

## 「DICならでは」を目指して

専務取締役

杉江 和男  
SUGIE Kazuo



1990年初頭まで急成長を遂げてきた日本の産業を振り返ると、安定で高品質な生産技術に支えられ、特に家電や自動車を中心とした輸出が経済を牽引してきました。この中で、化学産業などが厳しい品質管理のもとに創意工夫した素材を提供し、需要産業の発展に重要な一翼を担ってきたことは言うまでもありません。

一方、経済成長と相まって多額の貿易黒字は他国との摩擦を生み出し、さらに不動産価格の高騰などは、日本を最も高コストな国としました。また、地球環境の変化や化学技術の枯渇もあります。このような社会の変化に対応した日本の化学企業の役割は、高価であっても付加価値の高い製品を市場に提案・提供し、質の高い需要産業製品の開発に寄与すること、既存の化学製品においては、新たな生産プロセスを開発し、圧倒的なコスト優位性を確保すること、および、地球環境を守りながら持続的成長を目指すものであると考えております。

当社は、2008年に創業百周年を迎えます。これまで、印刷インキを中心に顔料・合成樹脂など原料製品、建材・粘着剤・色材などの応用製品のほか、IT関連、エンブラ、成形品、健康食品などに事業を発展させて参りました。今後、今までの資源を生かしつつ、需要の変化にいち早く対応し、国際市場において、当社が「DICならでは」とお客様に評価していただける製品の開発に注力してまいります。

特に、印刷インキに加えデジタル機器対応製品、新たな加飾システムの提案など広範囲なグラフィックアーツ産業分野において色彩の科学を追及、当社が保有する情報関連および生活関連素材をもとに、より快適な生活空間の設計に役立つ製品開発、また、水性・電子線/紫外線・ハロゲンフリー・省エネルギー・リサイクル・クローズドシステムなど、製品のみならずプロセスやシステムにおいて、環境の保護分野に注力してまいります。

このDIC Technical Reviewを通して、当社の研究開発の一端を皆様にお伝えできれば幸いです。

# 塗料用エネルギー線硬化樹脂技術の現状と最新トピックス

阿部 庸一

## Current Status and Updates on Radiation Curing Resin for Coating Technology

ABE Youichi

It took over 30 years in global market that radiation curing has become an established technology in industrial coatings and other applications involve inks, adhesives, electronic device and optical materials. Currently it is regarded as an earth-friendly and best available technology that has already substituted mainly solvent borne systems. Besides good performance properties of the coatings and high productivity of the process have played an important role for the success of radiation curing. This review shows a present situation of the radiation technology for coating mainly, and provides the latest topics.

### 1 緒言

エネルギー線硬化技術はUV（紫外線）やEB（電子線）を利用して架橋硬化する技術である。UV硬化技術の歴史は古く、紀元前エジプト人がミイラを保存するため利用した記録がある。高分子量の歴青質を配合したラベンダー油を麻布に含浸、これでミイラを覆い、これを太陽光にさらし架橋硬化に利用した<sup>1)</sup>。19世紀には不飽和油をベースとした印刷インキが試されたが工業的には不適當であった。実用化され始めたのは1960年代後半にUV硬化インキと80 W/cmの水銀ランプを搭載した多色オフセット印刷機であり、またバイエル社のUV硬化不飽和ポリエステル塗料であった。1970年初期にはそれらが木工塗料や印刷インキ用に工業化実用化された。当社でのUV硬化樹脂の開発研究もこの頃よりスタートしている。30年以上が経過し現在ではエネルギー線硬化システムはコーティング、インキ、電子材料等の様々な分野で世界的に広く使用さ

れるようになった。

コーティング分野を例にとった場合、全体から見れば同システムの市場占有率はまだ小さい。しかし、特定の用途では高いシェアを持つ。例としてTable 1にヨーロッパでの全コーティング市場に対する本システムの生産量での占有率と成長率を示す<sup>2)</sup>。2003年においては約3%であるが、2010年には占有率9%、年成長率は約9%と予想され、既存塗料に比べ高い成長が予想されている。また、Table 2にはエネルギー線硬化システムが高シェア（30%～100%）を誇る北米での具体的用途例を示す<sup>3)</sup>。

エネルギー線硬化技術は、紫外線や電子線を用いて液体を硬化させる分野をすべて含んでいる。主にラジカル硬化系が多く使用されている。硬化機構としては光開始剤が主に紫外線領域（波長250～400 nm）の光を吸収、自身が励起されると同時に分子内開裂でラジカルを生じる（Intramolecular photocleavage type）場合

Table 1 Market Radiation Curing in Europe

k ton	2003			2010			AGR %
	conv.	UV	ShareUV%	conv.	UV	ShareUV%	
Gen.Industry	503	0	0	589	5	0.8	n.a
Wood	244	27	11.1	286	43	15.0	6.9
Anticorrosion	146	0	0	172	0	0.0	n.a
Auto OEM	146	0	0	172	2	1.2	n.a
Auto Rep	73	0	0	86	4	4.7	n.a
Can/Coil	73	0	0	86	4	4.7	n.a
Others	220	3	1.4	257	6	2.3	10.4
Graphic arts	416	23	5.5	487	35	7.2	6.2
Total	1821	53	2.9	2135	99	4.6	9.3
				AGR Total Industrial Coatings			6.2

Table 2 UV/EB Curing Applications

Fiber optics
CDs/DVDs
Over print varnish on paper
Screen printing
Coated labels
Premium no wax flooring
Ophthalmic plastic lenses (certain types)
Ready-to-assemble (RTA) furniture
Automotive headlamps
Photoresists used in circuit boards and chip manufacture
Pre-finished hardwood flooring
Medium density fiberboard (MDF) fillers
Particleboard fillers
Window film coatings
Photopolymer printing plates
Decorative films (certain types)
Mummification (3-5000 years ago, Egypt)

End users where UV/EB already holds a double digit share ranging from 30% to close to 100%.

と、励起された開始剤がトリプレット状態で水素供与体から水素原子を引き抜いた結果ラジカルを生じる (Intermolecular hydrogen abstraction type) 場合とがある。どちらも生成したラジカルは二重結合を攻撃し、重合を開始させる。

こうしたエネルギー線硬化の技術には大きなメリットがある。具体的には、速硬化であるため高生産性、硬化設備がコンパクト、基本的に熱乾燥不要、従来の塗装法が使える (スプレーコート、スピンコート、フロー、ナイフおよびローラーコート等)、無溶剤、水性あるいはハイソリッドなど、所謂グリーンテクノロジーが可能、1液硬化系、高耐久性などである。こうした利点は近年の地球環境保全の観点からも益々重要性をおびてきている。一方、本硬化技術のもう1つの特徴として像形成が可能であることが挙げられる。特にラジカル硬化系でのパターンニング技術は、3次元架橋による溶解性の変化を利用している為、パターンニング後の残存部位は、耐久性等に優れ、保護コーティング材の役割も果たしている。本解説では主にコーティング分野におけるエネルギー線硬化技術の現状と最新動向について述べる。

## 2 市場

Table 3にグローバルでの市場規模を示す<sup>2,3)</sup>。ヨーロッパではコーティングとグラフィックアーツ (GA) の占有率が高く、逆に電子材料用が少ない。一方、北米 (NA) でも同様の傾向であるがGA用途が多いのが特徴である。GAの中味は平版インキ用、スクリーンインキおよびフレキソインキ用といった従来インキ用途の他に、OPV (オーバープリントワニス) などの

Table 3 UV/EB Formulated Product Segment (2003)

Segment	kton			
	NA	Europe	Japan	China
Coatings	28	27	16	16
GA	39	23	10	4
Electronics	10	3	15	
Adhesives	3		2	
total	80	53	43	20
AGR%	4	6	7	25

GAコーティング用の割合が多い。わが国ではコーティング用での使用割合が多く、またヨーロッパや北米と比べて電子材料用の比率が高い。近年、中国での伸長は著しく1998から2000年で2倍に、2年後の2002年でも50%以上の成長を遂げた。

## 3 代表的材料の種類と構造

UV硬化型樹脂組成物に使用される材料は基本組成としてはモノマー、オリゴマーやポリマー等の塗膜形成成分と光開始剤や他の添加剤、顔料等から構成される。

### 3.1 オリゴマー、ポリマーの種類

UV硬化型樹脂組成物の中でコーティング適性や硬化塗膜の物性を大きく左右するのがオリゴマーやポリマー等の樹脂成分である。Table 4に示す様に硬化の種類によりラジカル重合により硬化するものとカチオン重合により硬化する樹脂に分けられる。ラジカル系は、主に分子内にアクリロイル基を持つ各種アクリレート系樹脂と不飽和ポリエステルがある。分子の主鎖骨格は、ウレタン、エーテル、エステル、エポキシ、シリコンなどの骨格が用いられる。要求物性に対しては単独またはそれぞれの特徴を生かした混合系で使用される。一方、エレクトロニクスや光学材料に使用される系としては、高耐熱付与や高TG化、低誘電化 (低誘電正接)、あるいは低屈折率または高屈折率を有する機能性材料が用いられる。

#### (1) ウレタンアクリレート (UA)

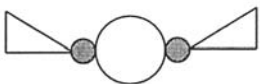
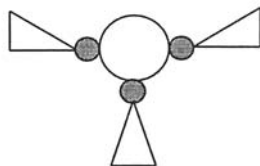

UAはその構造上高い凝集力と水素結合を有するためUV硬化性も高く、それらの硬化塗膜は強靱で耐久性に優れる。構造の異なる原料および生成分子量や官能基濃度を制御することで種々の物性を引き出せる材料である。特にゴム弾性を有する塗膜や高伸度を実現したい場合に好適な材料でもある。製造法としては、一般的にポリイソシアネート成分と水酸基含有(メタ)アクリレート化合物、ポリオール成分とのウレタン化反応にて合成される。使用されるイソシアネート原

Table 4 List of Photo Curable Materials

Monomers	Radical	Acrylates Vinyls Others
	Cationic	Cycloaliphatic epoxides Glycigyl ether Vinyl ether Oxetane
Oligomers	Radical	Epoxy acrylates Urethane acrylates Polyester acrylates Acrylic polymer acrylates Silicone acrylates Unsaturated polyesters
	Cationic	Cycloaliphatic epoxides Glycigyl ether Vinyl ether Oxetane
Initiators	Radical	Benzophenone Acetophenone Thioxanthone Acylphosphine oxide Others
	Cationic	Iodonium salt Sulfonium salt Others
	Anionic	Dithio carbamate salt

料により黄変，無黄変タイプがあり無黄型では耐候性も優れている。一般にUAはウレタン結合の凝集力が高い為比較的粘度が高く，無溶剤系での使用には分子量やウレタン結合濃度，構造（結晶性）等の面での制限がある。Table 5にUAの代表構造とそれぞれの特徴を示す。

Table 5 Features and Structure of Typical Urethaneacrylates

	Typical structure	
di-functional adduct		Crystalline Temperature dependence
multi-functional	$n \left[ \text{triangle} - \text{grey dot} - \text{circle} - \text{grey dot} - \text{triangle} \right]_n$	Crystalline Hardness High elasticity High elongation High curability
tri-functional adduct based on polyisocyanate		Non-crystalline High curability Highly crosslinked density
difunctional based on polyol		Controlled by MW and polyol High elongation High viscous

(2) エポキシアクリレート (EPAC)

EPACは一般的に耐薬品性，接着性や耐熱性等に優れている。主に一般塗料関連から電気・電子関連の分野で使用されている。ビスフェノールAやビスフェノールF型のエポキシ樹脂やフェノールやクレゾールなどから合成される各種多官能エポキシ樹脂などとアクリル酸を反応させ製造される (Fig. 1, 2)。

使用するエポキシ樹脂のエポキシ当量でアクリレート基の導入量は限定され，低いエポキシ当量を持つエポキシ樹脂からはアクリレート官能基濃度の高いEPACを製造することができ，硬化塗膜の架橋密度を高く設計できる。また，高分子のBPA型エポキシ等高いエポキシ当量を持つエポキシ樹脂ではアクリレート官能基濃度は低いものの，主鎖分子の有する優れた強靱性や付着性等の物性を得ることが可能である。

芳香族EPACは，その剛直な骨格により紫外線や電子線による反応率はあまり高くない傾向にある。よって官能基濃度の割には，架橋密度は低くなり，その為物性の温度変化が大きい特徴を有している。しかし剛直な構造，あるいは分子中に水素結合をする水酸基が存在する為常温での硬化性や硬度は高い。

アクリル酸とエポキシ基を反応させると水酸基が生成し，この水酸基をジカルボン酸と反応させることで酸ペンダント型EPACが生成する。こうすることで希アルカリ水溶液に可溶となり現像可能となる。よって液状レジスト等のパターンニング用途で使用される。

さらにこうしたレジスト材料においてエポキシ樹脂中にイオン性の官能基を導入し水性の材料へ応用する試みもなされている<sup>4)</sup>。この樹脂は紫外線硬化の後，

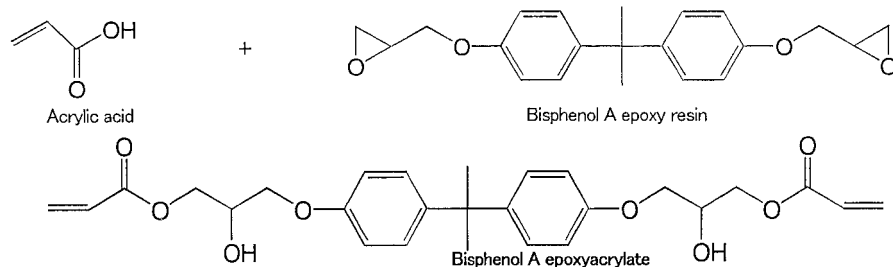


Fig. 1 Preparation of epoxyacrylate.

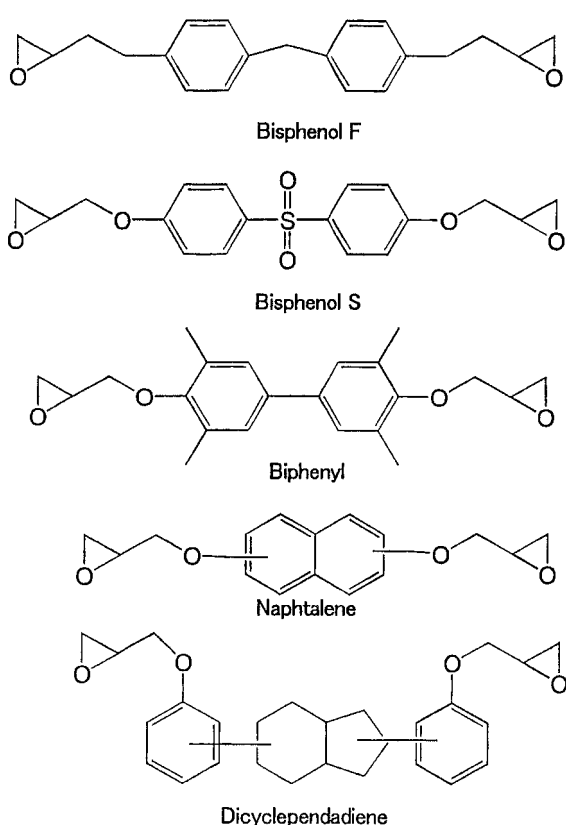


Fig. 2 Typical structure of epoxy resin.

後加熱処理によりイオン形成基が分解し優れた耐水性等を示す。その他新規な構造を有するエポキシ樹脂が開発され、フォトポリマーの耐熱性や物性を向上させる開発が行われている。

### (3) 不飽和ポリエステル樹脂 (UPE)

UPEはマレイン酸やフマル酸を官能基導入の為に原料として用い、各種ポリオール原料や多塩基酸成分とともに脱水反応によりエステル化して製造される。

スチレンモノマーを反応性希釈剤として使用し、スチレン希釈のUPEが主流であり木工UV塗料樹脂として使用される。主鎖中の二重結合とスチレンとの共重

合により硬化する。不飽和ポリエステル系樹脂の硬化塗膜は硬い特徴を有する。近年スチレンモノマーは毒性、揮発による作業環境の悪化や硬化塗膜の残存モノマーの問題により、使用されるケースが激減し、低揮発性のアクリルモノマー希釈剤への代替が増えてきた。

### (4) ポリアクリルアクリレート

アクリルモノマーやビニルモノマーを重合した共重合アクリルポリマーにアクリロイル基をペンダントさせて得られる (Fig. 3, 4)。アクリル素材への付着性に優れると同時に耐候性にも特徴がある。親水性基を含有させることにより水性用樹脂への展開も可能である。Fig. 5には、この親水性基として4級アンモニウム塩をペンダントしたアクリルアクリレートの合成方法を示す<sup>5)</sup>。

### 3.2 反応性希釈剤

反応性希釈剤は、上述のオリゴマーやポリマーの粘度低減の目的で使用される。一般的に反応性希釈剤は、希釈性能に優れたものほど皮膚刺激性や臭気の問題を有している傾向がある。こうした問題点の解決方法としてエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドあるいは、ダイマーアクリル酸により変性にて粘度をそれほど上げずに皮膚刺激性を改良したものが開発され、使用されている。市場の拡大に伴い非常に多様な反応性希釈剤が開発されており、コーティング材のフォーミュレーションの自由度が大きくなった。アクリレート官能基数としては、単官能から6官能以上のものがあり硬化物の架橋密度も多様な設計が可能である。希釈剤の製造法としてはポリオール原料をアクリル酸でエステル化したものが一般的である。一方特殊モノマーとして硬化物の物性として特長のある化合物も開発されている。例えば、ピフェニルやパラクミル、トリプロモフェノール等から誘導される環状化合物を有するモノマーは、単官能でありながら硬い塗膜、高屈折



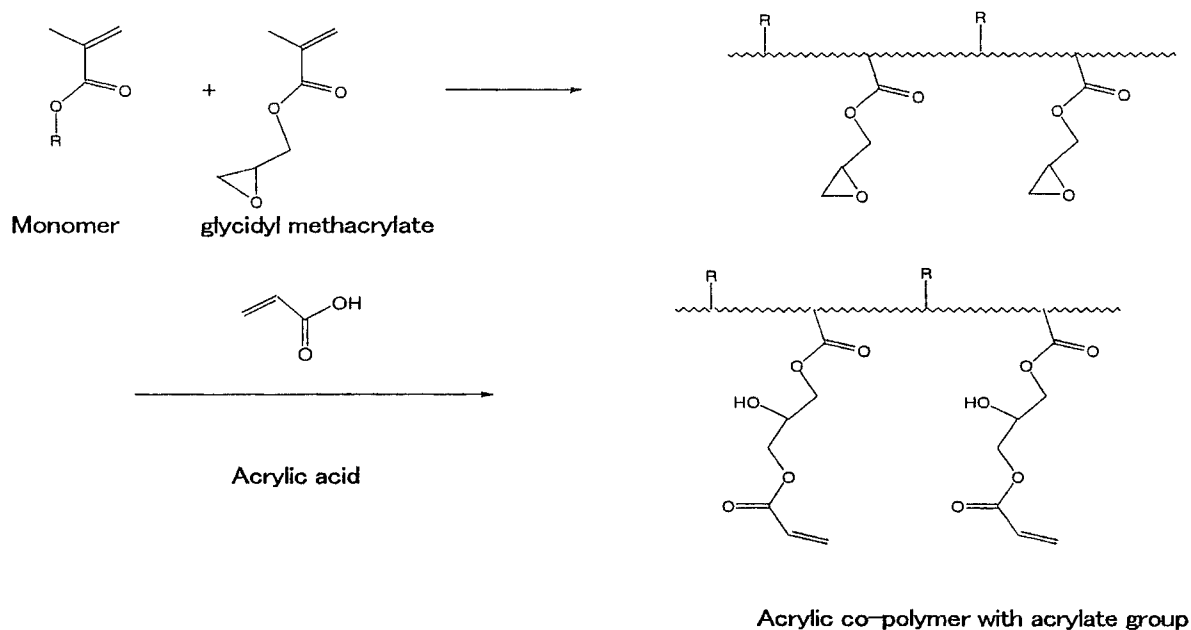


Fig. 3 Preparation of acrylic co-polymer with acrylate group.

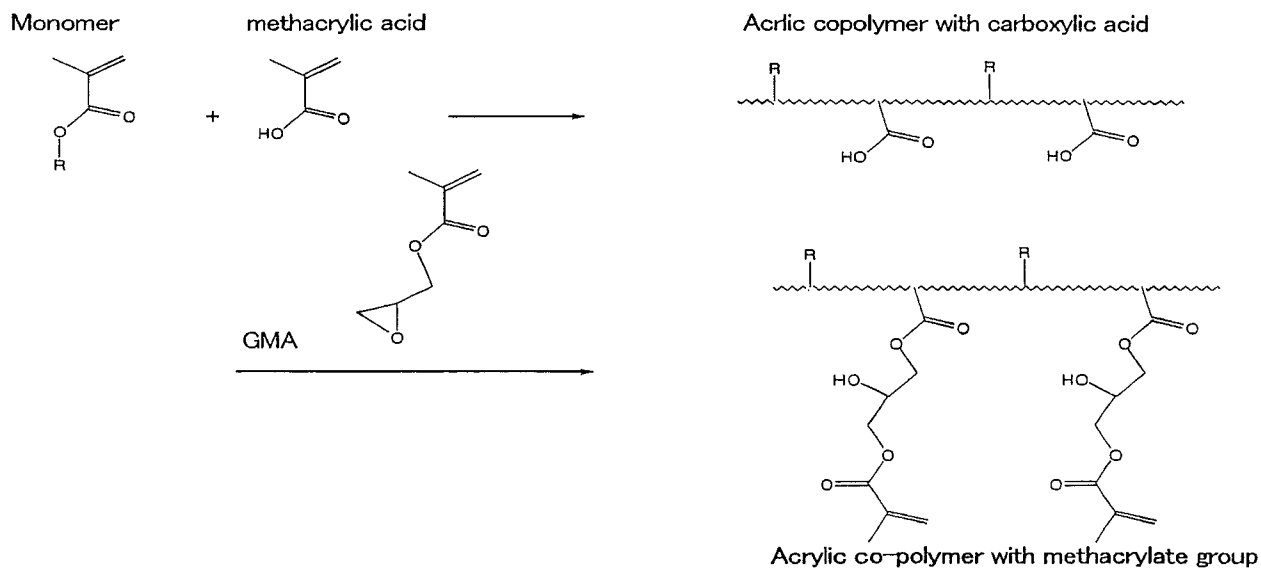


Fig. 4 Preparation of acrylic co-polymer with methacrylate group.

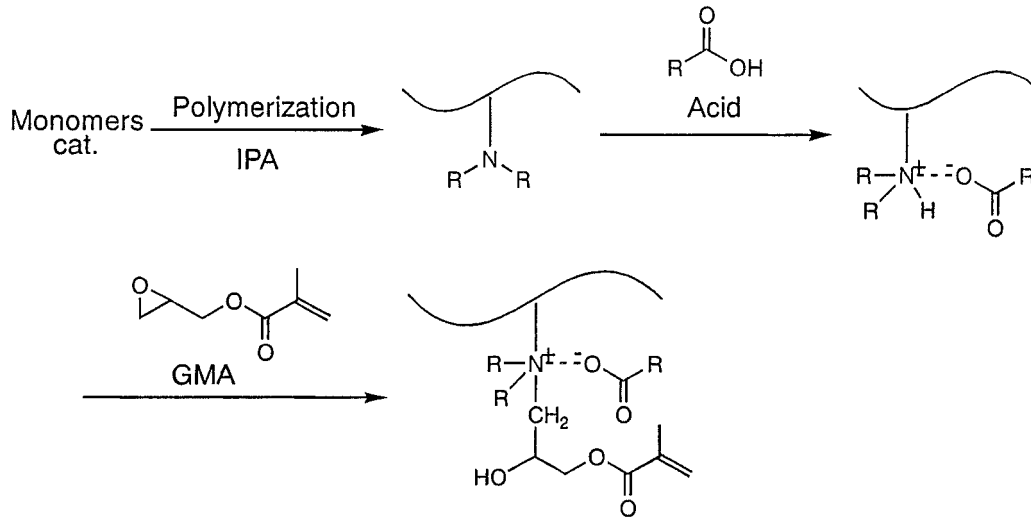


Fig. 5 Preparation of water soluble UV resin with quaternary ammonium salt.

率等の物性的な特徴を有している。また各種のヘテロ環状構造を有するモノマーは、硬化性及各種物性に優れている傾向がある。例えばN-ビニルピロリドンは、優れた希釈性能とアクリレート系樹脂との併用で硬化性や物性面で優れた性能を示す。その他、窒素原子の導入されたモノマーとしてアクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルホルムアミド、イ

ミド基アクリレートモノマー等優れた特性を有する反応性希釈剤も開発されている<sup>6)</sup>。

### 3.3 カチオン重合系樹脂

光カチオン重合系樹脂 (Fig. 6) は、光カチオン開始剤とカチオン重合性の官能基を有する化合物からなり、酸素の重合阻害を受けないなどの特徴を有してい

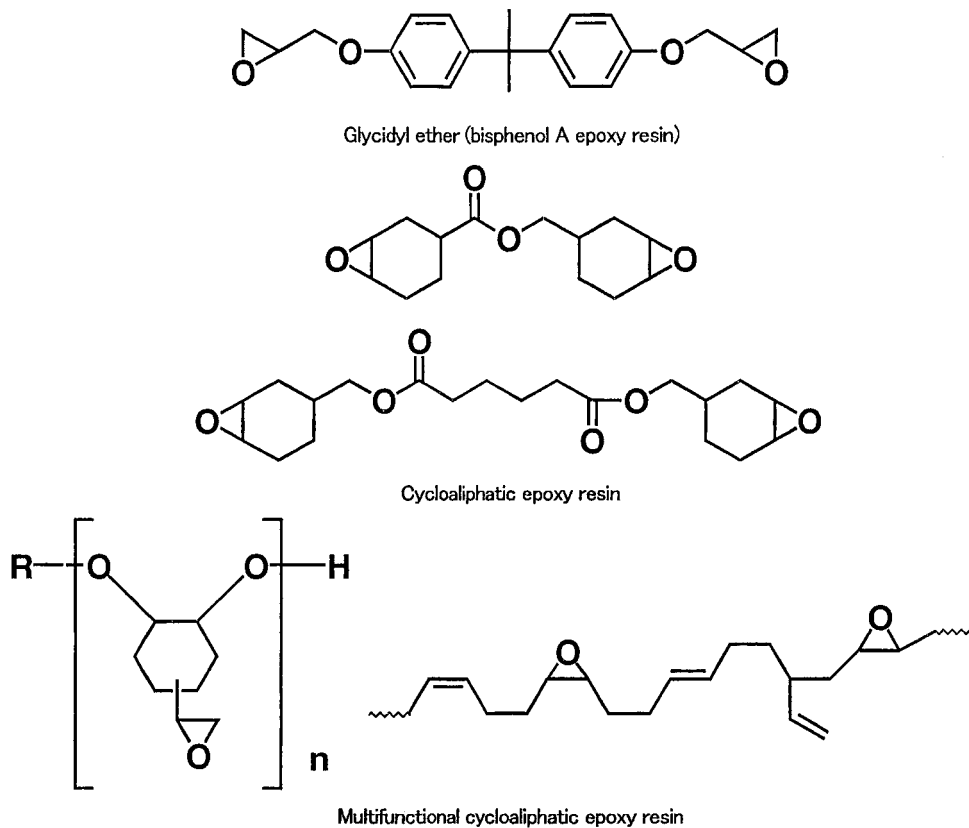
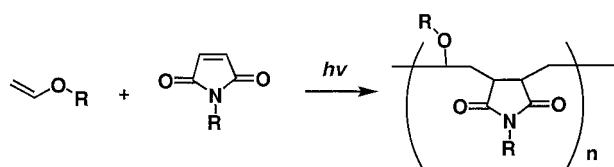
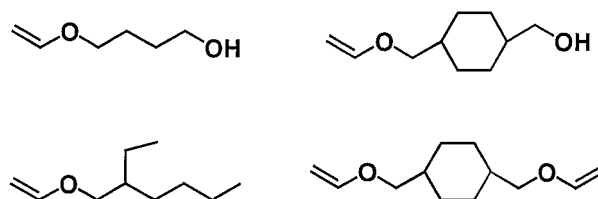
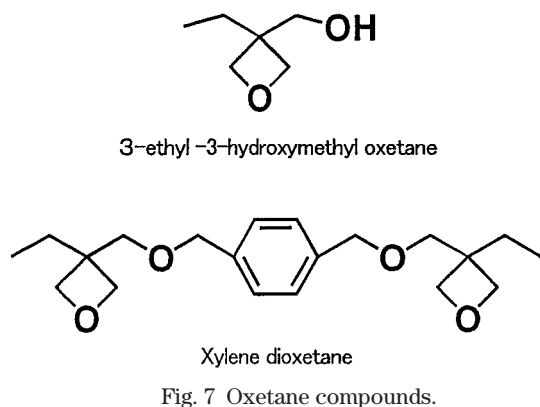


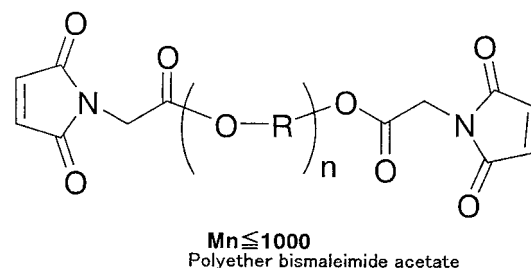
Fig. 6 Epoxy compounds for cationic UV cure system.



