diol and diacid.<sup>20)</sup>

## 5 酵素法によるポリエステルポリオール合成

### 5.1 酵素法技術の最新トピックス

2004年から2006年にかけてのNEDO助成事業「バイオプロセス実用化開発」の一環として著者らが取り組んだ「酵素法によるポリエステルポリオール製造開発」で得た結果の一部を示す。

従来、一般的なポリエステルポリオール (PEs) は、アジピン酸と1,4-ブタンジオールを原料に、金属触媒存在下、200℃以上の反応温度で脱水縮合重合して合成される。当時最も実用的と考えられた酵素法によるPEsの製造法は、酵母*Candida antarctica* が分泌するエステル加水分解酵素lipaseB (CAL-Bと略す) を、多孔質アクリル樹脂上に固定化した固定化酵素 (商品名: Novozyme435, ノボザイム社製品) を用いて、ジカルボン酸とジオールから無溶媒、反応温度40~60℃で合

成するバクセンデンケミカルズ社の方法であった (Fig. 7)<sup>19,20)</sup>。

2003年に著者らは、独立行政法人酒類総合研究所の家藤らが発見した*Cryptococcus sp.*が産生するクチナーゼ<sup>21)</sup>に着目した。クチナーゼは果実表皮のワックス成分であるクチンを分解する酵素で、リパーゼとエステラーゼの中間に位置する酵素として分類され、また、lidと呼ばれる活性部位のポケットを覆う蓋を有していない点からもリパーゼと区別されている。多孔質樹脂に吸着固定化したクチナーゼを用いて、アジピン酸と1,4-ブタンジオールから無溶媒、反応温度40℃~50℃でPEsを合成したところ、Fig. 8に示すように、同じ樹脂に固定化したCAL-Bとほぼ同等のPEs合成活性 (酸価 (AN) の低下速度) があることを見いだした。クチナーゼによるPEs合成の世界で最初の例と思われる<sup>22)</sup>。

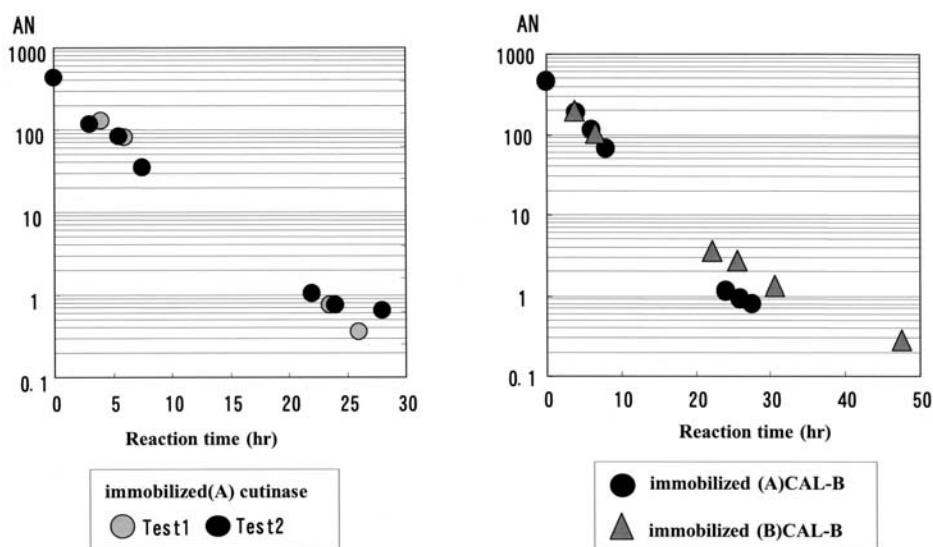


Fig. 8 Comparison of polyester polyols synthesis by immobilized cutinase and by immobilized CAL-B.

### 5.2 加水分解酵素を用いたPEs合成の落とし穴

固定化クチナーゼ及び固定化CAL-Bを用いて合成したPEs（以後、酵素法PEsと呼ぶ）の保存安定性について加速試験（70℃）を行ったところ、Fig. 9に示したように、従来の金属触媒で合成したPEsでは見られない酸価（AN）の上昇が見られた。

酵素法PEsを200℃で2時間加熱後、同様の試験を行うと酸価の上昇は抑えられた。この結果から、固定化酵素触媒で合成した酵素法PEs中にはクチナーゼまたはCAL-Bが存在して加水分解を起こすが、200℃の熱処理を行うことにより酵素は失活し、加水分解は抑制されると推察した。

PEsの合成はFig. 6及びFig. 7の反応式で表されるように水が生成する反応である。この水が影響して樹脂に固定化された酵素が剥離し、酵素法PEs中に混入したと考えられる大きな落とし穴があった。

結論から言うと、物理吸着法で作製された固定化酵素（例えばNovozyme435）ではPEs合成中に酵素の剥離が起こり易く、加水分解の問題をクリアするのは難しい。Fig. 10に示したように、共有結合法で固定化したクチナーゼで合成したPEsはかなり加水分解が抑えられることから著者らは、強固な共有結合固定化酵素の開発がこの解決策であると考えている。

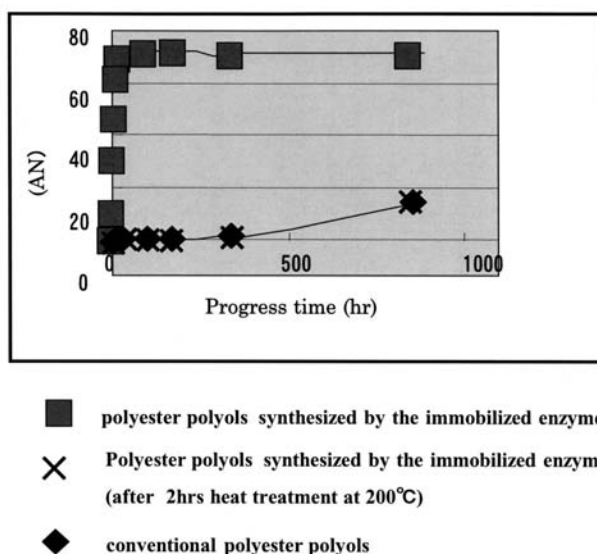


Fig. 9 Hydrolysis examination of polyester polyols at 70℃.

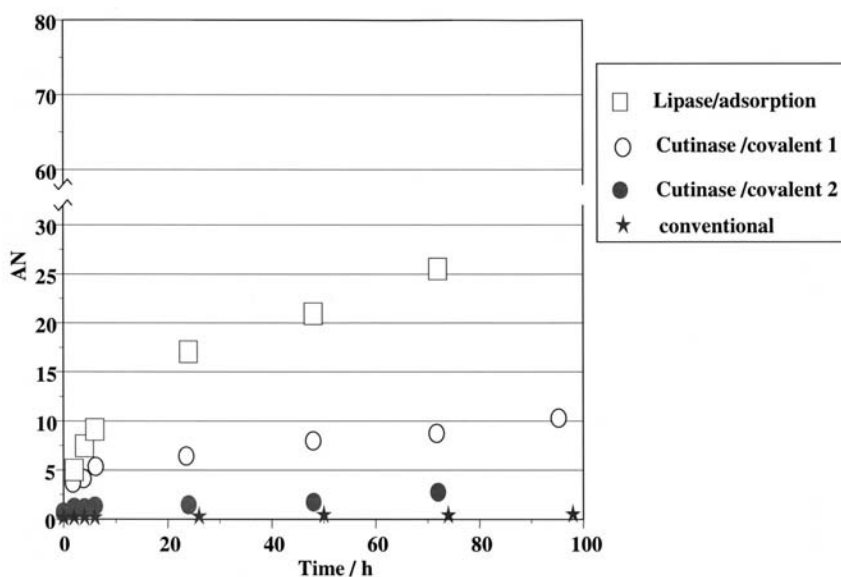


Fig. 10 Hydrolysis examination of polyester polyols. Comparison of immobilized enzyme by adsorption and by covalent.

## 6 今後望まれる環境対応バイオプロセス

環境対応プロセスとして今後最も重要なのは酸化反応であると言われている。現在の全化学プロセスの30%以上が酸化反応である。酸化反応は石油から有用製品を作る上に於いての基本反応であるが、Fig. 11に示すように環境を汚染しやすい性質を持っている<sup>23)</sup>。

環境対応の視点では、究極の酸化剤は水、次いで空気 (O<sub>2</sub>) であるが、佐藤はクリーンな酸化剤として過酸化水素を用いる方法を提唱<sup>23)</sup>し、アルコールの酸化、オレフィンのエポキシ化やジオール化、アリルアルコ

ール類の選択酸化を行った<sup>24)</sup>。ただこれらは酸化力が弱いため何らかの触媒が必要であるが、この触媒として酵素の利用が考えられる。

酸化反応における酵素利用の可能性としてTable 3に示すような化学品生産が期待されている<sup>3)</sup>。

### 6.1 酸化還元酵素とそれを用いた化学品生産の開発動向

酸化反応を触媒する酵素としては酸化還元酵素 (oxidoreductase) の利用が考えられる。酸化還元酵素

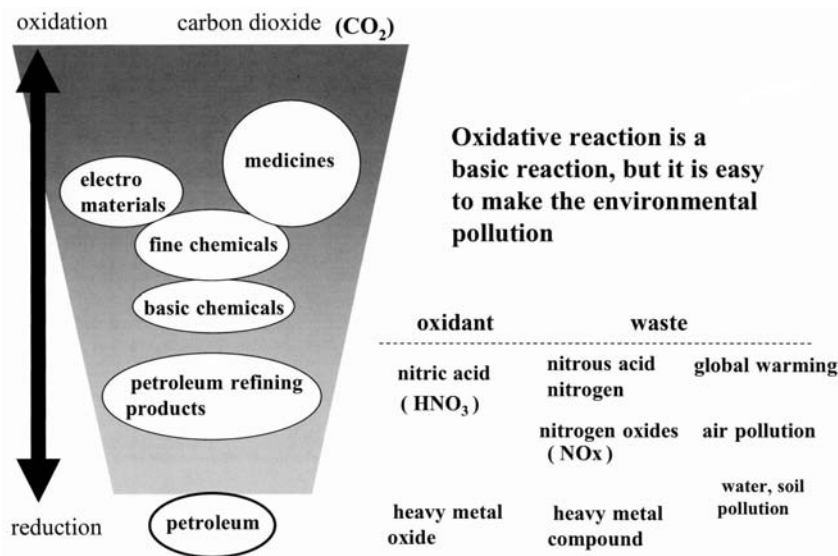


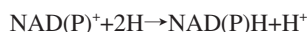
Fig. 11 Oxidative reaction and green chemistry.<sup>23)</sup>

Table 3 Possibility of Biocatalysts to Oxide Reaction (Carboxylic acid)<sup>25)</sup>

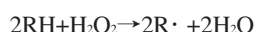
Source	Product	Enzyme
aldehyde	carboxylic acid	aldehyde dehydrogenase aldehyde oxidase
aliphatic aldehyde	carboxylic acid decanoic acid, octanoic acid	alkanal monooxygenase
methane aliphatic hydrocarbon unsaturated hydrocarbon	methanol aliphatic alcohol epoxide	methane monooxygenase
alkane	alcohol	alkane 1-hydroxylase
glucose glycerol 3-HPA	glycerol 3-hydroxypropylaldehyde 1,3-propanediol	yeast glycerol dehydratase dehydrogenase
benzene aromatic rings of toluene, naphthalene	cis-cyclohexa-3,5-diene-1,2-diol corresponding 1,2-diol	benzene oxygenase
nicotinic acid	6-hydroxynicotinic acid	nicotinic acid dehydrogenase

にはニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NAD) やニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリッ酸 (NADP) といった受容体補酵素を必要とするものとしなないものに分けられる。

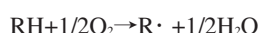
一般に、アルコールデヒドロゲナーゼといったデヒドロゲナーゼは



の反応スキームで脱水素反応を行い、NADやNADPが電子受容体として必要である。これに対し、ペルオキシダーゼは



オキシダーゼは



の反応式で示され、NADやNADPを必要としない。

現在のところNADやNADPは高価であり、汎用化学品製造への利用は難しい。上記反応式で示されるように、ペルオキシダーゼの酸化剤・電子受容体は過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) であり、オキシダーゼのそれは空気 (O<sub>2</sub>) である。このため、汎用化学品生産の目的ではペルオキシダーゼやオキシダーゼの利用は実用的であると考えられる。

ペルオキシダーゼとしては、西洋わさびから得られるホースラディッシュペルオキシダーゼ (HRP) と大豆由来のソイビーンペルオキシダーゼ (SBP) がよく知られており、比較的容易に入手できるため化学品生産への研究例は多い。

小林、宇山らはHRP及びSBP等を用いて水性溶媒中でポリフェノールを合成する技術を開発し、多くの報告や特許出願を行っている<sup>25)</sup>。その中で可溶性フェノール樹脂の合成法に取り組み、DMFへの溶解性を高めることに成功している<sup>26)</sup>。

また、平成13年度のNEDO成果報告書に、従来法の有害なホルマリンを必要としない上、ほぼ常温の温和な条件で反応が進行し、省資源・省エネルギー化が可能なフェノール類の酵素触媒重合技術として、酸化還元酵素のHRPを用いた検討結果が報告されている。その中で、酵素重合樹脂に期待される特徴としてTable 4が示されている<sup>27)</sup>。酵素重合樹脂は従来樹脂と異なり芳香環と芳香環が直接重合した構造を有するπ共役構造となることから、そのような高分子に特有な不溶不融な特性を有する反面、ポリマーの加工性に劣る欠点が生じる。実用化のためには溶媒可溶性酵素重合樹脂の開発が必要であると述べている<sup>27)</sup>。

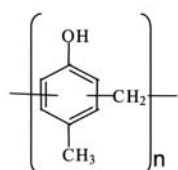
一方、オキシダーゼの代表的なものはラッカーゼ (Lac) であり、有名なものに漆ラッカーゼがある。また、きのこ類が分泌するリグニン分解酵素の一種としてのラッカーゼが知られているが化学品生産への応用例はそれほど多くない。漆ラッカーゼは、Fig. 12に示すウルシオールを酸化重合して常温硬化させて漆塗膜を形成させる (Fig. 13)<sup>28)</sup>。

小林らは、ウルシオール類似体としてカシューナッツ殻液 (CNSL) の油脂を用いた“人工漆”の酵素合

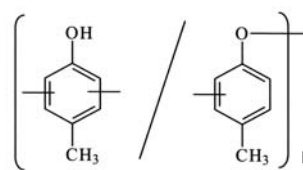
Table 4 Feature Expected of Enzymatically Polymerized Resins<sup>27)</sup>

Difference of structures	-CH <sub>2</sub> - bond isn't in enzymatically polymerized resins Copolymers that have oxyphenylene unit
Feature of manufacturing	Easy low environmental load manufacturing of de-formalin resins
Function expected of phenylene unit	Electric conductivity → fuel cell separator Low smoking Low thermal conductivity
Application expected of oxyphenylene unit	PPO engineering plastics

Conventional phenol resins



Enzymatically polymerized resins



phenylene unit    oxyphenylene unit



成法を報告している<sup>29)</sup>。CNSLは主成分としてカルダノールを83~84%含む再生可能天然資源である。現在、有効利用されておらず、価格も安い。カルダノールを原料に、ペルオキシダーゼまたは鉄—サレン錯体を触媒として重合すると、分子量1,000~3,000のプレポリマーが得られ、そのナフテン酸コバルト触媒による空气中での酸化反応あるいは熱処理(180℃, 30分)により架橋ポリマー“人工漆”が得られる(Fig. 14)。

### 6.2 バイオプロセスによるビフェノール・ポリフェノール合成技術の最新トピックス

半導体封止材料として優れた機能性を有するビフェニル型エポキシ樹脂の原料となる3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノール(TMBP)は、化学合成法ではFig. 15に示すように、2,6-ジメチルフェノール(2,6-

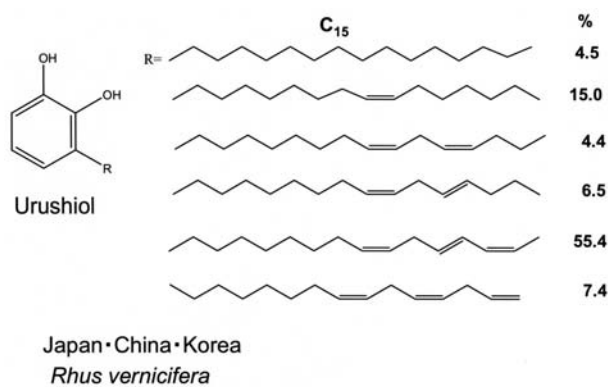


Fig. 12 Structures of Urushiol.<sup>28)</sup>

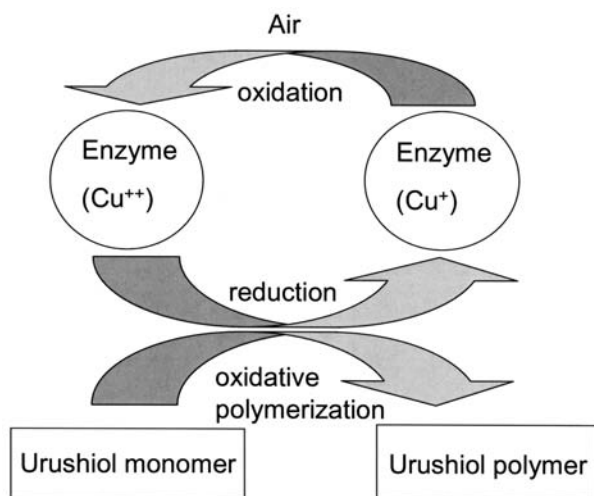


Fig. 13 Urushiol polymer making by redox reactions of laccase Urushi.<sup>28)</sup>

DMP)を原料とし、銅を触媒として酸素を吹き込みながら反応させる。目的物であるビフェノール以外にベンゾキノンやポリフェニレンオキシドなど副生成物や、原料が存在するため、200℃以上の高温下での蒸留や再結晶法による精製工程を必要とする<sup>30,31)</sup>。