る。カチオン重合性の化合物としては、各種エポキシ化合物やビニルエーテルが実用化されている。エポキシ化合物のカチオン重合性は、構造により大きく変化するが脂環族のエポキシ基を有するものが硬化性に優れており、また水酸基含有の化合物との併用によりさらに硬化性や物性等の改良が可能である。また、各種不飽和油の二重結合をエポキシ化して得られる多官能エポキシ化合物も開発されている。

分子中にアクリロイル基と脂環エポキシ基を有する化合物も開発され、光ラジカル・カチオンの複合硬化が可能である。

また、オキセタン化合物 (Fig. 7) は4員環エーテルであり、新規なカチオン重合用化合物として登場した。カチオン重合における重合速度や最終の重合度は大きいと重合開始までの誘導期間が長い。一方フェニルグリシジルエーテル等の三員環エポキシ化合物は、誘導期間は短いと重合速度等は遅い。オキセタン化合物とグリシジル化合物との混合系で高い反応速度、反応率を示す結果が得られている<sup>7)</sup>。



ビニルエーテル化合物 (Fig. 8) は低分子量でかつ低粘度の為、カチオン硬化での反応性希釈剤として使用されることが多い<sup>8)</sup>。水酸基含有のビニルエーテルは、各種変性が可能でビニルエーテルオリゴマーとしての検討もされている。

### 3.4 マレイミド誘導體

マレイミド誘導體の光重合開始機構としてはまずマ

レイミド部位がUV光を吸収した後、その励起種が水素原子ドナーから水素原子を引き抜き、生成ラジカルが重合反応を開始すると言われている。マレイミド誘導體は酸素阻害を受けにくく、優れた硬化性を示すことが解ってきた。また、マレイミドを電子アクセプター、例えばビニルエーテルを電子ドナー物質とする組み合わせにおいて、交互共重合が生成することもわかってきた。Fig. 9にはマレイミドとビニルエーテルの反応を示す。

こうしたマレイミド樹脂は光

Tabel 6 Film Properties of MIA200

Properties		Performance
Thaermal Analysis	Tg	60°C
	Decomposition	230°C
Resistance	5wt% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq.	good
	5wt% NaOH aq.	fair
	MEK	fair
	hexane	good
	weather <sup>a)</sup>	good
	retortability <sup>b)</sup>	good
Others	pencil hardness	H-2H
	volume shrinkage	6%
	adhesion	good on PVC, fair on PP, PET, Al
	gloss(60°)	95
	odor(after cure)	slight

a) SWOM 1000 hrs.

b) the film prepared was based on MIA200/TPGDA=6/4 wt ratio.



開始剤がない場合でも、UV照射にて単独で優れた硬化フィルムを形成する。Fig. 10とTable 6には使用したマレイミド誘導体とフィルム物性を掲げる<sup>9)</sup>。光開始剤を含有しないため、硬化塗膜中に残存する未反応の開始剤の悪影響を回避できるものである。また、アクリレート系モノマーとのブレンド系で良好な硬化性を得ることも報告されている<sup>10)</sup>。

### 3.5 チオールエンシステム

チオールおよび二重結合のフリーラジカル硬化のシステムとしては、1940年始めに2官能チオール化合物とエンを含む混合物の光、または熱によって線状重合体が生成することが報告されている。この技術は1970年以降に各種コーティング分野で実用化された。特徴

としては、空気中下で効率よく硬化し、優れた物性を有することであり、耐摩耗性コーティング材としても実用化された経緯がある。また、チオールに対する相手方であるエン化合物の選択の自由度も大きい。例えばアクリレート系化合物やマレイミド、ビニル化合物、アリル化合物等使用可能であり、フォーミュレーションの面で幅広い性能を網羅できうる可能性を持っている。

チオールエンの光硬化反応は、一般的には、ベンゾフェノン等の水素引き抜き開始剤を使用し、チオールの水素を引き抜くことで連鎖成長を開始するチールラジカルを生成する (Fig. 11)。しかしながらチオールエン反応のシステムは、一般的にチオールの臭気が原因で工業的にはアクリレート系のシステムに移行して

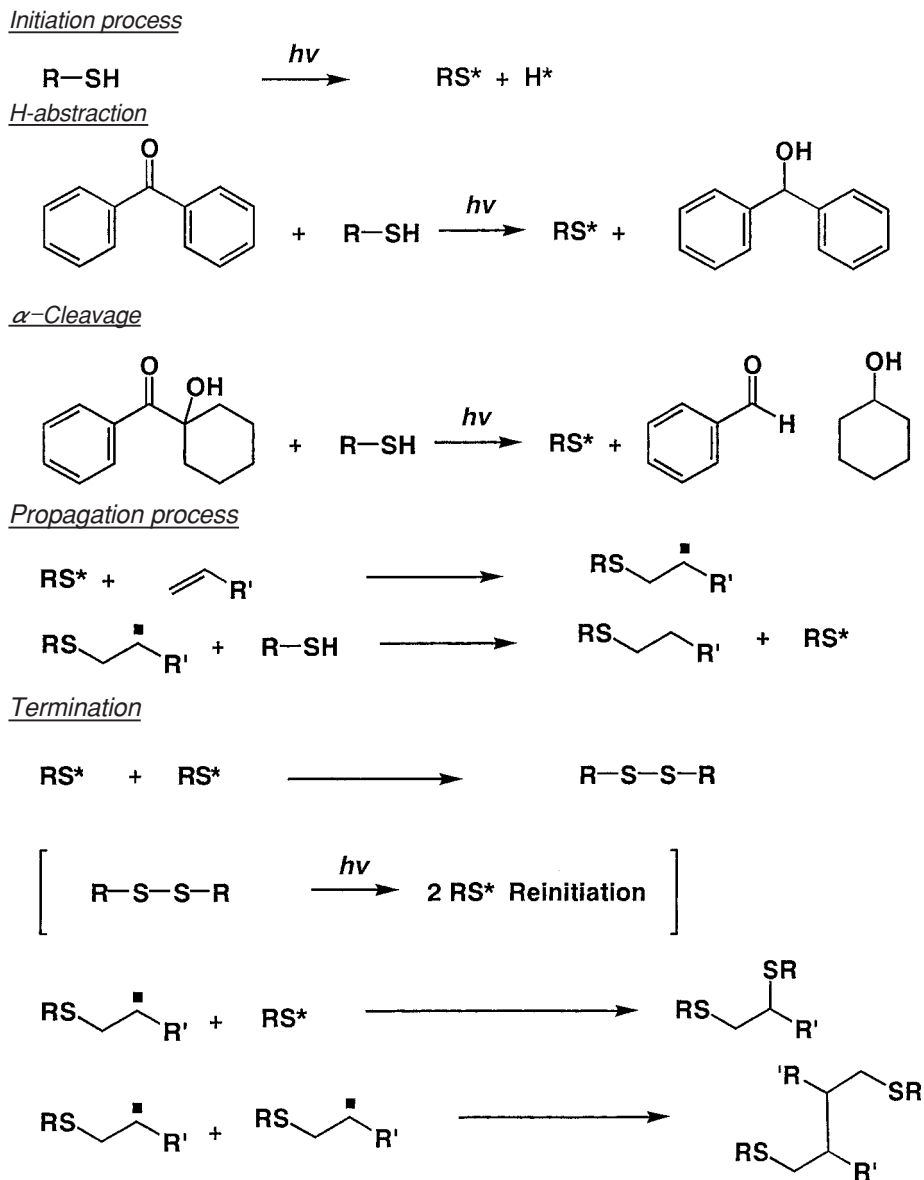


Fig. 11 Typical thiol-ene photopolymerization.

いった。

最近では、チオールエン系の硬化系の優れた物性を見直す動きも出てきており、特に問題となっていたチオール化合物の臭気改良が製造プロセスの見直しから検討されている<sup>11)</sup>。

### 3.6 光ラジカル開始剤

光ラジカル重合開始剤に求められる特性としては以下の点が挙げられる。

- 1) ラジカル生成能力が高い。
- 2) ラジカル反応性が高い。
- 3) 光源のスペクトル感光波長領域が重なる。
- 4) 貯蔵安定性に優れる。
- 5) 黄変性が少ない。

水素引き抜き型開始剤としては、ベンゾフェノン、その誘導体およびチオキサントンなどがある。ベンゾフェノンやその誘導体は、3級アミンを水素供与体として硬化速度を向上させることができる。

分子内開裂型として代表的な開始剤は、ベンジルジメチルケタールやヒドロキシアルキルフェノンなどがあげられる。また、モロフォリンを置換基として有するMMMP (2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モロフォリノプロパン-1) やBDMB (2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モノフォリノフェニル)-ブタン-1) は、モル吸光係数が大きく、インキやレジストの用途で使用されている。

アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤 (Fig. 12) は、長波長に感光領域を有し、かつフォトブリーチング効果により、各種エナメル塗料等の顔料が配合される分野で良好な結果を示している<sup>12)</sup>。

### 3.7 光カチオン触媒

光カチオン触媒は、イオン性と非イオン性のものに大別される。イオン性カチオン系光開始剤としては、Fig. 13に示す種々の化合物が開発されている。おもにビニルエーテルや脂環エポキシ化合物の開始剤として有効である。カチオン系樹脂組成物の硬化性は、樹脂種により異なるがこうした開始剤との相溶性や酸性度、光吸収波長によっても大きく変化する<sup>8)</sup>。

## 4 用途展開

UV硬化の技術は、従来の熱硬化技術に比較して多くの長所があり様々用途で応用されている。Table 7には前に述べた種々のUV/EB硬化材料の日本での生産量の推移を、Table 8には詳細な用途例を掲げる<sup>13)</sup>。

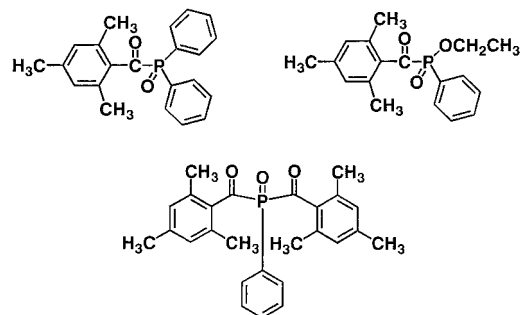


Fig. 12 Acrylphosphine oxide.

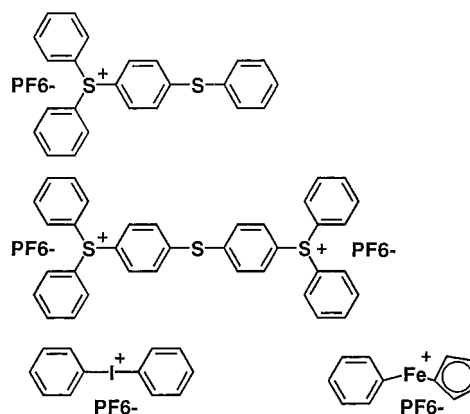


Fig. 13 Cationic photoinitiator.

### 4.1 プラスチック塗料用ハードコート材料

被塗物となるプラスチック (塩ビ, PET, ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリカーボネート等) は主に熱可塑性樹脂であり、傷が付きやすく、また耐溶剤性に劣る。UVハードコート処理はプラスチック表面の耐擦傷性、耐摩耗性さらに耐溶剤等を向上させる目的で多く採用されている。

Fig. 14, 15に代表的な多官能ウレタンアクリレートであるユニディック 17-806 (大日本インキ化学工業 (株)) を用いた硬化塗膜の耐擦傷性を示す<sup>14)</sup>。落砂摩耗の試験結果では、一般のプラスチックが極めて弱く傷つき易いのと比較して UV樹脂でコーティングされたものは、一般のガラスと似たような良好な耐傷付き性を有している。さらに他の各種コーティング材の中でも非常に優れた耐摩耗性を有することが解る。Table 9にハードコート塗装したMMA板の塗膜物性を示す。

こうした塗装は、プラスチックガラスとして高い評価を受けており建材関連、家電のハウジング、携帯電話、平面ディスプレイ材料、あるいは自動車の各種プラスチック部品等に使用されている。

こうしたハードコートの樹脂構造は、多官能アクリレートを主体として設計され硬化塗膜の架橋密度を高くすることにより、耐擦傷性の性能を実現している。

Table 7 Raw Materials Market Overview

Material	Market (t/y)			Major Application
	2000	2001	2002	
Reactive diluents	15,600	14,800 (-5%)	16,300 (10%)	
Mono acrylates	1,700	1,900	2,300	Coatings, OP varnishes, Optics
Diacrylates	4,100	3,800	4,000	Coatings, OP varnishes
Multi acrylates	6,200	5,800	6,200	Printing inks, Hard coatings, Resists
Methacrylate	600	500	500	Dry films
Others	600	600	800	
Monomers for synthesis	2,400	2,200	2,500	Oligomer synthesis
Oligomers	14,380	14,200 (-1%)	14,600 (3%)	
Epoxy acrylates	4,200	4,000	4,200	Solder resists, Coating for bldg.
Urethane acrylates	3,900	3,900	4,100	Optical fiber coatings
Polyester acrylates	2,600	2,700	2,750	Wood coatings
Other acrylates	680	700	750	
Unsat. Polyester	3,000	2,900	2,800	Wood coatings (70%)
Photo initiators	1,310	1,430 (9%)	1,550 (8%)	
<b>Total raw materials</b>	<b>31,290</b>	<b>30,430</b>	<b>32,450</b>	

Table 8 Application Market Overview

Application		Market (t/y)		
		2000	2001	2002
Coatings		15,710	16,260	16,290
	Wood coatings	8,000	7,650	7,400
	PVC floor coatings	700	700	700
	Film coatings	280	330	480
	Metal coatings	300	290	280
	Vac. Coatings	2,300	2,500	2,800
	Optical disk coatings	390	480	560
	Optical fiber coatings	2,300	2,760	2,300
	Ceramic coatings	1,200	1,300	1,500
	Release coatings	240	250	270
Inks		8,340	8,730	9,200
	Offset ink	6,000	6,200	6,400
	Gravure ink	1,290	1,310	1,340
	Metal coatings ink	550	650	800
	Silk screen ink	440	490	530
	Flexo ink	60	80	130
Photoresists		16,700	13,980	15,120
	Dry film resist	3,000	2,200	2,300
	Liquid resist	5,900	5,300	5,800
	Electro-deposition resist	320	300	320
	Resist for LCD	1,800	1,600	1,800
	Barrier rib for PDP	80	180	400
	Semiconductor resist	3,600	2,500	2,600
	Photo polymer plate	2,000	1,900	1,900
Others		650	960	1,460
	Rapid prototyping	50	60	60
	Adhesives	600	900	1,400
<b>Total</b>		<b>41,400</b>	<b>39,930</b>	<b>42,070</b>

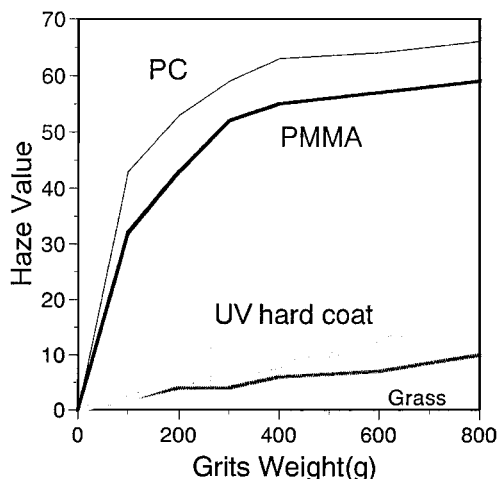


Fig. 14 Falling sands resistance in UV hard coating.

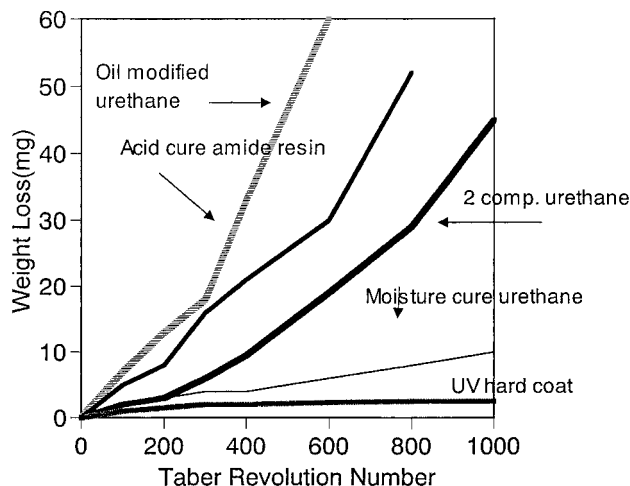


Fig. 15 Comparison of Taber mar resistance in several coatings.

Table 9 UNIDIC 17-806 Film Properties

Test item	Test method		PMMA panel		
			Coated	Uncoated	
Hardness	JIS K5400		6H	3H	
Taber	100 cycles/1kg	ΔH	1.8	18	
Taber	200 cycles/1kg	ΔH	5.5	18	
falling sands	250 g sands	ΔH	1	15	
Falling sands	500 g sands	ΔH	2.5	15	
Steelwool	100 cycles/500 g	ΔH	0	40	
Adhesion	Crosshatch		100/100	-	
Heat resist	80°C/96 hrs	Check appearance and adhesion property	no change	-	
Water resist	60°C/150 hrs		no change	-	
Heat-cold cycle	25 cycles for 80°C/3 hrs and -30°C/3 hrs		no change	-	
Corrosion	Salt spray 50°C/500 hrs		no change	-	
Humidity	50°C(98%RH)/500 hrs		no change	-	
Acid resist.	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20°C/48 hrs		no change	damage	
Alkaline resist.	5% NaOH 20°C/48 hrs		no change	damage	
Solvent resist	20°C/24 hrs		Ethanol, Acetone,	no change	damage
			Toluene, Ethylacetate,		
			Gas various oils		
Stain resist	20°C/24 hrs	Oily inks, Hair color, Soysauce, Curry	no change	stained	

Film thickness 5 μm, Flash off 5 min/60°C, Hg medium pressure lamp 80 W/cm

一方、硬化収縮が大きくなることにより硬化時や経時でクラック等が発生したり、あるいは衝撃で破損したりする機械的な欠点と付着性が悪くなる等のデメリットも存在する。実際にはこの欠点を改良するために分子中に応力を緩和するセグメントを導入したりすることで耐擦傷性と物性のバランスを取っている。

自動車のプラスチック部品においてはUV塗料と2液ウレタン塗料が主流となっている。その中でヘッドライトのトップコートとヘッドランプの反射板コートにはほとんどUV塗料が採用されている。高耐候性と高耐擦傷保持を必要とされるため樹脂は無黄変UAが使

用されている。これらの実績をベースに内外装自動車プラスチック部品には今後ますますUV塗料への転換が進むと予想される。

#### 4.2 木質建材用塗料

木工関連では、塗料用として古くから採用されており大きな市場を形成している。特にフローリング用途は、清潔感や高級感より1990年位から日本において好まれて使用される様になり、従来のアミノアルキッド塗料からホルマリンの発生しないUV塗料への転換はUV塗料の量的拡大に大きく貢献している。フローリング（シーラー、中塗り、トップコート）のほかにはテーブルを中心に木工家具用にも使用され、従来の2液ウレタン塗料から1液型で生産性の高いUV塗料への転換もある。

UV塗料を使用したフローリング製品で冬場に床暖房を行うと、UV硬化塗膜のヘアークラックが起こる問題があった。温度変化や乾燥の変化による木材の割れに追従しないためであった。このため主に下塗りには応力緩和性状に優れ、かつ木地付着性の良いウレタンアクリレート(UA)を選択することで改良がなされている。

木工用途で使用されるのは物性面からUAであり、価格を重視すればEPAあるいはスチレン希釈不飽和ポリエステルである。しかし、近年のシックハウス症候群等発生の問題から不飽和ポリエステルに含まれるスチレンの代替検討が要望されている。より低毒性のモノマーへの切り替えや残存モノマー、残存光開始剤等の硬化塗膜に含まれる低分子量成分の低減方法の検討がなされている。

欧米では生活文化の違いからか木目や木の風合いを

好むUVクリヤー塗料よりもベタ塗りが多いようである。合板を使用せず、MDF（中質繊維板）やパーティクルボードに塗装した着色木工品が多い。そのため特にヨーロッパにおいては着色顔料を含むUV塗料技術が進んでいる。一般的に着色顔料UV塗料を設計するにあたり、以下の点に留意する必要がある。

- ・表面の酸素重合阻害を起こしにくいUV樹脂使用。
- ・塗膜深部（～100 $\mu$ m）まで十分に届く光源を使用。
- ・上記光源スペクトルを吸収する光開始剤を使用。

アシルフォスフィンオキサイド系光開始剤のUV吸収領域は有色顔料のそれと重ならない長波長領域がある。その吸収領域から透過したUVが光開始剤を分解させ、生成ラジカルが重合を促進する。

粉体UV塗料は近年、欧米で木工やプラスチック、金属用途で使用され始めた<sup>15)</sup>。この塗料のメリットは粉体塗料の特長とUV硬化の低温での速乾燥性を兼ね備えたことにある。従来、粉体塗料で要求されていた低温硬化の達成と熱に弱い素材への塗装が可能になった。粉体塗料用UV樹脂は主に結晶性を有し、高Tg（90～150℃）で、分子内にアクリレート基、ビニル基あるいはビニルエーテル基などのUV硬化可能な官能基を持っている。今後の課題は低温でのフロー性向上による外観向上と塗料貯蔵安定性のバランスをどの様にとるかであろう。

#### 4.3 金属用塗料

金属素材に対するUVコーティング剤のメリットは、従来の一般の防錆塗料に比べ速硬化による生産性のアップと熱硬化に比べて素材の冷却時間が短く工程短縮し易い点にある。鋼管の一時防錆用塗料には、無溶剤系エポキシアクリレートあるいは、アクリルポリマー/多官能アクリレート組成物が使用されている。防錆性の他にアルカリによって塗膜の除去の必要がある場合、カルボン酸ペンダント型樹脂を使用する。硬化した後でも強アルカリ水溶液に浸せきさせると塗膜の除去が可能である。また、飲料缶の外表面ホワイトベースコートやクリアトップもUV硬化樹脂の実用化が一部なされている。外面のホワイトコーティング剤は、酸化チタンを50 wt%程度含有しており、硬化に於いては、長波長に感光域を有する光開始剤や増感剤の使用が必要である<sup>16)</sup>。

また、缶用でカチオン系のクリアーコーティング剤が米国にて実用に至っている。光カチオン重合は光硬化性が低いが、硬化収縮が小さい為、各種基材に対する付着性が良好であり、かつ臭気、皮膚刺激性等の面でアクリレート系より優れている点もある。

#### 4.4 印刷分野

印刷分野におけるUVインキは主にスクリーン印刷、オフセット印刷そしてフレキソ印刷に使用される。インキ用に使用されるUVオリゴマーにはEPAC, UA, ポリエステルアクリレート, あるいはUVオリゴマーとの非光硬化性ポリマーのブレンド系がある。これらは低粘度の（ポリ）アクリレートで希釈され、使用される。

紙以外の素材として合成紙、アルミフイル紙、プラスチックシート等のインキの吸収を行わない素材にも使用される。これらの素材への油性インキでは十分な乾燥速度が得られず裏写り等の問題を発生するケースが多かった。しかし、UVインキは、こうした油性インキの硬化性の向上を解決しただけでなく無溶剤による環境対応、さらには架橋硬化による高度な耐摩耗性と耐久性に優れた高機能性インキを提供し、独自の地位を確立した。

一般にUVインキ用に使用されるUVオリゴマーは従来の油性インキバインダーと較べて平均分子量が低い。そのため高速での転移性やミッシングといった印刷適正に劣る傾向がある。現在では高分子量ポリマーと反応性希釈剤を組み合わせることで問題点の改善がなされている。また、食品包装用途ではUV印刷物から抽出された残存光開始剤やその光分解副生物の低減の努力がなされている。改善方法のひとつとして抽出されにくい高分子量光開始剤や光重合性を持つ開始剤の開発が行われている。

#### 4.5 電子基板関連材料

情報産業の発展により電気電子関連の部材にもエネルギー線硬化型樹脂が多く使用されている。エネルギー線関連の市場でその大半のシェアを有する半導体レジスト材料は、光転移反応や化学増幅を利用したものであり一般的にはポジ型材料である。ラジカル重合による硬化性樹脂もネガタイプとしてプリント配線基板関連のレジスト材料として、ソルダーレジストやエッチングレジスト等に使用されている。

プリント配線基板に使用されるソルダーレジストは、耐ハンダ性を実現するため高度な耐熱性を要求される<sup>17)</sup>。こうした樹脂系としては、EPACが主体としてインキ化がなされている。光によるパターン化を実現するためにEPACにカルボン酸をペンダントさせアルカリ水溶液に溶解できる変性が行われておりネガフィルムにより光の照射するところ、しないところを選択照射し、光のあたらない部分はこの現像液で溶解除去される。一方、光が透過した部位は、光重合により樹脂が3次元の架橋構造を形成し現像液に不溶となる。



過去においては塩素系溶剤を現像液として使用していたが、希アルカリ水溶液での現像システムとレジストインキの性能の向上がなされてから急速に市場が拡大した。液晶ディスプレイ材料であるカラーフィルタやブラックマトリクスも同様な原理でパターンを形成させる工法が実用化されている。

#### 4.6 光学関連材料

光ファイバーにおける被覆材は数層にわたるUV樹脂の積層がなされており通信の信頼性や作業性に貢献している。大きく分けて海底ケーブルと陸上ケーブル用に分類される。素線のコーティングはプライマリ層とセカンダリ層の2層から構成されプライマリ層は光伝送損失を低く押さえる必要上、弾性率の低い材料が使用され、一方セカンダリ層は弾性率が高く、かつ伸度の高い靱性のある材料が使用されている。さらに着色インキコーティング層や素線を束ねるテープ材料、結束材料等もUV化されている。テープ材料は、2~16芯の光ファイバーを束ねてテープ形状にする時に使用される。さらにこうしたテープ材は重ね合わせてケーブル化される。テープ材の表面滑り性が悪い場合、作業性の悪化や光ファイバーの損傷等の問題を発生する為、タルクを使用したり、あるいはテープ材表面の滑り性を向上させたり、各種方法等がとられている。

光ファイバーコーティング材への要求特性は光ファイバーの保護とともにコーティング材の光学物性への影響を引き起こさないことである。光ファイバーの伝送能力を高めるWDM（光波長多重伝送）が本格的に採用となり今後さらに大きな市場に成長すると期待されている。

その他の光学材料としては各種レンズ材料や、機能性光学フィルムにおいてもフォトリソが応用されている。例えば、カメラレンズ等の非球面レンズの成型に应用されたり、ディスプレイ関連材料においては、平面レンズ材料に使用されたりする。

具体的には液晶ディスプレイの輝度向上フィルムとして数十 $\mu\text{m}$ ピッチの微細プリズムを一方方向に並べたマイクロレンズアレーやプロジェクター型ディスプレイのスクリーン等に使用されるレンチキュラーレンズやフレネルレンズ等もフォトリソで製造されるものがある<sup>18)</sup>。

### 5 トピックス

エネルギー線硬化技術は材料、フォーミュレーション、光源装置およびその応用をカバーするものである。これらの最新動向を把握するためには範囲が広いこと

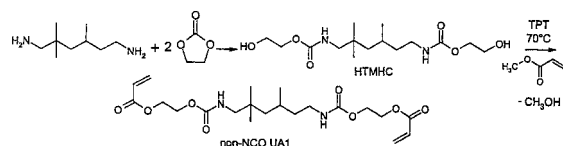


Fig. 16 Synthesis route of urethane acrylate using non-isocyanate compound.