一方、酵素法でTMBPを合成する試みとしては、過酸化水素を酸化剤とし、SBPを触媒として酸化カップリング反応する技術がエンジモル社(米国)により開示されている<sup>32,33)</sup>。しかしながら、収率が約80%であり、原料や副生成ポリマーの除去が必要とされる。九州大学大学院農学研究院の割石らは、2,6-ジメトキシフェノール(2,6-DMOP)の酸化カップリング反応による2量化変換能を各酸化還元酵素間で比較検討した。その結果、2量化変換能に違いが認められ、植物由来よりも微生物由来のリグニン分解酵素、とくに白色腐朽菌である*Phanerochaete chrysosporium*が産生するマンガンペルオキシダーゼ(MnP)の2量化変換能が極めて高いことを見いだしている(Table 5)。ラジカル酸化反応における酸化還元酵素の働きは反応初期の基質のラジカル発生にのみ関与し、以後通常の化学反応と同様ラジカル反応により進行すると考えられている。Table 5の結果は、酸化能の強さの違いによると考えられ、MnPの酸化能が極めて高いことを示すものと考えられる。

MnPは



を触媒する酵素であり、割石らによりFig. 16に示す2量体合成メカニズムが提案されている<sup>34)</sup>。まず(1)の反

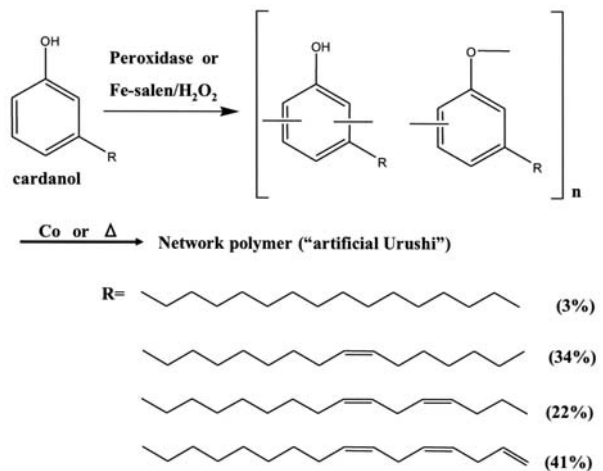


Fig. 14 Synthesis of Artificial Urushi by peroxidase.<sup>29)</sup>

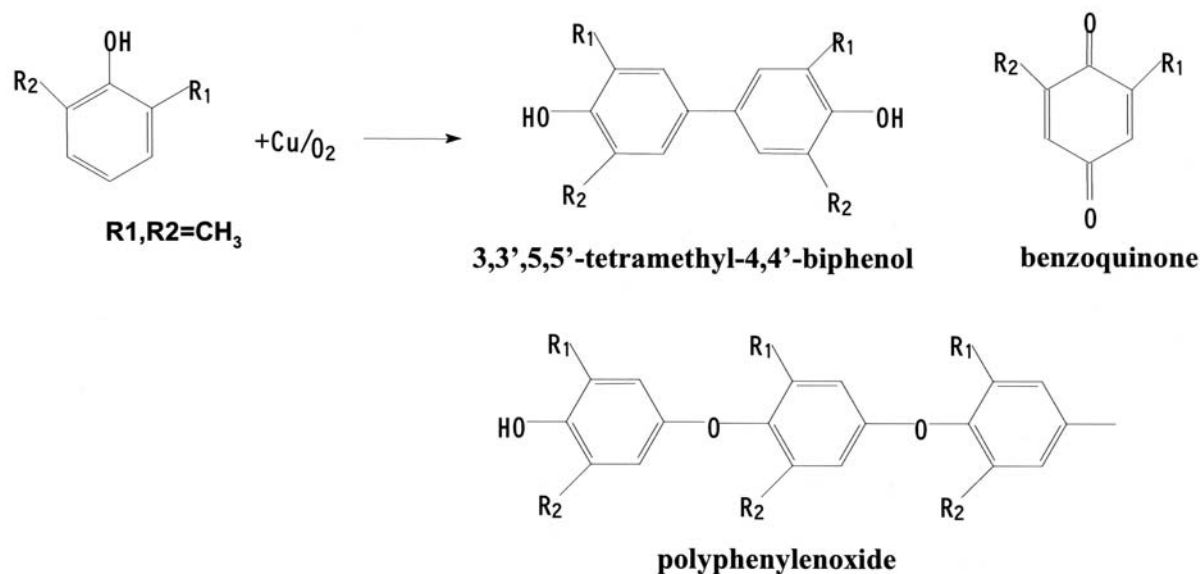
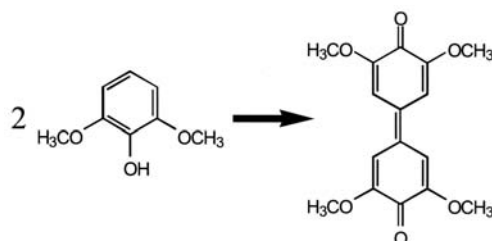


Fig. 15 Chemical synthesis of 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenol.

Table 5 Comparison of Dimmer Conversion Activity between Oxidoreductases

	MnP	Lac	CIP	HRP	LiP (VA+)	LiP (VA+)
conversion (%)	>99	82	61	15	13	7
max time (s)	152	583	748	3600	852	1097
max abs	1.402	1.0169	0.75172	0.1801	0.16571	0.091057

(enzyme concentration 10 nM, substrate concentration 0.05 mM)



応式で生成したMn<sup>3+</sup>により2,6-DMOPのフェノール性水酸基から水素が引き抜かれてラジカルとなり、2量化カップリング反応が起こる。1モルのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から2モルのMn<sup>3+</sup>が生成するので2量体はさらに酸化を受け、安定したキノン2量体となる。

2004年から2006年にかけてのNEDO助成事業「バイオプロセス実用化開発」の一環として著者らは、割石教授（九州大学）と共同して「酸化還元酵素によるピフェノール・ポリフェノール製造技術開発」に取り組んだ。そこで得られた結果の一部を示す。酸化還元酵素を利用して、室温条件で、副生成物が少なく、高収率で3,3',5,5'-テトラメトキシ-4,4'-ビフェノール (TMOBP) 及びTMBPを製造する技術開発を行うため、

Fig. 17の反応式で示したように、酸化還元酵素により酸化2量体を得、次いで化学還元法によりピフェノールを得る方法を構築した<sup>35,36)</sup>。

この合成スキームに基づき、MnPを利用したTMBPの合成を始めるにおいて最大の問題はMnPの調達であった。

MnPは市販されていない酵素であるため、スケールアップ合成に必要な十分量のMnPを生産すべく、まず*P. chrysosporium*の培養に取り組んだ。研究開始当初、ジャー培養では全くMnPは生産されなかったが、およそ3年をかけて培養条件を検討し、2006年に1,000L規模の発酵槽でMnPを高生産する培養技術を世界で初めて開発した。

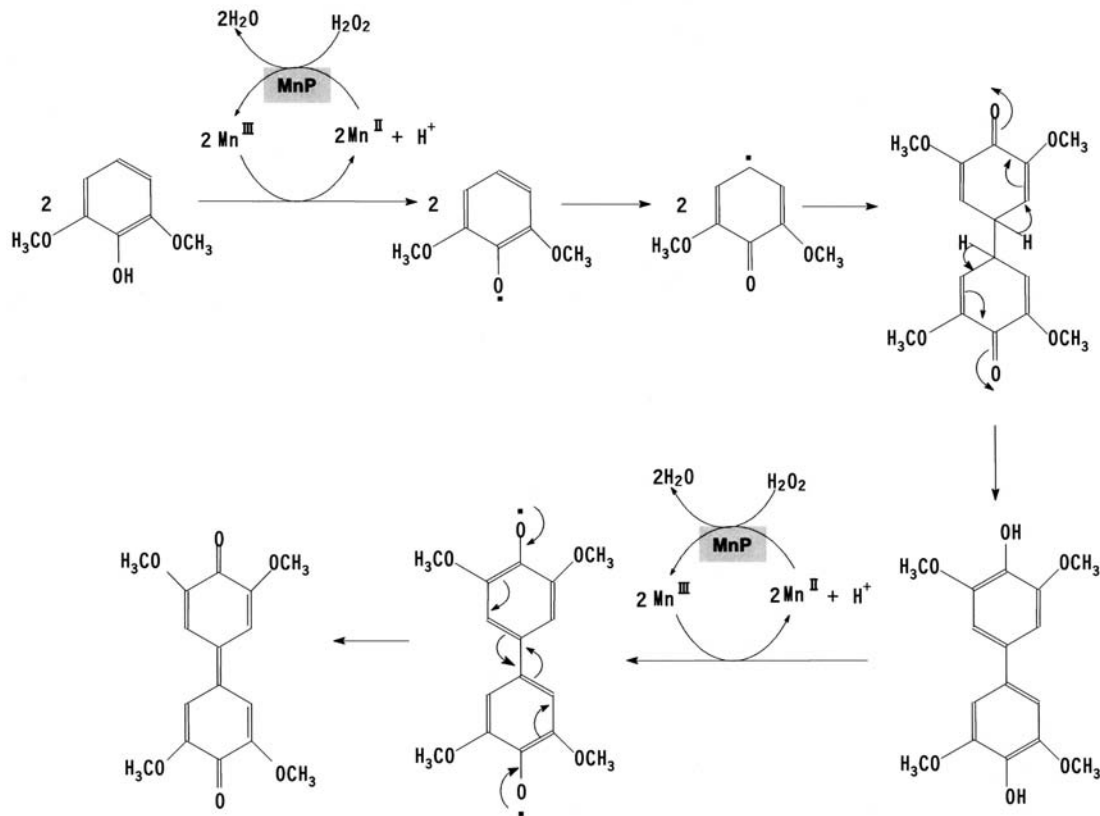


Fig. 16 Proposed mechanism for the oxidation of 2,6-dimethoxyphenol by the MnP system.<sup>34)</sup>

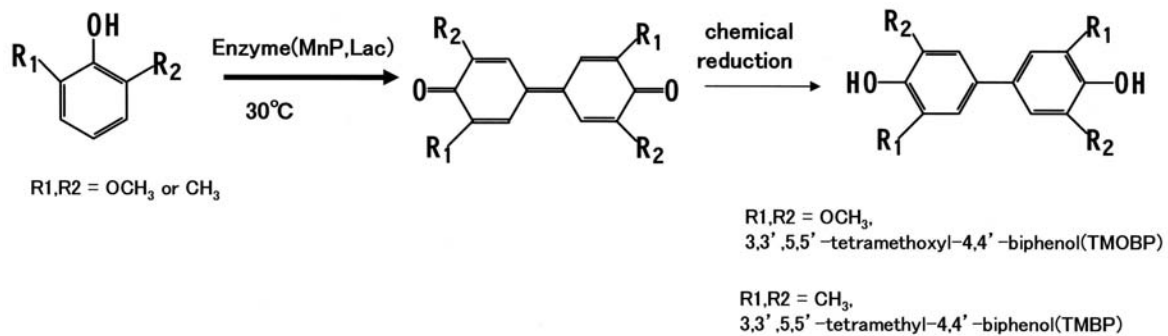


Fig. 17 Biphenol synthesis systems using oxidoreductase.

得られたMnPを用い、Fig. 18に示すようなMnPリアクターとマイクロリアクター反応装置を組み合わせたユニークなビフェノール (BP) 合成バイオリアクターを開発した。本バイオリアクターでは、中空糸膜モジュールにトラップしたMnPにより生成する $\text{Mn}^{\text{3+}}$ を膜外に取り出し、原料とマイクロリアクター中で酸化反応させて2量体を合成し、還元された $\text{Mn}^{\text{2+}}$ はリサイクル利用する。本バイオリアクターで合成された2量体の純度は還元型/酸化型を合わせて96%以上で、副生成物のポリマーは4%以下であり、原料の2,6-DMPはほ

んど存在しない。得られた2量体を化学的に還元し、ほぼ定量的に高純度のTMBPを得ている。本バイオリアクターの特徴として、水系、省エネルギーで高純度品を合成できるメリットがある。ただ、反応基質濃度が低いため、生産性を高めるには連続反応プロセスの構築が必要である。

また各種酸化還元酵素を用いて水溶媒中でフェノール性化合物からポリフェノール合成を試みた。Table 6に示したように、とくに*p*位置換フェノールでは有機溶媒可溶性で、比較的低分子量のポリフェノールが合

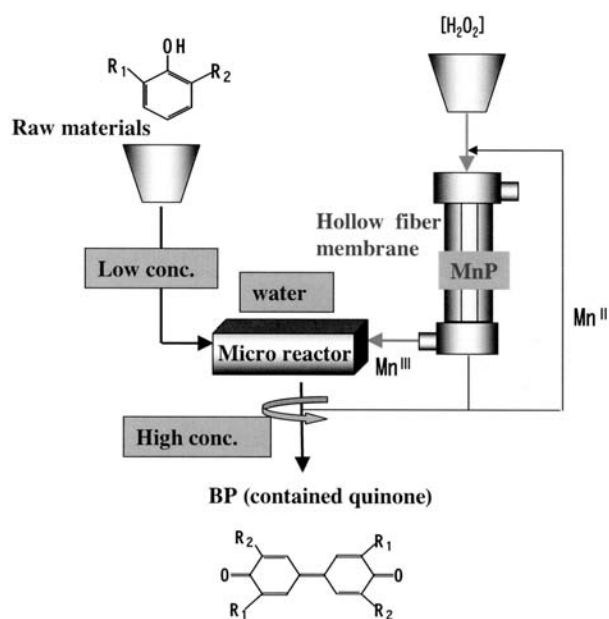


Fig. 18 Image of BP synthesis bioreactor.

成される結果を得ている。

今後、これら酵素法で合成されたポリフェノールを電子材料や耐熱性樹脂材料としての利用法を開発していく。

### 7 バイオプロセスの今後のあり方と期待

長澤らは、アクリルアミド工業化研究に長年携わった経験から、バイオプロセスの研究開発の問題点として、「近年、遺伝子資源さえあれば自由に何でも生産

できるように思われがちだが、安価な化学製品の場合、経済性を考えた工業生産法として成立することとの間には大きな隔りがある。バイオの基礎研究の成果を生産現場の「簡単な技術」にいかにつなげるか、バイオ技術の工学的な「汎用化」が求められる<sup>3)</sup>と指摘する。さらに、湯川は、大規模生産のバイオプロセス法の成功例が少ない原因として、バイオテクノロジーによる生産性向上効果の技術的限界をあげており、既存のバイオプロセスとは全く異なる技術コンセプトに基づく新規なバイオプロセスを確立する必要があると述べている。そしてその1例として、高密度で「触媒(微生物細胞)」を充填した反応装置で化学プロセスと同等の生産性でコハク酸を生産するシステムを開発した<sup>37)</sup>。

著者もNEDO助成事業「バイオプロセスの実用化開発」に携わった経験から、既存の石油化学製品と同一製品の単純置換にはコストの面からまだかなり開発に時間を要すると感じる。汎用化学品を酵素法で製造する場合の最大の課題は酵素コストの低減である。酵素コスト低減の手段として、酵素活性の増大や繰り返し利用法の開発が必要であるが、酵素コストに見合う化学品を対象とする考え方もある。この意味では、現状のバイオプロセスで求められるのは、従来製品にはない機能性であり、酵素法ならではの特徴ある物性を有するものであろう。

2006年のJCIIの調査報告の中に、A.Schmidらによる「バイオ触媒プロセスで対象とすべき化学品の価格と生産規模についての考察」<sup>38)</sup>の一部が記載されている。それによると、現段階ではコストがUSD20~30/kg以上の製品が対象、今後の活性向上により、USD5~

Table 6 Molecular Weight Comparison of Polyphenol Products by Oxidoreductases

Raw materials	Oxidoreductases		
	Lac	MnP	HRP
phenol	Mw : 1,500	Mw : 1,500	Mw : 2,200
guaiacol	Mw : 1,600	Mw : 1,700	Mw : 2,500
<i>o</i> -cresol	Mw : 4,300	Mw : 2,200	Mw : 2,400
<i>m</i> -cresol	Mw : 1,300	Mw : 2,700	Mw : 2,900
<i>p</i> -cresol	Mw : 800	Mw : 700	Mw : 1,200
<i>p</i> -methoxyphenol	Mw : 650	Mw : 710	Mw : 920
<i>p</i> -ethoxyphenol	Mw : 780	Mw : 940	Mw : 1,400
<i>p</i> -isopropylphenol	Mw : 1,200	Mw : 1,000	Mw : 1,400
<i>p</i> -t-butylphenol	Mw : 1,100	Mw : 1,200	Mw : 1,300
<i>p</i> -chlorophenol	Mw : 1,600	Mw : 1,300	Mw : 1,400



10/kgの製品は十分対象となりうる。さらに50,000t以上の製品ではUSD2~5/kgでも視野に入ると報告している<sup>39)</sup>。

また、バイオプロセスによる化学品生産についての今後の方向性と期待についてのまとめ<sup>39)</sup>を引用する。

- ① 今後の化石資源動向を考えた場合、再生可能資源の利用の重要性はますます高まる。再生可能資源を有用物質に変換する技術としては、バイオプロセスは化学プロセスとの併用を含め最適である。
- ② その場合の有用物質としては、既知の石油化学製品と化学的に必ずしも同一である必要はない。すなわち、物質の置換よりも機能の置換を考えればよい。
- ③ これが可能であれば、地球規模の持続可能性の改善に対する貢献は大きい。また、必ずしも大量生産分野にこだわることなく、現在の化学品生産が抱えている個々の問題点、すなわち低収率、複雑なプロセス、廃棄物の生成等の問題に関して、バイオプロセスの寄与は今後の技術進展に伴い、ますます効果を挙げる事が期待される。
- ④ その場合も特に現在の化学合成が行われている過酷な条件、例えば高温、高圧、有機溶媒の使用等への適応の幅を拓けることが特に重要である。

## 8 最後に

はじめにも述べたように、「バイオプロセスは、持続可能な快適社会の実現（よりよく暮らす）に必要な技術」として期待されている。バイオプロセスの強みや特徴を活かした化学品生産が数多く実用化されて、日本の化学産業の持続的発展に貢献することを期待する。