もあり毎年行われている国際会議や展示会を活用することが有効である。中でもRadTech国際会議は同技術範囲をすべて含んでおり、毎年世界的規模で行われている。以下、その会議で報告された最新技術トピックスを中心に解説する。

#### 5.1 新規なウレタンアクリレート(UA)製造法<sup>19)</sup>

一般にウレタンアクリレートはジイソシアネートと水酸基含有アクリレートから製造される。Fig. 16では原料にジイソシアネートを使用しない反応例を示す。ジアミンとエチレンシクロカーボネートの反応でできたカーバメート誘導体にメチルアクリレートを加えてエステル交換反応を通じ、2官能のUAを生成させる。得られたUAは構造にも依存するが従来よりも低粘度で光硬化性、透明性、塗膜硬度、基材付着性も同等であると報じている。低粘度を生かして各種プラスチックフィルムのUVジェットインキ用バインダーに検討されている。

#### 5.2 光開始剤フリー硬化多官能アクリレート<sup>20)</sup>

アルキルアセトアセテートなどのジケトン化合物とTMPTA等の多官能エステルアクリレートを塩基触媒下、アクリレート基へのマイケル付加反応を通じてFig. 17に示すような分岐アクリレートを得ることができる。この樹脂は光開始剤がなくても、あるいは極めて少量の光開始剤存在下でもUV照射すれば通常の開始剤レベルで得られる架橋塗膜となる。この自己硬化樹脂は厚膜(500 $\mu\text{m}$ /コンベアー分速3m)で硬化し、光開始剤を1%加えれば3mmでも硬化可能と報じられている。

#### 5.3 光によるアミン発生<sup>21)</sup>

ジイソシアネートとベンゾフェノンオキシムを60 $^{\circ}\text{C}$ で反応させて得られるベンゾフェノンオキシムカーバメートは、UV照射するとFig. 18に示すプロセスでアミノ基を生成する。イソシアネート原料の構造およびベンゾフェノンオキシムの化学量論比を変化させることで多官能アミンを生成させることも可能である。変性MDIとベンゾフェノンオキシムから得られた1分子中にNCO基とカーバメート基を含む前駆体にUV照射、



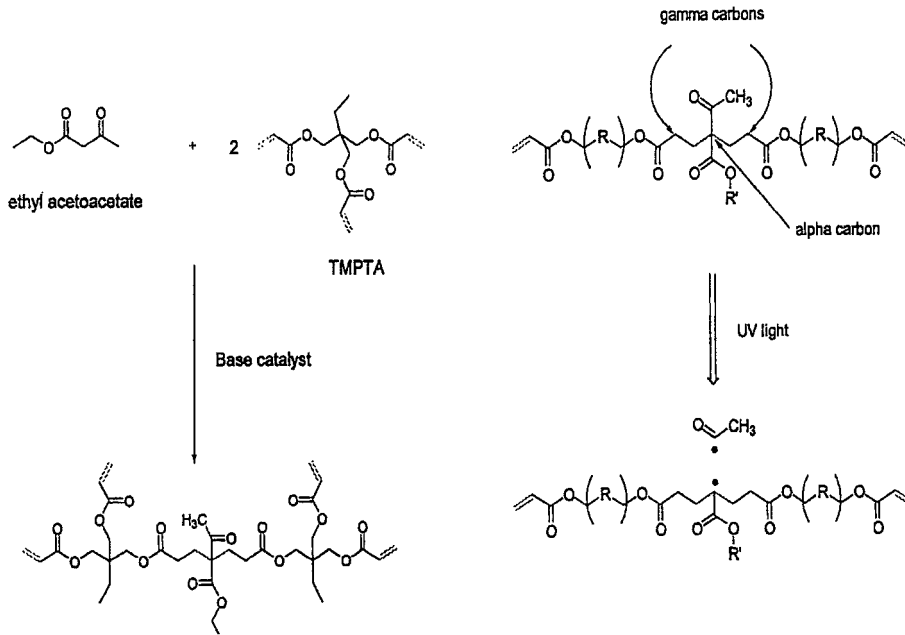


Fig. 17 Example synthesis of a branched resin and proposed mechanism for radical generation.

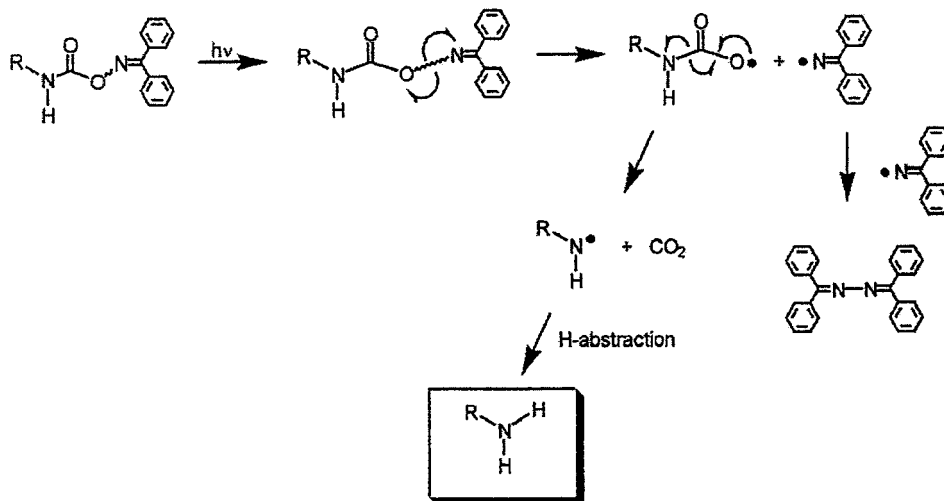


Fig. 18 Proposed mechanism for oxime carbamate photodecomposition.

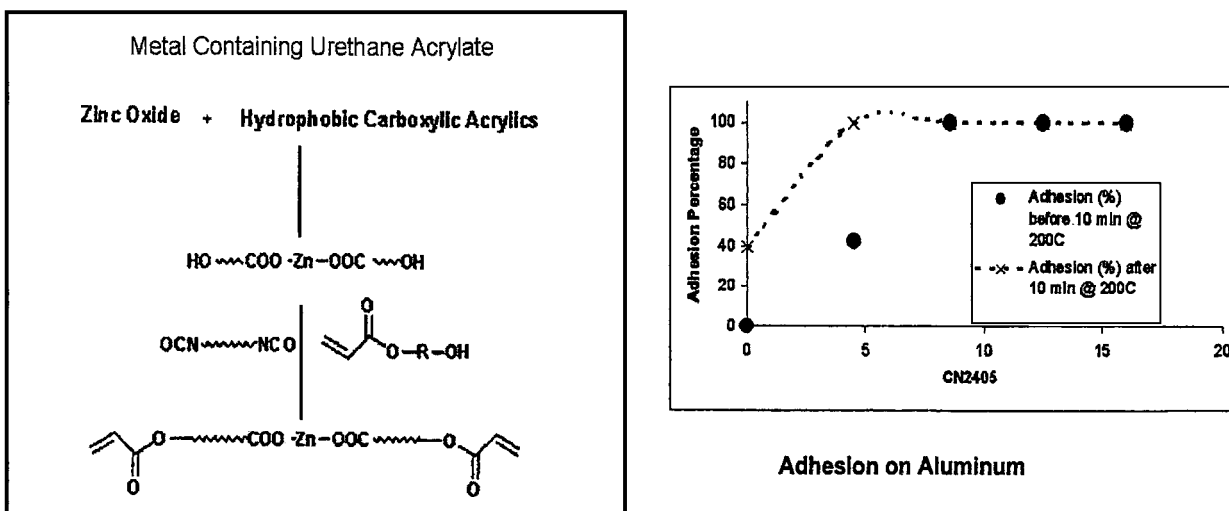


Fig. 19 Hybrid urethane acrylate oligomers.

発生したアミンはNCO基と即座に反応して架橋ポリマーを形成する。1液型ホットメルトUV接着剤として検討されている。

#### 5.4 亜鉛含有ジアクリレート<sup>22)</sup>

亜鉛を含有するポリエステルジオールから作られたウレタンアクリレート (Fig. 19) が優れた付着付与剤として紹介されている。従来の金属含有オリゴマーはモノマーへの溶解性に劣っていたが、本例で開発されたものは溶解性に優れ、無溶剤UV組成物にこれを5~10%添加し、UV硬化したフィルムは従来のUAに比較し、アルミ、錫、銅板、およびガラス等の金属物質や無機物に優れた付着性を示す。さらに熱処理 (200℃/10分) することでその効果が大きくなる。

#### 5.5 UV/EB重合性ナノシリカ<sup>23)</sup>

近年、ナノサイズの無機化合物を有機ポリマーに取り込み、無機物の特徴を付与した新しい材料が出てきている。本報ではナノサイズのシリカ粒子 (平均粒径 50 nm) をUVアクリレート塗料のフィラーとして利用した。UV硬化マトリックス中に均一に固定化するた

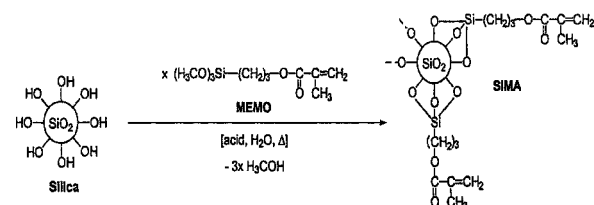


Fig. 20 Formation of MEMO treated silica (SIMA) by acid catalyzed grafting of MEMO onto the surface of silica nanoparticles.

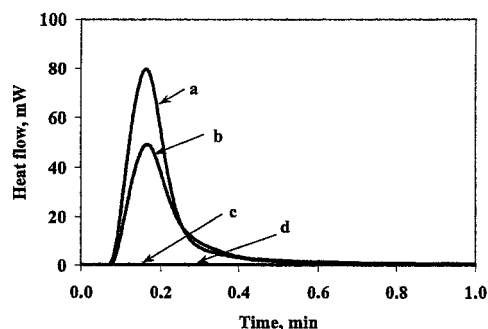
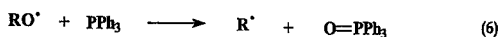


Fig. 21 Photo-DSC of HDDA in air with 1wt% of different phosphorus compounds. Photoinitiator is 1wt% DMPA, light intensity is 1.0 mW/cm<sup>2</sup>. (a) TPP, (b) TEP, (c) Tributylsphosphate, and (d) Triphenyl phosphate.

め、Fig. 20に示すようなシリカ表面を (メタ) アクリレートで変性する方法がとられた。この変性シリカはアセトン中で合成し、脱アセトン後、粉末として得られる。ここではシリカ変性をアクリレート塗料中を行うことで重合ナノシリカを塗料中に最大35 wt%配合することができる。

この塗料をUV照射することでシリカ粒子がUV樹脂と硬化架橋する。硬化フィルムは透明であり、特に耐擦傷性が顕著に向上する。この報文では、生成した重合シリカ粒子とUV樹脂の架橋構造について詳細に解析している。

#### 5.6 酸素重合阻害の低減方法<sup>24,25)</sup>

UV/EB硬化システムでは酸素による重合阻害が起こることが知られており、工業生産上解決すべき問題のひとつである。電子線から出る電子やその他の高活性種はきわめて酸素阻害を受けやすい。このためすべてのEB照射装置には電子照射部位に窒素シールの対策が施されている。しかし、特別な装置を除き、一般のUV照射装置にはそのようなシールが施されておらず、塗料設計サイドからの対策がなされている。

従来より、ベンゾフェノンとプロトンドナーとしてのアミン化合物との組み合わせや有機リン化合物が重合阻害防止に有効であることが知られている。ここではHDDA (1,6-ヘキサンジアクリレート) に有機リン化合物を添加し、重合阻害低減効果を調べている。光DSC (Photo differential scanning calorimeter) で測定した重合熱の結果を示す。3価のトリフェニルフォスフィン (TPP) とトリエチルフォスファイト (TEP) が有効であるが同じ3価のトリフェニルフォスファイトでは効果がなかった (Fig. 21)。このことから、特定のリン化合物での酸素重合阻害効果が認められた。

別の例としては塗膜表面あるいは塗膜中に存在する酸素分子を光化学的に不活性にする試みを挙げる。

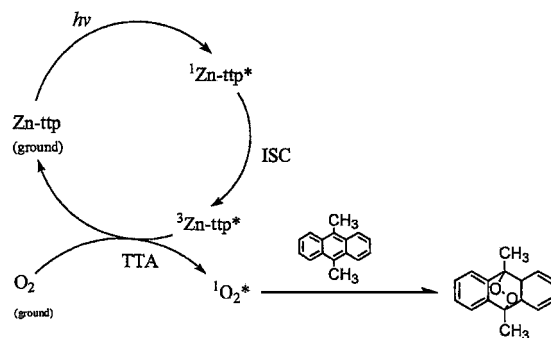


Fig. 22 Proposed mechanism of the singlet generation and trapping processes in the photochemical method to measure oxygen concentration.

Fig. 22には定常状態の酸素（三重項状態（TO））を一重項酸素（SO）へ変えることで重合阻害を抑制する方法を示した。SOの反応性はTOがフリーラジカルに対して活性であるのに対して、むしろ二重結合に活性である。この図では、まずポリフィン類の亜鉛キレート Zn-ttp ( $\lambda_{\max} 400\sim 450\text{ nm}$ ) が光励起され、それがエネルギー移動を通じてTOをSOに変え、自身は元に戻る。SO (O=O) はDMA (ジメチルアントラセン) とDiels-Alder反応してトラップされる。このサイクルを通じて重合阻害するTOを排除することができる。実際にPETA (ペンタトリアクリレート) /Zn-ttp/DMA/ダロキュアー1173のUV組成物を作り、UV照射強度を20, 6.5, 0.35 mW/cm<sup>2</sup>それぞれについて光DSCで重合速度を測定。その結果、空気中ではいずれのUV強度においてもコントロールに比べ、重合速度の向上が認められた。

### 5.7 水酸基/カルボキシル基を有するモノアクリレートの反応性<sup>26)</sup>

分子中に上記官能基を持つモノマーは持たないモノマーに比べて高いUV反応性があると報じている。この経験的に知られている現象を光DSCを用いて種々の

モノマーに適用、定量的に解析した。Fig. 23 (A) に示す結果のとおり、どのモノマーも官能基を持たないヘキシルアクリレート (HA) に比べて重合速度が圧倒的に高い。これはFig. 23 (B) にあるように単官能モノマーがモノマー間での強い水素結合により見かけ上多官能構造をとることを予想させる。また、これとは別に温度を上げた同様の実験では、逆に反応速度は低下傾向となる。以上から、水素結合性モノマーの高反応性の原因は、水素結合により局部的にアクリレート基が濃化され、その結果均一系よりも重合速度が増加したと推測している。

### 5.8 デュアルキュアー<sup>27)</sup>

最近この種の研究が盛んである。UV硬化とOH/ポリイソシアネート (2K) の熱硬化による組み合わせでの例が多い。可能な用途として、木工用、プラスチック用、自動車用ベースコートおよびトップクリヤー、そして自動車補修などがある。

Table 10にはUVと2Kウレタンの比較を示した。この硬化システムの利点は、例えば形状が3Dの場合、UVで硬化しにくい部分を2Kウレタン硬化で補うことができる、一方、最初にUV硬化でタックフリー状態

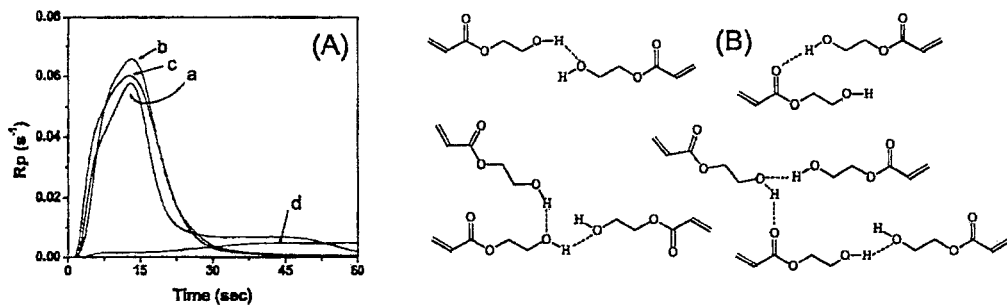


Fig. 23 (A)  $R_p$  versus time plot for hydroxylalkyl acrylates; (a) HEA, (b) HPA, and (c) HBA, and (d) HA at 25°C with 1 wt% DMPA. Light intensity is 1.05 mW/cm<sup>2</sup> and (B) Possible hydrogen bonding in hydroxylalkyl acrylates.

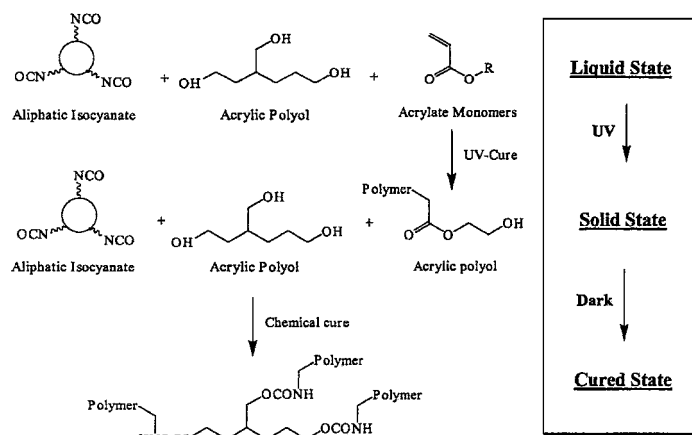


Fig. 24 2K/UV acrylic urethane cure mechanism.

Table 10 Key Features of 2K Urethane and UV Coatings

Technology features	2K Urethane	UV-Cured
Raw material costs	medium	high
Capital costs	low	medium-high
Hazards	isocyanates, solvents	monomers, UV light
Viscosity	low	high
VOC content	low-medium	very low to zero
Solids content	30-60%	~100%
Cure speed	medium-slow	instantaneous
Dark Cure	yes	no
Appearance	very good	very good
Adhesion	very good	variable
Toughness	excellent	variable
Scratch Resistance	OK	excellent
Weatherability	excellent	variable

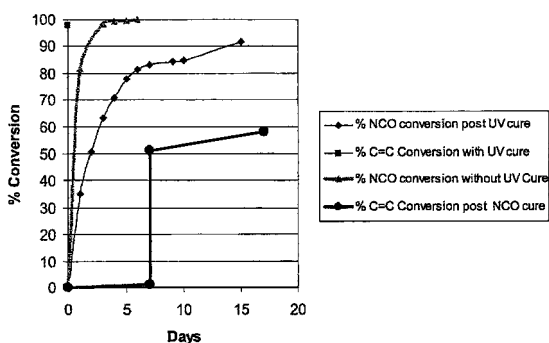


Fig. 25 Effect of cure schedule on the conversion of NCO and C=C functionalities.

にし、全体の工程時間の短縮も図れる。2KウレタンはUV硬化着色塗料の様な厚膜での硬化性の欠点がないだけでなく、基材付着性や柔軟性にも優れる。一方、UV硬化はVOCの低減が大幅に図れる利点を持つ。

Fig. 24に2K/UVの樹脂硬化例を示す。硬化順序によってそれぞれの反応率は変化する。Fig. 25はそれぞれの単独での反応率と硬化順序を変えたときの反応率を示す。二重結合あるいはNCO基の減少結果から、それぞれの単独硬化での反応率のほうが高い。複合硬化ではUV硬化後に2Kウレタン硬化したほうが反応率は高い。

この系はポットライフを有する難点があるため、UV

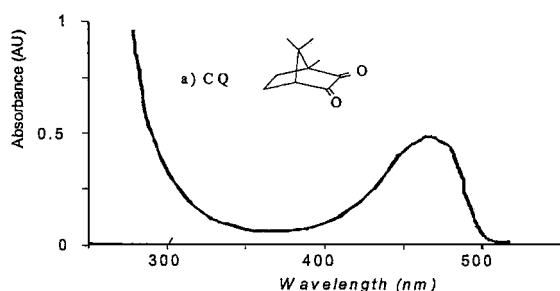


Fig. 26 Formulas and UV-visible absorption spectra of the  $\alpha$ -diketones in acetonitrile. Comparison with the typical light emission spectrum of the Sun.

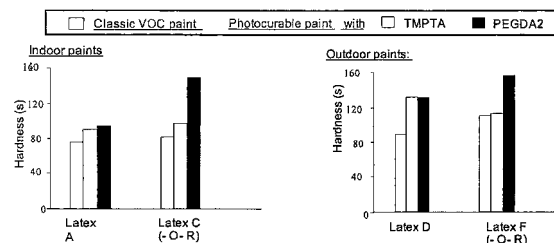


Fig. 27 Comparison of the hardness after sunlight exposure of outdoor and indoor pigmented paints containing either 3% of VOC or 3% of a photocrosslinkable diacrylate monomer/CQ mixture.

モノキュアで開発しているケースも少なくない。しかし、着色による高隠蔽性や厚膜では2Kウレタンが有利であり、現状では要求に応じて使い分けることになる。

### 5.9 水性サンライトキュア<sup>28)</sup>

建築外装用に太陽光で硬化できる水性UV塗料の開発がなされている。塗料施工後、太陽光が塗料中の重合成分を重合させることで塗膜の架橋密度が高まり耐久性が向上する。このクリアー塗料組成は、エチレン/酢ビ/AAEMA (アセトアセトキシエチルメタクリレート) からなるエマルジョンとUV架橋剤のPEGDA (ポリエチレングリコールジアクリレート) をブレンドし、これに光開始剤camphorquinone (CQ) /脂肪族アミンの混合物を加える。Fig. 26 にCQのUV-可視光吸収スペクトルを示す。このクリアー塗料を空气中で太陽光に2分間暴露すると二重結合はほぼ100%反応する。酸素阻害の影響を受けず、上記水性バインダーをベースにポリエーテルあるいはGMA変性することで硬化性はさらに向上した。酸化チタンの白塗料を作成し、通常の水性白塗料と比較をした。屋外および室内共にサンライトキュア塗料のほうが従来のエマルジョンに比べ硬度も高いことが判明した (Fig. 27)。

### 5.10 光DSCによる光開始剤の相対量子収率算出<sup>29)</sup>

一般に種々の光化学過程において、それぞれの量子

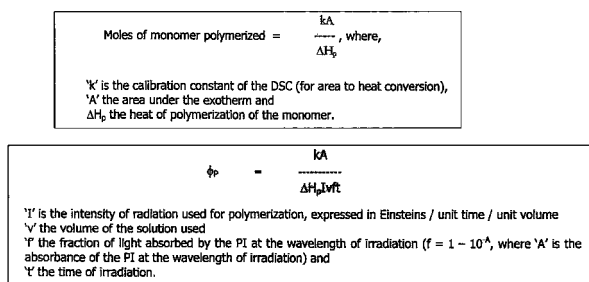


Fig. 28 Proposed equation for computing photoinitiator (PI) quantum yield based on photo DSC.

Table 11 Relative Quantum Efficiencies of Commercial Photoinitiators

Photoinitiator	D Bulb	H Bulb
BDK	1	1
ITX	5.5	1.5
BP	0.64	0.59
DEAP	0.36	0.95
HCPK	1.19	0.89
BDMB	4.08	1.5
MMMP	0.96	1.2
HMPP	0.36	0.92

収率が定義されるが、この場合はモノマーの光重合における量子収率を測定した。従って、ここでの量子収率  $\phi$  は光開始剤が吸収したフォトン数に対し、何分子のモノマーが重合したかを意味する。 $\phi$  を求めるにあたり、反応した重合体中のモノマー数は、DSCで測定された発熱量とモノマーの標準重合熱量から算出される。一方、光開始剤が吸収した特定波長のフォトン数は、照射強度、吸光係数、測定サンプルの溶液体積および照射時間の関数となる。従って、Fig. 28の式で近似的に量子収率  $\phi$  が計算できる。しかし、ここで必要なのは絶対量子収率  $\phi$  でなく、光開始剤間の相対量子収率  $\phi_r$  である。 $\phi_r = \phi_a / \phi_b$  を求めるには、各光開始剤ごとに同じモノマーを用い、一定の波長でのその照射強度や照射時間を一定する。さらに、実験に用いた光開始剤の濃度は特定の照射波長での吸収量が同じくなるように調整された。その結果、 $\phi_r$  は  $AaWa/AbWb$  の比として求められた (Aは光DSCから測定される熱量であり、Wは光開始剤の使用量)。

しかし、実際に使用されるUVランプの光源は種々の波長のスペクトルを有しており、オーバーオールでの量子収率を求めるためには各波長ごとに光開始剤に吸収されるフォトン数を考慮する必要がある。以上を踏まえ、Table 11には無電極UVランプにおける相対量子収率を示した。その結果、DバルブでのITXとBDMBの相対量子収率は共にHバルブよりも高い。反対にDEAPとHMPPではHバルブで高い。これらの結果

は実際の塗料設計での経験と一致している。

5.11 EB硬化による高機能フィルムの製造<sup>90)</sup>

最近では、熱可塑樹脂の押し出し成型フィルムに替わって、付加価値の高い各種のEB硬化によるフィルムが開発上市されている。従来の方式に比べて一般物性に幅広い対応が可能であり、電子線装置導入によるイニシャルコスト高にもかかわらず、幅広いフィルム物性対応、寸法精度および安定生産性の点で結果的にコスト安となり、実用性が高いと言われる。

本例は、ウレタンアクリレートを原料として得られた3タイプのEBフィルムの一般物性をTable 12に示す。EBフィルムは物理的性質を大きく変化させながら、屈折率から曇価まで光学的な性質を一定に保つことができる。この点が既存製法に比べて大きなメリットとなっている。フィルムの耐薬品性、耐溶剤性および耐汚染性は架橋構造であるため極めて優れている。屋外用で必要とされる暴露試験においても、5色の加飾EBフィルムは光沢保持、明度、色差  $\Delta E$  などの点でも、従来にない高耐候性が得られている。

また、フィルムのラミネート後の折り曲げによる加工試験でも低温および高温時において、いずれも既

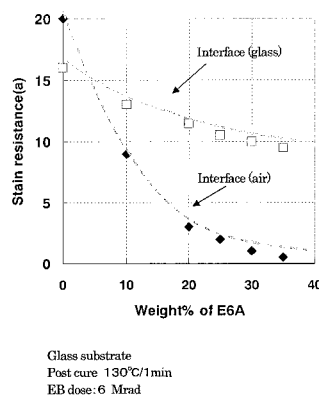


Fig. 29 Stain resistance of EB cured film stratified on glass based on the mixture of polyurethane acrylate and multifunctional acrylate.