## 参考文献

- 1) 首相官邸バイオテクノロジー戦略大綱, 平成14年12月6日 BT戦略会議  
<http://www.kantei.go.jp/jp/singi/bt/kettei/021206/taikou.html> (参照2007.7.12)
- 2) 経済産業省技術戦略マップ2007, グリーンバイオ分野  
[http://www.meti.go.jp/policy/kenkyu\\_kaihatu/TRM2007/green.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/kenkyu_kaihatu/TRM2007/green.pdf) (参照2007.7.12)
- 3) ワークショップ「バイオプロセスの事業化の現状と市場の見通し」平成16年1月26日講演 (株) ダイヤリサーチマーケティング代表大岸治行氏資料
- 4) バイオプロセスハンドブック (株) エヌ・ティエー・エス発行 (2007)
- 5) 長澤透ら, 化学工学第65巻第8号 (2001)
- 6) 日経バイオビジネス p.152 2002.07
- 7) 昭和電工, 特開平5-219966, K.shirai Agric.Biol.Chem., 50, 2875 (1986), 西村ら, 有機合成化学, 34,652(1976)
- 8) Robinson et al., *Biocatalysis*, **6**,81(1992), 出光興産, 特開昭63-228276, 出光興産, 特開昭63-291587
- 9) Du Pont & Genencor, USPat.5599689 (1997)
- 10) Du Pont & Genencor, USPat.5633362 (1997)
- 11) デュポン株式会社ホームページ  
[http://www2.dupont.com/ja\\_JP/ProductsandServices/FeaturedProducts/biotech01.html](http://www2.dupont.com/ja_JP/ProductsandServices/FeaturedProducts/biotech01.html) (参照2007.7.13)
- 12) NEDO海外レポート No.965, 2005.10.19  
<http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/report/965/965-06.pdf> (参照2007.7.17)
- 13) 発酵ハンドブック 共立出版 (株) 2001年7月25日初版発行
- 14) Stols, L., Donnelly, M. I., *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**, p2695 (1997)
- 15) 小林四郎, 高分子42巻 4月号 (1993)
- 16) S.Kobayashi and H.Uyama, *Macromol.Chem., Rapid Commun.*, **14**,841(1993)
- 17) 信越化学工業, 特開平7-298891, 東洋インキ製造, 特開平10-195185, 東洋インキ製造, 特開平11-313692
- 18) Falmai Binns et al., *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, **1**, 899(1993)
- 19) バクセンデン ケミカルズ (英国), 特表平8-503850
- 20) Falmai Binns et al., *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, **1**, p2671 (1999)

- 21) 家藤治幸ら,特開2001-252072
- 22) 大日本インキ化学／酒類総研, 特開2005-058228
- 23) 佐藤一彦, ファインケミカル2006年3月号 Vol.35 No.3 p5
- 24) 今 喜裕, 佐藤一彦, ファインケミカル 2006年3月号 Vol.35 No.3 p28
- 25) Uyama H, Kurioka H, Sugihara J, Komatsu I, Kobayashi H, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **68**, 3209 (1995),  
H.Uyama et al, *Chem.Lett.*,1214 (1995),  
H.Uyama et al, *Macromolecules*,**31**,554 (1998),  
H.Uyama et al, *Biomacromol.*,**3**,187 (2002),  
小林四郎／三井東圧化学,特開平08-302007,  
工業技術院長／科学技術戦略推進機構,特開平10-306159, 同,特開2000-41690,  
産業技術総合研究所／三井化学,特開2002-155132など
- 26) Takahisa Oguchi, Shin-ichiro Tawaki, Hiroshi Uyama, and Shro Kobayashi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*,**73**,1389 (2000)
- 27) エネルギー使用合理化生物触媒等技術開発, 要素技術の研究開発, 脱ホルマリン樹脂の酵素触媒重合技術の研究開発 平成13年度成果報告書 平成14年3月 NEDO委託研究 株式会社東洋紡総合研究所報告
- 28) 漆化学の進歩—バイオポリマー漆の魅力—株式会社アイピーシー (平成12年5月30日初版発行)
- 29) 小林四郎, 現代科学 2003年7月 p.28
- 30) 三菱油化, 特開平3-275638,
- 31) 三菱油化, 特開平4-338347
- 32) エンジモルインターナショナル (米国), 特表平11-503021,
- 33) エンジモルインターナショナル (米国), 特表平11-506903
- 34) H.Wariishi et al., *Journal of Biological Chemistry* vol.**267**,No.33,pp.23688 (1992)
- 35) 大日本インキ化学／九州大学,特開2005-229944,
- 36) 大日本インキ化学／九州大学,特開2005-261258
- 37) 湯川英明, 平成16年9月 バイオマス利活用への技術開発, 政策総合研究所
- 38) A.Schumid et al., *Nature*,(409),258 (2001)
- 39) 平成17年ST/GSC技術戦略プログラム構想, 委託調査報告, バイオプロセスによる代替が望まれる化学プロセス 株式会社ダイヤリサーチマーテック



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 G  
グループマネージャー  
西橋秀治  
NISHIHASHI Hideji

# マイクロ化学プロセスの開発と実用化に向けた取り組み

村田 秀之, 石山 文彦, 飛澤 猛

## Development of Micro Reaction Process for Industrialization

MURATA Hideyuki, ISHIYAMA Fumihiko, and HIZAWA Takeshi

High efficiency and environmentally-friendly micro reaction processes were developed for fine chemicals and fine-particle productions. Based on microfabrication technology such as etching and laser beam machining, DIC original micro devices were developed, which include micro mixers and micro heat exchangers. By applying these micro devices to build micro reaction systems for biphenol synthesis, yield and selectivity were successfully improved, while reaction time was dramatically reduced because of rapid mixing in the micro mixer. Micro reaction processes for fine particles of polymers and organic pigments were also developed. These newly developed processes proved to be more efficient in terms of both productivity and quality than conventional processes, and to contribute to reduce solvent consumption and waste.

### 1 緒言

抜本的コストダウンによるさらなる競争力強化が求められる中、より高効率で生産性の高いプロセスの開発が急務である。また近年、環境意識の高まりから、省エネルギーで産業廃水、廃溶媒の削減に貢献し得る環境調和型プロセスへの転換が望まれている。さらには当社が次世代製品と位置づける高付加価値製品、機能性材料の創製には従来とは異なる生産システムが求められる場合もあり、ここでも抜本的なプロセス革新が強く求められている。

これらの認識から当社は新規生産プロセスの開発に積極的に取り組んでおり、中でも従来にない反応場を創出し得るマイクロ化学プロセスを用いた高効率・環境調和型プロセスの開発に注力している。

マイクロ化学プロセスはその根幹であるマイクロリアクターやマイクロミキサー等、マイクロデバイスを構成要素とする新しい生産システムであり、生産時間の大幅な短縮や収率、選択性向上が期待され、欧米はもとより、わが国においても精力的に実用化に向けた研究が実施されている<sup>1,2)</sup>。マイクロデバイスとは微細加工技術を用いて作製されるマイクロ空間を構成要素とする化学装置であり、迅速な混合や急速熱交換など、従来の攪拌式反応器や塔槽類とは大きく異なった特徴を有している。当社では独自に設計・製作したマイクロデバイスを用いて、特に高付加価値の機能性材料製造へ向けてマイクロ化学プロセスの開発に取り組んでいる。本稿では当社が開発した各種マイクロデバイス及びマイクロ化学プロセスについて詳述する。

### 2 マイクロ化学プロセスの特徴

マイクロ化学プロセス（マイクロ化学プラント）<sup>3)</sup>は微細加工技術によって作製されたマイクロ空間、特に数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ 程度のマイクロ流路を有する各種マイクロデバイスから構成される生産システムである。マイクロデバイスには反応を目的としたマイクロリアクターの他にマイクロミキサーやマイクロ熱交換器も含まれ、これらを構成要素としてマイクロ化学プロセスが構築される。マイクロデバイスは主に次のメリットを有しており、化学反応、混合、熱交換の効率を飛躍的に増大させ得る装置として注目されている。

- i. 単位体積あたりの表面積が大きいいため、物質・熱の移動が促進され、瞬間的な混合、急速熱交換、精密温度制御が可能。
- ii. 滞留時間を厳密に制御することで、製品品質の均一化に好適。
- iii. 実験室での検証をベースにマイクロデバイスの数を増大させるナンバリングアップ手法により、生産規模プラント構築へ短期間で生産量増大が図れる。

上記の特徴を活用することにより、反応時間短縮による大幅な生産性向上、収率、選択性向上による精製コストの低減、省スペース化、さらには従来技術では達成できなかった急速混合、熱交換による機能性材料の創製、開発工期の短縮など、期待される波及効果は極めて大きいものと考えられる。

### 3 マイクロデバイス製作技術

マイクロデバイスは単なる従来型化学装置の縮小版ではない。マイクロ空間の特徴を生かした設計がなされるべきである。すでに微細加工を得意とする装置メーカーからいくつかのマイクロデバイス<sup>9)</sup>が開発されており、これらの既成デバイスによるプロセス開発の事例も見られる<sup>9)</sup>。しかしながら当社では自社製品製造に適した生産プロセス構築の観点から、最適な構造および機能を有するデバイスを独自に設計、製作し、これらから成るマイクロ化学プロセスを構築すべきと考えており、マイクロ加工技術を中心にデバイス製作技術の開発に積極的に取り組んでいる。以下、当社におけるマイクロデバイス製作技術を紹介する。

#### 3.1 マイクロ加工技術

マイクロデバイスを製作するにあたり、混合や熱交換を行うマイクロ空間の設計、製作が最も重要である。具体的にはマイクロ流路およびマイクロ孔が挙げられ、ウェットエッチングや放電加工、レーザー加工により目的とする形状を有するマイクロ空間が創製できる。マイクロデバイスは一般に小規模な化学装置であるが、これを生産プロセスへ適用するには、多数のマイクロ空間を有するデバイスをナンバリングアップによって数個以上、場合により数十個使用する必要があるため、より安価で量産性に優れるマイクロ加工技術が望まれる。当社では金属プレートへのウェットエッチングにての流路加工がコスト、量産性において最も好適であると考えており、後述するようにマイクロ流路が形成されたプレート (Fig. 1) を必要数量に応じて積層することにより、ラボスケールでの小規模実験から生産規模まで容易に対応できる。また当社では流路幅が100  $\mu\text{m}$  以下の場合やマイクロ孔を加工する際は、放電加工やレーザー加工も併用しており、目的のプロセスに応じて最適なデバイス開発を実施している。

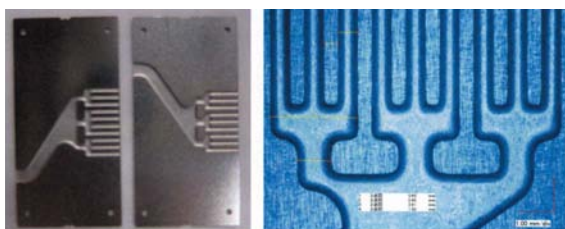


Fig. 1 Micro channels etched on steel plates (left) and microscopic observation of the channels (right). channel width : 200  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2 プレートスタッキング及び接合技術

マイクロ加工を施した金属プレートは目的とする混合や反応プロセスに適した構造を有しており、これに供給口および排出口を配管してマイクロデバイスとして使用できる。生産規模に処理能力を拡大するには、同一構造の金属プレートを積層したプレートスタッキング型マイクロデバイス (Fig. 2) が好ましい。マイクロ化学プロセスでは必要とされる生産量に応じて積層数やデバイスの数を変更できるので、迅速で無駄のないプロセスを構築できる。ここで積層した金属プレート間の液漏れを防止するため、ガスケット類を使用する場合もあるが、高温高压下で使用する際にはプレート間の接合技術が重要となる。特に多数のプレートを接合する場合は拡散接合と呼ばれる接合技術が多用され、当社においても拡散接合をベースに独自に接合する技術及び接合状況の検査体制を確立している。

#### 3.3 その他の加工技術

上述したウェットエッチングによる流路加工の欠点として、流路表面の平滑性が低く、固形物付着の原因になりやすいといった問題点があった。そこで当社では流路加工した金属プレートを電解研磨やブラスト加工を組み合わせ、表面平滑化処理を実施している。その他、マイクロ流路にフッ素樹脂微粒子をコーティングする技術を開発しており (Fig. 3) <sup>9)</sup>、これにより従来、固形生成物の壁面付着による流路閉塞が問題とな

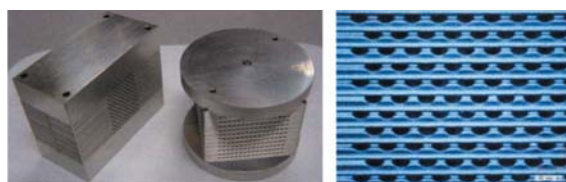


Fig. 2 Plate stacking blocks bonded by diffusion bonding (left) and microscopic observation of the side view of the bonded plates (right).



channel width : 200  $\mu\text{m}$

Fig. 3 Fluoroplastic micro particle coated micro channels observed by laser microscope.



っていたプロセスへの適用も可能になり、マイクロ化学プロセスの適用範囲が拡大した。

#### 4 マイクロデバイスの開発

すでにいくつかのマイクロデバイスメーカーにより、プレート型<sup>7)</sup>、ブロック型<sup>8)</sup>等のそれぞれの特徴、機能を有したデバイスが開発されている。当社においても上述したマイクロ加工技術を用いて、マイクロミキサーやマイクロ熱交換器などのデバイス開発を実施している。目的とするプロセスに適したマイクロデバイスを独自に設計、製作してラボ実験での検証を実施し、さらにナンバリングアップによってベンチプラントでの実証試験までを迅速に対応できる体制を整えている。また上記ラボ実験、試験運転と並行して、数値シミュレーション（流動解析および伝熱計算）により、デバイス性能の定量評価を実施している。以下に当社におけるマイクロデバイスの開発事例の一部を紹介する。

##### 4.1 熱交換器付きマイクロミキサー（非等温混合）

マイクロミキサーは原料の混合さらには反応に用いられるマイクロ化学プロセスの中核をなすマイクロデバイスである。特に反応を目的とした場合は混合と同時に処理流体の温度調節が重要となるため、熱交換機構付きのマイクロミキサーが求められていた。Fig. 4に著者らが独自に開発した非等温混合マイクロミキサー<sup>9)</sup>の外観を示す。本マイクロミキサーは処理流体用の流路と熱交換媒体用の流路を含む2種類のプレートを交互に積層してなる熱交換機構付きのマイクロミキ

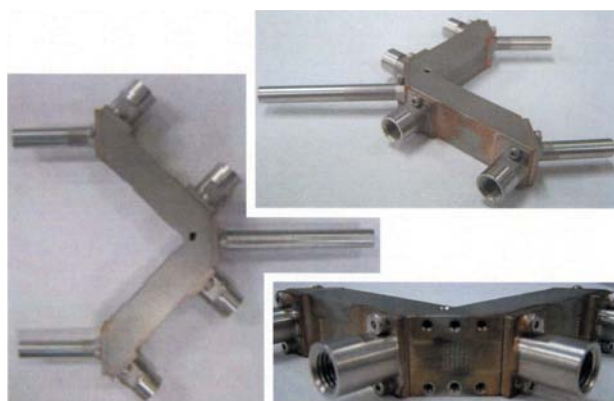


Fig. 4 The non-isothermal micro mixer.  
(channel width : 400 μm, plate number : 14)

サーであり、その構造上、2種類の流体を互いに異なる温度で混合することができる非等温混合マイクロミキサーである。

本マイクロミキサーの製作工程をFig. 5に示す。まず混合する流体を流通させる流体流路と熱媒を流通させる熱媒流路が左右対称にエッチング加工されたV字型ステンレスプレート組を必要枚数作製する。このプレート組を交互に積層して上下のハウジングブロックで挟み、拡散接合によって積層したプレートを接合してブロック化する。しかる後に処理流体及び熱媒体それぞれの供給、排出口をレーザー接合もしくはロウ接合によって取り付けて完成する。

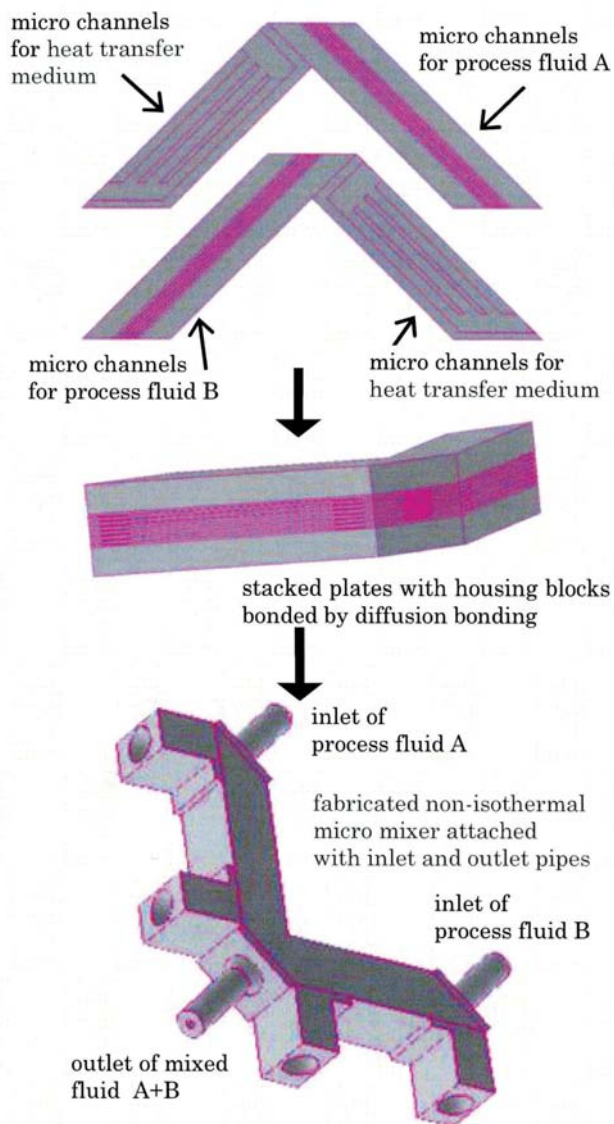


Fig. 5 Fabrication step of the non-isothermal micro mixer.