Table 12 Optical and Physical Properties of the EB Cured Films

	Hard type	Medium type	Soft type	PMMA	PC
Density	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2
Refractive index	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Double refractive index	0.3	0.3	0.3	1	0.3
Transmittance%	93	93	93	93	90
Haze%	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	1.1
Tensile strength Mpa	54	45	35	40	80
Elongation%	<5	50	200	140	140
Pencil hardness	4H	HB	2B	3B	2B
Elongation under heat%	<1.5	<1.5	<1.5	>10	<0.1



存フィルムに比べ表面での光沢変化や白化を起こさない。

### 5.12 EB硬化型成分傾斜構造塗料<sup>31)</sup>

最近、機能性向上のために、塗膜の相分離や成分偏析を用いた応用例も検討されている。例えば特定の構造有する化合物を含有する多成分から構成されたアクリレート系塗料は成分傾斜を利用して硬化塗膜の物性を改良する検討がなされている。

特定のウレタンジアクリレートと多官能ウレタンアクリレートの混合系で塗膜の空気界面（表面）と基材界面（裏面）の評価を行い、塗装条件によって樹脂成分の偏析化が発現し極性の高いガラス基板側が汚染性良好であり、また特定のウレタンジアクリレートと多官能エステルアクリレートの混合系は、表面（空気界面）の汚染性が良好である結果が得られている。この現象は、界面での耐汚染性が良好となる系は、多官能の架橋成分が多く局在化しており界面での架橋密度が大きくなっていると考えられている（Fig. 29）。

### 5.13 その他

最後に、詳細は省くが、北米でのUV/EB化が著しい応用分野とその成長率を記す。1) 光成型（30%）、2) インクジェット（25%）、3) 接着剤（25%）、4) 医療（25%）、5) 自動車部品用塗料（25%）、6) 製缶用（15%）、7) プラスチック用塗料（15%）、8) 3Dスプレーシステム（15%）、9) フレキシソインキ（15%）。括弧内は2004年の成長率である。

## 6 まとめ

エネルギー線硬化技術の各産業分野への適用範囲はグローバルレベルで拡大しており、そのスピードは非常に著しい。主なグローバル市場は塗料、インキ、接着剤等である。さらに電子、情報通信、光電子、平面ディスプレイ関連にまで拡大し、この分野では日本が世界的にリードしている。

この状況においてそれぞれのニーズにマッチした光硬化材料の開発はますます不可欠なものとなっている。幸いにもこれらの材料は、環境保全の点でも有利なものが多い。今後もプロセス、照射装置およびフォーミュレーションといった光硬化技術を支える各要素技術の発展に期待したい。

本報は、〔フォトポリマー講習会〕に掲載されたものをもとに加筆修正したものである<sup>32)</sup>。

## 参考文献

- 1) Kato e.a. Introduction of UV curing technology, Koubunshi-kankoukai (1984)
- 2) H Brankowsky, e.a Proceedings RadTech e/5 2004
- 3) Proceedings RadTech e/5 2004
- 4) Iwasawa e.a, Polyfile, p.48 (1996, 4)
- 5) Yamashima, Ichinose, Ishikawa, Proceedings, RadTech Europe (1999)
- 6) Okazaki, Proceedings, RadTech Asia p.353 (1997)
- 7) Sasaki, e.a Proceedings, RadTech North America p.64 (2002)
- 8) Abe, Kogyou Tosou, No.141 p.65 (1996)
- 9) Yonehara, e.a RadTech Japan Annual Report No18, p.202 (2004)
- 10) Ueda, Kogyou Zairyuu, vol. 50 No.7 p.107 (2002)
- 11) C. E. Hoyle, Proceedings, RadTech North America p.64 (2002)
- 12) Furuhashi, RadTech Japan Annual Report No18, p.300 (2004)
- 13) Ukaji, RadTech Japan Annual Report No18, p. 87 (2004)
- 14) Ishikawa, Reinforced Plastics 32 [5] p.246 (1986)
- 15) RadTech Japan Annual Report No18, p.71 (2003)
- 16) Goto, RadTech Japan Annual Report No12, p 126
- 17) JP Patent No. 1,799,319
- 18) 東レリサーチセンター調査研究部門, "EL、PDP、LCDディスプレイ：技術と市場の最新動向" (2001)
- 19) V. W. Stone, Proceedings, RadTech e/5 2004
- 20) T. Moy, e.a.Proceedings, RadTech North America, p.463 (2002) also, US Patent 5,945,489 and 6,025,410
- 21) D. S. Scott, Proceedings, RadTech e/5 2004
- 22) G. W. Ceska, e.a. Proceedings, RadTech e/5 2004
- 23) A.Taube, e.a Proceedings, RadTech North America, p.301 (2002)
- 24) C.E.Hoyle,e.a Proceedings, RadTech North America, p.292 (2002)
- 25) L. Gou, e.a. Proceedings, RadTech e/5 2004
- 26) C. Allan, e.a. Proceedings, RadTech e/5 2004
- 27) D. B. Pourreau, Proceedings, RadTech e/5 2004
- 28) D.Burget, e.a Proceedings, RadTech North America, p.813 (2002)
- 29) R.Nagarajan e.a Proceedings, RadTech North America, p.120 (2002)



- 30) Masada, RadTech Japan Annual Report No18, p.185  
(2004)
- 31) Ichinose, e.a Network Polymer vol.19 p.38 (1998)
- 32) 一ノ瀬栄寿, フォトポリマー懇話会主催, 2002年  
8月20, P. VIII-1~29



第一樹脂技術本部  
機能性塗料樹脂技術G  
グループマネージャー  
阿部 庸一  
ABE Youichi

# 常識破りの最新鋭エポキシ樹脂

小椋 一郎

## State-of-the-arts Technologies of Hyper Epoxy Resins beyond History

OGURA Ichiro

Recent technical innovations in state-of-the-arts fields, including the advanced electronics materials, are raising their demands for the development of novel high performance epoxy resins as their key organic materials. However, the new high-grade technology which can solve complicated problems to achieve these subjects has to be invented. On the other hand, since there are many trade-off properties in the category of epoxy resins, it is very difficult to improve single property remarkably without sacrifice of any other relating properties. The authors succeeded in developing 10 kinds of "Novel Hyper Epoxy Resins" which can satisfy such tough requirements and contribute to the technical innovations in cutting-edge fields.

### はじめに

近年の先端エレクトロニクス材料などのハイテク分野における技術革新は、重要な有機材料であるエポキシ樹脂に対する高性能化要求を益々強めている。具体的な要求特性としては、耐熱性、難燃性、耐湿性、誘電特性、密着性、韌性などの飛躍的な向上が挙げられる。しかしそれらの達成には、極めて難解な技術課題が多く、その解決には高度な新技術開発が必要とされる。

その一方でエポキシ樹脂は本質的に両立困難な相反特性群を多く有することが常識的によく知られている (Fig. 1)<sup>1)</sup>。もし相反特性を犠牲にすることなく、飛躍的な特性向上を果たすことができれば、画期的なハイテクアプリケーション開発に大きく貢献できるだろう。

当社ではこの高度な課題に長年取り組んできた結果、それを解決可能な特殊高性能エポキシ樹脂の開発に成功した。当社ではこれら開発品を『常識破りの最新鋭エポキシ樹脂』と名付けて、市場開発に努力している。既にそれらのなかの数種類は先端エレクトロニクス分野などにおいて実用化されている。

本稿では、従来エポキシ樹脂の抱える解決困難な7つの相反特性課題、及びそれらを解決可能な10種類の『常識破りの最新鋭エポキシ樹脂』に関して、課題別に分類して詳しく報告する。

### 1 《低粘度》と《高耐熱性》の両立

#### 1.1 背景

エレクトロニクス分野では、携帯電話、PDA、デジタルカメラ等の普及に伴って、デバイスの軽薄短小化の技術革新が一気に進んだ。低粘度エポキシ樹脂は小型薄型部品の封止や接着を容易にし、また複雑な実装方法にも対応できることから、それらの技術革新への貢献度は大きく、さらなる高性能な低粘度エポキシ樹脂の開発が待たれている。

#### 1.2 両立困難な理由

粘度に関して言えば、分子量と分子骨格の種類が深く関わる。例えば、脂肪族骨格をベースとした低官能基数型 (例. 2官能アルコールエーテル型) は低粘度化に寄与するが、剛直性と架橋密度が低いため、耐熱性 (ガラス転移温度) は弱い。逆に芳香族骨格を含有し、かつ官能基数が高いもの (例. ノボラック型) は、耐熱性 (ガラス転移温度) が向上する反面、粘度も高くなる傾向にある。このように従来技術では両特性の兼備は難しい<sup>1)</sup>。

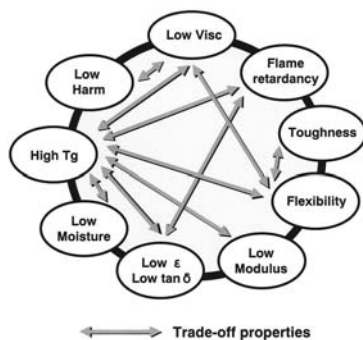


Fig. 1 Trade-off properties on epoxy resins

### 1.3 本課題を解決できる特殊エポキシ樹脂 (Fig. 2)

#### 1.3.1 EPICLON HP-4032D (Fig. 3) <sup>2,3)</sup>

HP-4032Dは液状の2官能ナフタレン型エポキシ樹脂であり、低粘度にもかかわらず、耐熱性も優れる。主に液状半導体封止材、特に最新実装方法であるフリップチップ用アンダーフィル材としての使用実績が多い。また特異的に低い線膨張係数（ナフタレン骨格の配向性由来）などが評価されて、高多層回路基板にも用いられている。Fig. 4に汎用液状エポキシ樹脂（BPA型とBPF型）との比較耐熱性データを示す。

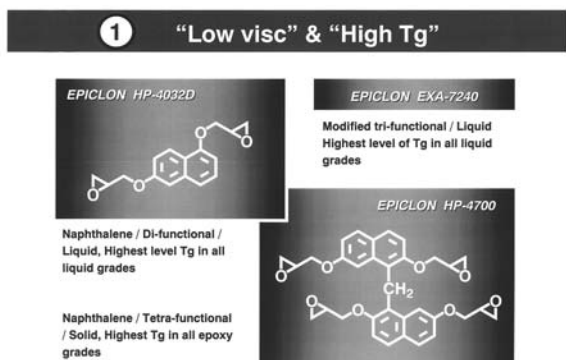


Fig. 2 “Low visc” & “High Tg”

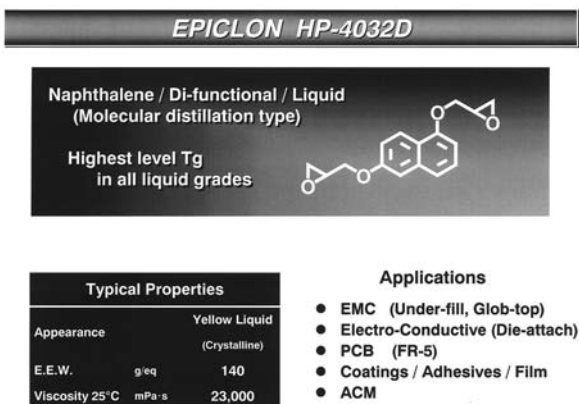


Fig. 3 EPICLON HP-4032D

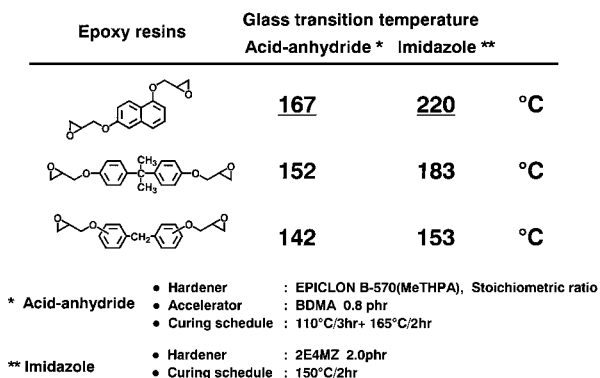


Fig. 4 EPICLON HP-4032D ; Comparison of Tg data with conventional liquid types

#### 1.3.2 EPICLON HP-4700 (Fig. 5) <sup>4,5)</sup>

HP-4700は固形のナフタレン骨格型4官能エポキシ樹脂であり、全てのエポキシ樹脂中で最高ガラス転移温度を硬化物に付与できる。現在、半導体封止材やビルドアップ基板分野で使用されている。Fig. 6に同一溶融粘度のECN（クレゾールノボラック樹脂、耐熱性エポキシ樹脂の代表格）と比較耐熱性データを示す。Fig. 7は代表的な高耐熱性エポキシ樹脂とのガラス転移温度比較データである。

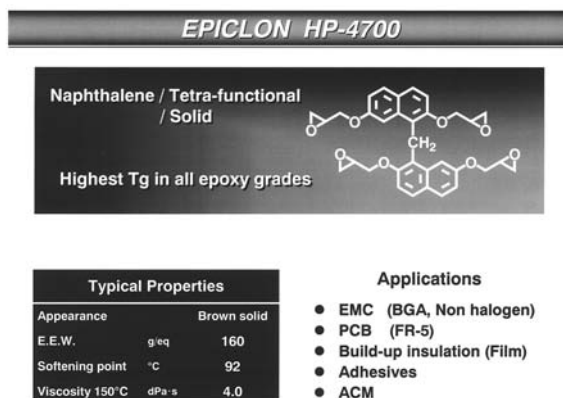


Fig. 5 EPICLON HP-4700

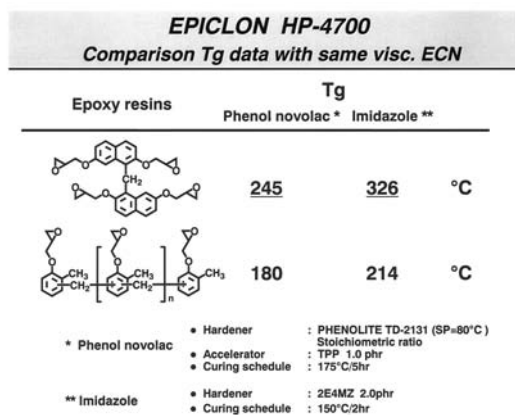


Fig. 6 EPICLON HP-4700 ; Comparison of Tg data with same visc. ECN

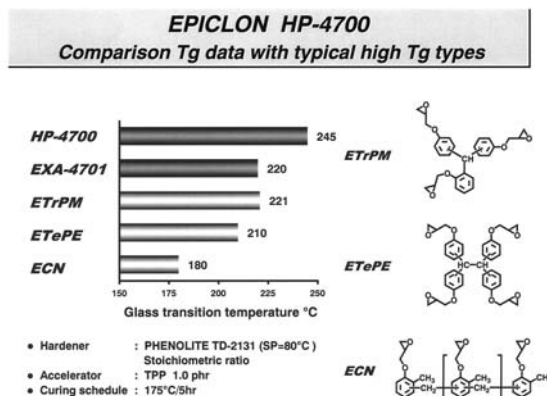


Fig. 7 EPICLON HP-4700 ; Comparison of Tg data with typical high Tg types

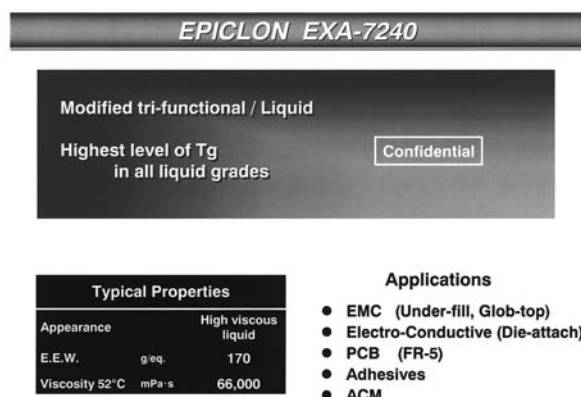


Fig. 8 EPICLON EXA-7240

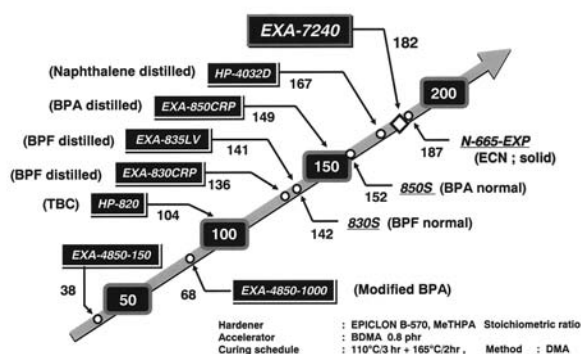


Fig. 9 EPICLON EXA-7240 ; Comparison of Tg data with conventional liquid types

### 1.3.3 EPICLON EXA-7240 (Fig. 8)

EXA-7240は半固形の多官能型エポキシ樹脂であり、グリシジルエーテル型の液状樹脂の範疇では、最高レベルのガラス転移温度を硬化物に付与できる。Fig. 9は代表的な液状エポキシ樹脂範疇内でのEXA-7240のガラス転移温度の位置付けを表している。EXA-7240は液状にもかかわらず、代表的な高耐熱性樹脂であるECN（固形多官能型）に匹敵するガラス転移温度を有する。

## 2 《高耐熱性》×《低吸湿性》の両立

### 2.1 背景

高耐熱性（ガラス転移温度）と低吸湿率も極めて両立困難な特性群である。耐熱性は寸法安定性や高温信頼性の向上に不可欠であり、低吸湿性は実装工程（ハンダ処理）でのクラックや剥離不良の原因となるため、可能な限り低くしたい特性である。しかし後述する本質的な問題によって、その両方を満足できるエポキシ樹脂は希有である。

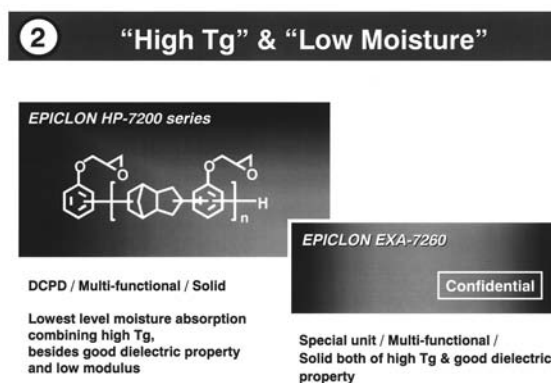


Fig. 10 “High Tg” & “Low Moisture”

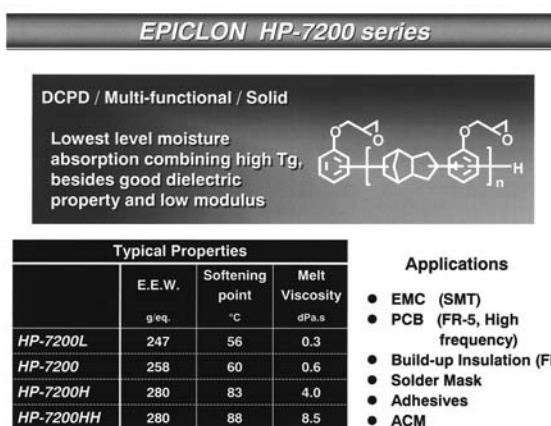


Fig. 11 EPICLON HP-7200 series

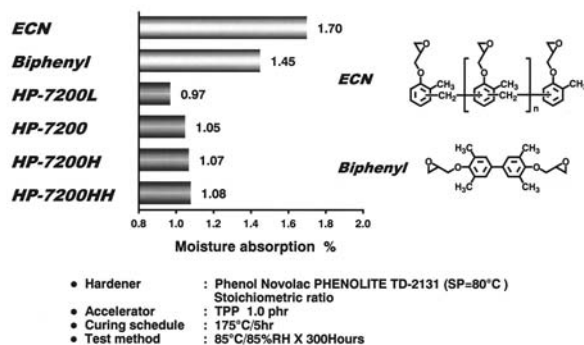
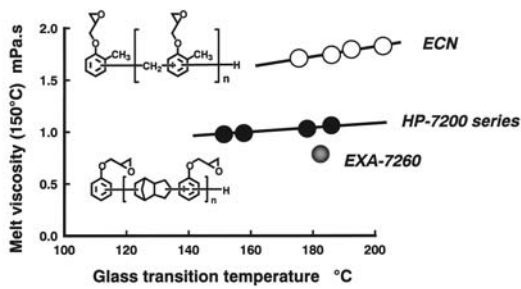


Fig. 12 EPICLON HP-7200 series ; Comparison moisture data with typical products for EMC

### 2.2 両立困難な理由

エポキシ樹脂は硬化反応において、架橋点部分に極性基（水酸基やエステル基）を生成するが、これの親水性が吸湿性に大きく悪影響する。硬化物の低吸湿化策としては、その極性基濃度を低減するための低エポキシ基濃度化（高エポキシ当量化）が有効に機能する。しかしその反面、架橋密度の低下に起因するガラス転移温度の低下を伴う場合が多くなる。





- Hardener : Phenol novolac resins, PHENOLITE TD-2131 (SP=80°C) Stoichiometric ratio
- Accelerator : TPP 1.0 phr
- Curing schedule : 175°C/5 hr Moisture condition : 85°C/85%RH 300hr

Fig. 13 EPICLON HP-7200 series & EXA-7260 ; Relationship between Tg and moisture compared with ECN

**EPICLON EXA-7260**

Special unit / Multi-functional / Solid

Both of high Tg & good dielectric property

Confidential

Typical Properties	
Appearance	Brown solid
E.E.W. g/eq	315
Softening point °C	101
Viscosity 150°C dPa.s	15

**Applications**

- EMC
- PCB (High frequency)
- Build-up Insulation (Film)
- Solder Mask
- Adhesives
- ACM

Fig. 14 EPICLON EXA-7260

## 2.3 本課題を解決できる特殊エポキシ樹脂 (Fig. 10)

### 2.3.1 EPICLON HP-7200 (Fig. 11) <sup>6,7)</sup>

HP-7200は剛直な脂環骨格をもつ多官能固形エポキシ樹脂であり、最高水準の低吸湿性を硬化物に付与できる。しかもガラス転移温度も高く、主に表面実装型の半導体封止材に広く使用されている。また優れた誘電特性なども評価されて、高周波用プリント配線基板などにも実績がある。Fig. 12に代表的な半導体封止材用エポキシ樹脂 (ECNとピフェニル型) との比較吸湿率データを示す。Fig. 13はDCPD型のガラス転移温度と吸湿率の関係を、ECNと比較して表したデータである。

### 2.3.2 EPICLON EXA-7260 (Fig. 14)

EXA-7260は、低吸湿性エポキシ樹脂の代表格であるHP-7200 (同ガラス転移温度) よりも更に低吸湿性 (10~15%低減) である (Fig. 13)。

## 3 “Flame-retardancy” & “High Tg”

**EPICLON EXA-7335**

Xanthene / Di-functional / Solid

Good balance of flame-retardancy & High Tg besides good dielectric property and low modulus

**EPICLON EXA-4770**

Naphthalene / Multi-functional / Solid

Good balance of flame-retardancy & High Tg

Fig. 15 “Flame-retardancy” & “High Tg”

**EPICLON EXA-7335**

Xanthene / Di-functional / Solid

Good balance of flame-retardancy & High Tg, besides good dielectric property and low modulus

Typical Properties			
	E.E.W. g/eq	Softening point °C	Melt Viscosity dPa.s
EXA-7336	273	99	7.0
EXA-7337	243	69	1.3

**Applications**

- EMC (BGA, Non halogen)
- PCB (FR-5, High frequency)
- Build-up Insulation (Film)
- Solder Mask
- Adhesives
- ACM

EXA-7336 : designed for PCB  
EXA-7337 : designed for Semiconductor EMC

Fig. 16 EPICLON EXA-7335

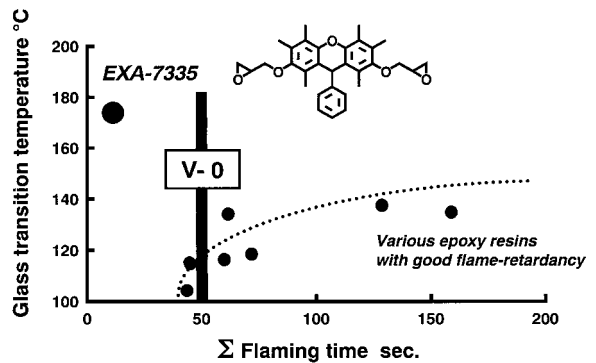


Fig. 17 EPICLON EXA-7335 ; Relation between flame-retardancy and Tg compared with typical good flame-retardancy

## 3 《高難燃性》と《高耐熱性》の両立

### 3.1 背景

近年のダイオキシン問題への対応策として、難燃化 (UL-94試験: V-0グレード) の達成ためにハロゲン (主に臭素) 系難燃剤を必要としない高度難燃性をもつエポキシ樹脂への開発要求が高まっている。

### 3.2 両立困難な理由

エポキシ樹脂の高度難燃化策としては、芳香族骨格を高濃度に導入して、相対的にエポキシ基（可燃性の脂肪族基）濃度を低減する分子設計技術が知られている。しかしそれによって、低架橋密度化によるガラス転移温度の低下がもたらされる場合が多くなる<sup>8)</sup>。

### 3.3 本課題を解決できる特殊エポキシ樹脂 (Fig. 15)

#### 3.3.1 EPICLON EXA-7335 (Fig. 16)<sup>8)</sup>

EXA-7335は6個のメチル基とフェニル基が置換された特異なキサントレン骨格を含有した2官能固形エポキシ樹脂である。このエポキシ樹脂は分子骨格中の脂肪族炭素濃度が比較的高いにも関わらず、意外にも非常に優れた難燃性を硬化物に付与できる。加えてガラス転移温度も高く、吸湿性かつ誘電特性等にも優れる。現在、プリント配線基板用途向けのEXA-7336グレード（誘電特性重視）、半導体封止材用途向けのEXA-7337（流動性重視）の2グレードを用意している。

Fig. 17には難燃性とガラス転移温度の関係において、既存の各種高難燃性エポキシ樹脂とEXA-7335を比較対照したデータであり、EXA-7335の特異的な高

性能（高ガラス転移温度と高度難燃性を兼ね備）が示されている。

#### 3.3.2 EPICLON EXA-4770 (Fig. 18)

EXA-4770はナフタレン骨格を含有する多官能固形エポキシ樹脂である。これも高耐熱性と高難燃性を硬化物に付与できる。Table 1にEXA-4770とECNとの性能比較を示した。ECN同等のガラス転移温度とV-O相当の難燃性（ECNは燃焼）の両立が可能である。

## 4 《高耐熱性》と《低誘電率(正接)》の両立

### 4.1 背景

半導体パッケージ基板等の分野では作動クロック周波数の上昇に伴い、高周波領域での誘電損失が小さく、高速演算速度を実現できる低誘電率（正接）型エポキシ樹脂への開発要求が強い。同時にそれらの用途では、ほぼ例外なく、高ガラス転移温度（高度な寸法安定性を実現するため）も必要とされるが、エポキシ樹脂の本質的な理由によって、これらを両立するエポキシ樹

**EPICLON EXA-4770**

---

Naphthalene / Multi-functional / Solid

Good balance of flame retardancy & High Tg

Confidential

Typical Properties	
Appearance	Brown solid
E.E.W.	g <sup>eq</sup> 204
Softening point	°C 72
Viscosity 150°C	dPa.s 0.9

**Applications**

- EMC (Non halogen)
- PCB (FR-5)
- Build-up Insulation (Film)
- Solder Mask
- Adhesives
- ACM

Fig. 18 EPICLON EXA-4770

**4 “High Tg” & “Low Dielectric”**

---

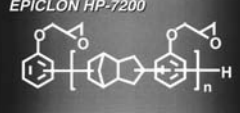
**EPICLON EXA-7260**

Confidential

Special unit / Multi-functional / Solid  
Both of high Tg & good dielectric property

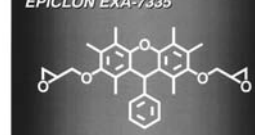
  

**EPICLON HP-7200**



DCPD / Multi-functional / Solid  
Lowest level moisture absorption combining high Tg, besides good dielectric property and low modulus

**EPICLON EXA-7335**



Xanthene / Di-functional / Solid  
Good balance of flame-retardancy & High Tg besides good dielectric property and low modulus

Fig. 19 “High Tg” & “Low Dielectric”

**Table 1 EPICLON EXA-4770**  
Comparison total performance data with ECN

Type	Flame retardancy	Flow-ability	Curability	Heat resistance	Moisture absorption	Modulus
	Σ F	Visco	GT	Tg	85°C/85% 300 HR	DMA
Naphthalene EXA-4770	V-0	0.9	23	164	1.1	33
ECN N-665-EXP	Burn out	3.0	20	162	1.2	70
	sec. (Filler)	dPa.s	sec.	°C	%	MPa

• Hardener : Xylok resins, Mitsui XLC-LL, Stoichiometric ratio  
 • Accelerator : TBP 1 phr  
 • Filler : Silica 80 wt% (Only for flame-retardant test, others none filler)  
 • Curing condition : 175°C/5 hr

**Table 2 EXA-7260, HP-7200HH, EXA-7336**  
Comparison Tg and dielectric performance with typical epoxy resins

Type	EXA - 7260	HP - 7200HH	EXA - 7336	850-S	N-665 - EXP
	Confidential	DCPD	Xanthene	BPA	ECN
Tg (DMA, °C)	180	180	198	131	174
Dielectric constant (100 MHz)	2.9	3.1	3.0	3.3	3.3
Dielectric dissipation factor (100 MHz)	0.008	0.012	0.008	0.017	0.012

• Hardener : Xylok resins, Mitsui XLC-LL, Stoichiometric ratio  
 • Accelerator : 2E4M2 2 phr  
 • Filler : None  
 • Curing condition : 175°C/5 hr