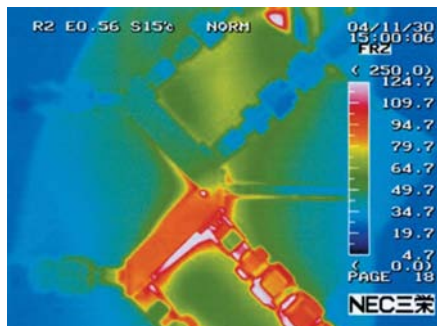


Fig. 6 Observed temperature distribution of the non-isothermal micro mixer by a thermo tracer.

本マイクロミキサーは2流体の混合に際して、所定の温度に調節できる熱交換機構を有しており、それぞれを独立に温度調節できるので、非等温混合が可能である (Fig. 6)。したがって熱に不安定な原料を冷却しておいて、加熱されたもう一方の原料と急速混合して瞬間的に反応させたり、急速冷却しながら反応晶析によって微粒子を製造するプロセス等に好適である。著者らは本マイクロミキサーを用いて後述するピフェノール合成や有機顔料微粒子合成プロセスを構築し、その有用性を確認した。

#### 4.2 急速昇温・冷却用マイクロ熱交換器

マイクロミキサーと並んで重要なマイクロデバイスであり、マイクロ化による装置能力の大幅な向上が期待できるのが熱交換器である。マイクロ熱交換器は多数のマイクロ流路群から構成されるため、単位体積あたりの伝熱面積が大きいという特徴に加え、熱移動の主抵抗の場である境膜厚みが薄くなり、伝熱係数が大幅に増大する。これらの特徴を生かしたマイクロ熱交換器がすでにいくつか開発されており、その有用性が確認されている。当社においても Fig. 7 に示す処理能力が高いプレートスタッキング型のマイクロ熱交換器を開発した<sup>10)</sup>。本マイクロ熱交換器はプロセス流体に対して温度の異なる2種類の熱交換媒体で温度制御できる熱交換器である。例えばプロセス流体の入り口側では熱媒で加熱し、出口側では冷媒で冷却することにより、本熱交換器内部で急激な温度勾配を生じさせることができる (Fig. 8)。この急速昇温・冷却用マイクロ熱交換器は急速冷却による微粒子の晶析プロセスに好適である。

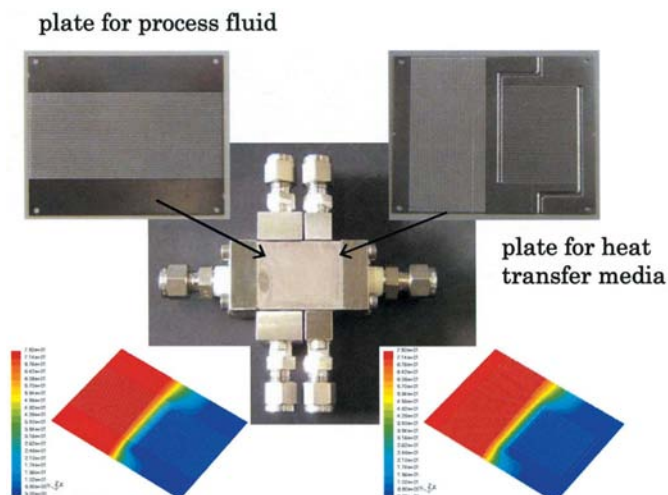


Fig. 7 The integrated double-zone micro heat-exchanger (center) and build-in plates for both process fluid (left) and heat transfer media (right).

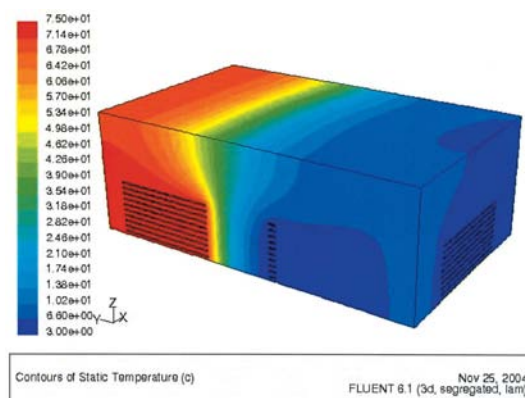


Fig. 8 Numerically analyzed temperature distribution in the integrated double-zone micro heat-exchanger (3D simulation).

#### 4.3 その他のマイクロデバイス

上記のマイクロデバイスに加えて、目的とする生産プロセスに応じていくつかのマイクロデバイス (Fig. 9, Fig. 10) を開発している<sup>11,12)</sup>。これらのマイクロデバイスの組み合わせやナンバリングアップにより、ラボスケールの検証実験からベンチプラント構築、さらには生産規模まで迅速に対応することができる。

また各種マイクロデバイスの量産体制を確立しており、低コストでの製作が可能である。加えて設置スペースが従来プラントに比して極めて小さいというマイクロ化学プロセスの特徴と相まって、プラント建設投資の大幅な削減も期待できる。

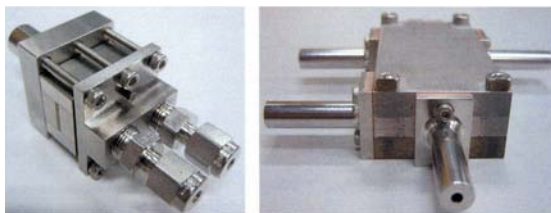


Fig. 9 Other functional micro mixers.

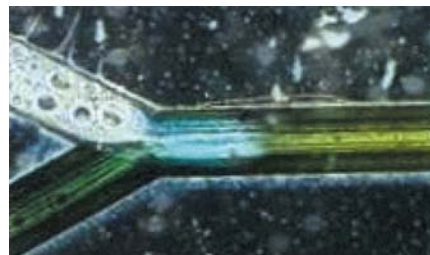


Fig. 11 Observation of Y-shape mixing point for two reactive fluids on a glass based micro reactor (channel width:500 μm).

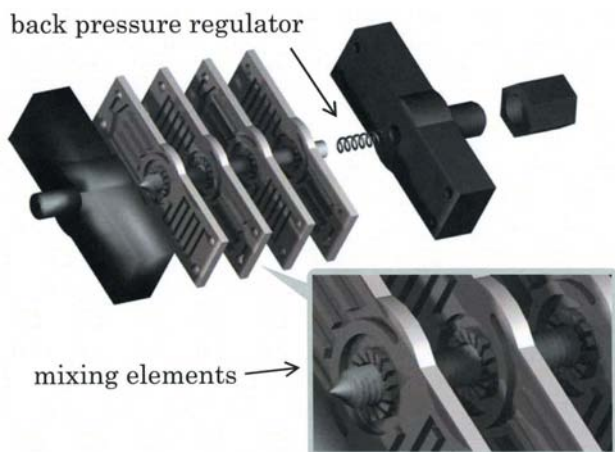


Fig. 10 The temperature and back pressure controllable micro mixer.

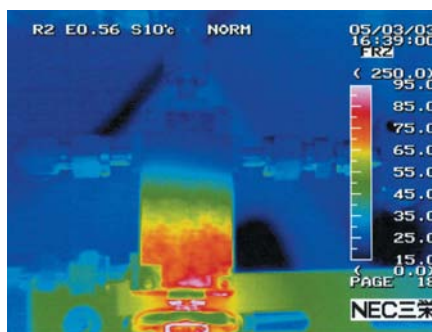


Fig. 12 Observed Temperature distribution of a micro mixer by a thermo tracer.

#### 4.4 デバイス評価技術

マイクロデバイスの設計、製作にはその特性、性能の定量的評価が欠かせない。当社では可視化デバイス（ガラス製）を用いた流動、混合状況の確認（Fig. 11）やサーモトレーサーによる装置内温度分布の把握（Fig. 12）、さらには数値シミュレーションによる流動、伝熱特性の定量解析（Fig. 13）を実施し、デバイス設計に反映させている。特に数値シミュレーションによる設計段階の定量解析は重要で、流路幅の設計や滞留部の予測、装置内温度分布解析に基づくデバイス形状の決定など、極めて重要な評価手法となっている。当社ではマイクロ加工技術とこれらの評価技術により、目的とするプロセスに最も適したマイクロデバイスの設計、製作を効率的に実施すると同時に、ラボスケールでのデータをベースにして生産規模へのスケールアップ及びナンバリングアップを迅速に行える体制を確立している。

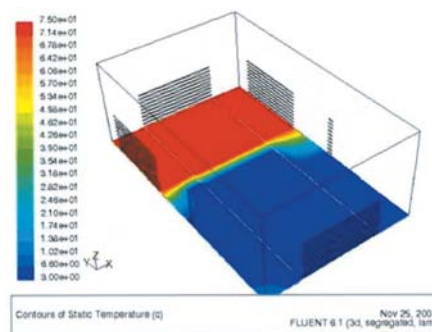


Fig. 13 Numerically analyzed temperature distribution in the integrated double-zone micro heat-exchanger.



## 5 マイクロ化学プロセスの開発

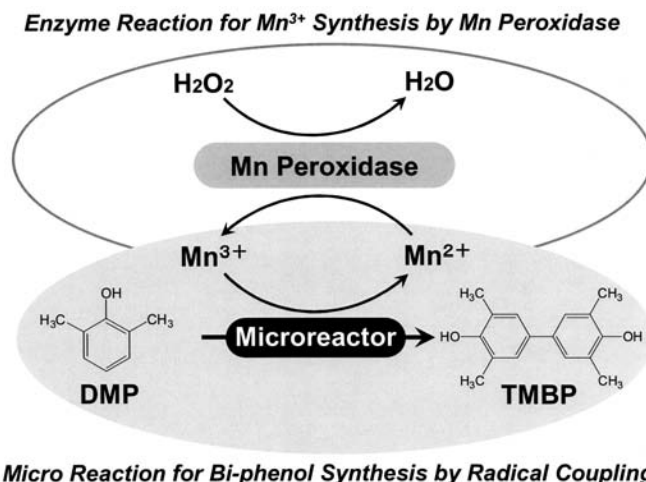
マイクロ空間の特徴を活用した各種のマイクロ化学プロセス<sup>13,14</sup>が開発されており、ベンチスケールの実証プラントによる連続運転が試みられている事例<sup>15</sup>も見られる。当社においても上述各種マイクロデバイスを用いて、主に高付加価値製品、機能性材料製造を目的としたマイクロ化学プロセスの構築を検討している。以下、当社におけるいくつかの開発事例を紹介する。

### 5.1 ビフェノール合成マイクロ化学プロセス

ビフェノール類は機能性樹脂原料として極めて重要であり、近年需要が増大している。現行の回分式プロセスでは金属触媒存在下、酸素を供給しながら有機溶媒中で数時間かけて製造されており、その生産性の低さに加えて、副生成物（多核体）が多量に発生し、精製工程の負荷が高いという問題があった。これに対して当社ではマンガンペルオキシターゼを用いる酵素法により調製したマンガン(III)（以下、 $Mn^{3+}$ ）触媒を用いて、フェノール類を水相にてラジカルカップリングするバイオプロセスを開発した。本酵素法は反応速度が速く、有機溶媒を使用しないプロセスであることから、高生産性の環境調和型プロセスとして期待されていたものの、単にフェノール類と $Mn^{3+}$ 触媒とを攪拌槽で混合したのみでは反応速度に比して混合速度が遅いため、ラジカルカップリング以外の副反応が生じて多核体が発生しやすいという欠点があった。そのためビフェノール類の収率はせいぜい60%程度にとどまり、生産性の低さや精製コストの増大が問題であった。また $Mn^{3+}$ 触媒は高温ほどラジカル化の効率が上がるが、同時に失活速度も増大するという相反する特徴も有しており、従来になかった新しい生産システムの開発が望まれていた。

そこで当社は酵素法による $Mn^{3+}$ 触媒再生プロセスと、マイクロ化学プロセスを用いた $Mn^{3+}$ 触媒によるフェノール類のラジカルカップリング反応を組み合わせたハイブリッドプロセスを開発した。本ハイブリッドプロセスはマンガンペルオキシターゼによるマンガン触媒の再生プロセスと、再生された $Mn^{3+}$ を触媒とするフェノール類のラジカルカップリングによるビフェノール合成プロセスの複合プロセスである。ジメチルフェノール（DMP）からテトラメチルビフェノール（TMBP）への合成を例に、その反応スキームをFig. 14に示す。

マンガンペルオキシターゼを触媒として過酸化水素により再生された $Mn^{3+}$ 触媒をマイクロミキサー内でDMPと急速混合し、ラジカル化してカップリングす



Micro Reaction for Bi-phenol Synthesis by Radical Coupling

Fig. 14 Reaction scheme of Bio/Micro hybrid process for bi-phenol synthesis by radical coupling in aqueous solution.

ることにより、水相にてTMBPもしくはそのキノン体を得ることができる。ここで混合速度が遅くラジカル化したDMPと未反応のDMPが混在する場合は、ラジカルカップリングせずオリゴマー化して多核体が生成して製品収率が大幅に低下する。したがってマイクロミキサーによる急速混合が好ましいものと期待された。またラジカル化の触媒である $Mn^{3+}$ は高温ほど活性が高い（Fig. 15）が同時に失活速度も増大する（Fig. 16）ので、マイクロ熱交換器によって急速昇温し、しかる後にDMPとマイクロミキサー内にて急速混合するマイクロ化学プロセスが好ましいものと考え、上述の非等温混合ミキサー（Fig. 4）およびFig17に示したラボ実験装置を用いて本プロセスを検証した。原料のDMP溶液と $Mn^{3+}$ 触媒溶液は独立に温度調節され、特に $Mn^{3+}$ 触媒溶液はDMPと混合される直前まで室温に維持され、しかる後に急速に反応温度（60～90℃）まで昇温され、あらかじめこの反応温度に維持されたDMP溶液と急速混合する。このため $Mn^{3+}$ 触媒の熱による失活はほとんど無い状態で、かつ、高温でDMPと接触させることができる。このためDMPは効率的にラジカル化される上にマイクロミキサー内で急速に混合されるので、ラジカル化されたDMPと未反応のDMPが混在して多核体を生じる副反応も大幅に抑制することが期待できる。



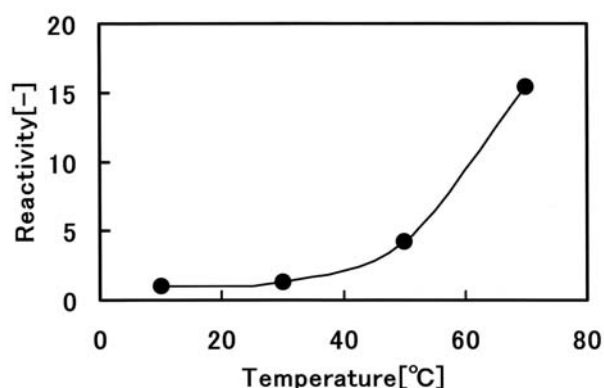


Fig. 15 Temperature dependence of the reactivity of  $Mn^{3+}$  as radical coupling initiator.

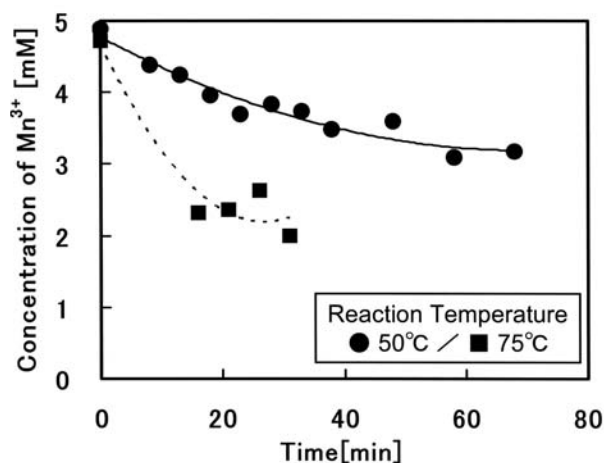


Fig. 16 Deactivation curve depend on temperature and time.

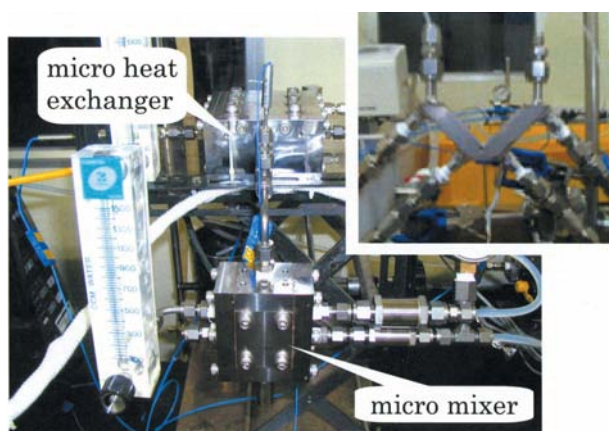


Fig. 17 The micro reactor system for bi-phenol synthesis by biochemically prepared  $Mn^{3+}$  in aqueous solution.

Fig. 18に本プロセスを用いてDMPからTMBPを合成した際の実験結果の一例を示す。製品収率はおおむね反応温度の上昇とともに増大することがわかる。これは高温ほど $Mn^{3+}$ 触媒の活性が向上するためと考えられる。 $Mn^{3+}$ 触媒とDMPの混合比率が2の場合、反応温度72°Cにおいて製品収率90%を達成しており、従来法に比して大幅な収率向上が達成された。また残存原料も2%以下に抑制されており、精製工程の省力化も達成され、環境調和型プロセスの構築が可能となった。本結果は処理流量が10~50mL/minにおける実験結果に基づいているが、より大型で流路数を増大させたマイクロリアクターを用いた検証実験において、処理流量1 L/minでも収率90%以上を達成することができた。

続いてベンチスケールのマイクロリアクターシステムを構築し、実証試験を実施した。ここで使用したマイクロリアクター1系列の処理能力は1 L/minであり、これを8系列設置してナンバリングアップの検証も実施した。本連続実証試験により最終的に8L/minの処理流量、反応温度88°Cにて製品収率95%を達成した。

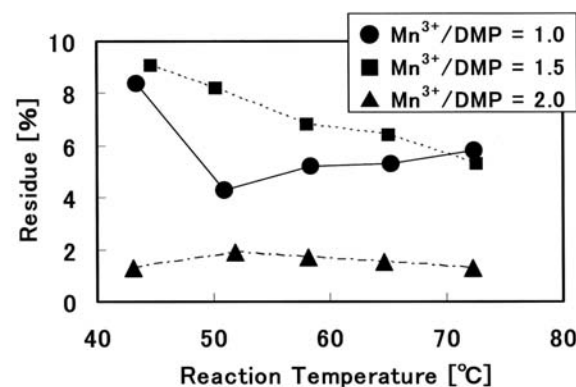
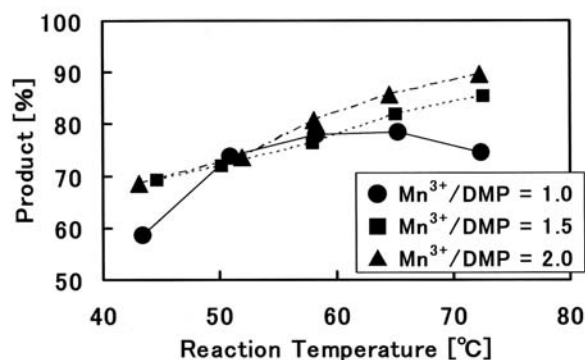


Fig. 18 Temperature dependence of product yield and residue and influence of  $Mn^{3+}$ /DMP ratio.