脂は希有である。

#### 4.2 両立困難な理由

誘電特性も吸湿性と同様に、硬化物中の極性基濃度の影響を強く受ける。これは有名なClausius-Mossottiの理論でうまく説明できる現象である。すなわち極性基濃度が高い（低エポキシ当量に起因）と、誘電率（正接）が高くなる傾向が強い<sup>1)</sup>。よって誘電特性と耐熱性との関係においては、吸湿性の場合と同様な理由で両立が難しい。

#### 4.3 本課題を解決できる特殊エポキシ樹脂 (Fig. 19)

前述した3種類の特殊エポキシ樹脂、EXA-7260（特殊ユニット型）、HP-7200HH（DCPD型）、EXA-7335（キサントレン型）がこの難しい課題を高度に解決できる。

Table 2にこれら3種類のエポキシ樹脂の耐熱性（ガラス転移温度）と誘電特性（誘電率/誘電正接）のデータを示す。これから分かるように、3種類ともに高耐熱性エポキシ樹脂の代表格であるECNよりもガラス転移温度が高く、しかも誘電率/誘電正接がともに低い。特にEXA-7260とEXA-7335はそのバランスが格段

に優れる。キサントレン型のEXA-7335のガラス転移温度は、低誘電正接型エポキシ樹脂の範疇では際だって高い<sup>8)</sup>。

### 5 《柔軟性》と《強靱性》の両立

#### 5.1 背景

エポキシ樹脂の古典的な教科書には、「エポキシ樹脂の最大の欠点は『硬くて脆い』ことである。」とも記述が必ずある。長きに渡って、エラストマー変性技術などによる改良が熱心に試みられてきたが、その弊害も多く、抜本的な解決には至っていない。エポキシ樹脂に対する永遠のテーマとも言えるこの課題に対して、当社は分子骨格の設計技術による抜本的な解決に挑戦した。

#### 5.2 両立困難な理由

エポキシ樹脂の柔軟化は、分子中に脂肪族性柔軟骨格の導入によって比較的容易に果たせる。しかし得られる硬化物の殆どは、弱い負荷によってでも、あたかもゼリーが崩れるが如く、簡単に割れてしまう。また柔軟性骨格を導入する手段として、脂肪族ジカルボン酸類で変性する従来技術は、高粘度化や加水分解などの新たな問題にも繋がる（変性反応によって生成する水酸基やエステル基に起因）。

#### 5.3 本課題を解決できる特殊エポキシ樹脂 (Fig. 20)<sup>9)</sup>

当社はエラストマー変性することなく、エポキシ樹脂の基本骨格技術と合成技術を駆使して、その問題を解決できる柔軟強靱性エポキシ樹脂（EPICLON EXA-4850）を開発した。このエポキシ樹脂は、柔軟骨格を特殊な結合基によって導入された変性ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂である。この硬化物は非常に高

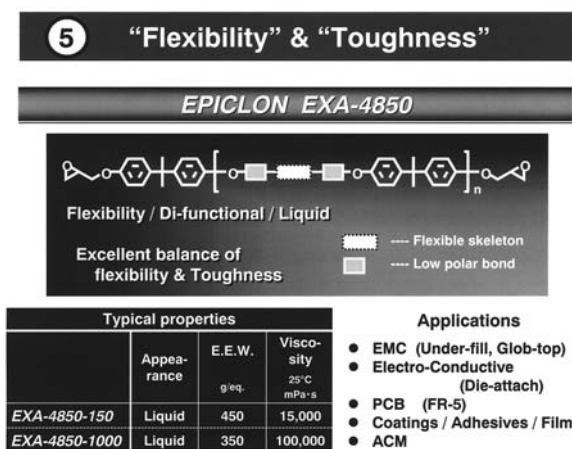


Fig. 20 “Flexibility” & “Toughness”



Fig. 21 EPICLON EXA-4850 ; Flexibility & Toughness (1)

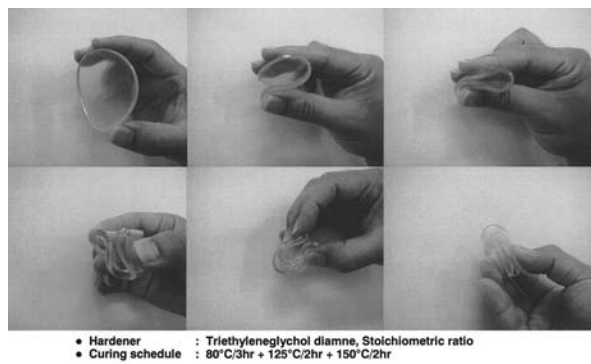


Fig. 22 EPICLON EXA-4850 ; Flexibility & Toughness (2)

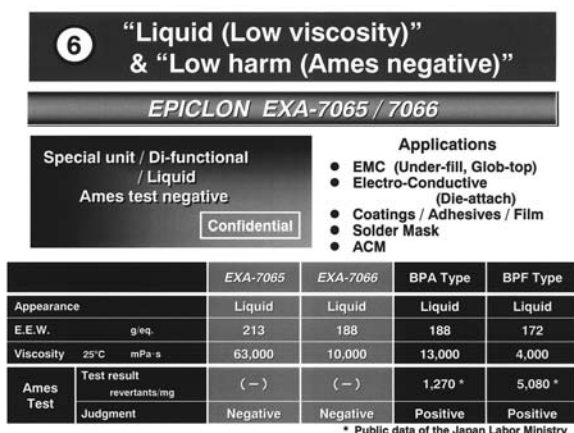


Fig. 23 “Liquid (Low viscosity)” & “Low harm (Ames negative)”

い柔軟性を有し、かつ従来柔軟性エポキシ樹脂のような脆さが微塵もない。これの柔軟硬化物を強く激しく繰り返して折り曲げても、容易には割れない (Fig. 21, 22)。この樹脂は既に、高機能接着剤や特殊フィルムなど高度な分野で実用化が始まっている。

## 6 《液状(低粘度)》と《低毒性(非変異原性)》の両立

### 6.1 背景

液状エポキシ樹脂はアンダーフィル材などの普及によって、高品位エレクトロニクス分野での重要性が益々高まっている。しかし最近になって、それがもつ変異原性が問題視される場合がある。実際、BPA型やBPF型は変異原性が確認されており、労働安全衛生法上「変異原性が認められる化学物質」として認定されている。

### 6.2 両立困難な理由

低分子量で低粘度のエポキシ樹脂には、毒性(変異原性や刺激性)が強いものが多い傾向がある。したがって低粘度と低毒性は一般的には相反関係にあると言われている。

### 6.3 本課題を解決できる特殊エポキシ樹脂 (Fig. 23)

EPICLON EXA-7065 (一般グレード) と EXA-7066 (低粘度グレード) は液状エポキシ樹脂でありながら、変異原性を持たない低毒性樹脂である。Fig. 23に示したように、このエポキシ樹脂は汎用BPA型液状エポキシ樹脂と同等粘度を有しながら、変異原性試験において「陰性」である(社外試験機関で確認済み)。

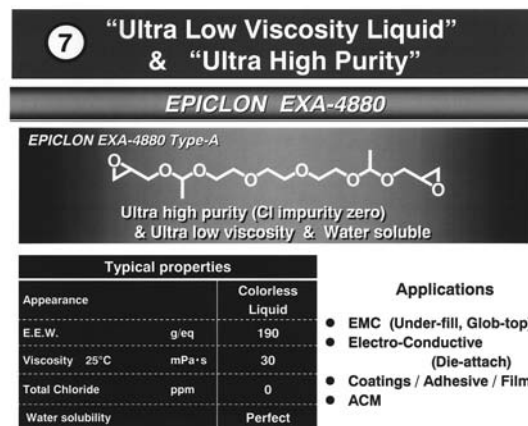


Fig. 24 “Ultra Low Viscosity Liquid” & “Ultra High Purity”

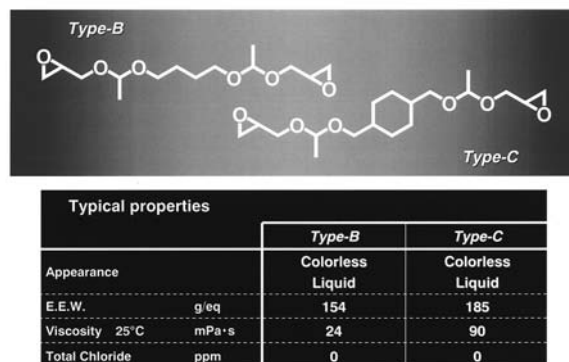


Fig. 25 EPICLON EXA-4880; Other grades (Type-B & Type-C)

## 7 《超低粘度液状》と《超高純度(不純物塩素ゼロ)》の両立

### 7.1 背景

上述のように、液状エポキシ樹脂への高機能化要求は益々高度化する傾向がある。なかでも微細構造部品の接着や成形を可能にする水状超低粘度(100 mPa·s以下, 25°C)型エポキシ樹脂への開発要求は非常に強い。従来技術によっても、その粘度域を実現するエポキシ樹脂は存在する。しかしそれらの多くは大量の不純物塩素(数重量%レベル)を含み、微細配線素子や長期信頼性が求められる用途には適用しづらい。したがって不純物塩素を含まない超高純度、かつ超低粘度な液状エポキシ樹脂(グリシジルエーテル型)が理想の材料である。

### 7.2 両立困難な理由

超低粘度エポキシ樹脂(グリシジルエーテル型)の代表格としては、アルコールエーテル型(全脂肪族骨

格型)がある。しかしそれらの大半は厳しいエポキシ化反応条件(水酸基の低反応性を補うために強活性触媒を使用)に起因する副反応によって、大量の不純物塩素(数重量%レベル)が残存するものが多い。

### 7.3 本課題を解決できる特殊エポキシ樹脂(Fig. 24)<sup>10)</sup>

当社ではこの課題を高度に解決するEPICLON EXA-4880を開発した。これは水状超低粘度(100 mPa・s以下, 25℃)と超高純度(不純物塩素ゼロ)の両条件を満足する理想的なエポキシ樹脂(グリシジルエーテル型)である。またこのエポキシ樹脂は、前述したEXA-4850同等の柔軟強靱性を硬化物に付与できる。さらに水溶性も非常に高い(任意混合比率で均一溶解)。加えてその硬化物は、土壌埋没試験によって容易に生分解して腐敗することが確認されるなど、エポキシ樹脂としては極めて特異な特性を有しており、環境対応材料としても注目されている。またFig. 25に示すようなまた同特長を有する他2グレードも開発済みである。

### 最後に

本稿で説明した『常識破りの最新鋭エポキシ樹脂』は、当社がもつ「独創的な分子設計発想」と「高度な合成技術」を駆使した成果であり、現在の先端エレクトロニクス分野の高度技術革新や、深刻な環境問題への対応策に貢献できるものと信じている。

### 参考文献

- 1) 小椋一郎, DIC Technical Review 2001, (7) 1 (2001)
- 2) 大日本インキ化学工業, 米国特許第4687832 (1987)
- 3) .Ogura, K. Takahashi, Proc. 3rd Japan International SAMPE Symposium, Vol.1 (1991)
- 4) 大日本インキ化学工業, 特許第3137202 (2001)
- 5) 大日本インキ化学工業, 米国特許第5302672 (1994)
- 6) 大日本インキ化学工業, 特許第2927222 (1999)
- 7) 小椋一郎, ネットワークポリマー, 17 (2) 29 (1996)
- 8) 小椋一郎, ネットワークポリマー, 24 (4) 2 (2003)
- 9) 小椋一郎, DIC Technical Review 2004, (10) 52 (2004)
- 10) 小椋一郎, ネットワークポリマー, 26 (1) 54 (2004)



機能性ポリマ技術本部  
主任研究員  
小椋 一郎  
OGURA Ichiro

# 液晶材料の開発と工業化

高津 晴義

## Development and Industrialization of Liquid Crystal Materials

TAKATSU Haruyoshi

The development and industrialization of some liquid crystal materials: fluorinated esters for TN, tolans, alkenyls, cyclohexenes and azines for STN, polymer dispersed liquid crystals and UV curable liquid crystals, and fluorinated liquid crystals of fused ring systems for TFT, are reviewed. Our recent works on new fluorinated naphthalenes with negative dielectric anisotropy for VA and the recycle of liquid crystals for TFT are described.

### 1 はじめに

1973年液晶電卓が発売されて以来、液晶ディスプレイ (LCD) の市場は成長を続けている。最初の液晶電卓はDSM (Dynamic Scattering Mode) であったが、すぐに低消費電力のTN (Twisted Nematic) LCDに換わり、時計、電卓、車載用に普及していった。1980年のLCDの市場は500億円となり、液晶のデジタル表示も社会に認知されたが、その後はゲームなどの一時的活況はあったが、表示性能の問題で市場は伸び悩んでいた。そのような中、1986年にSTN (Super Twisted Nematic) LCDが開発され、ワープロなどに普及、市場は拡大し、1990年には3,300億円となった。その後、移動体通信機器やノートパソコンへも用途拡大されていったが、視野角や応答速度に課題があった。1990年代後半になると、TFT (Thin Film Transistor) を用いたAM (Active Matrix) LCDへの大型設備投資が功を奏し、高品質のTFT LCDの低価格化が進み、ノートパソコン市場を飛躍的に拡大した。さらに、モニターにも普及し、LCDの市場は2000年には、2兆6,000億円に達した。最近ではテレビに急速に普及しはじめ、TFT LCDの表示モードも、TNから視野角に優れたVA (Vertical Alignment) やIPS (In Plane Switching) へと換わってきている。今後も、PDP (Plasma Display Panel) やLED (Light Emitting Diode) との競合もあるが、液晶テレビの拡販を中心にLCDの市場拡大は続き、2010年には、6兆円を超えると推定されている。

このような状況の中で、液晶材料の開発も重要な役割を担ってきた。液晶材料の開発の概要については、日本液晶学会発行「液晶」の創刊号にて犬飼氏らによ

り、詳細に記述されている<sup>1)</sup>。本稿では、著者が取り組んできた液晶材料の開発と工業化の事例についてレビューするとともに、最近の取組について述べる。開発事例の背景に、なるべく市場で広く使われていた液晶材料について記述するが、著者の限定された情報をもとにしているため、多少正確性に欠けることは考慮に入れて頂きたい。

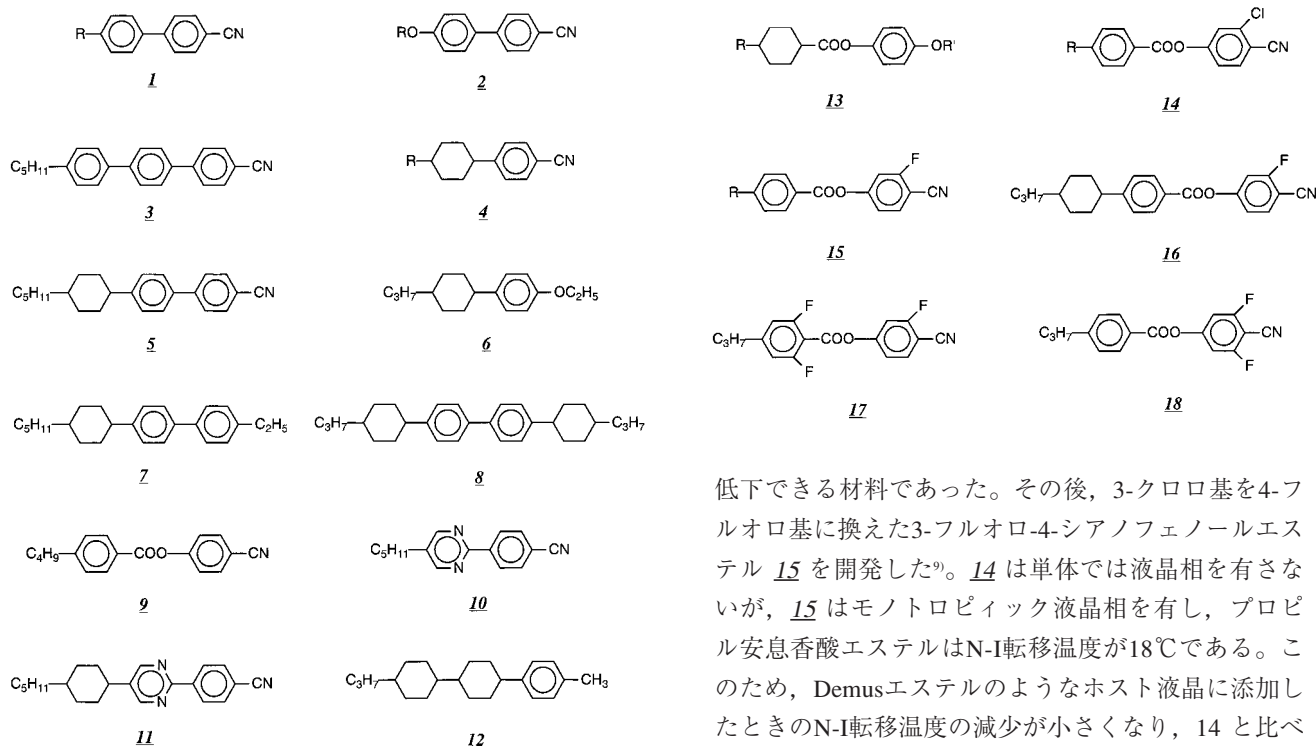
### 2 TN液晶

1970年代前半に、TN液晶としていくつかの液晶材料が紹介されたが、普及したのは安定性に優れていたビフェニル系液晶<sup>2)</sup>であった。ビフェニル系液晶は英国Hull大学のGray教授が発明したもので、アルキルシアノビフェニル 1 とアルコキシビフェニル 2 とアルキルターフェニル 3 からなる液晶がBDH社から販売され、同様の液晶がロシュ社からも販売された。

1970年の後半には、ビフェニル系液晶の一つのベンゼン環をトランス-シクロヘキサン環に換えたフェニルシクロヘキサン系液晶 4 (PCH) がメルク社により開発された<sup>3)</sup>。PCHは高安定性で低粘性を特徴とするもので、応答速度の改良に大きな効果があり、当時としては画期的なものとなった。ビフェニルシクロヘキサン系液晶 5 (BCH) なども開発され<sup>4)</sup>、ネマティック液晶相の温度範囲も大幅に広がった。1980年代には 4, 5 のp型のPCH, BCHに加えて、非極性のPCH 6, BCH 7, CBC 8 などが開発され<sup>5)</sup>、車載用等の広い温度範囲と高速応答性が要求されるTN液晶に広く普及していった。

ロシュ社は、p型エステル系液晶<sup>6)</sup> 9 に加えて、ピリ





ミジン系液晶<sup>7)</sup> **10** や **11** を開発し、低電圧駆動に特徴のある液晶を販売した。杉森氏らの開発した<sup>8)</sup>フェニルビシクロヘキサン系液晶 **12** は、低粘性で高いN-I転移温度を有する材料で、チッソ（株）は1980年代にこの液晶を中心に販売を展開し、この液晶の骨格をもったフッ素系の液晶は、後に、チッソ（株）のTFT液晶の基盤になった。

### 2.1 強p型エステル系液晶

1970年の後半になると、液晶材料の時分割駆動性が要求され、ピフェニル系液晶だけでは、対応できなくなってきた。当時、大日本インキ化学工業（株）（以降、DIC）は、（株）日立製作所と時分割駆動用液晶材料の共同開発をしていた。（株）日立製作所で液晶設計を担当していた鳥山氏は、時分割駆動用の液晶材料の評価方法を確立し、誘電異方性が0付近の非極性液晶化合物と誘電異方性が正で大きな強p型液晶化合物から構成される液晶が時分割駆動に適していることに着目し、非極性液晶としてDemusエステル（シクロヘキサンカルボン酸エステル<sup>13)</sup>に強い関心を示していた。著者らは、この明確な液晶設計のもとで、Demusエステルの製造法の確立と強p型液晶化合物の開発に取り組んだ。強p型液晶としては、1978年に、3-クロロ-4-シアノフェノールエステル **14** を開発した。エステル系液晶 **14** は、誘電異方性が+36あり、Demusエステルへの少量の添加によって、駆動電圧を

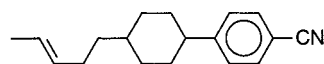
低下できる材料であった。その後、3-クロロ基を4-フルオロ基に換えた3-フルオロ-4-シアノフェノールエステル **15** を開発した<sup>9)</sup>。**14** は単体では液晶相を有さないが、**15** はモノトロピック液晶相を有し、プロピル安息香酸エステルはN-I転移温度が18℃である。このため、Demusエステルのようなホスト液晶に添加したときのN-I転移温度の減少が小さくなり、**14** と比べて大きな改善があった。**15** は現在でも主要なTN及びSTN用の液晶化合物として広く使用されている。現在は、3環系でN-I転移温度の高い **16**<sup>10)</sup>や、さらにフルオロ基を導入して誘電異方性を大きくした **17** や **8** のアルキル安息香酸エステル<sup>11)</sup>が市場に投入されている。

## 3 STN液晶

TN液晶の時分割特性を向上させてLCDの走査線数を多くするためには、弾性定数比k33/k11が小さい液晶材料が要求される。しかし、STN液晶では、弾性定数比k33/k11が大きい液晶材料が要求され、液晶の組成設計や化合物の分子設計が違ってしまった。従来使われていた液晶の中では、フェニルシクロヘキサン系液晶 **4** が、比較的k33/k11が大きく、低粘性であることから、最初のSTN液晶に使用された。その後、Schadt氏らが、従来の液晶化合物に比べて、顕著に弾性定数比k33/k11が大きい **19** のようなアルケニル系液晶を開発し<sup>12)</sup>、STN液晶として製品化されていった。アルケニル系液晶の工業化については、事例の中で記述する。

### 3.1 トラン系液晶

1986年にSTN-LCDが初めてワープロに搭載された。



**19**

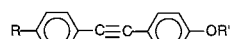


しかしながら、コントラストや応答速度などの表示品質はとても満足できるものではなかった。特に、ノートパソコン等への用途展開のためには、応答速度の改良が強く要求されており、高速応答を達成するために、低粘性で $\Delta n$ の大きな液晶材料の開発が待望されていた。

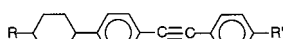
使用できる温度範囲が広く、粘性が低いことは、液晶材料に常に要求される特性である。高温域の温度範囲を広げるためには、N-I転移温度が高い液晶化合物が必要となる。ところが一般的にはN-I転移温度が高い液晶化合物は粘度が高く、粘性の低い液晶化合物はN-I転移温度が低い。さらに、 $\Delta n$ の大きな液晶化合物は粘度の高いものとされていた。著者らは、20のトラン系液晶<sup>13)</sup>は $\Delta n$ が約0.3と大きく、N-I転移温度が約70°Cで、20°Cの粘度が約20mPa・sと低く、大きな $\Delta n$ 、高いN-I転移温度、低粘度の三つの特性を兼ね備えた液晶材料であることを見出した。

脱臭化水素法等の従来法で合成したトラン系液晶は、比抵抗が低く高温で着色し、熱安定性に問題があった。合成法をカップリング法に代えると、比抵抗は $10^{13}\Omega\text{cm}$ と3桁以上向上し、熱安定性試験もクリアした。配向膜をもつセル中での安定性試験にも合格し、トラン骨格をもつ化合物が実用液晶として使用できることが実証できた。その後、21、22、23など多くの有用な化合物群を見出し<sup>14)</sup>、これらの化合物を用いてDON-605: N-I転移温度=100°C,  $\Delta n=0.283$ , 粘度(20°C)=20.5mPa・sやDON-607: N-I転移温度=93°C,  $\Delta n=0.225$ , 粘度(20°C)=16.9mPa・sの液晶製品の母体となりうる大きな $\Delta n$ 、高いN-I転移温度および低い粘度を有する混合液晶を開発した。

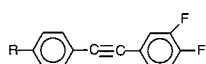
トラン系液晶は、ビフェニル系液晶( $\Delta n:0.196$ , 20°Cの粘度:37.7 mPa・s)やピリミジン系液晶( $\Delta n:0.195$ , 20°Cの粘度:52.8 mPa・s)といった $\Delta n$ の大きな従来液晶の特性を大きく凌いだ。この優れた特性とアルケニル系液晶との相乗効果によって、従来の液晶材料にみられた応答速度とコントラストのトレードオフの関係を打破し<sup>15)</sup>、STN-LCDの応答速度を従来の約300ミリ秒から120~130ミリ秒まで大幅に改善でき、ノートパソコンへの用途拡大に対応できた。現在、ト



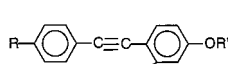
20



21



22

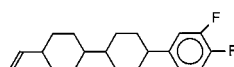


23

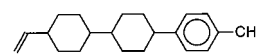
ラン系化合物を含む液晶は、STN-LCD用液晶の約70%に広く普及している。

### 3.2 アルケニル系液晶

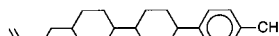
著者らは、Schadt氏らが開発した弾性定数比k33/k11の大きい19等のアルケニル系液晶を評価し、安定性も確認し、STN液晶としての大きな可能性を確認した。この確信をベースにして、DICとロシュ社との合弁会社ロディック(株)が1988年に設立された。Schadt氏らが開発した膨大なアルケニル系液晶化合物の中から優れた特性をもつ液晶の選定とその実用化を行った。アルケニル系液晶の当初の製造コストは、当時の液晶材料の市場価格を上回っており、これを使用したロディック(株)のSTN液晶は逆ざやになってしまった。アルケニル系液晶のコストダウンが急務となり、合成ルートや工程の検討をした。中間体の大幅コストダウンや工程の改良、日本への生産移転などにより工業化を達成し、19のシアノ基を有するアルケニル系液晶に加えて、フッ素系の24や炭化水素系の25、26、27が市場に投入され、アルケニル液晶がSTN液晶の主流となった。



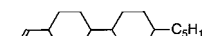
24



25



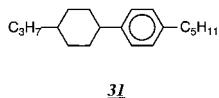
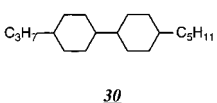
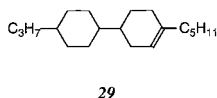
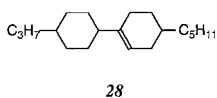
26



27

### 3.3 シクロヘキセン系液晶

Schadt氏のアルケニル系液晶の開発とは別に、著者らも二重結合を有する液晶に着目し開発をしていた。1983年に開発した、中央基としてエチレン結合をもつシクロヘキシルフェニルエチレン<sup>16)</sup>はN-I転移温度が高く、 $\Delta n$ が大きい。1984年に開発した、末端基にエチレン結合をもつプロベニルベンゼン<sup>17)</sup>は低粘性でN-I転移温度が高く、 $\Delta n$ が大きい優れた特性を有する。しかしながら、このようなベンゼン環と共鳴するエチレン結合はUV光によってトランス体からシス体に異性化したり、空気によって酸化したりして液晶性を失うため、実用液晶としては使用できなかった。これらの研究の結果、芳香系あるいは不飽和系と共鳴しない孤立二重結合をもつ化合物は、実用的に安定であり使用できることが明らかとなった。そこで、1986年、二重結合が共鳴しないシクロヘキセン環を有する28、29のような炭化水素系のジアルキルシクロヘキシルシク

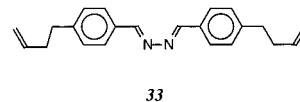
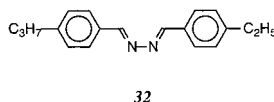


ロヘキセン<sup>18)</sup>を開発した。これらの液晶化合物は、融点が低く室温付近でネマティック相を示し、スメクチック液晶相のみを示すジアルキルピシクロヘキサン<sup>30</sup>やN-I転移温度が-31℃と低いジアルキルフェニルシクロヘキサン液晶<sup>31</sup>と比較して、低粘性液晶として優れている。シクロヘキセン系液晶の製造法は、いかにシクロヘキサン環のトランス体を維持するかが課題で、なかなか確立できなかった。収率が10%以下で一時はあきらめかけたが、<sup>28</sup>, <sup>29</sup>の化合物を混合物として合成する方法で、収率を90%以上として低コストを達成し、実用化することができた。

### 3.4 アジン系液晶

液晶業界では、STN LCDとTFT LCDはノートパソコン搭載を巡って何回かバトルを繰り返していた。1995年STN LCDが劣性になってきた状況で、TFT LCDと競合できる高速STN液晶の開発が必須となった。STN LCDメーカーでは、さらにセル厚を薄くして高速化する開発方針が出されていたので、著者らは、過去の実用液晶を材料の選択肢を広げて、高い $\Delta n$ を有する液晶を再度見直した。そして、中央基に長い $\pi$ 電子部位を有するアジン系液晶に興味を持った。既知のアジン系液晶<sup>19)</sup> <sup>32</sup>は70℃から103℃の温度範囲でネマティック相を示し、両末端基がアルキル基で2環系の化合物としては、極めて高いN-I転移温度をもつ液晶である。混合液晶としての評価過程でいくつかの問題点を解決して、最終的には、アジン系液晶とアルケニルを組み合わせたジアルケニルアジン系液晶<sup>20)</sup> <sup>33</sup>を開発した。アジン系液晶<sup>33</sup>は57℃から116℃の温度範囲でネマティック相を示し、 $\Delta n$ は0.34と大きく、いずれもトラン系液晶を凌いでいた。アジン系液晶はUVスペクトルの吸収端波長が、400 nmで黄色に着色しているが、実用液晶として十分な安定性を有しており、耐光性試験でも、サンテストに対する電流値の上昇が、類似構造をもちシッフ塩基系液晶と比べて極めて小さく、トラン系液晶よりも良いレベルであった。

黄色で特異な液晶ということで、搭載されるまでにユーザーの認定には多少時間がかかったが、アジン系液晶<sup>33</sup>は、トラン系液晶をベースとする従来型STN



液晶の応答性とコントラストのトレードオフの関係を改善した。一連の開発成果もあって、大型LCDパネルの領域で、1997年STNはTFTに大勝ちした。その後、大型LCDパネルは、すべてTFTに代わってしまったが、アジン系液晶<sup>33</sup>は、現在、携帯電話用カラーSTN液晶の重要成分として使われており、台湾や中国ではゴールデン液晶と呼ばれ、高い評価を得ている。

## 4 高分子分散型液晶とUVキュアラブル液晶

1985年のSID (Society for Information Display) でFerguson氏がネマティック液晶をマイクロカプセル化した光散乱型LCDを発表した<sup>21)</sup>。この液晶と高分子を使った研究の応用について興味をもち、米国のレイケム社とライセンス交渉をしたが、ライセンス取得の可能性がまったくなかった。一方、ケント大学も、熱相分離によって高分子マトリクス中に液晶滴を分散して形成する方法で、同様の技術を開発していた<sup>22)</sup>。しかしながら、ディスプレイへの応用を考えたとき、ケント大学の技術もレイケム社と同様、特に駆動電圧が高く未完成であった。契約条件の厳しさもあり、ライセンス取得をあきらめ、DICの総合研究所で研究することになった。

### 4.1 ポリマーネットワーク型 (PN) LCD

高分子分散型液晶には、光散乱を強くするために $\Delta n$ が大きく、駆動電圧を下げるために $\Delta \epsilon$ が大きい液晶が必要である。さらに、光重合によって作製する方針であったので、モノマーとの相溶性が良いことが必須である。最初にピリジン系液晶<sup>34</sup>を用いて作製したものは、Ferguson氏のマイクロカプセルやケント大の液晶滴では60 Vの駆動電圧が必要であったが、15 V以下で駆動した。しかも、均一で強い光散乱を示していた。この液晶と高分子の複合体を調べると、その構造はケント大のものとは異なり、液晶の連続層中に網目状の高分子が形成されていたので、ポリマーネットワーク液晶表示<sup>23)</sup>PN LCDと名づけた。後でわかったことだが、ピリジン系液晶<sup>34</sup>を用いると、液晶とモノマーの混合物のN-I転移温度が20℃以下と室温より低くなり、UV照射後の光散乱が強くなる最適条件に近い状態になっていた。液晶連続層をもつ高分子複合体は、すでに九州大学の梶山教授らが1883年に溶媒蒸発相分離法で作製し、ガス分離膜への応用を発表され

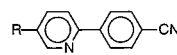
ていた<sup>24)</sup>。しかし、ディスプレイへの実用化のためには、駆動電圧をさらに下げる、ヒステリシスをなくす、アクティブ駆動用の液晶を開発するなど課題は多かった。

液晶を80wt%含有するポリマーネットワーク液晶PNLCの駆動電圧は、十分なコントラストを有したまま5V以下まで改善できており、3V駆動のPNLCも達成されている<sup>25)</sup>。2官能モノマーに単官能モノマーを添加すると、硬化したポリマーのアンカリングエネルギーが低下して駆動電圧が低下する。特に、液晶骨格シクロヘキシルフェニレンを有する液晶性のモノアクリレート **35** は最も駆動電圧の低下効果が大きい。しかも、液晶との相溶性がよく、硬化後の表示面の特性均一性に優れている。ジアクリレートのみでは飽和電圧が約25Vであるが、30wt%のモノアクリレート **35** の添加で3Vまで低下する。

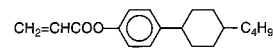
同様に、モノアクリレート **35** の添加により、ヒステリシス（透過率50%のときの電圧上昇時と降下時の電圧差）が顕著に低下する。ジアクリレートのみでの2Vのヒステリシスが30wt%のモノアクリレート **35** の添加で0.1V以下まで低下する。DICは、超先端電子技術開発機構（ASET）での研究により、このようなポリマー界面の改質を一分子に織り込んで設計したジアクリレートを開発している<sup>26)</sup>。

PNLCのコントラストは液晶の屈折率の異方性 $\Delta n$ に大きく依存する。完全反射型で13 $\mu\text{m}$ のセル厚の場合、 $\Delta n$ が0.3の液晶を使用して最適化すると25%の反射率が、 $\Delta n$ が0.37の液晶で40%の反射率、 $\Delta n$ が0.45の液晶で新聞紙並の60%の反射率が達成できる。従って、光散乱を利用したペーパーホワイトの完全反射型ディスプレイを実現するには、 $\Delta n$ の大きな液晶が必須となる。 $\Delta n$ が大きくて有用と報告されている液晶は多いが、一般的に、安定性と相溶性に問題がある場合が多い。安定性も単なる化合物の化学的安定性でなく、LCDの仕様で使用可能でなくてはならない。 $\Delta n$ が0.4以上の液晶化合物の多くは、通常に使用されている液晶に混合してLCDに注入し加熱（通常150 $^{\circ}\text{C}$ ）や光照射試験をすると、劣化して実用に耐えない。また、このような高 $\Delta n$ の液晶化合物を使用して0.3以上の高 $\Delta n$ 液晶を組成設計しても低温で結晶が析出する場合が多い。

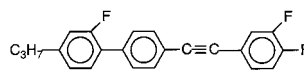
著者らは、アクティブ駆動の高分子分散型液晶への応用を目的として、高 $\Delta n$ で高い電圧保持率を達成できる高抵抗の液晶材料として、トラン骨格とビフェニル骨格を有し、フルオロ基で $\Delta\epsilon$ を大きくした **36** と **37** の液晶<sup>27)</sup>を開発した。**36** は、 $\Delta n$ が0.313、 $\Delta\epsilon$



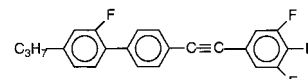
**34**



**35**



**36**

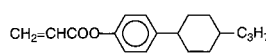


**37**

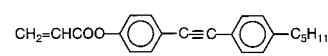
が14.4で **37** は $\Delta n$ が0.283で $\Delta\epsilon$ が21.8ある。通常このような骨格を有する液晶化合物は相溶性が悪く、ほとんど使用できないが、ビフェニル骨格に導入されたフルオロ基によって相溶性が顕著に改善されている。

#### 4.2 UVキュアラブル液晶

高分子分散型液晶の低電圧駆動化に効果のあった **35** と同様に、アクリロイルオキシ基と液晶骨格の間にメチレンスペーサーをもたない **38** と **39** の液晶性アクリレートをを用いて室温でネマティック液晶相を示すUVキュアラブル液晶を開発した<sup>28)</sup>。UVキュアラブル液晶は、モノマー状態で通常の液晶配向手段で容易に配向でき、配向状態のまま、その液晶骨格の分子配列を固定化してポリマーとすることができる。通常の側鎖型高分子液晶と違って重合したポリマーが液晶相を示さず、熱的に安定な硬化物となる。これらのUVキュアラブル液晶を用いて、液晶骨格がSTN構造を形成している位相差フィルムや場所によりレターデーションが異なる位相差フィルムなどを試作している。現在は、50~100 $\mu\text{m}$ 程度の厚膜フィルムの透明性も大幅に改善され、液晶の異方性を利用した光学フィルムへの実用化が決まっている。



**38**



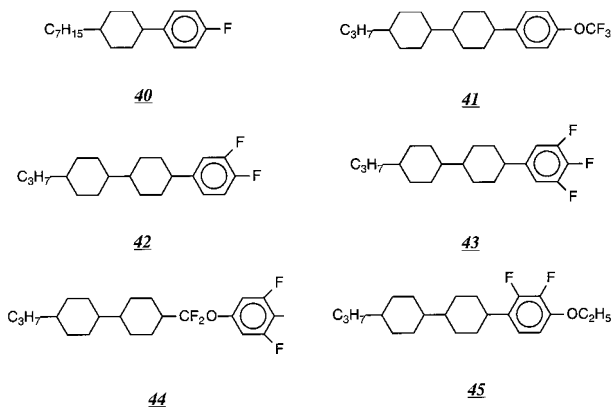
**39**

#### 5 アクティブマトリクス用液晶

TFT LCDは、ノートパソコンのほぼ100%、モニターの50%以上に普及し、最近、大型テレビに搭載され始め、需要がさらに拡大している。大型テレビ用LCDはTNモードからVAモードやIPSモードへと換わりつつある。小型LCDについても、アモルファスTFTからポリシリコンやCGS（連続粒界結晶シリコン）を用いた高精度TFTに換わってきている。

1980年代中頃に発売された小型テレビなどに用いられていたメルク社のTFT液晶には、シアノ基を有するフェニルシクロヘキサン系液晶 PCH **4** が用いられて





いた。シアノ基が電圧保持率を低下させることから、電子吸引性の極性基としてフルオロ基やトリフルオロメトキシ基を有する液晶 40<sup>29)</sup>, 41<sup>30)</sup> が開発された。チツソ (株) は前述のビスクロヘキサン環と3, 4-ジフルオロベンゼンを組み合わせた液晶 42 を開発し<sup>31)</sup>, ノートパソコンなどに拡販した。さらに、3, 4, 5-トリフルオロベンゼン系液晶<sup>32)</sup> 43 がチツソ (株) およびメルク社から開発され、LCDの駆動電圧を下げることができた。最近では、p型液晶の誘電異方性を大きくして粘性を上昇させない連結基として、ジフルオロメチレンオキシ基 (-CF<sub>2</sub>O-) を用いた液晶<sup>33)</sup> 44 などが開発され、IPSの大型テレビ用や反射型携帯電話用LCDなどの低電圧駆動化に使われはじめている。

負の誘電異方性をもつn型液晶は、1980年代前半にもゲストホスト型LCDなどに応用が検討されたが、液晶材料の特性が不十分で材料の選択肢が少ないこともあり、日の目を見なかった。1990年代になり、TFT関連の技術が飛躍的に向上し、位相差フィルムなどの周辺部材の開発も伴って、VAモードのLCDを使った大型テレビの実用化により、一気に花が開いた。VA用液晶には、45 のような2,3-ジフルオロベンゼン系液晶が使用されており、メルク社が独占で供給している。視野角、応答速度、生産性の点でバランスのとれているVA LCDは、今後、用途拡大が計画されており、新しいフッ素系n型液晶の開発による性能向上が期待されている。

### 5.1 含フッ素縮合環系液晶

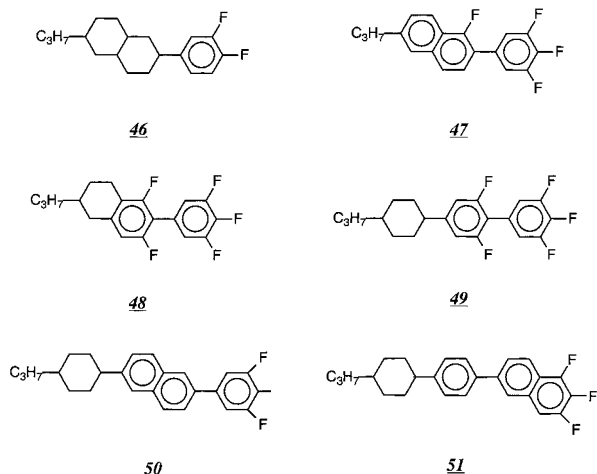
従来のTFT液晶はフッ素化されたベンゼン誘導体がほとんどで、特性のバリエーションが少ない。著者らは、縮合環を有する液晶に着目し、デカヒドロナフタレン系液晶 46, 1-フルオロナフタレン系液晶 47, テトラヒドロナフタレン系液晶 48 などを開発し<sup>34)</sup>, ナフタレンからトランス-デカヒドロナフタレンへの立体的選択的接触還元、ナフタレンの1位への選択的フッ

素化、ナフタレンからテトラヒドロナフタレンへの選択的部分還元などの製造法の確立により、工業化を達成した。デカヒドロナフタレン系液晶 46 は  $\Delta n$  が0.059と低いことを特徴とし、 $\Delta \epsilon$  は5.4である。フルオロナフタレン系液晶 47 は  $\Delta n$  が0.172と高く、 $\Delta \epsilon$  も23.6と大きい。テトラヒドロナフタレン系液晶 48 は  $\Delta n$  が0.084とさほど高くなく、 $\Delta \epsilon$  が27.9とフッ素系液晶としては極めて大きい。

ネマティック液晶の最終製品は、-30℃から80℃程度まで、用途によっては-40℃から100℃以上までの温度範囲でネマティック液晶相を示すことが要求されている。この要求を満たすために、約10から20種類の液晶化合物を混合している。したがって、優れた特性を有する液晶化合物でも、相溶性が悪いと低温で結晶が析出してしまいうため、ほとんど使用できない。縮合環系液晶化合物は、相溶性が非常に良く、容易に低温領域の広い混合液晶が作製しやすい。デカヒドロナフタレン系液晶化合物を含む混合液晶は、従来系のビスクロヘキサン系液晶化合物を含む混合液晶より、ネマティック相の低温領域が低く高温領域が高くて広い温度範囲を示す。また、ナフタレン系液晶化合物を含む混合液晶も同様に、従来系のシクロヘキシルピフェニル系液晶化合物を含む混合液晶より、広いネマティック液晶温度範囲を示す。

反射型LCDには、 $\Delta n$  が0.060から0.070程度の小さい液晶が要求されており、同時に、低電圧駆動を可能にする大きい  $\Delta \epsilon$  を有する液晶を作製することが課題になっている。また、高速応答の要求が強いため、TN LCDのセル厚は、従来の5  $\mu\text{m}$ 程度から3~4  $\mu\text{m}$ 程度に徐々に薄くなってきている。これに伴って、 $\Delta n$  への要求も、従来の0.09程度から、0.12~0.14に変わりつつある。さらに、フィールドシーケンシャル方式など高速応答を要求されるLCDでは、0.16から0.2以上の大きな  $\Delta n$  の液晶も要求されている。縮合環系液晶は、0.06以下の  $\Delta n$  をもつデカヒドロナフタレン系、0.08~0.09のテトラヒドロナフタレン系、0.17~0.2のナフタレン系液晶化合物を用いて、このような多様な  $\Delta n$  の要望に応えることができる。

大きな  $\Delta \epsilon$  を有する液晶化合物は、低電圧駆動を可能にする。また、少量の使用で所望の  $\Delta \epsilon$  にすることができ、低粘性の非極性化合物を多く使用できるので、結果として、低粘性の液晶を作製することができる。AM LCD用液晶化合物の場合、従来、ベンゼン環にフルオロ基やトリフルオロメトキシ基などを導入して  $\Delta \epsilon$  を大きくする。しかし、多くのフルオロ基を導入したベンゼン環を連結した場合、相溶性が極端に悪くな



ったりする。ピフェニル環に5つのフルオロ基をもつ液晶 **51** は、ホスト液晶にほとんど溶解せず、5%の添加でも室温ですら結晶が析出してしまい、実質、使用できない。これに対して同じ5つのフルオロ基をもつテトラヒドロナフタレン系液晶 **48** は、ホスト液晶に30%添加しても結晶化しない。

縮合環系液晶は、シクロヘキサン環とビスシクロヘキサン環の中間のN-I転移温度を有するが、粘性も中間で、シクロヘキサン環のものより明確に大きい。このため、高速応答性を達成するには、粘性を低下させる非極性液晶化合物との併用が必須となる。ナフタレン系 **50** の粘性を改良するために、末端にフッ素置換したナフタレン系液晶 **51** を開発した<sup>35)</sup>。この2つのナフタレン系液晶化合物の物性を比較すると、N-I転移温度は、末端ナフタレン系液晶 **51** が186℃、ナフタレン系液晶 **50** が154℃、 $\Delta n$ は、0.214と0.205、 $\Delta \epsilon$ は、15.0と12.8、ホスト液晶に20wt%混合したときの20℃の粘度は、28.3 mPa·s と33.8 mPa·s となった。末端ナフタレン系液晶 **51** のほうが、N-I転移温度が32℃高く、 $\Delta n$ 、 $\Delta \epsilon$  いずれも大きく、顕著に低粘性である。

## 5.2 ナフタレン系n型液晶

VAモードの場合、液晶は $\Delta \epsilon$ が負のn型であることが必須となる。 $\Delta \epsilon$ を負にするためには、液晶分子軸に垂直方向の双極子モーメントが大きくなるように、フルオロ基を導入する必要がある。現在のn型液晶は、同じベンゼン環のラテラルに2つのフルオロ基が導入された2,3-ジフルオロベンゼン環 **52** を有している。このようなベンゼン環を連結しても、垂直方向の双極子モーメントを互いに打ち消しあって、 $\Delta \epsilon$ の絶対値は大きくなり、 $\Delta \epsilon$ としては、-7か-8が限界である。ナフタレン環は同一面内のラテラル方向に3つのフルオロ基を導入することができ、 $\Delta \epsilon$ の絶対値をさらに

大きくすることができる。著者らは、今回開発した選択的フッ素化等の製造法を駆使して、**53** のようなトリフルオロナフタレン骨格を有するn型液晶化合物群の合成に成功し、現在、工業化のための製造法の確立と量産化に取り組んでいる。誘電異方性が $\sim 14$ のものも見出されており、VA LCDの性能向上への寄与が期待できる。

## 6 液晶リサイクル

TFT液晶は、熱、光、水分などに対する安定性を重視して分子設計されているので、結果として、難分解性の化合物がほとんどである。2003年のTFT液晶の使用量は約80トンで、現在も増加しているので、将来的には、特に、大型のモニターやテレビなどに用いられ、廃棄されるLCD中に封入している液晶のリサイクルが期待されている。DICは、平成15年と平成16年の地域新規産業創造技術開発費の補助を受けて、封入された液晶を取り出して、もとの液晶の特性と品質に再生する技術の開発に取り組んでいる。

現在、モニターやテレビに使用されている大型LCDは、VA、IPS、TNの三種類のモードからなっており、使われている液晶の種類も大きく異なる。これらの液晶が混ざってしまった場合、もとの特性に戻すのは、現実的には不可能となってしまう。したがって、再生のためには、三種類のモードの分別は必須である。この分別は、メーカーと機種から可能であるが、メーカー／消費者／回収業者の回収システムの構築が必要となる。

回収した後、モニターやテレビからLCDパネルを取り外し、偏光板など付いたまま粉砕した後、液晶を溶剤で洗い出し、溶剤は減圧で留去して回収する。留去せず残った液晶の重量は、LCDパネルの体積と密度から計算した理論重量にほぼ一致する。この液晶には、配向膜やシール剤あるいは偏光板の接着剤などから溶出された、微量の高分子不純物が含まれている。TFT液晶の分子量は、200～500程度であるので、分子蒸留によりこれらの高分子不純物と容易に分離できる。分子蒸留により留出した液晶から精製剤により、イオン性不純物を除去して、電圧保持率を向上させる。そして、その液晶の特性を確認したのち、いくつかの液晶化合物を使用して特性を調整する。このようなフローで再生した液晶は、TFT液晶に重要な電圧保持率など、



ほぼ、目標のレベルに達している。この技術を完成させ、循環型社会の構築に貢献できるよう努めたい。

本稿は、日本液晶学会発行の *液晶* 第8巻 第4号 p.2(2004) に掲載されたものを簡略化して修正したものである。

### 参考文献

- 1) 犬飼, 宮澤 : *EKISHO*, Vol. 1, No.1 (1997) .
- 2) G.W. Gray, K. J. Harrison and J. A. Nash : *Electronics Lett.*, **9**, 130 (1973).
- 3) R. Eidschink, D. Erdmann, J. Krause and L. Pohl : *Angew. Chem.*, **89**, 103 (1977).
- 4) R. Eidschink, J. Krause and L. Pohl : *German Patent DE-OS 2701591* (1978) .
- 5) R. Eidschink, J. Krause and L. Pohl : *German Patent DE-OS 2636684* (1978). R. Eidschink, D. Erdmann, J. Krause and L. Pohl : *German Patent DE-OS 2927277* (1981). W. H. De Jeu and R. Eidschink : *J. Chem. Phys.*, **78**, 4637 (1983).
- 6) A. Boller and H. Scherrer : *German Patent, DE 2415929* (1974).
- 7) A. Boller, M. Cereghetti, M. Schadt and H. Scherrer : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **42**, 215 (1977).
- 8) S. Sugimori, T. Kojima and M. Tsuji : *European Patent EP 62470* (1982).
- 9) M. Sasaki, K. Takeuchi, H. Sato and H. Takatsu : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **109**, 169 (1984).
- 10) 佐々木, 高津, 佐藤 : 特開昭 59-80651 (1984).
- 11) D. G. McDonnell, E.P. Raynes and R. A. Smith : *Liq. Cryst.*, **6**, 515 (1989).
- 12) R. Buchecker and M. Schadt : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **149**, 359 (1987).
- 13) J. Malthe, M. Leclercq, M. Dvolaitzky, J. Gabard, J. Billard, V. Pontikis, J. Jacques : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **23**, 233 (1973).
- 14) H. Takatsu, K. Takeuchi, Y. Tanaka and M. Sasaki : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **141**, 279 (1986).
- 15) H. Ohnishi, H. Takatsu, K. Takeuchi, F. Moia, M. Schadt : *SID 92 Digest* 17 (1992).
- 16) H. Takatsu, K. Takeuchi and H. Sato : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **94**, 255 (1983).
- 17) H. Takatsu and K. Takeuchi : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **138**, 231 (1986).
- 18) 田中, 竹内, 高津 : 第12回液晶討論会, 1連G11(1986).
- 19) H. Mailer and S. Laskos : *US Patent 4196975* (1980).
- 20) 根岸, 小川, 大澤, 竹内, 竹原, 高津 : 1998 日本液晶学会討論会, 3B01, 418 (1998).
- 根岸, 小川, 大澤, 竹内, 竹原, 梅津, 川上, 高津 : *DIC Technical Review*, No 5, 17 (1999).
- 21) J. L. Fergason : *SID Digest Tech. Paper*, **16**, 68 (1985).
- 22) J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead, JR., and B. -G. Wu : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511 (1988).
- 23) 小川, 藤沢, 丸山, 高津, 竹内 : 第15回液晶討論会, 2B12 (1989). F. Fujisawa, H. Ogawa and K. Maruyama : *Japan Display '89*, 690 (1989).
- 24) 鷺巢, 梶山, 高柳 : 日本化学会誌, 1983, No.6, 838 (1983).
- 25) J. De Baets, J. Capon, A. M. De Cubber, H. De Smet, A. Van Calster, J. Vanfleteren, T. Fujisawa, H. Ogawa, M. Aizawa, H. Takatsu : *13th Int. Display Research Conf.*, 117 (1993).
- 26) T. Fujisawa, M. Hayashi, Y. Ono, H. Yonehara and Y. Suzuki : *IDW '02*, 1425 (2002).
- 27) 高津 : 第22回液晶討論会, 特別講演 2, 147 (1996).
- 28) H. Hasebe, K. Takeuchi and H. Takatsu : *J. SID*, **3**, 139 (1995).
- 29) R. Eidschink and L. Pohl : *European Patent Application 14840* (1980).
- 30) H. A. Kurmeier, B. Scheuble, E. Poetsch and U. Finkenzeller : *German Patent DE 3732284* (1989).
- 31) Y. Goto, T. Ogawa, S. Sawada and S. Sugimori : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **209**, 1 (1991).
- 32) H. Yamamoto, F. Takeshita, K. Terashima, Y. Kubo, Y. Goto, S. Sawada and S. Yano : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **260**, 57 (1995).
- 33) S. Kibe, N. Hattori, M. Ushioda, H. Yamamoto and S. Matsui : *IDW '02*, 109 (2002).
- 34) H. Takatsu, S. Takehara, K. Takeuchi and Y. Iwashita : *Proc. SPIE*, Vol. **4463**, 93 (2001). Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, T. Kusumoto, S. Takehara and H. Takatsu : *SID 01 Digest*, 959 (2001).
- 35) Y. Umezu, Y. Iwashita, S. Kawakami, K. Takeuchi, T. Kusumoto, Y. Tani, T. Kanematsu and H. Takatsu : *SID 03 Digest*, 1051 (2003).



液晶材料技術本部  
本部長  
高津 晴義  
TAKATSU Haruyoshi

# 合成樹脂を用いた道路舗装高機能化の技術動向

野中 眞一

## Technical Trend of High Performance Road Pavement by Synthetic Resins

NONAKA Shinichi

Recent years, Japanese road policy is changing from the building of new expressways and national roads to the improvement of structure for safe, environment-friendly and human-friendly. The environmental-friendly road surfaces are most important topics. For example, drainage asphalt pavement is used to allow water to drain quickly from the road surface, and to reduce traffic noise. Especially, topics on which it concentrates are development of innovative technologies that help the environment is being advanced, such as road surfaces to ease the "heat islands phenomenon," and porous pavement that allows rainwater to drain to the ground under structure. In a word, to pave high performance road surfaces, high performance resins such as coating resin which is used for a heat-shielding pavement are necessary. This paper describes the approach of the road pavement that uses such synthetic resins to bring high performance.