Fig. 19 The pilot plant of microreactor system for bi-phenol synthesis, which includes eight units of the micro mixer and the micro heat exchanger. Each series has 1 L/min processing capability.

## 5.2 高分子微粒子合成マイクロ化学プロセス

マイクロ化学プロセスの適用範囲は反応プロセスだけではなく、抽出や晶析などの物理操作プロセスにも適用可能である。例えばマイクロ熱交換器を用いた急速冷却による晶析プロセスは微粒子合成プロセスに好適である。当社では塗料、合成樹脂の各種添加剤として重要なワックス微粒子合成マイクロ化学プロセスの開発を実施している。近年の傾向としてより微細なワックス微粒子が求められており、その要求レベルは1  $\mu\text{m}$ 以下に達している。これに対して従来のワックス微粒子は攪拌式回分法による晶析もしくはビーズミルを用いた粉碎プロセスにて製造されてきた。しかしながら従来の晶析法では冷却速度に限界があるため、粒子径は数十  $\mu\text{m}$ 程度にとどまり、粉碎法では粗大粒子が残留しやすく、その粒子形状も針状化しやすい等、現在の要求品質に対応しがたい状況になりつつある。そこで著者らはマイクロ熱交換器を用いた急速冷却法によるマイクロ晶析プロセスを構築し、サブミクロンスケールのワックス微粒子合成を実施した<sup>16)</sup>。Fig. 20 にラボ実験装置を示す。本プロセスでは既述の急速昇温・冷却用マイクロ熱交換器 (Fig. 7) を使用している。本マイクロ熱交換器の入り口側では熱媒によりワックスの溶融、溶解温度以上に加熱され、これが出口側の冷媒にて急速冷却されてワックス微粒子が析出する。Fig. 8の数値シミュレーション図のごとく、マイ

クロ熱交換器内にて急激な冷却によりワックスの微粒子核が生成するので、この析出した核はほとんど成長することなく排出され、従来法に比して微細な粒子が得られる。本マイクロ晶析法ではマイクロ熱交換器入り口側の熱媒温度が50℃ (出口側は0℃の冷水を通水) のとき、ワックス溶液の流量が実験した15~75g/minの全範囲において平均粒子径1  $\mu\text{m}$ 以下を達成した (Fig. 21)。また得られたワックス微粒子はFig. 22に示したようにほぼ球形で、粗大粒子や針状粒子も含まないので、製品品質も極めて優れている。



Fig. 20 Experimental apparatus of wax particle synthesis by crystallization method in the integrated double-zone micro heat-exchanger.

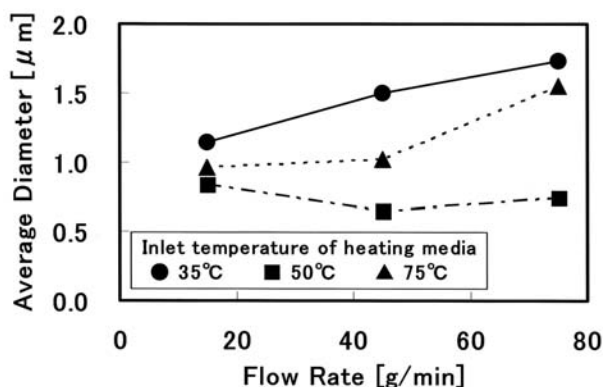


Fig. 21 Flow rate dependence of average diameter of wax particle manufactured by crystallization method in the integrated double-zone micro heat-exchanger.

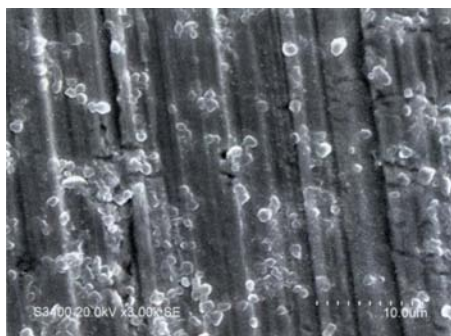


Fig. 22 SEM image of wax particles manufactured by crystallization method in the integrated double-zone micro heat-exchanger.

### 5.3 有機顔料微粒子合成マイクロ化学プロセス

有機顔料微粒子合成マイクロ化学プロセスについても検討している。有機顔料は印刷インキや塗料の着色剤として重要であり、当社の主力製品の一つである。なかでも特に青色着色剤として最も重要な銅フタロシアニンのマイクロ化学プロセス構築を検討した。現状の銅フタロシアニン製造プロセスでは反応工程に長時間を要する上、得られた顔料が針状の粗結晶であり、形状、粒子径を整えるための顔料化工程に多大の労力を要するなどの問題点もあり、より効率的な製造方法の開発が求められている。そこで本研究では急速熱交換や厳密な滞留時間制御が可能なマイクロ化学プロセスを適用し、結晶成長を抑制した微細な銅フタロシアニンを短時間で合成するマイクロ化学プロセスの開発を検討した。小規模プラント実験装置の概観をFig. 23に示す。本実験装置は上述の非等温混合ミキサーを用いて急速加熱、混合を行って銅フタロシアニン微粒子を合成し、しかる後に得られた微粒子の結晶成長を抑制するために急速冷却して反応停止剤（塩酸水）と混合する熱交換機構付きのマイクロミキサーを接続したマイクロリアクターシステムである。

本プロセスにより従来法では数時間を要していた反応時間が2分程度にまで短縮され、また従来法では数百 $\mu\text{m}$ にも及ぶ粗大粒子であったものが、本マイクロ化学プロセスにより、大幅に結晶成長が抑制され、数 $\mu\text{m}$ 程度にまで微細化できた (Fig. 24)。

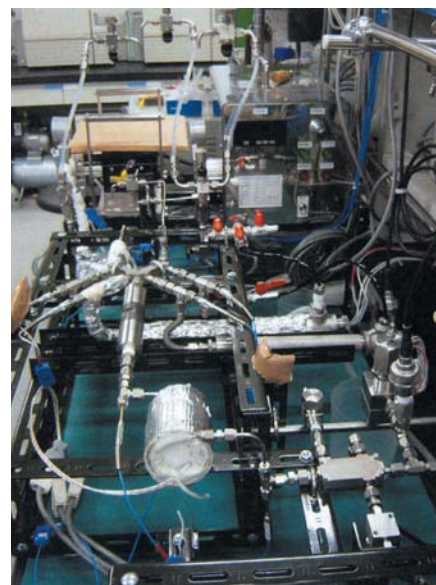


Fig. 23 The micro reactor system of organic pigment synthesis.



Fig. 24 SEM image of Cu phthalocyanine synthesized in the micro reactor system.

## 6 結語

独自開発したマイクロデバイスを用いてファインケミカル製品及び機能性微粒子などのマイクロ化学プロセス開発事例を紹介した。すでに基礎研究段階を終了し、ベンチスケールでの実証試験を開始している案件もあり、実際の生産現場に導入される日も近いものと思われる。その他の機能性化学品や高分子材料にも展開を図っており、単なる生産効率化や省力化だけでなく、マイクロ化学の特徴を生かした新規製品の開発にも期待が持てる段階に至っている。今後はマイクロデ



バイスの設計，製作技術のさらなる高度化およびコストダウンを図るとともに，各種プロセスへの応用事例を拡大させ，一つでも多くの実用化事例を築くよう努めたい。

本報記載の成果の一部は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）プロジェクト「マイクロ分析・生産システム」およびNEDO助成「バイオプロセス実用化開発」において達成されたものである。



大日本インキ化学工業(株)  
R&D本部 生産技術研究所  
基盤プロセス開発グループ  
研究主任  
村田 秀之  
MURATA Hideyuki



大日本インキ化学工業(株)  
R&D本部 生産技術研究所  
基盤プロセス開発グループ  
主任研究員  
石山 文彦  
ISHIYAMA Fumihiko

## 参考文献

- 1) 吉田潤一，“マイクロリアクター”，シーエムシー出版，2003
- 2) 吉田潤一ら，“マイクロリアクタテクノロジー”，(株)エヌ・ティー・エス，2005
- 3) Wolfgang Ehrfeld, Volker Hessel, Holger Löwe "Microreactors", WILEY-VCH, 2000
- 4) フォルシュングスツェントルム カールスルーエ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング, WO97-16239, 特表平10-512197(1998)
- 5) クラリアント・インターナショナル・リミテッド, 特開2002-12788
- 6) 大日本インキ化学, 特開2006-181525
- 7) Klavs F. Jensen, *Chemical Engineering Science*, **56**, 293-303 (2001)
- 8) 山武, 特開2002-346354
- 9) 大日本インキ化学, 特開2006-159065
- 10) 大日本インキ化学, 特開2006-220319
- 11) 大日本インキ化学, 特開2007-136411
- 12) 大日本インキ化学, 特開2006-281008
- 13) T. Iwasaki and J. Yoshida, *Macromolecules*, **38**, 1159-1163 (2005)
- 14) クラリアント・ゲーエムベーハー, 特開2002-155221
- 15) 平成17年度マイクロ分析・生産システムプロジェクト成果報告会講演要旨集(2006), マイクロ化学プロセス技術研究組合
- 16) 大日本インキ化学, 特開2007-119549



大日本インキ化学工業(株)  
R&D本部 生産技術研究所  
基盤プロセス開発グループ  
グループマネージャー  
飛澤 猛  
HIZAWA Takeshi



## Wide Color Gammut Printing System “DIC Six Color System”

### DIC広色域印刷ソリューション「DICシックスカラーシステム」

オフセットインキ技術本部

森原 康博

#### <開発の背景>

一般商業印刷では、印刷物の高品位化・高付加価値化を目的に、一般の4色プロセス印刷より色数を増やした6色プロセス印刷等の多色印刷手法が提案されています。また、パッケージ印刷の様に特色インキを常用する印刷では、特色インキの調色、印刷内容が替わるたびに必要となる胴洗浄が負担になっており、この対策としても、多色印刷への対応ニーズが顕在化してきています。

しかし、こうした多色印刷は、主に使用されているインキの耐光性が弱く、用途が限定される問題を抱えています。また、製版から印刷の作業工程で高度な技術と専門ノウハウが必要とされるのに加え、標準印刷条件などの諸仕様が確定しておらず、多色印刷構築は、印刷会社独自では難しい状況となっています。

こうしたニーズ・課題に対応すべく、“DICシックスカラーシステム”を開発しました。同システムは、新規に開発した6色プロセスインキと6色印刷に必要なノウハウをシステム化し提供するものです。その核となるインキは、耐光性があり、また紫外線硬化型（UVインキ）もラインアップするため、用途の拡大が図れます。スクリーニングは、実用的なFM20ミクロン相当を採用。モアレが排除でき、また6色印刷との相乗効果により色再現域は一般4色プロセス印刷との対比で約135%の拡大が図れます。また、標準印刷条件と6色分解に必要なICCプロファイル、そして基本ワークフローを用意しており、これらを導入することで、6色印刷の早期立ち上げが実現できます。

#### <製品の特徴>

##### ●メリット

##### (1) 色再現域の拡大による品質の差別化

色再現域の拡大により、高品位な写真画像再現、イラスト等の色指定幅の拡大、CG画像を代表とするRGB画像のより忠実な再現を実現できます。

##### (2) 作業負荷軽減による生産性の向上

特色インキを6色プロセスインキに置き換えられるため、特色インキの調色やインキの色替えの作業を省くことができ、生産性の向上にも威力を発揮します。

##### (3) 幅広い用途に、様々な原反に適用

耐光性顔料を使用することにより、表紙、ポスター、パッケージなど幅広い用途に展開できます。油性タイプ、UVタイプのインキをラインアップしており、プラスチックや合成紙など様々な原反に適用できます。

##### ●6色プロセスインキの色相

色再現域を拡大するために、独自の6色プロセスインキを開発しました。一般の4色プロセスインキは、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックで構成され、特に鮮やかさが求められるオレンジやグリーンの色を、オレンジはマゼンタとイエロー、グリーンはシアンとイエローの掛け合わせで再現することから、十分な鮮やかさを出せず課題となっていました。そこで“DICシックスカラーシステム”のインキは、一般の4色プロセスインキの構成に、単色インキとしてオレンジとグリーンを加えています。一方、シアンとマゼンタの中間域にあたるブルーバイオレットは、マゼンタの色相をブルー寄りに設定することでこの領域の拡大を実現しています（Fig. 1）。

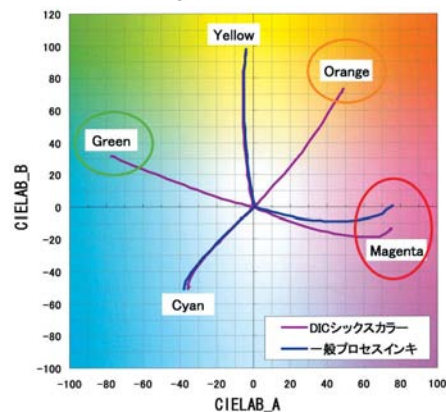


Fig. 1 6色プロセスインキの色相

##### ●耐光性の付与

一般的に耐光性の高い顔料を使用すると、色が濁る傾向にありますが、独自の色（顔料）選定を行い、耐光性と色再現域拡大の両立を実現しました。耐光性のレベルは、Fig. 2を参照して下さい。

##### ●色再現域の拡大

“DICシックスカラーシステム”の色再現域は、一

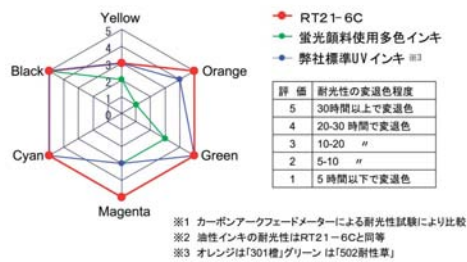


Fig. 2 耐光性比較 UVインキ

般の4色プロセス印刷との対比で135%拡大しています。これを当社の色見本帳“DICカラーガイド”，及び“DICカラーガイドパート2”に記載する1280色に対する再現率で見ると，“DICシックスカラーシステム”では約94%がカバーできることになります。

また，Fig. 3は，“DICシックスカラーシステム”の色再現域と，印刷で使用する画像をコンピューターで処理する際に主に使われるAdobeRGBの色再現域とを比較したものです。AdobeRGBの色再現域は，一般の4色プロセス印刷ではカバーできない程大きいものですが，“DICシックスカラーシステム”の色再現域は，AdobeRGBの色再現域の大部分をカバーしており，このことは，画像を作成・加工するデザイナーがコンピューター上でイメージした色の大部分が印刷で再現できることを現しています。

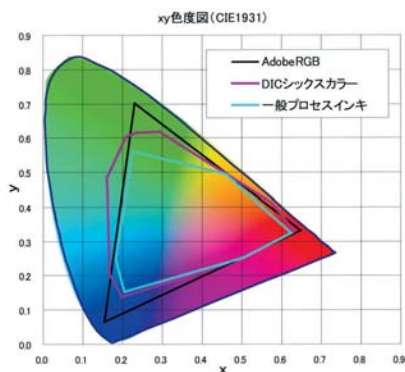


Fig. 3 xy色度図(CIE1931)における色再現域の比較

●導入から立ち上げまでのサポート

網点小さいFMスクリーニングの使用，またICCプロフィールを用いた6色分解，安定した印刷を行うための印刷標準化など，各工程で高度な技術とノウハウが必要とされますが，着実に，かつ短期間で立ち上げられるよう，以下の手順によるサポートを行います。

(1) ユーザーとの打ち合わせ

6色印刷の説明や標準印刷条件の仕様打ち合わせを行います。

(2) ユーザーでのテスト印刷

Fig. 4に示すテストチャートによる印刷とその評価を通じて，印刷標準化を図ります。



Fig. 4 DICシックスカラーシステム テストチャート

(3) ユーザー個別ICCプロフィールの作成

上記(2)の印刷物から絵柄の6色分解用に使用するICCプロフィールを作成します。

(4) 実運用に向けたOJT

最後に，6色印刷の実作業に立ち会い，特にノウハウが必要な画像の分解工程，及び印刷の標準化を中心としたOJTを行います。

●製品への展開例

Fig. 5は，“DICシックスカラーシステム”により製品化された例です。デザイン性が重要視される高級カタログ，耐光性が求められるジグソーパズル等，また特色を6色プロセスに置き換えた食品パッケージ等が製品化されています。



Fig. 5 DICシックスカラーシステムによる製品例

<将来の展望>

多色印刷の実用化は始まったばかりです。今後は，さらなる印刷品質向上を目指して，ICCプロフィールの精度向上，インキの改良を図って行きたいと思います。また，“DICシックスカラーシステム”の普及を図るべく，デザイナーや印刷を発注するお客様への情報宣伝活動や，他の印刷方式への応用展開も図って行きたいと思います。

お問い合わせ先

東京工場  
 インキ機材グループ  
 フィールドサービス技術グループ  
 TEL:03-5329-2645

# High Tg Hyperbranched Imide Resin for Coatings “UNIDIC® V-8000” Series

## 塗料用高耐熱性ハイパーブランチイミド樹脂「ユニディック® V-8000」シリーズ

樹脂第一技術本部

村上 晃一，一ノ瀬 栄寿

### <開発の背景>

ポリイミド樹脂は、耐熱性、電気特性、機械強度に優れ、エレクトロニクス分野をはじめさまざまな分野で使用されています。一般的にポリイミド樹脂は、フィルムやその前駆体溶液として提供されていますが、フィルムは成形、加工、塗工が困難であり、前駆体はイミド化工程に300℃以上の高温が必要である等、いずれも応用面での限定を受けるものです。