### 1 緒言

小泉内閣の成立による財政見直し、道路公団改革の実施などにより、道路整備事業は大きな転換点を迎えている。高速道路や国道の新設などの従来型整備事業が困難になる一方、既設道路における交通安全対策の高度化や道路周辺地域の環境悪化対策、ヒートアイランド対策は早急な対応が迫られている。

この様な対策の中には防音壁や視覚障害者誘導用ブロックの設置等もあるが、近年、道路舗装の高機能化が大きな注目を集めている。

具体的には、交差点や坂道等の交通事故が多発しやすい地点での安全性向上を目的とした滑り止め樹脂舗装が行われているのを始め、近年は排水性舗装、保水性舗装、遮熱舗装等が注目されており、これらが試験研究段階から普及期に入りつつある。さらには排気ガス中の窒素酸化物除去機能を期待した光触媒舗装も検討が始まっている。

この様な道路舗装の高機能化には、それぞれの用途に適応した合成樹脂が多く用いられている。本稿では合成樹脂を用いた道路舗装の高機能化への取り組みについて紹介する。

### 2 合成樹脂を用いた道路舗装の歴史

舗装とは、道路の耐久力を増すために、その表面を石、煉瓦、コンクリート、アスファルトなどで固めることであり、紀元前2600年頃の古代エジプトにも見られるように文明社会の基盤を支える技術であ

る。日本国内では短期施工とメンテナンス性の観点から特に車道においてはアスファルト舗装が主流となっている。

アスファルト舗装は、原油から蒸留法によって取り出されたオイル分、レジン分、アスファルテン類からなる「アスファルト」と「骨材」と呼ばれる砂や碎石などの石粒を混ぜ合わせて道路舗装用として利用される。しかし、通常の石油アスファルト（ストレートアスファルト）は経年劣化して剥離したり、流動によってたわんだりするといった欠点があった。

これらを改良するため合成ゴムやプラスチックを添加された改質アスファルトが1989年フランスにおいて研究されたのを始め、多くの改良がなされてきた。

改質アスファルトには添加する改質剤の種類により改質Ⅰ型（ゴム系）、改質Ⅱ型（ゴム系+熱可塑性樹脂）があり、1990年代からプレミックスタイプの改質Ⅱ型が対流動対策に用いられ、さらには1989年に排水性舗装に用いられるような粘着力や耐圧密などの向上を図った高粘度改質アスファルトの提案が使用量の急激な増加の一因となっている。

アスファルト舗装においては、上記のような材料の改良によって排水性舗装のような舗装構造体としての開発が進むとともに、エポキシ樹脂を用いた滑り止め舗装が1973年から施工されるなど安全対策に加え景観舗装や環境対策としての機能を表層に付加させた舗装が樹脂との組み合わせによって開発され

てきた。

### 3 樹脂舗装の現状

アスファルト混合物は、骨材の最大粒径、粒度分布、アスファルト量およびアスファルトの種類によって様々な種類に分けられるが、今日におけるアスファルト舗装は構造的観点から骨材間がほぼアスファルトで埋め尽くされた密粒アスファルトと骨材間に空隙を有し透水性を有する開粒アスファルトの2つ分けられる。

アスファルト舗装は、①交通荷重により変形しない、②ひび割れが生じない、③表面が滑らない、④混合物が飛散したり、擦り減ったりしない、など4つの基本的機能の他、景観舗装や環境対策を担う機能を表層に付加させるために⑤着色させること、⑥遮熱などの特殊機能を樹脂によって付加させることができる。

樹脂を用いた舗装として代表的なものとして以下のものが挙げられる。

<舗装の種類>	<工法>
滑り止め舗装	ニート工法 (Fig. 1)
排水性舗装トップコート	塗布工法 (Fig. 2)

滑り止め舗装については1974年に「樹脂系すべり止め舗装協会」(現樹脂舗装技術協会)が設立され、2003年度には該協会集計で54万m<sup>2</sup>の施工実績があり<sup>2)</sup>、その他を含めると78万m<sup>2</sup>となっている<sup>3)</sup>。また、排水性舗装トップコートについては1998年頃から実績化され2003年度の施工実績は46万m<sup>2</sup>となっており<sup>4)</sup>年伸長率20%を超える市場となっている。

これらに使用される樹脂としてはエポキシ樹脂が広く使われる他、アクリル樹脂、ウレタン樹脂など

が用いられる。

近年では道路舗装の施工において、交通規制時間は重要な要因であり、短時間施工が可能な樹脂が要求されてきている。現在最も使用量の多いエポキシ樹脂は、アスファルト接着性および強度については優れているものの、冬季の低温化での硬化が遅いことから、低温下でも短時間施工が可能なアクリル樹脂系が施工実績を伸ばしている。

本稿では作業性、硬化性に優れたアクリル樹脂系の中のメタクリル樹脂の開発状況と事例について紹介する。

### 4 メタクリル樹脂の設計

メタクリル樹脂とは、ビニルエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ビニルウレタン樹脂などのオリゴマーをメタクリル酸メチル(MMA)などのメタクリル酸エステルモノマーで溶解させた樹脂であり、一般的にはベンゾイルパーオキシド(BPO)などの過酸化剤とアミンによるラジカル反応によって硬化させる樹脂である。

このような樹脂をアスファルト舗装上に施工する場合には以下の機能が必要とされる。

- ・アスファルト上に塗布した時にアスファルトを侵さないこと
- ・屋外気温において硬化すること
- ・本来のアスファルト機能(機能①~④)を維持向上させる物理的性質を有すること

これらの性能について以下に詳細に述べる。

#### 4.1 アスファルト溶解性

ラジカル重合可能な反応性希釈剤として用いられるメタクリル酸エステル類のモノマーは樹脂の粘度を調整するとともに硬化物の物理的性質に大きく関

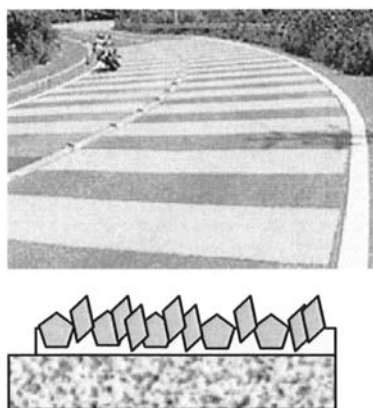


Fig. 1 Skid pavement.

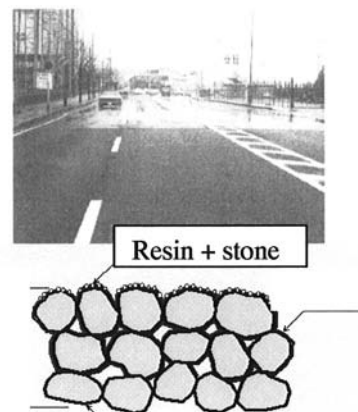


Fig. 2 Top-coat for drainage asphalt pavement.

与する。不飽和ポリエステル樹脂に用いられるスチレンはアスファルト溶解性が極めて高いのに比較してMMAは溶解性が低いことから、アスファルト舗装を溶解させて強度を低下させる（カットバック）危険性は少ないものの、長時間の接触によっては同様にカットバックする傾向がある。以下にMMAの樹脂中における濃度、温度におけるアスファルト溶解性を樹脂接触時間との関連で示す。

アスファルト溶解性試験方法は以下の通りである。

\* 測定方法；φ56 mm，深さ 6 mmのシャーレにストレートアスファルト（60～80）約 5 gを80℃に加熱し

シャーレに均一に固結させ、アスファルト表面積（S1）、アスファルト重量（W1）を秤量し試験に供する。供試アスファルトおよび評価樹脂を任意温度に調整し、樹脂5 gを秤量してアスファルト上に乗せ、10、20、30、60分静置後、樹脂および軟化アスファルトをスパチュラで除き、さらにメタノール/アセトン1/1混合液で表面を洗浄後重量を測定し溶解量（W2）を測定

\* 溶解率 (%) =  $W2/W1 \times 100$

\* 溶解速度 (g / (cm<sup>2</sup> · min.)) =  $W2 / (S1 \times \text{接触時間}(\text{min.}))$

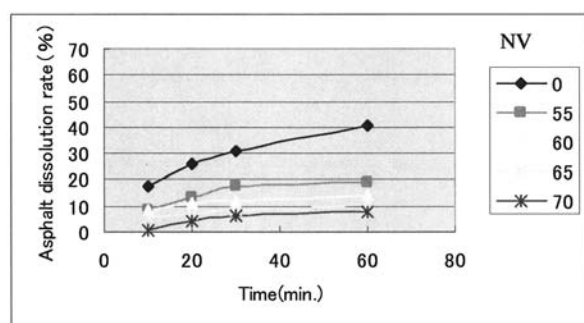


Fig. 3 Relationship of non-volatile content in MMA-resin and contact time on asphalt dissolution rate.

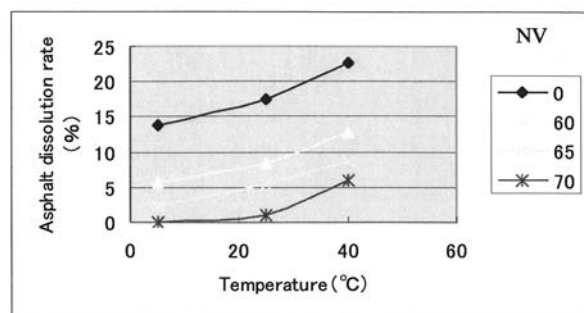


Fig. 4 Relationship of non-volatile content in MMA-resin and temperature on asphalt dissolution rate.

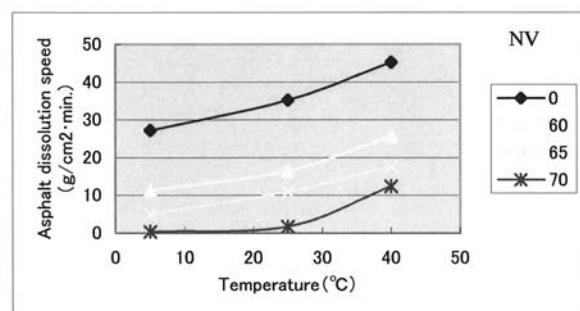


Fig. 5 Relationship of non-volatile content in MMA-resin and temperature on asphalt dissolution speed.

Fig. 3から不揮発分濃度（NV）が高くなるほど溶解率は低く、接触時間が長くても変動が少なくなる傾向にあることがわかる。また、Fig. 4および5では温度が高くなるほど著しく溶解率および溶解速度が上昇することがわかる。実際のアスファルト舗装にMMA樹脂を塗布する場合、冬季は約0℃、夏季昼間は60℃を超える表面温度となることから、樹脂設計上、不揮発分濃度（NV）は極めて重要な因子となる。Fig. 6はストレートアスファルトのMMA樹脂中での状態を示したもので、NV60%超では静置状態での明確な溶解は目視で確認できないが、45%では静置状態でも著

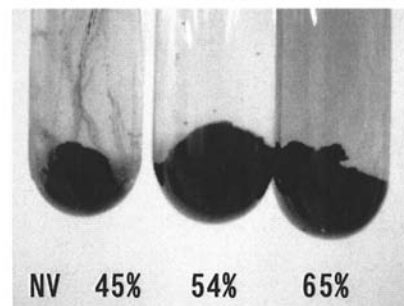


Fig. 6 Asphalt dissolution situation.



Fig. 7 Asphalt cutting back during curing.



しく溶解してくることがわかる。このようにNVが低いMMA樹脂を用いてアスファルト上に塗布した場合にFig. 7のようなカットバック現象で硬化後の塗膜が容易に剥がれるなど、現場施工後の不具合につながる可能性が高まる。

#### 4.2 舗装上での塗膜硬化性

メタクリル樹脂は一般的にベンゾイルパーオキシド (BPO) とアミン系促進剤によるラジカル重合によって硬化させることから、塗膜表面が酸素によるラジカル硬化阻害を起し、舗装体として表面性能を確保することができない (Fig. 8)。これを克服するための技術として、少量のパラフィンのようなワックスを添加<sup>6)</sup>したり、空気中の酸素によって自動酸化されて過酸化物を生じやすいような物質を樹脂中に含有させる方法<sup>67)</sup>がある (Fig. 9)。

一般に樹脂骨格中にFig. 10に示す構造をFig. 11の反

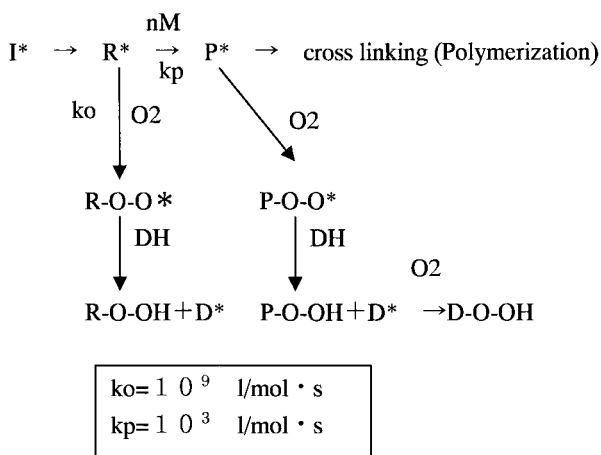


Fig. 8 Radical polymerization obstructing reaction with oxygen.

応により導入することで空気によるラジカル硬化阻害を抑制できる<sup>8-10)</sup>。これらの官能基をオリゴマー中に導入する方法として縮合反応によるポリエステル合成の際に二塩基酸あるいはグリコール成分のひとつとして用いたり、末端酸基あるいは末端イソシアネートを有するオリゴマーに付加反応によって導入する方法などが挙げられる。

#### 4.3 MMA樹脂の樹脂設計 (作業性と物性)

道路舗装用樹脂設計を行う場合のひとつの指標として「樹脂系すべり止め舗装要領書」(樹脂舗装技術協会)に挙げられているものをTable 1に示す。これらの項目のうち、半硬化時間、引張強さおよび伸び率の測定条件は最終硬化までの時間が比較的長いエポキシ樹脂を基準に設定されたものである。尚、ポットライフおよび半硬化時間は施工時作業性に影響し、引張強さおよび伸び率は舗装の靱性の向上およ

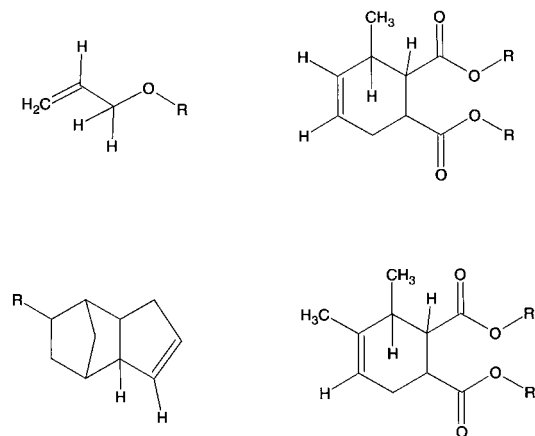


Fig. 10 Functional groups that controls polymerization obstruction reaction with oxygen.

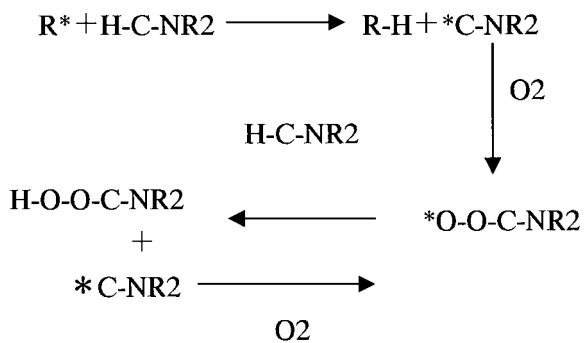


Fig. 9 Dehydrogenation reaction that controls polymerization obstruction with oxygen.

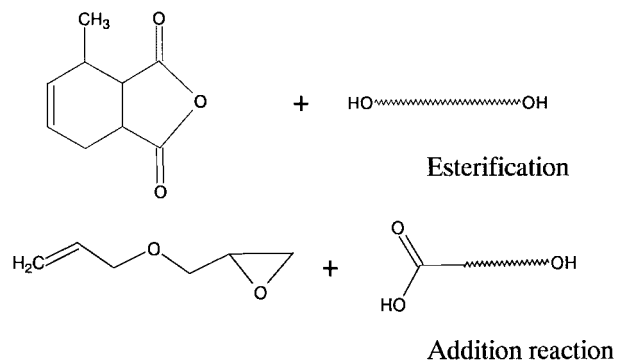


Fig. 11 Method of introducing functional groups.



Table 1 樹脂バインダーの品質規格<sup>11)</sup>

項目	品質規格	試験方法等
密度	1.00~1.30	JIS K 5600-2-4
ポットライフ	10~40分	100 gの最高発熱までの時間の70%値
半硬化時間	6時間以内	スレート板上1.5kg/m <sup>2</sup> 塗布 JIS K 5600-1-1
引張強さ	材令3日： 7日の70%以上 材令7日： 6.0 N/mm <sup>2</sup> 以上	JIS K 6911 5.18 23℃/3日および7日後測定。 厚み5~6 mm, 速度5 mm/min. 伸び率は材令7日のみ
伸び率	20%以上	

Table 2 エポキシ系バインダーとMMA系バインダーの性能比較

項目	エポキシ系バインダー	MMA系バインダー	樹脂舗装技術協会
密度	1.1	1.155	1.30以下
ポットライフ	30分	16.5分	10~40分
引張強度	8.2 N/mm <sup>2</sup>	8.4 N/mm <sup>2</sup>	6.0 N/mm <sup>2</sup> 以上
伸び率	88%	108.80%	20%以上

びアスファルト舗装体の熱による伸縮に追従できることを判断基準としている。

これに対してMMA系樹脂とエポキシ樹脂の性能比較を同協会で実施、報告がなされており、その結果をTable 2に示す<sup>12)</sup>。同報告では、滑り止め舗装用バインダーとしての性能評価を実施し、まとめとして「エポキシ系バインダーと比較し付着強さは若干劣るが協会規格値を十分満足しているので実用上問題がない」としながら、硬化時間が短いことから、ポットライフを超える時間での骨材散布は避けるよう述べている。このことは、冬季には短時間施工が困難なエポキシ樹脂と比較し、MMA樹脂が短時間施工性については優位性があることを意味する。

MMA樹脂と道路舗装分野で呼ばれるラジカル硬化性樹脂には大きく2種に分けられる。これらの特徴をTable 3にまとめる。

本報告においては熱硬化型樹脂としてオリゴマー成分にビニルエステル、ウレタンアクリレート、アクリル変性ポリエステルを有する樹脂の設計について述べる。

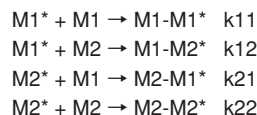
一般的な熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステルの反応基として用いられるフマル酸と、MMAを主成分とするモノマーのラジカル反応性基であるメタクリル基とのラジカル共重合性は低い。ラジカル重合

Table 3 MMA-type Resin

	ディオバー	他社品
モノマー成分	MMA他	MMA他
ポリマー・オリゴマー成分	ビニルエステル、ウレタンアクリレート、アクリル変性ポリエステル樹脂等	MMA、BMA等の共重合物
硬化物特性	熱硬化性樹脂 三次元架橋物	熱可塑性的特性 (二官能モノマーを有する場合は架橋可)

Table 4 Copolymerization of Various Polymerized Functional Groups (r1, r2)

M1	M2	r1	r2
MMA	Diethylfumarate	40.3	0.04
	Allylacetate	23	0
	Ethylmethacrylate	1.08	1.08
	Ethylacrylate	2	0.28



$$r1 = k11 / k12$$

$$r2 = k22 / k21$$

性二重結合とそれぞれの共重合性の指標であるr1, r2をTable 4に示す<sup>13)</sup>。

Table 4からわかるように、モノマー成分としてMMAに代表されるメタクリル酸エステルを用いる場合には同様のメタクリル基をオリゴマー骨格に導入することが3次元架橋するために最も良いといえる。具体的にはエポキシ樹脂にメタクリル酸を付加させたいわゆるビニルエステル樹脂、末端OH基オリゴマーに2官能イソシアネートを反応させた末端イソシアネートに対してβ-ヒドロキシメタクリレートのようなOH基含有メタクリレートを付加させたウレタンアクリレート樹脂、あるいはポリエステル末端酸に対してグリシジルメタクリレートのようなエポキシ基含有メタクリレートを反応したアクリル変性ポリエステル樹脂が適している。

以上の4.1, 4.2および上記樹脂骨格選定において道路舗装用樹脂としての条件をTable 5にまとめた。

ここで、ビニルエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂およびアクリル変性ポリエステル樹脂のような熱硬化型樹脂の場合、いずれもラジカル重合性官能基を有しており架橋性があることから、伸び率20%

Table 5 道路舗装用材料基準

項目	基準	備考
不揮発分濃度	60%以上	アスファルトカットバック
引張強さ	6.0 N/mm <sup>2</sup> 以上	樹脂舗装技術協会規格
伸び率	20%以上	樹脂舗装技術協会規格
ポットライフ	10~40分	樹脂舗装技術協会規格
表面硬化性	1時間以内開放可能	施工性

以上を確保するためにはその架橋密度を低下させる必要がある。このために二重結合濃度を低下させる必要があるが、これは結果的に表面硬化性を低下させる傾向となる (Fig. 12およびFig. 13)。

ラジカル重合による塗膜の硬化の場合、特に現場施工型の本用途においては、硬化阻害反応 (Fig. 8) を抑制するために、水素引き抜き反応による酸素捕獲効果での抑制 (Fig. 9) や、物理的に塗膜表面からの酸素を遮断する意味で様々なワックスが用いられ、一般的には様々な融点領域 (115~165°F) のパラフィンワックスが用いられる。さらに脱水素によるラジカル硬化阻害要因の抑制機能を有する官能基 (Fig. 10) と末端メタクリル酸エステル基のバランスを制御し樹脂骨格中に導入することで上述した伸び率、強度、表面硬化性等の必須条件を満足する樹脂を得ることができる。さらには、より水素引き抜き反応による表面硬化性をより促進するためにCoなどの金属石鹸を添加する等、複数の表面硬化性機能システムを組み合わせることでより安全率の高い樹脂設計を実現している。

これらの樹脂設計をもとに高機能化されつつある舗装分野での事例について以下に記述する。

## 5 高機能性舗装

### 5.1 滑り止め舗装用トップコート

Fig. 1に示した滑り止め舗装はアスファルト表面にレーキ等で樹脂を広げ、この樹脂が硬化する前に骨材を乗せて、樹脂の硬化後に余剰の骨材を回収する方法で施工を行っている。供用後、車両の通行等によって骨材の飛散が起こり、飛散骨材による交通事故の発生やその対策のために飛散骨材の再回収が必要となるなどの問題が発生している。この課題に対する対策として、骨材の上にさらにトップコートとして樹脂を塗布する方法が提案されている。1年を通じての下地であるアスファルトへの追従性と施工後

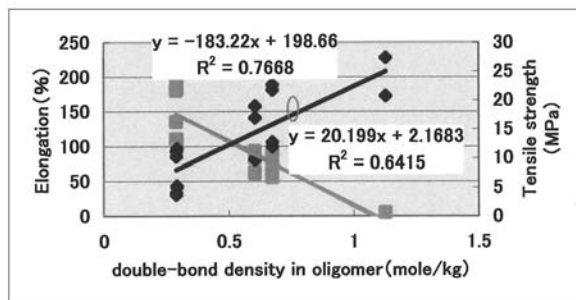


Fig. 12 Relation between double bond density in oligomer and physical properties.

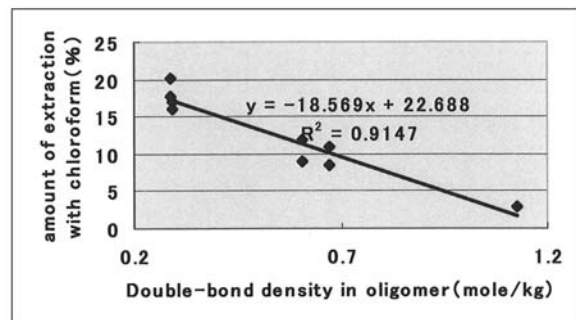


Fig. 13 Relation between double bond density in oligomer and amount of extraction with chloroform.

短時間での開放供用といった条件から、軟質であり、表面硬化性に優れる等の性能が樹脂に求められる。滑り止め工法におけるトップコートの有無による骨材飛散の試験結果をFig. 14に示す。

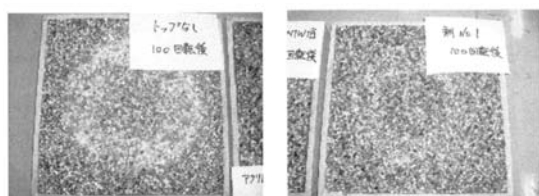
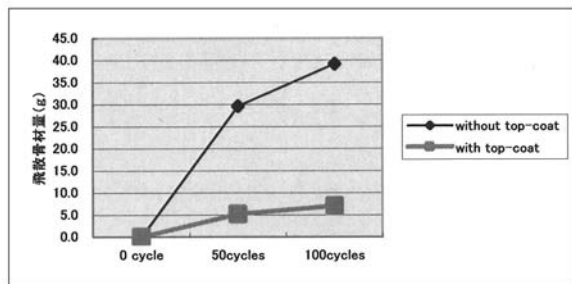
この結果から明らかに骨材の潰れ、飛散による舗装体の損傷を抑制することができ、さらには着色剤の使用によって、カラー化など意匠性といった機能も付与することができる。

### 5.2 排水性舗装

1960年代にヨーロッパで誕生した排水性機能を有する排水性舗装の構造はFig. 2に示すように高い空隙率が構造的長特長であり、これによって以下のような雨天時交通安全性の向上が達成された。

- ①滑り抵抗性が改善される。
- ②車両による水はね (スモーキング現象) がなくなる。
- ③ハイドロプレーニング現象がなくなる。

その他にも車両の走行騒音の低減や車両の走行抵抗が低減できる等の環境面からの長特長も有する。しかし、高い空隙率であるがゆえに以下のような欠点がある。



non Top-coat

with Top-coat

Fig. 14 Property of skid pavement with top-coat.

\*Test pavement board

- Concrete pavement board
- Resin 1:HTP-506W 1.5 kg/m<sup>2</sup>
- Natural stone : 6.5 kg/m<sup>2</sup>
- Top-coat : 0.4 kg/m<sup>2</sup>

\*Examination

- After 24 hr.:urethane solid tire(JIS=87)
- area set up 9.8 cm<sup>2</sup>, load 70 kg→7.14 kg/cm<sup>2</sup>
- inside diameter 15 cm
- Decrease in weight after 50 cycles and 100 cycles

- ① バインダーとしてのアスファルトの劣化が早くライフサイクルが短い。
- ② 空隙の目詰まりによって排水機能および騒音低減機能が低下し機能維持が困難。
- ③ 凍結防止剤を表面に保持することが困難。
- ④ 建設コストが上昇。

これらに対して高粘度改質アスファルトが開発、改良され、さらに空隙のつぶれや寒冷地における摩耗および骨材の飛散を抑制する方法として熱硬化性樹脂を表面に塗布し樹脂皮膜を作る排水性トップコート工法が開発された<sup>14)</sup>。

排水性トップコートによる施工現場における耐骨材飛散性<sup>15)</sup>や透水性試験による空隙詰まり抑制効果<sup>16)</sup>が報告されている。

以下に排水性トップコートとしての基本特性としてのアスファルト補強効果について述べる。

① ホイールトラッキング試験

高粘度バインダー (改質アスファルト), 6号砕石を用い, 目標空隙率25%に設計したベースアスコンに, 排水性トップコート樹脂を0.7 kg/m<sup>2</sup>, エメリー (骨材) を0.3 kg/m<sup>2</sup>散布した試片について試験を行い, 轍掘れ

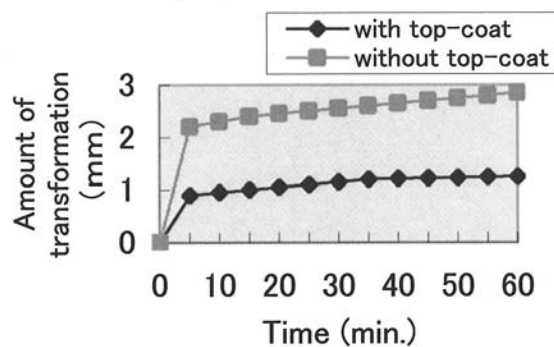


Fig. 15 Dip up the rate.

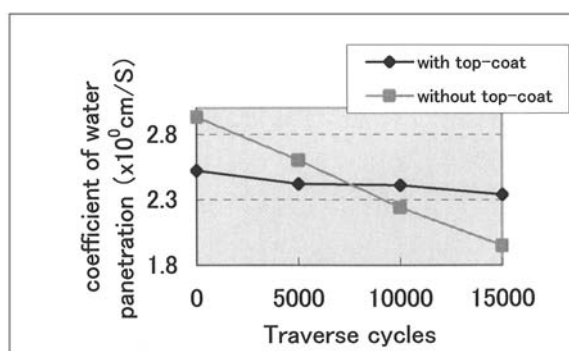


Fig. 16 Change of coefficient of water penetration by traverse examination.

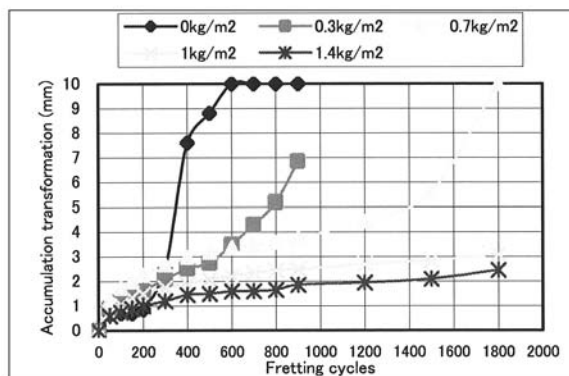


Fig. 17 Amount of accumulation subsidence.