当社は、汎用の有機溶剤への溶解性がよく電気特性や耐熱性に優れたポリイミド樹脂を提供することを目的とし、エポキシ樹脂と硬化可能な熱硬化型ハイパーブランチイミドを開発致しました (Fig. 1)。このハイパーブランチイミドは、①溶剤溶解性、②硬化性、③耐熱性に優れた特長を示します。

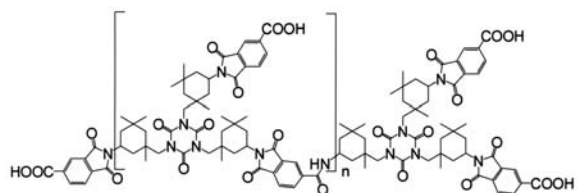


Fig. 1 Model Structure of Hyperbranched Imide Resin

### <製品の特徴>

#### ●溶剤溶解性

通常ポリイミド樹脂は難溶性ですが、多分岐構造により結晶性が抑制され、低分子量化されたハイパーブランチイミドは優れた溶剤溶解性を示します。

Fig. 2は、ハイパーブランチイミドのエチレンジグリコールアセテート溶液であり、その外観は濁りのない黄色溶液です。ハイパーブランチイミドはエポキシ樹脂と配合した後も安定な溶液として存在し、塗料として取り扱うことが可能です。

当社は、本技術を利用して、構造及び塗膜物性の異なる2種類のハイパーブランチイミド“ユニディックV-8000”，“ユニディックV-8001”を開発致しました (Table 1)。

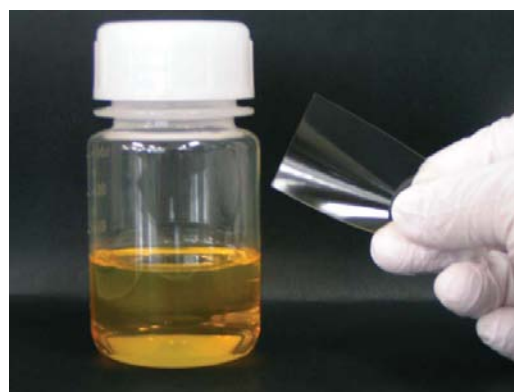


Fig. 2 Hyperbranched Imide Solution and Film (solvent: Diethylene glycol mono methyl ether acetate)

#### ●硬化性

ハイパーブランチイミドは末端部位にCOOH基を有しているため、エポキシ樹脂との2液硬化が可能です。分岐構造であるために線状構造のものに対して様々なエポキシ樹脂との相溶性が良好であり、硬化物性も良好です。以下に硬化物性の一例を紹介致します。

Table 1 Specification of Hyperbranched Imide

	UNIDIC	
	V-8000	V-8001
Appearance	Clear Yellow	Clear Yellow
N.V.(%)	44 - 50	45 - 55
Viscosity(Pa·s, at 25°C)	45 - 75	1 - 20
Acid Number (solution)	38 - 48	50 - 70
Solvent	Diethylene glycol mono methyl ether acetate	γ-Butyrolactone
Characteristic	High Tg	Ultra High Tg

Table 2 Film Performance of Hyperbranched Imide Cured with Epoxy Resin

	V-8000	UNIDIC V-8001	Phenol Novolac
Epoxy resin % on solid	33	33	70
Film Appearance	Pale Yellow	Pale Yellow	Pale Yellow
Pencil Hardness	2H	3H	2H
Elastic Modulus(GPa)	1.9	2.1	1.5
Elongation(%)	5	5	2
Tg(°C, tan δ max, DMA)	260	>300	160

Curing condition: Epoxy:o-Cresol novolac epoxy (epoxy equivalent = 215 g/eq), Epoxy curing catalyst 1 wt%, Film thickness 70 μm, Preheating 100°C×30 min, Heating 170°C×60 min

●耐熱性

“ユニディックV-8000”をオルソクレゾールノボラック(OCN)型エポキシ樹脂(m.p. 80°C, エポキシ当量(EE)=215 g/eq)と200°Cで硬化させた塗膜は、270°Cものガラス転移温度(Tg)を有します(Fig. 3)。この値は一般的なフェノールノボラック/OCN型エポキシの硬化塗膜に対し、100°C以上も高い値です。さらに、“ユニディックV-8000”は150°Cからのエポキシ硬化が確認されており、低温硬化性にも優れています。より高温で硬化させた方がTgの高い塗膜が得られますが、150°C硬化においても240°C以上のTgを有する塗膜を得ることができます。本樹脂が高い耐熱性を有している理由は、分岐構造のため塗膜の架橋密度が大きく、かつイミド構造等の剛直な構造を有するためです。

また、超高Tgタイプである“ユニディックV-8001”は、150°CにおいてもTgが300°Cを超える非常に高耐熱性の塗膜を形成致します。

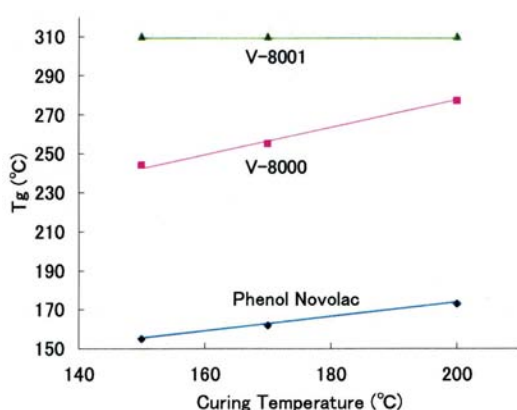


Fig. 3 Film Tg vs. Curing Temperature

さらに、種々のエポキシ硬化剤と組み合わせることにより、異なる性能の塗膜を得ることができます。Fig. 4では、一例として、“ユニディックV-8000”と種々エポキシとを硬化させたときの塗膜のTgを示します。ナフタレンジイマー系エポキシであるNP

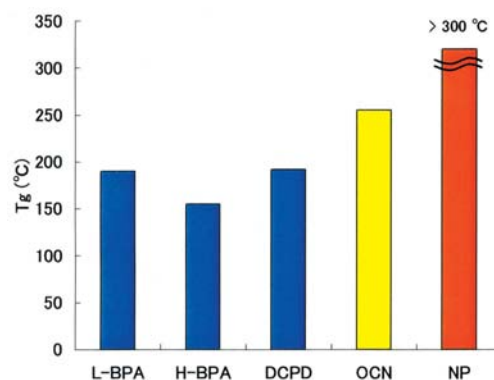


Fig. 4 Cured Film Tg of UNIDIC V-8000 / Several Epoxy Resin  
L-BPA (液状ビスフェノールA型, EE = 188g/eq), H-BPA (L-BPAのオリゴマータイプ, m.p. 85°C, EE = 643 g/eq), DCPD (ジシクロペンタジエン型, m.p. 62°C, EE = 264 g/eq)

(m.p. 93°C, EE = 163 g/eq)と硬化させた場合、300°Cを超えるTgを有する塗膜が得られます。

●塗膜性能

溶剤可溶性ハイパーブランチイミドの硬化塗膜は、汎用のエポキシ/フェノール硬化塗膜と同等以上の機械強度を有しています。“ユニディックV-8001”は特に良好な機械物性を有しており、熱硬化性樹脂の中でも表面硬度に優れています (Table 2)。

<今後の展望>

ハイパーブランチイミドは優れた耐熱性を有しながら塗工性、加工性に優れた新しい材料であり、電子材料を筆頭に様々な分野で注目が集まっています。当社ではハイパーブランチイミドの多様な変性タイプも検討しており、用途に合わせた高機能性材料として開発を進めています。

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



# Pressure Sensitive Adhesive Tape for Mobile Phone “DICTAT®”, “DAITAC®”Series

## 携帯電話用高機能粘着製品「DICTAT®」, 「DAITAC®」シリーズ

タック技術本部

高橋 佑輔, 田邊 弘介

### <開発の背景>

近年、携帯電話には、本来の通信機能に加え、音楽配信、カメラ、ワンセグ、GPS、フェリカ等、様々な機能が追加され、私たちの日常生活に不可欠な存在となっています。さらに、消費者はより薄型でスタイリッシュな携帯端末を好む傾向があり、折り畳み式で世界最薄11.4mmの携帯端末が販売され話題となりました。携帯電話メーカー各社は、多機能化とさらなる薄型化の両立に、しのぎを削っています。これら携帯端末には、様々な粘着製品が使用されています。使用例をFig. 1に示します。

今日、ワンセグの普及により、表示画面は3インチオーバーとさらなる拡大傾向にあります。液晶パネルを保護するスクリーンパネルも、アクリル樹脂に比べ薄く剛性の高い強化ガラスの採用が始まっています。

当社は、携帯電話メーカーが持つ潜在ニーズをいち早く察知し、携帯端末の「薄型化」と「多機能化」に貢献できる粘着製品“DICTAT”, “DAITAC”シリーズを開発上市しました。

### <製品の特徴>

#### ●『業界最高水準の表面硬度を実現』 飛散防止用ハードコート粘着フィルム“DICTAT HC1100”

当社は、強化ガラス製スクリーンパネルが破損した場合の安全性を考慮し、ガラス表面に貼ることで、「優れた飛散防止性能」と「ガラス強度向上」が付与

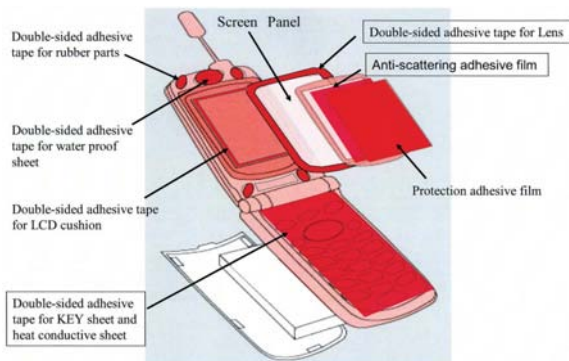


Fig. 1 Application of Adhesive Tapes for Mobile Phone

できる粘着フィルム“DICTAT HC1100”を開発上市しました。“DICTAT HC1100”の構成をFig. 2に、飛散防止性能をFig. 3, 特性をTable 1に示します。

“DICTAT HC1100”は、ガラス最表面に貼られることから、「傷つき難さ」すなわち優れた表面硬度が要求されます。当社は、新規に開発した低収縮性の特殊高硬度ハードコート剤をポリエステルフィルム表面に精密コーティングすることで、粘着剤付きで業界最高水準の「表面鉛筆硬度2H以上」の達成に成功しました。

国内携帯電話メーカーは、安全性の面からガラスパネル表面に、飛散防止用粘着フィルムの貼付を検討中であり、“DICTAT HC1100”は携帯電話メーカー各社で高い評価を受けています。

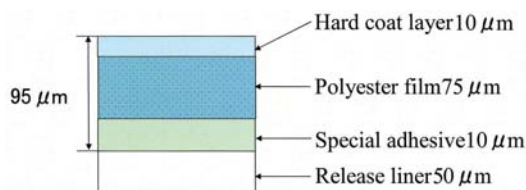


Fig. 2 Construction of DICTAT HC1100

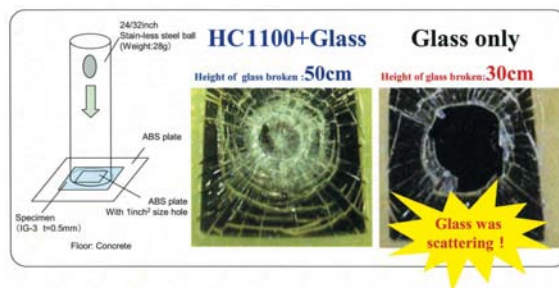


Fig. 3 Anti-scattering Ability of DICTAT HC1100

Table 1 Properties of DICTAT HC1100

	Unit	HC1100
Tape thickness	μm	95
Adhesion (IG3)	N/25mm	6.0
Pencil hardness (JIS-K-5600)	-	3H
Pencil hardness [with adhesive](JIS-K-5600)	-	2~3H
Wear resistance test (JIS-K-5600)	-	good
Transparency (JIS-K-5600)	%	93.0
Haze (JIS-K-5600)	%	0.1

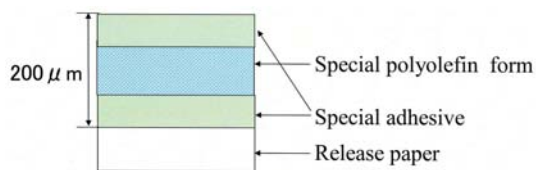


Fig. 4 Construction of DAITAC #8402B Black

Table 2 Properties of DAITAC #8402B Black

	Unit	#8402B Black
Tape thickness	μm	200
Peel strength	ABS N/20mm	15.0
Push strength	ABS N/4cm <sup>2</sup>	140
Holding Power (40°C, 1kg)	mm/1hr	2>
Water resistance test*	[IPX]	Class 7

\* Mobile phone manufacture tested

● 『粘着シートで防水性を付与』 薄型発泡体両面接着テープ “DAITAC #8402Bクロ”

“DAITAC #8402Bクロ”は、薄型発泡体基材の両面に耐久性に優れた特殊アクリル系粘着剤をコーティングした両面接着テープです。“DAITAC #8402Bクロ”の構成をFig. 4に、特性をTable 2に示します。

独立発泡構造を有する特殊発泡基材の柔軟性により、携帯電話部材の凹凸に追従し優れたシール性を発揮します。“DAITAC #8402Bクロ”を採用した携帯端末は、生活防水レベルのJIS防水規格「IPX7等級\*」を満足しています（\*携帯端末メーカーによる評価）。

● 『業界最高水準の薄さを実現』 極薄型両面接着テープ “DAITAC #8603TNW-10”

携帯電話に実装される部品には、長時間使用すると非常に高温になるものがあります。過度な温度上昇防止のため、熱を面方向に拡散し低温化させる放熱用グラファイトシートを、発熱部品表面に貼る対策が普及しています。しかし、グラファイトシートは層間の強度が著しく弱いため、グラファイトシートを2枚の粘着シートでラミネートした形状で使用されています。ラミネートにより厚みが増加するため、可能な限り薄手の粘着シートが要望されていました。

当社は、精密コーティング技術を駆使し業界最高水準の厚さ10μmを達成した極薄型の両面接着テープ“DAITAC #8603TNW-10”を開発上市しました。国内外の携帯端末の薄型化に貢献しています。“DAITAC #8603TNW-10”の構成をFig. 5に、特性をTable 3に示します。

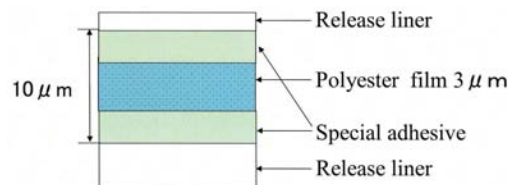


Fig. 5 Construction of DAITAC #8603TNW-10

Table 3 Properties of DAITAC #8603TNW-10

	Unit	#8603TNW-10
Tape thickness	μm	10
Peel strength	SUS N/20mm	8.0
at 180°	PC	7.5
Holding Power (70°C, 0.5kg)	mm/24hr	1>

＜将来の展望＞

携帯電話に使用される“DICTAT”，“DAITAC”の新製品，飛散防止用ハードコート粘着フィルム“DICTAT HC1100”，薄型発泡体両面接着テープ“DAITAC #8402Bクロ”，極薄型両面接着テープ“DAITAC #8603TNW-10”についてご紹介しました。

これら新製品は、携帯電話メーカーの要求である「多機能化」や「薄型化」に貢献できる製品であると確信しています。

2008年の北京オリンピック，2010年の上海万博を目前に，世界の携帯電話市場の急速な成長が予測されています。

当社粘着製品“DICTAT”，“DAITAC”シリーズは，世界市場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

# Pressure Sensitive Adhesive Tape for Flat Panel Display Television “DAITAC® #8810MB-W, #8810TDR”

## 薄型テレビ用両面粘着テープ「DAITAC® #8810MB-W, #8810TDR」

タック技術本部

老田 健次, 市原 伸一

### ＜開発の背景＞

近年、液晶テレビ、プラズマテレビなど、いわゆるフラットパネルディスプレイを用いた薄型テレビは、地上波デジタルテレビ放送の開始などと相まって普及が進んでいます。これら薄型テレビには、接着信頼性に優れる、厚みが均一である、デザインの自由度が大きく部品の小型化・軽量化に貢献できる、瞬時に接着力を発揮するため自動化できる、部品の一括生産・現場組み立てが可能となるなど様々な利便性から、粘着製品が使用されています。粘着製品の使用例をFig. 1に示します。薄型テレビでは、大画面化、薄型化が進んでおり、これに対応する部品や材料の設計変更に伴って粘着製品にも優れた接着信頼性や加工適性が要求されています。さらに、消費者ニーズの変化に伴いパネルのデザインについても、部品や材料の意匠性が重要視される傾向があります。また、家電リサイクル法の施行やシックハウス対策など環境、安全、健康面への配慮も要求され、粘着製品についても、テレビ解体時の材料の剥がし易さ（リサイクル適性）やシックハウスの原因物質とされるホルムアルデヒドやトルエンなどVOC（揮発性有機化合物）の低減が求められつつあります。

当社は、これら薄型テレビメーカーや消費者の求める接着信頼性、加工適性及び意匠性に優れる両面粘着テープ“DAITAC #8810MB-W”，リサイクル適性と低VOCを両立した両面粘着テープ“DAITAC

#8810TDR”を開発上市しました。

### ＜製品の特徴＞

●接着信頼性、加工適性、意匠性（艶消し性）に優れるスピーカーネット固定用両面粘着テープ“DAITAC #8810MB-W”

当社は、スピーカーネットの固定用に、接着信頼性及び加工適性に優れ、長期間経過後でも粘着面の艶消し性を保持することでスピーカーネットの意匠性を向上した両面粘着テープ“DAITAC #8810MB-W”を開発上市しました。“DAITAC #8810MB-W”の構成をFig. 2に、艶消し性をFig. 3に、特性をTable 1に示します。

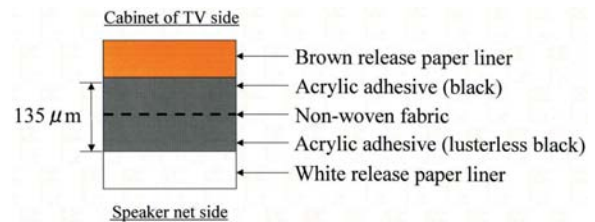


Fig. 2 Construction of DAITAC #8810MB-W

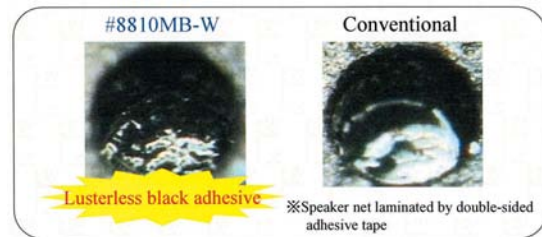


Fig. 3 Degree of Luster on the Surface of Adhesive

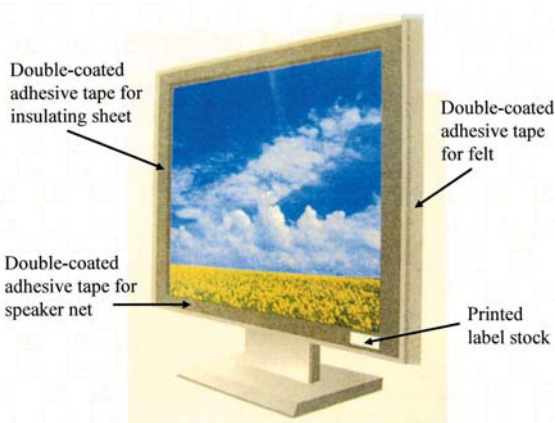


Fig. 1 Application of Adhesive Tapes for Flat Panel TV

Table 1 Properties of DAITAC #8810MB-W

	Unit	#8810MB-W		
		Brown release paper liner side	White release paper liner side	
Peel strength at 180° angle	SUS HIPS PET	N/20mm	15.0 13.8 13.7	13.6 11.5 12.0
Holding power (40°C, 1kg)	mm/hr		1 >	1 >
Adhesive strength at 90° angle and constant stress 23°C, 0.3kg/10mm SUS	mm/hr		10.0	18.0



スピーカーネットは、パンチング穴を通して両面粘着テープの粘着面が光って見えるため、意匠性の点から、粘着面の艶消し性が要求されます。当社は、粘着剤のバルク設計と粘着表面粗さ制御技術により、長期間経過後でも粘着面の艶消し性を保持することに成功しました。

最近の薄型テレビでは、欧米向けモデルを中心に黒光沢調の高級感のあるデザインが採用されており、スピーカーネットの意匠性も重要視されるため、“DAITAC #8810MB-W” がスピーカーネットの意匠性向上に貢献しています。

●リサイクル適性と低VOCを両立したリサイクル部材固定用両面粘着テープ“DAITAC #8810TDR”

当社は、構成部品や材料への接着信頼性とテレビ解体時の材料の剥がし易さ（再剥離性）を兼ね備え、かつ、シックハウスの原因物質とされるトルエンを原料として用いないトルエンフリー型両面粘着テープ“DAITAC #8810TDR”を開発上市しました。“DAITAC #8810TDR”の構成をFig. 4に、両面粘着テープから発生するVOC量をFig. 5に、再剥離性能を

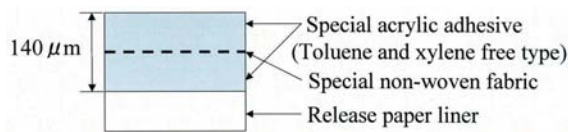


Fig. 4 Construction of DAITAC #8810TDR

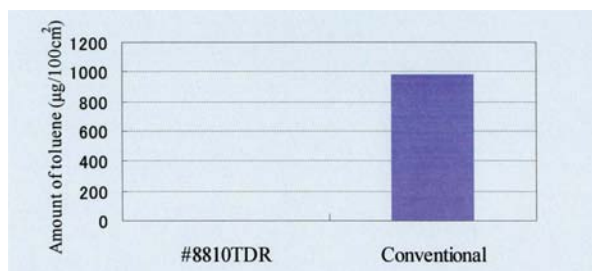


Fig. 5 Amount of Toluene Vaporized from Double-coated Adhesive Tape



Fig. 6 Removability of DAITAC #8810TDR

Table 2 Properties of DAITAC #8810TDR

		Unit	#8810TDR
Peel strength at 180° angle	SUS	N/20mm	15.0
	ABS		16.0
	HIPS		15.0
	PC/ABS		16.0
Holding power (40°C, 1kg)		mm/hr	1 >
Adhesive strength at 90° angle and constant stress 23°C, 0.3kg/10mm ABS		mm/hr	6
Removability after 7 days at 60°C・90%RH	Galvanized steel		Good
	PC/ABS		Good
	HIPS		Good

Fig. 6に、特性をTable 2に示します。

“DAITAC #8810TDR”は、トルエンフリー型でありながら新規に開発した高性能粘着剤と高強度不織布の採用により、従来の両面粘着テープと同等の接着信頼性と再剥離性を達成しました。また、ガスクロマトグラフィ（ヘッドスペース法）による発生ガス量の測定にて、トルエンの発生がほとんどないことを実証しています。

家電製品メーカー各社は、従来のリサイクル設計に加えて、製品から発生するVOC低減にも着手し始めており、“DAITAC #8810TDR”は、薄型テレビを始めとした各種家電製品におけるリサイクル適性付与及びVOC低減に貢献しています。

<将来の展望>

今後、薄型テレビは、2008年の北京オリンピック、2011年のアナログテレビ放送終了などにより、さらなる市場の成長が予測されています。また、大画面化、薄型化がより進むものと予想され、粘着製品にも、使用面積の増大に伴う環境調和へのさらなる対応や、部品、材料、デザインの設計仕様変更への適応などが求められています。

当社は、粘着製品の開発を進め、薄型テレビの設計における接着信頼性、意匠性、リサイクル適性の向上やVOCの低減に貢献していく所存です。

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



## Light Diffusion Film “LUMISTAR®” Series Pursue the Improvement of Uniformity of LED Back Light Unit

### LEDバックライトの見栄え品質向上を追求する光拡散フィルム「LUMISTAR®」シリーズ

電子情報材料技術統括本部

中川 聡, 嵯峨 隆一

#### <開発の背景>

液晶ディスプレイは、液晶表示素子とその背面に配置されるバックライトユニット (BLU) から構成されています。小型液晶ディスプレイ用BLUの構成図をFig. 1に示します。光拡散フィルムは、光源 (発光ダイオード (LED)) から導光板を通して出射される光を拡散させることにより、BLU面内での輝度を均一化すると同時に、正面方向の輝度を向上させる働きをもっています。

しかしながら、LED光源の近傍では輝度の高い箇所が部分的に発生するため、面内での輝度の均一性をさらに高めて見栄え品質を向上させる光学設計が強く求められています。

当社では、こうした見栄え品質の向上要求に対応して、高遮蔽ストライプ付き光拡散フィルム“LUMISTAR #50KS52B”と高反射ストライプ付き光拡散フィルム“LUMISTAR #50KS52M”の2品番を開発しました。

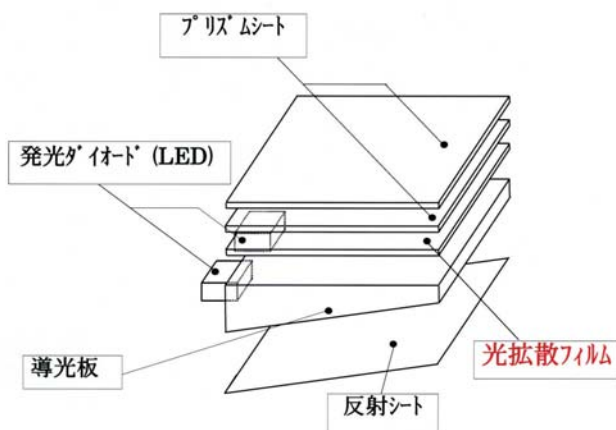


Fig. 1 小型液晶ディスプレイ用BLUの構成図

#### <製品の特徴>

光拡散フィルムの断面図をFig. 2に示します。“LUMISTAR #50KS52B”は、見栄え品質を向上させるために、“LUMISTAR #50KS52” (Fig. 2(a)) の背面側のバック層の一部に高遮蔽黒色塗料を使用した遮光層を印刷・形成したものです (Fig. 2(b))。一方、“LUMISTAR #50KS52M”は、前記遮光層上にさらに高反射層を印刷・形成したものです (Fig. 2(c))。それぞれの開発品の特徴について、ご紹介致します。

#### ●見栄え品質向上

“LUMISTAR”シリーズを使用した2インチLED-BLUの輝度分布と平均輝度 (白抜き9箇所の平均値) をFig. 3に示します。また、“LUMISTAR”シリーズを使用した時のBLU内の出射光成分の違いについてはFig. 4に示します。

光拡散フィルムに“LUMISTAR #50KS52”を使用したものは (Fig. 3(a))、矢印のLED (4灯) 光源近傍で見栄えが悪くなっているのがわかります。これは、この付近での光の成分が拡散光として光拡散フィルム表面からそのまま透過するためです (Fig. 4(a))。一方、“LUMISTAR #50KS52B”を使用したものは、見栄え品質が向上していることがわかります (Fig. 3(b))。これは、背面に形成した高遮蔽遮光層が見栄え品質を悪化させる光の成分を吸収するためです (Fig. 4(b))。

#### ●見栄え品質向上と高輝度を両立

光拡散フィルムに“LUMISTAR #50KS52M”を使用したものは、見栄え品質を向上させながら、平均輝度を落とすことなく高輝度との両立を達成していることがわかります (Fig. 3(c))。これは遮光層上に形成した高反射層がLEDから出射された光を拡散反射光として導光板に戻して再利用しているためです (Fig. 4(c))。

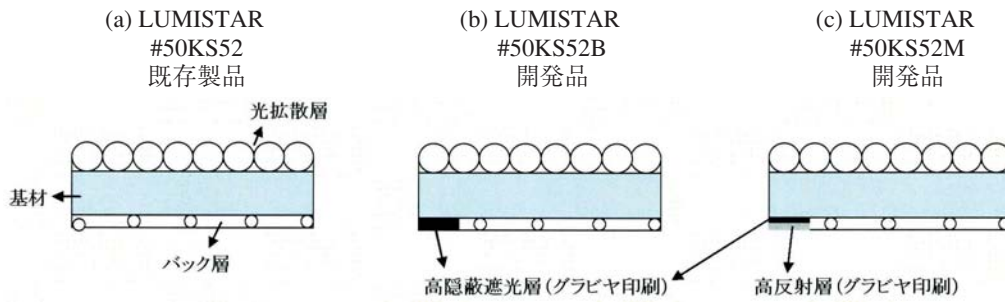


Fig. 2 光拡散フィルムLUMISTARシリーズの断面図

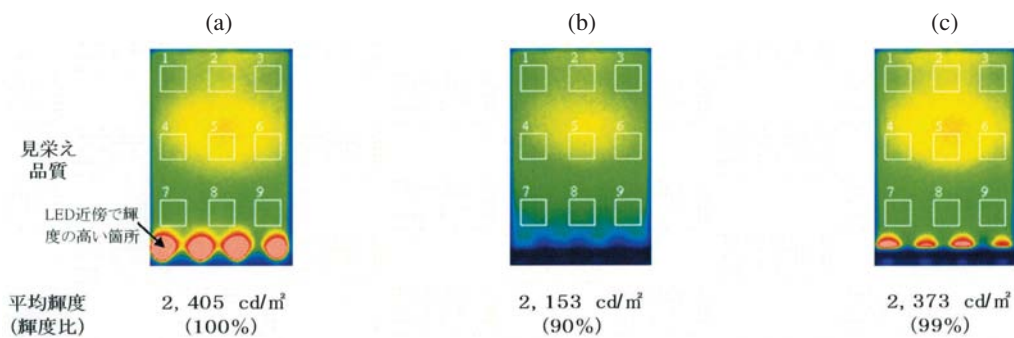


Fig. 3 光拡散フィルムLUMISTARシリーズを使用したBLUの輝度分布と平均輝度

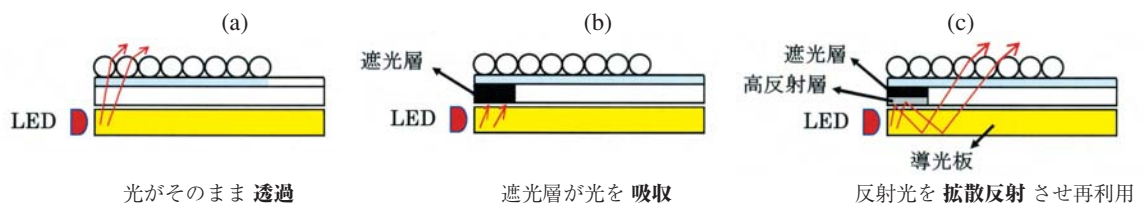


Fig. 4 BLU内の出射光成分の違い

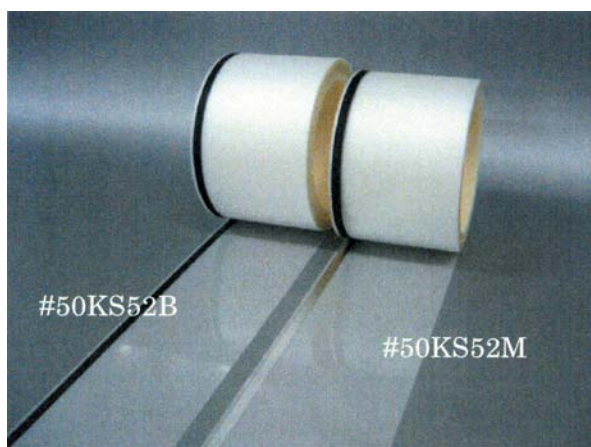


Fig. 5 LUMISTAR #50KS52Bと#50KS52Mの外観

●生産性が高い

“LUMISTAR #50KS52B”, “LUMISTAR #50KS52M”の高隠蔽遮光層および高反射層は共に、グラビヤ印刷で薄膜仕上げとなっています。スクリーン印刷などによる枚葉印刷と異なり、生産性や歩留まりといった点で有利と言えます。Fig. 5にロール状に仕上げられた開発品の外観を示します。

<将来の展望>

当社では、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:048-614-6510

## Self Adhesion Polypropylene(PP) Protective Film “DIFAREN® K8000”

### PP系自己粘着型保護フィルム「DIFAREN® K8000」

石化技術本部

薄井 達彦, 三上 順一

#### <開発の背景>

保護フィルムとは、各種の鋼板、プラスチック板等の製造時に貼合され、保管時、輸送時の保護材として使用されるフィルムです。保護フィルムの構造には、ポリエステル、ポリエチレン (PE) 等各種のフィルム基材に粘着剤をコーティングした塗工型、およびエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) 等の自己粘着性を有する熱可塑性樹脂をPEと共押し出した自己粘着型の2タイプがあります。

保護フィルムの市場には、概して住設資材、電気・電子、自動車の3分野がありますが、近年はフラットパネルディスプレイの市場成長に牽引され、ことに液晶ディスプレイ (LCD) 向けを中心に保護フィルムの使用量が拡大しています。LCDには多くの機能性フィルムが使用され、各々の製造工程や輸送時に保護フィルムが使用されています。ところが、被着材やパネル製造に関わる工程の変化から、従来とは異なる性能が要求されるようになりました。特に薄い機能性フィルムへの貼合適性及び耐熱性等から、フィルム基材のポリプロピレン (PP) 化が急激に進行しています。

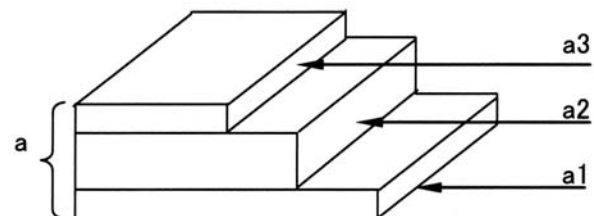
PE/EVAの構造が主流である自己粘着型では、フィッシュアイ (F.E.) 防止等の観点から、ほぼ専用ライン化されており、顕著なPP化の動きは見られません。しかしPE/EVA構造のフィルムでは、粘着層の化学的変質に起因した被着材汚染、工程中で熱履歴を受けた後の粘着力の上昇といった問題を抱えています。またフィルムが柔軟であるため、被着材への貼合適性も劣ります。

一方、LCD市場では製品価格の下落が予想以上に進行しています。メーカーでは資材のコストダウンを余儀なくされ、保護フィルムにおいてはコスト面で有利な自己粘着型への移行傾向が強まっています。

当社は、長年培った多層化技術とPP系熱可塑性樹脂の成膜技術、及び新しいPP系粘着樹脂を応用した配合技術を活用し、自己粘着型で上記要求特性の変化に対応すべく“DIFAREN K8000”を開発上市しました。

#### <製品の特徴>

“DIFAREN K8000”は、粘着層 (a1) / 基材層 (a2) / 表面層 (a3) の3層構造からなり (Fig. 1)、表面層、基材層はPP系熱可塑性樹脂、粘着層は特殊PP系樹脂の配合層からなっています。自己粘着型の主流であるPE/EVAの構造に比較し、全層PP系とすることで次のような特徴があります。



a : Self Adhesion Protective Film K8000  
a1: Adhesive Layer  
a2: Base Layer  
a3: Surface Layer

Fig. 1 Multi Layer Structure of DIFAREN K8000

#### ●低汚染性

LCD関連をはじめとした、電気・電子、光学関連用途では、被着材の品質保持上、保護フィルムの低汚染性が極めて重要になります。

“DIFAREN K8000”は、EVA系樹脂とは異なり、化学的変質を生じにくいPP系樹脂を主原料としていることから、被着材表面の低汚染性に優れています。PMMAに各種の保護フィルムを貼合し、剥離後の濡れ張力を比較した場合、“DIFAREN K8000”はブランクからの低下が小さいことがわかります (Fig. 2)。これは被着材表面の汚染が少ないことを現しており、被着材に印刷等の2次加工が施される場合、効果的であることを示唆しています。

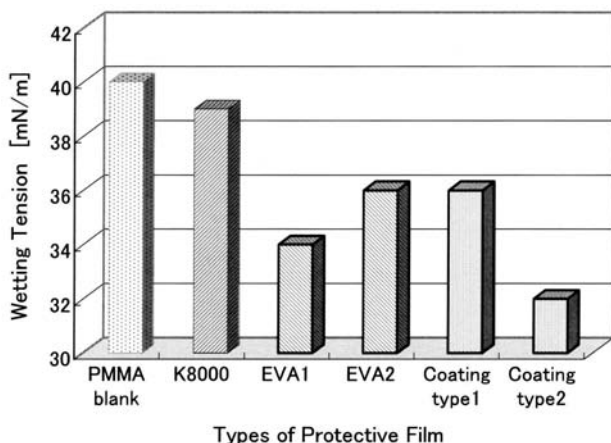


Fig. 2 Wetting Tension Change of PMMA Surface

●耐熱性と粘着特性

粘着層に使用している特殊PPは、汎用のPP樹脂とブレンドすることで粘着力を制御することが可能です。また配合された粘着層樹脂の融点をDSC（示差走査熱量計）で測定すると、汎用PP樹脂の融解ピークが変化しないことがわかっています。これは特殊PPにより、汎用PP樹脂の耐熱性が阻害されていないことを示しています。このため“DIFAREN K8000”は、60～120℃の高い熱履歴を受けても粘着力の変化（上昇）が小さく、耐熱安定性に優れた粘着特性を有しています（Fig. 3）。

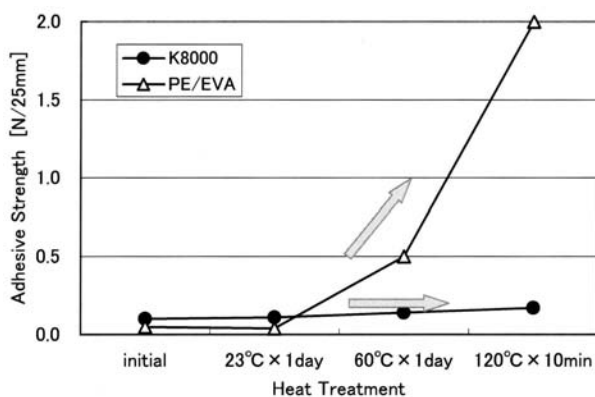


Fig. 3 Change of Adhesive Strength after Heat Treatment

●高剛性

“DIFAREN K8000”は、PP系樹脂構成のため機械強度が強く、貼合等の作業性に優れます（Table 1）。また基材層、表面層の樹脂選定により、適正な剛性に制御することも可能です。

Table 1 Properties of DIFAREN K8000

Properties	Units	K8000	PE/EVA
Thickness	μm	50	50
Secant Modulus	MPa	510	380
Haze	%	15	18

<将来の展望>

フラットパネルディスプレイ市場は液晶、プラズマに加え、有機ELやSEDといった次世代の技術も進行しており、当面成長が続くものと推測されます。

当社は低汚染性、耐熱性、高剛性等の特徴をより強化するとともに、粘着力の品揃えも充実させることで、ユーザーの皆様にご満足いただける製品群を構築していく所存です。

お問い合わせ先

石化技術本部

フィルム技術グループ

TEL：0480-48-1974



## Novel Flame Retarded Epoxy Resin “EPICLON® HP-5000”

### 新規な高度難燃性エポキシ樹脂「EPICLON® HP-5000」

機能性ポリマ技術本部  
高橋 芳行, 佐藤 泰

#### <開発の背景>

エポキシ樹脂は、電気絶縁性、接着性、耐熱性、機械特性に優れるため、半導体封止材、プリント配線板などのエレクトロニクス分野で多岐に渡り使用されています。これらの製品の多くは、火災安全性の観点から難燃性（UL-94 V-0）が要求され、ハロゲン化（臭素化）エポキシ樹脂が主流として用いられてきました。しかしながら環境への意識が高まる中、ダイオキシンの発生源になる可能性があるハロゲン化合物を用いることなく、難燃性が得られるエポキシ樹脂が強く望まれておりました。

当社ではこのような背景の下、鋭意研究した結果、非ハロゲンでの高度な難燃性とTable 1に示した実用性に優れた新規なエポキシ樹脂“EPICLON HP-5000”の開発に成功しました。

Table 1 EPICLON HP-5000の特徴

- ・ 高度な難燃性
- ・ 低熔融粘度 (高フィラー充填が可能)
- ・ 低吸湿率
- ・ 熱時低弾性率
- ・ 低誘電率 / 低誘電正接
- ・ 高接着強度

#### <分子設計>

本製品の分子構造（概念図）をFig. 1に示します。

概念図に示された「芳香環を含有する骨格」の導入には、これまで本分野では用いられることがなかったユニークな合成技術を活用しました。

分子設計における難しい点は、難燃性と硬化性および耐熱性（ガラス転移温度）の相反関係にある特性群を兼備させることです。

エポキシ樹脂の難燃化には、脂肪族性の高い易燃性のエポキシ基を減少させることが有効ですが、反応点、架橋点であるエポキシ基の減少は、硬化性とガラス転移点の低下をもたらします。このエポキシ樹脂の本質的な課題について検討した結果、多官能型エポキシ樹脂を基本骨格とし、高度な難燃性とガラス転移温度に寄与する骨格の導入によりこれを解決し、新規なエポキシ樹脂を得ることができました。

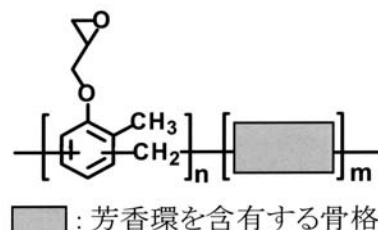


Fig. 1 EPICLON HP-5000の分子構造概念図

Table 2 EPICLON HP-5000の代表性状値

		HP-5000	N-655-EXP-S*
外観	-	淡黄色固体	淡黄色固体
エポキシ当量	g/eq	250	201
軟化点	°C	59	59
熔融粘度 (ICI/150°C)	dPa·s	0.7	1.3

\* クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

## ＜製品の特徴＞

本製品の代表性状値をTable 2に示します。半導体封止材は、賦形工程をトランスファー成形で行い、かつフィラーを高充填するため、エポキシ樹脂は、常温で固形、成形時に低粘度で流動性に優れることが要求されます。“HP-5000”は、同じ軟化点のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ECN）に比べ低い熔融粘度を示します。

次に、硬化物物性をTable 3に示します。本開発品は、半導体封止材に要求される特性をバランスよく兼備しています。

### ●難燃性

最大の特徴は、硬化物としたときにUL-94 V-0に相当する高い難燃性を示すことです。高い信頼性を要求される封止材では、リン、窒素といった難燃元素も敬遠される傾向にあります。“HP-5000”は、これらの元素を用いることなく、C、H、O元素を基本とする樹脂骨格のみで高い難燃性を実現しました。

Table 3 EPICLON HP-5000の硬化物物性(ザイロック硬化)\*

		HP-5000 N-655-EXP-S		
		class	V-0	V-1
難燃性 (UL-94V, 1.6mm bar)				
ガラス転移温度 (DMA)	℃		128	148
吸湿率 (85℃/85%RH/300hrs)	%		0.9	1.2
貯蔵弾性率 (260℃/DMA)	MPa		28	52
接着強度 (Cu peer)	KN/m		6.9	3.5
線膨張係数	<Tg	ppm/℃	57	62
	>Tg	ppm/℃	190	190
誘電率 (100MHz)			3.2	3.3
誘電正接 (100MHz)			0.011	0.015

\* 実験条件

硬化剤: XLC-3L (三井化学製 フェノールアララルキル樹脂)

硬化促進剤: トリフェニルホスフィン 1phr

硬化条件: 175℃×5hrs

フィラー・添加剤など:

† UL-94V試験, および接着強度: 球状シリカ80%, 離型剤(1.5phr), シランカップリング剤(1.0phr)を使用。

† 上記以外の物性には、フィラー、添加剤の使用なし。

### ●ガラス転移温度

ガラス転移温度は、耐熱信頼性や寸法安定性の面で重要な特性ですが、一方で密着性や吸湿特性の低下につながることもあるため、必ずしも高ければ良いというわけではありません。開発したエポキシ樹脂のガラス転移温度は、ECNと比べると低い値ですが実用レベルを保持しています。

### ●吸湿率・熱時低弾性率

半導体封止材用途における重要特性にリフロー性があり、この特性向上には吸湿率・熱時低弾性率が有効であるといわれます。“HP-5000”は吸湿率がECNより25%ほど低く、またリフロー温度（ゴム領域）の弾性率も低いため優れたリフロー性が期待できます。

### ●密着性・線膨張係数

Cu箔と優れた密着性を示します。ECNに比べガラス転移温度が低く、かつ $\alpha 1$  (<Tgの線膨張係数)が小さいため、内部応力が抑制された結果と考えられます。

### ●電気特性（誘電率・誘電正接）

誘電率, 誘電正接ともにECNより低い値を示します。特に誘電正接は、多官能型エポキシ樹脂の中では最も低いレベルです。したがって、伝送損失が小さいことが要求されるプリント基板用途でも有用と考えます。

## ＜将来の展望＞

環境対応（非ハロゲンでの高度難燃性）は、エレクトロニクス分野共通のテーマです。本製品は、溶剤に対する溶解度も高く、固形材料としてだけでなくワニス用途での使用も可能です。

当社では、半導体封止材のみならず、プリント基板、レジストインキ材料、耐熱性接着剤用途など、幅広い分野における環境対応材料として応用されることを期待しております。

お問い合わせ先

千葉工場

機能性ポリマ技術本部

エポキシ樹脂技術グループ

TEL : 0436-41-9815

# Hydrophilic Bipolar Plates “PX PLATE 510” for Polymer Electrolyte Fuel Cell

## 固体高分子型燃料電池用親水性セパレータ「PXプレート 510」

R&D本部

川村 孝, 濱田 健一

### <開発の背景>

燃料電池は水素と酸素（空気）から水を発生させる電気化学反応を利用した発電装置であり，近年の地球温暖化対策および脱化石燃料の発電方式として注目を浴びています。特に固体高分子型燃料電池（PEFC）は比較的低温（70℃～100℃）での発電が可能で，家庭用コージェネ機器，モバイル機器，自動車など広範囲な用途への展開に開発が進んでいる発電方式です。

PEFCはFig. 1に示すようにプロトン伝導性の電解質膜，触媒層およびガス拡散層（GDL）からなる膜電極集合体（MEA）を，表面にガス（水素，空気）流路を設けた導電性セパレータで挟んだ構造をしています。燃料電池は発電の際，水を生成します。この生成した水がガス流路から効率よく燃料電池系外に排出されないと，生成した水によりガス流路が閉塞し反応物質であるガスの安定供給ができなくなり発電が不安定になる課題があります。

当社ではこの生成水を効率よく排水させるため，セパレータ表面に親水性を持たせ，かつ燃料電池の発電特性を損なわない親水性セパレータ“PXプレート510”を開発しました。

### <製品の特徴>

#### ●親水性能

樹脂成形材料表面を親水化する方式はFig. 2に示すように化学的処理（グラフト重合，コーティング等），物理的処理（プラズマ処理，UV処理，フレイム処理，コロナ処理）等が一般的に利用されていますが，燃料電池用セパレータとしての必要性能である，①低溶出性，②高導電性，③耐久性等の特性を従来の方法では満足させることができませんでした。

当社は特殊な方法でセパレータ表面のみを表面処理し，発電特性を損なわずに親水性を付与することに成功いたしました。

Table 1に“PXプレート510”の性状を示します。親水性に優れ，かつ95℃（熱水）／30日後でも親水性の低下がほとんど見られません。

また，Fig. 3に“PXプレート510”と通常セパレー

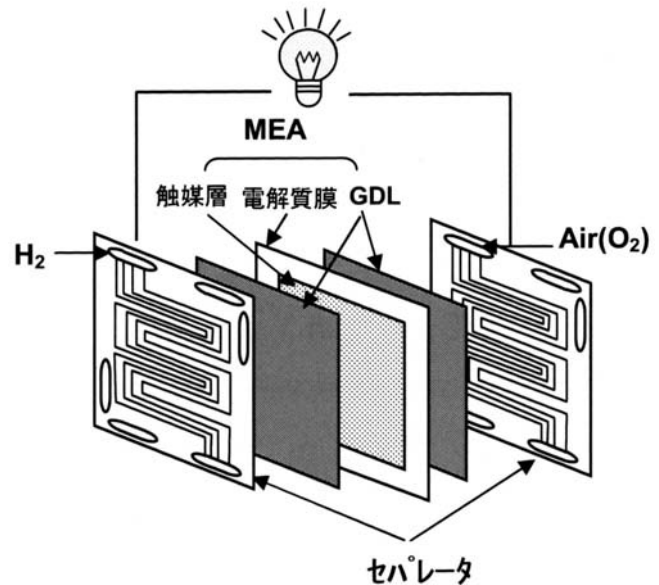


Fig. 1 燃料電池用セルの基本構造

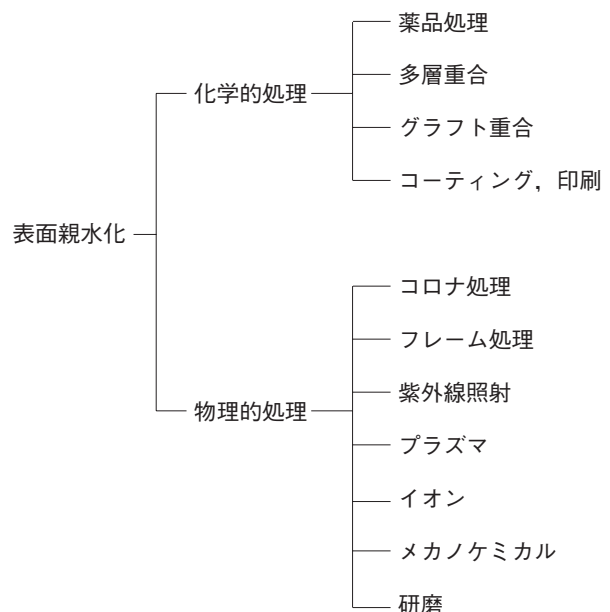


Fig. 2 親水化処理方法

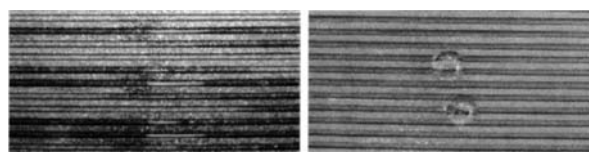
実用表面改質技術便覧  
材料技術研究協会編 1993

Table 1 PXプレート510の性状

項目	単位	PXプレート510	未親水化品
親水化処理		有	無
接触角	初期	度	90
	熱水浸漬後 <sup>1)</sup>	度	88
浸漬水の導電率 <sup>2)</sup>	mS/m	0.78	0.71

1) 95℃×30日熱水浸漬後

2) (90℃×60時間 熱水浸漬) × 2 回後の浸漬液



(a) PX 510

(b)未親水化品

Fig. 3 PXプレート 510 表面の水広がり

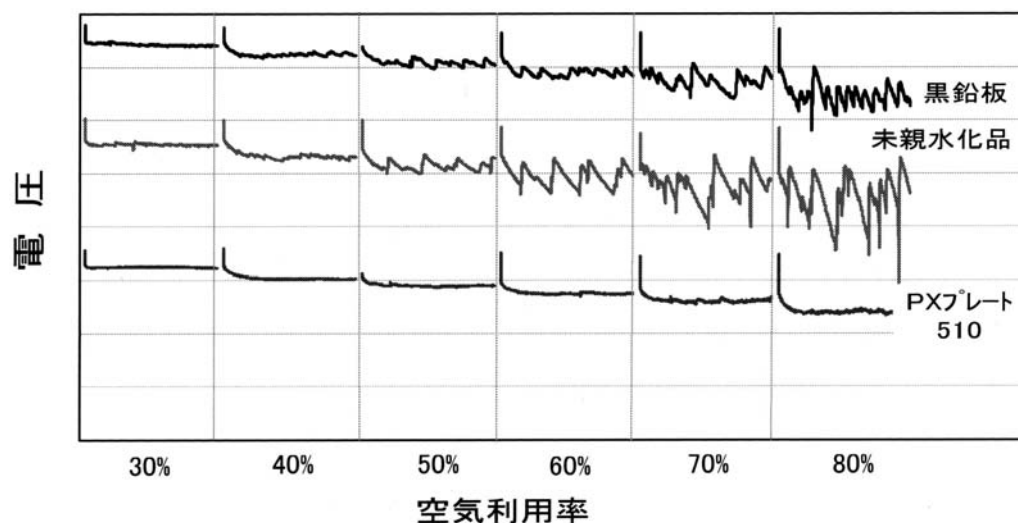


Fig. 4 PXプレート510 発電特性

タのガス流路（溝）内に水滴を垂らしたときの水滴状態を示します。未親水化品は水滴が球状を示すのに対し，“PXプレート510”の水は水滴を作ることなくガス流路を広くに広がります。

●燃料電池発電特性

Fig. 4に“PXプレート510”発電特性を示します。空気高利用率領域（利用率60%以上）において、未親水化セパレータあるいは従来使用されていた黒鉛セパレータでは電圧のフレが非常に大きいのに対し，“PXプレート510”は利用率80%でも発電電圧のフレがほとんど見られず、非常に安定した発電が可能となっています。

●成形性

“PXプレート510”は通常のプレス成形で成形可能で、特殊な成形方法を必要としません。また、速硬化系バインダー樹脂の使用により、従来のフェノー

ル樹脂系あるいはエポキシ樹脂系セパレータに必要な後硬化も必要なく、成形工程の大幅な簡略化が可能となっています。

<今後の展望>

“PXプレート510”は良好な排水特性を持ち、ロバスト性（運転許容範囲）に優れた燃料電池システムの設計が可能なセパレータとして好評を得ています。

今後はセパレータの高強度化と低コスト化を進め、信頼性と経済性を合わせ持つセパレータの開発に注力する予定です。

お問い合わせ先

堺工場

R&D本部 新機能材料研究所

機能材料3グループ

TEL：072-268-3772