\*examination

- tire : solid tire (JIS hardness 78/60°C)
- load : 70 kgf
- inside diameter : 9.5 cm
- rate : 10.5 cm/sec
- temperature : 45°C
- cycles : 1800 (until 180 min. or destruction)

変形量 (Fig. 15), トラバース経過毎の透水係数測定 (Fig. 16)を行った。この結果から、アスファルトを補強し轍掘れを抑制でき、さらには排水性舗装の特徴である透水率を維持する効果があることが確認できる。

②目標空隙率20%に設計したベースアスコンについては、同様に樹脂、滑り止め骨材を散布し、耐据切り試験を行い、アスファルトの累積沈下量に対する樹脂散布量の影響 (Fig. 17)を調べた。樹脂散布によってアスファルト沈下を著しく抑制できること、および樹脂散布は0.7 kg/m<sup>2</sup>を超える量が適切であることがわかる。

これらの機能によって近年急激に市場が伸びる中で、追跡調査の結果から透水機能の上昇、空隙詰まりの生じにくさ、あるいは空隙詰まりが起こってもその回復作業が容易であるなどの機能も報告されている<sup>17,18)</sup>。

### 5.3 遮熱性舗装

最近、大都市部での著しい気温の上昇「ヒートアイランド現象」が問題となっており、その原因のひとつとして舗装道路の蓄熱が挙げられる。その対策のひとつとして路面に遮熱性塗料を塗装する「遮熱性舗装」が開発されてきている。これに関して道路工事会社15社で構成する「遮熱性舗装技術研究会」では62件、5万m<sup>2</sup>以上におよぶ遮熱性舗装の施工を行っている。この研究会での遮熱性舗装の定義とは、新規アスファルト舗装の路面温度が60℃に達したとき、近赤外線を高反射して舗装路面の熱吸収を防ぎ7℃以上の温度上昇抑制が期待できる舗装としている。

遮熱性舗装に用いられる材料は主に以下の4種に分けられる<sup>19)</sup>。

#### ①2液硬化型樹脂系

- ・MMA系, ウレタン, ウレア等の樹脂
- ・塗布量は0.4~1.4 kg/m<sup>2</sup>
- ・施工方法は吹きつけ (スプレーガン等)
- ・養生時間は0.5~1時間

#### ②エマルジョン型樹脂系

- ・アクリルエマルジョン等
- ・塗布量は0.4~1.4 kg/m<sup>2</sup>
- ・施工方法は吹きつけまたはローラー刷毛
- ・養生時間は1~2時間

#### ③セメントモルタル系

- ・セメント系結合材等
- ・塗布量はプライムコート0.6~0.8 kg/m<sup>2</sup>

遮熱材料1.0~2.0 kg/m<sup>2</sup>

- ・施工方法は吹きつけ (リシンガン, モルタルガン)
- ・養生時間は3~5時間

#### ④樹脂モルタル系

- ・エポキシ樹脂等
- ・塗布 (充填) 量は1.8~2.2 kg/m<sup>2</sup>
- ・施工方法はレーキ, タイヤローラ
- ・養生時間は2時間程度

これらのうち、MMA系樹脂は施工がスプレーによる簡便な工法であり、養生時間が短いことが大きな特徴であり、多くの物件で用いられている。

遮熱性舗装の特徴は以下に挙げる。

#### ①路面温度上昇抑制機能

路面温度上昇抑制機能による路面温度の低減と、舗装体への蓄熱量を低減する。

#### ②道路環境の改善

路面温度の高温化を防ぎ、夏季の道路環境 (歩行環境を含む) を改善できる。

#### ③排水性舗装や低騒音舗装, 透水性舗装への適用性

舗装体が本来有する機能を活かしつつ、路面温度上昇抑制機能を付与することが可能。

#### ④機能発揮のための容易な管理

機能を発揮させるための特別な管理が不要。

#### ⑤舗装の耐久性向上

アスファルト舗装の温度抑制により、耐流動性等の耐久性の向上が期待できる。

#### ⑥様々な仕上がり色への設定

材料の選定により濃灰色 (アスファルト近似) や灰色 (コンクリート近似), その他視認性や景観ニーズに応じたカラー化が可能

これらの実績, 特徴を踏まえ国および東京都でも本格的にヒートアイランド対策のひとつとして取り組んでいる。その一例として国土交通省関東地方整備局の東京国道事務所では東京都中央区銀座の歩行者天国で一般市民向けに、その機能を体感によって理解できるようなイベントを実施し、公共事業としての重要性を訴えている<sup>20)</sup>。

### おわりに

道路舗装における表面の機能化に対して、今後も合成樹脂の担う役割は極めて大きい。特に多様な機能を付加させつつも材料, 施工を含めた舗装に係わるコストを如何に削減していくかは仕様および工法選択の重要な因子となっており、我が国における人件費のレベルから、最も有効な手段は施工時間短縮に他ならない。これを実現する樹脂としてMMA樹脂



が有効である。今後とも、道路舗装の安全性向上と高機能化に対し、より有効な樹脂を開発することで社会に貢献できるよう努めたい。

## 参考文献

- 1) 栗谷川裕造：改質アスファルトの変遷とその背景，アスファルト，Vol.45，No.211，pp.1-6（2002.5）
- 2) 樹脂舗装技術協会発行，樹脂技協会報No.32（2004.6.18発行）
- 3) 株式会社富士キメラ総研，2004年道路関連市場の現状と将来展望～ヒートアイランド対策，既存道路の延命化，高機能化の重要度が増す道路関連市場の徹底分析～
- 4) 排水性トップコート工法研究会「排水性トップコート施工実績表」
- 5) 強化プラスチックハンドブック，19，（1967）
- 6) B. Parkyn, F. Lamb, B.V. Clifton：Polyesters, Vol. 2, 92 (1967, Iliffe Books Ltd.)
- 7) H.V. Boenig：Unsaturated Polyesters, 193 (1964, Elsevier Pub. Co.)
- 8) 大日本インキ化学工業，特許第3047425号（2000）
- 9) 大日本インキ化学工業：特許第3024238号（2000）
- 10) 大日本インキ化学工業：特許第3102577号（2000）
- 11) 樹脂舗装技術協会：樹脂系すべり止め舗装要領書（2002）
- 12) 樹脂舗装技術協会技術委員会技術報告「MMA系ニート工法の適用」廣田武（積水樹脂株式会社）
- 13) Polymer Hand book
- 14) 西槇重博，堀修平，菅原賢司：寒冷地域の排水性舗装について：第19回日本道路会議一般論文集，pp.652-653，1992.10
- 15) 田中徹夫，光安正純：排水性トップコート工法の施工実績と適用例：第24回日本道路会議一般論文集（C），pp.44-45，2001.10
- 16) 根本信行，渡辺雅夫，齋藤徹：防塵性樹脂を利用した排水性舗装の機能維持方法の検討：第23回日本道路会議一般論文集（C），pp.250-251，1999.10
- 17) 佐藤友邦，菅原賢司，西海昌彦：寒冷地における排水性舗装の摩耗対策，舗装Vol.28 No.5，pp.23-29，1993.5
- 18) 根本信行，秋葉國造，植野慎也，三田俊夫：防塵性樹脂を利用した排水性舗装の機能維持方法の検討，第54回土木学会年次学術講演会概要集，1999.9
- 19) 月刊建築仕上技術，Vol.30，No.349，pp.36-41，2004.8
- 20) NIKKEI CONSTRUCTION pp.14-15，2004.9.24



樹脂第二技術本部  
建設材料技術グループ  
主任研究員  
野中 眞一  
NONAKA Shinichi

# スチレン系シュリンクフィルムの延伸加工におけるボーイング現象の低減とフィルム性能

山田 裕文, 武井 俊夫, 森田 毅

## Bowing Reduction in Biaxial Stretching Process of Styrenic Shrink Film and Its Properties

YAMADA Hirofumi TAKEI Toshio and MORITA Tsuyoshi

Trimming weight of PET bottle is tried from the trends of aseptic filling and the view of Package Recycling Law in pop drink bottling. Shrink film made of stretched film is widely used for decorative label by attaching on a PET bottle with heat shrinkage with steam or other thermal methods. Going on bottle trimming, the number of required performances of the shrink film is rising such as low-temperature shrinkage, good shrinkage-rate, less natural shrinkage ratio, preservation of bottle diameter under load, high rigidity etc. The authors set a goal to develop styrenic shrink film for light-weight PET bottle and the major component of the film is made of novel special styrene-acrylic copolymer produced in continuous bulk polymerization process. Precise In-depth trials were done with biaxial stretcher installed with roll-type machine direction (MD) stretcher, tenter-type traverse direction (TD) stretcher to study most important performance requirement, thermal shrinkage. As a result, a best stretching condition to reduce bowing was found, and novel styrenic shrink film with good thermal shrinkage and good variations in bottle diameter to apply for light-weight PET bottle was developed.

### 1 緒言

清涼飲料業界では、1997年から容器リサイクル法が本格施行されたことを受け、省資源や廃棄物の減量化、更にはコストダウンに繋がることからペットボトルの軽量化が進展している<sup>1)</sup>。また、近年の「お茶」ブームもあり、内容物の高温殺菌を行わず飲料の風味をそのままバックできる無菌充填（アセプティック）方式が主流となっている。この方式の場合、充填される飲料は常温であり、ペットボトルに耐熱性は求められないため、ボトルの軽量薄肉化が可能となる<sup>2)</sup>。それにより、ラベル用シュリンクフィルムには、従来の性能に加え、低温収縮性やボトル形状保持性等、新たな性能が要求される。

このような背景から、著者らは、スチレンブタジエンコポリマー(SBC)との相溶性に優れ、連続醜重合法で製造されるスチレン-アクリル系共重合樹脂をベースにSBC類や各種添加剤類をブレンドした原料系を用い、逐次二軸延伸法によるシュリンクフィルムの延伸製膜性とその性能について研究した<sup>3-5)</sup>。横延伸時にクリップで固定されていないフィルム中央部がフィルム端部から遅延する現象をボーイング現象といい、ポリエステル系延伸フィルム(OPET)やポリアミド系延伸フィルム(ONY)等におけるボーイング現象の低減<sup>6-28)</sup>やその解析<sup>29-32)</sup>については多くの報告がある。一方、大

きな横延伸加工を施すポリスチレン(PS)系シュリンクフィルムにおけるボーイング現象の低減については報告されていない。本稿では、スチレン-アクリル系共重合樹脂をベースにしたPS系シュリンクフィルムの横延伸加工工程で発生するボーイング現象の低減とフィルム性能における横延伸加工条件の影響について報告する。



Fig. 1 Examples of shrink labels in use cooling beverages.

Table 1 Properties of Shrink Films on Market

	Unit	Direction	PS	PET	Test Method
Thickness	μm	-	60	50	-
Density	g/cc	-	1.04	1.35	JIS K 6871
Film impact strength	J	-	0.5	0.8	DIC method
Haze	%	-	6	3	JIS K 7105
Gloss	%	-	135	160	JIS K 7105
Ring crush strength	N	MD	0.9	1.4	JIS P 8126
Tensile strength	MPa	MD	29	62	JIS K 7127
		TD	63	205	
Tensile elongation	%	MD	125	4	
		TD	40	40	
Modulus	GPa	MD	1.4	2.0	
		TD	1.6	5.1	
Natural shrinkage	%	TD	2.0	0.5	35°C, 30days
Variations in bottle diameter under load	mm	-	8.0	3.0	DIC method (See Fig. 3)

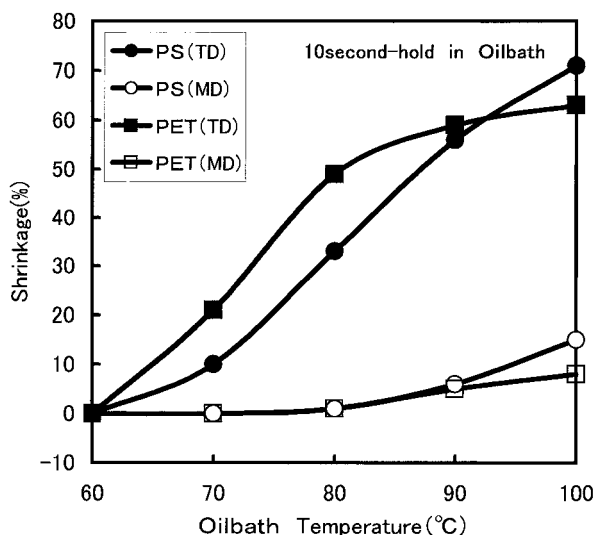


Fig. 2 Comparison of Shrinkage curves of PS and PET films.

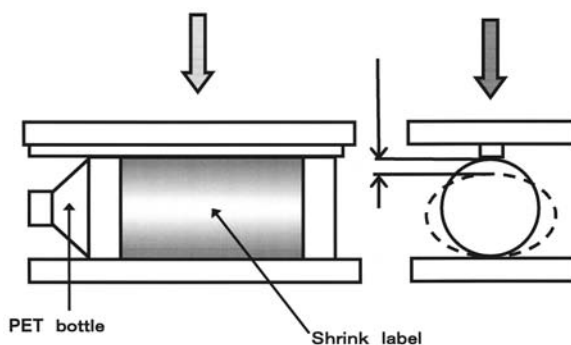


Fig. 3 Schematic diagram of "Variations in bottle diameter under load" test method.

## 2 シュリンクフィルムの性能比較

アセプティック充填される非炭酸系飲料ボトルのラベルには、PS系フィルムとポリエステル(PET)系フィルムが主に使用されている。Fig. 1に、その使用例を示す。Table 1に、市販のPS系フィルム及びPET系フィルムの基礎物性を、Fig. 2にそれらフィルムの熱収縮特性を示す。Table 1から明らかかなように、PS系フィルムはPET系フィルムに比べボトル形状保持性や剛性が低いため、変形し易い軽量ペットボトルには使用できないという課題がある。一方、Fig. 2から、PS系フィルムはPET系フィルムに比べ、温度に対して熱収縮率

が急激に変化しないため収縮装着温度範囲が広く、収縮時に皺や弛み等が起こらず収縮ラベルの美麗性に優れ、多様なボトル形状にも対応できるという利点がある。また、リサイクルの面でPS系フィルムはペットボトルとの比重分別も容易である。尚、ボトル形状保持性は、Fig. 3に示すように、シュリンクラベルを収縮装着した軽量ボトルに荷重をかけた時のボトル直径の変位量で評価した。

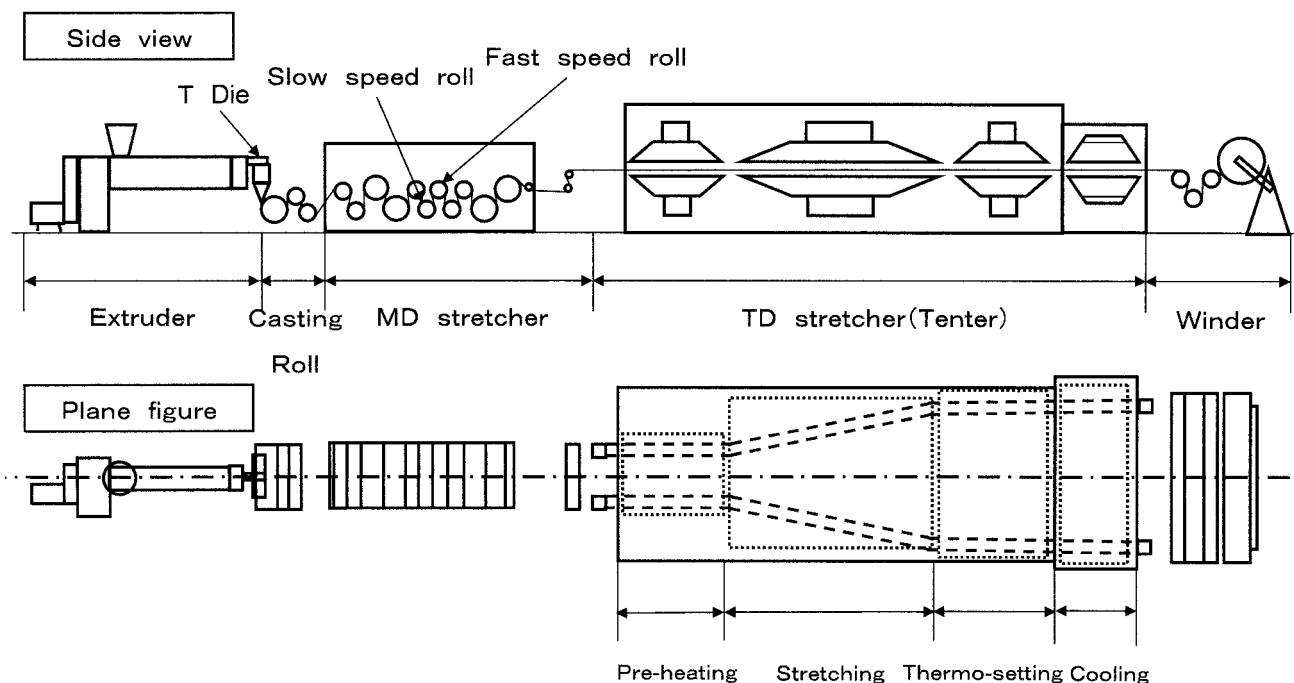


Fig. 4 Schematic diagram of pilot plant of biaxially stretching film.

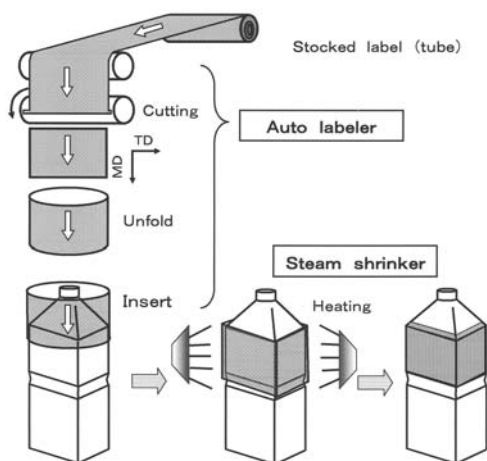


Fig. 5 Process of label shrinking.

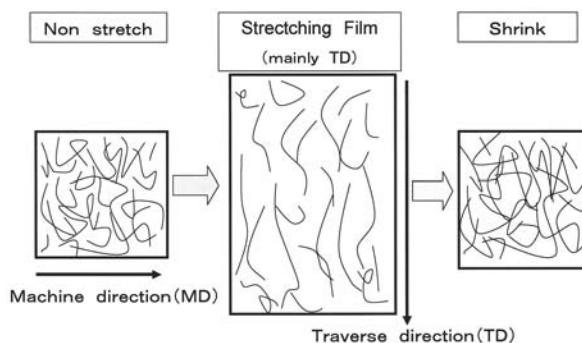


Fig. 6 Schematic diagram of structure change by heat treatment.

### 3 シュリンクフィルムの延伸加工

シュリンクフィルムの延伸加工は、一般的にロールの速度差で機械流れ方向(MD)に延伸し、連続してテントーを用いMD方向に対して直行する方向(TD)に延伸する逐次二軸延伸装置が用いられる。Fig. 4にその装置概略図を示す。ペットボトルのラベル用シュリンクフィルムはMD方向に比べTD方向に大きく延伸することが特徴であり、横延伸条件は熱収縮特性に多大な影響を及ぼす。更に、シュリンクフィルムは、印刷製袋後、Fig. 5に示すようなボトル装着工程を経て収縮ラベルとする。Fig. 6に非晶性ポリマーにおける延伸及び熱収縮に伴う構造変化を模式的に示す。また、

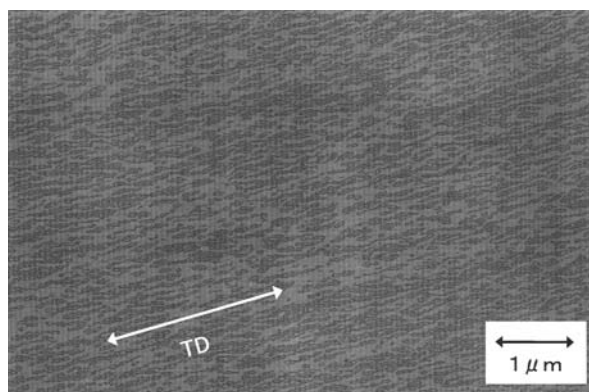


Fig. 7 The TEM photograph of the morphology of shrink film based Styrene-Butadiene-Copolymers.



Fig. 7にスチレン-アクリル系共重合樹脂をベースにしたPS系シュリンクフィルムの透過型電子顕微鏡(TEM) 写真を示す。この写真は、四酸化オスmiumで染色した後、マイクロトームを用いて超薄切片を作製し撮影した。

### 3.1 熱収縮特性における横延伸温度や延伸倍率の影響

スチレン-アクリル系共重合樹脂をベースにしたPS系シュリンクフィルムにおける横延伸温度や延伸倍率が熱収縮特性に及ぼす影響について、研究用小型逐次二軸延伸機を用い検討した。収縮率は、定形に切り出した延伸フィルムサンプルを恒温油槽に10秒浸漬し、

浸漬前後の寸法変化を収縮率として測定評価した。Fig. 8は、延伸倍率を一定とした場合の収縮挙動の延伸温度依存性を示し、Fig. 9は収縮させる温度に対する収縮率の変化率、即ち収縮速度を示す。延伸倍率が一定の場合、延伸温度に対する収縮速度の依存性は高い。これは、実用的には、延伸温度を低温化すると収縮速度が速くなり収縮装着する時フィルムが急激に収縮するため、皺や弛み等の収縮斑が起り易く、収縮温度範囲も狭くなることを示す。

一方、Fig. 10は、延伸温度を一定とした場合の収縮挙動の延伸倍率依存性を示し、Fig. 11はそのときの収縮速度を示す。延伸温度が一定の場合、延伸倍率に対する収縮速度の依存性は低い。これは、実用的には、

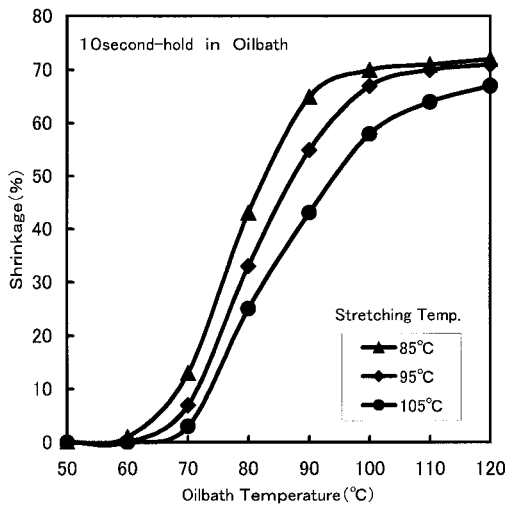


Fig. 8 Relationship between shrinkage curve and stretching temperature in stretching ratio in 3.85.

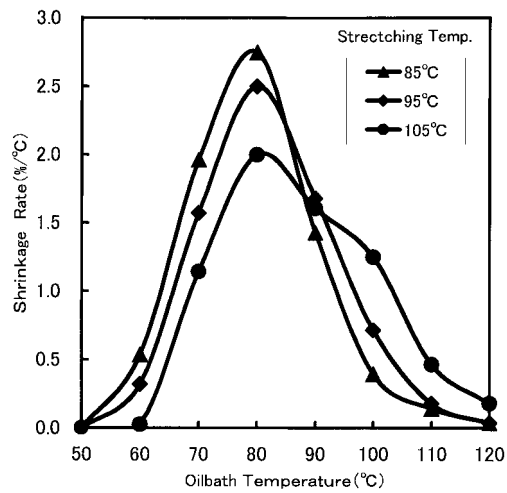


Fig. 9 Relationship between shrinkage rate and stretching temperature in stretching ratio in 3.85.

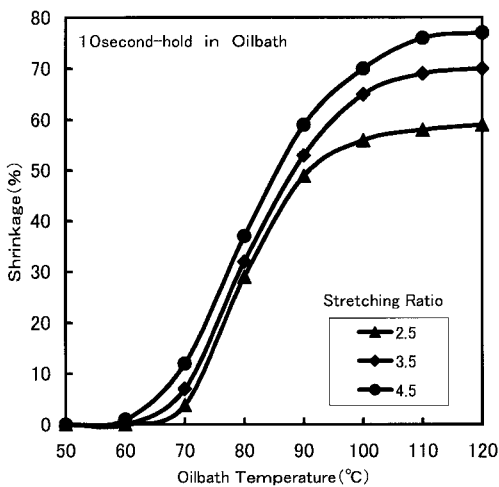


Fig. 10 Relationship between shrinkage curve and stretching ratio in stretching temperature at 95°C.

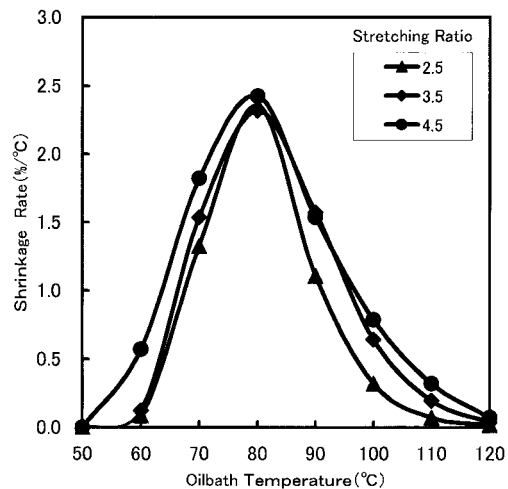


Fig. 11 Relationship between shrinkage rate and stretching ratio in stretching temperature at 95°C.

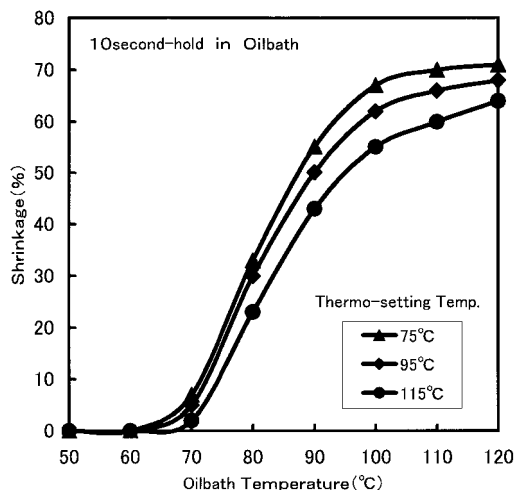


Fig. 12 Relationship between shrinkage curve and thermo-setting temperature in stretching ratio in 3.85 and temperature at 95°C.

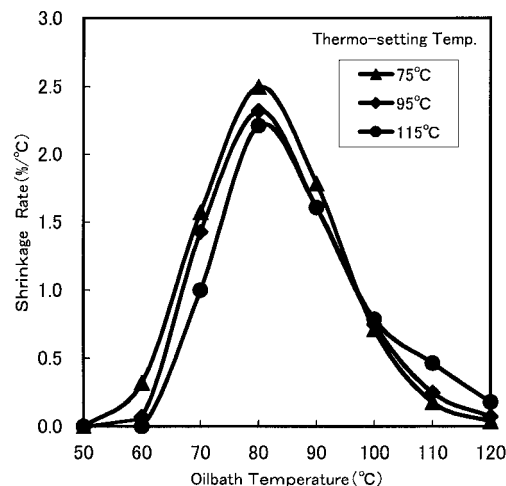


Fig. 13 Relationship between shrinkage rate and thermo-setting temperature in stretching ratio in 3.85 and temperature at 95°C.

ある延伸温度範囲で延伸倍率だけを変化させても、収縮後のラベルの仕上りに影響する収縮速度の変化は少ないことを示す。しかし、延伸倍率を高くするとフィルムの収縮が殆ど変化しなくなる平衡状態に達した時の収縮率、即ち平衡収縮率が高くなるため、高収縮率が必要とされるペットボトル全体を被うフルラベルに対応できることを示す。

これらから、高温延伸では分子運動、特に主鎖の回転が活発で絡み合いが少ない状態、即ち主鎖が伸ばされ易い状態で延伸されるため、延伸加工による分子配向が少なくなり、収縮速度が遅くなると考えられる。逆に、低温延伸では主鎖が伸ばされにくい状態であるため、分子配向が多くなり、収縮速度が速くなると考えられる。

### 3.2 熱収縮特性における熱固定温度の影響

横延伸を施したフィルムは、熱固定ゾーンで熱処理し安定構造とされる。前節3.1と同様の延伸装置を用い、同一の延伸温度と延伸倍率で横延伸したフィルムの中を固定し熱固定ゾーンの温度のみ変化させ、熱固定ゾーンの温度が熱収縮特性に及ぼす影響を検討した。Fig. 12及びFig. 13から、延伸速度は延伸倍率よりも熱固定ゾーンの温度に大きく依存しているが、延伸温度ほどの効果はないことがわかる。即ち、実用的には、熱固定ゾーンの温度を低温化すると収縮速度が速くなるため、収縮装着時に皺や弛み等の収縮斑が起り易くなることを示す。

これは、熱固定ゾーンでの熱処理により分子鎖間の滑りが発生し、横延伸により施された分子配向が緩和されることにより、収縮速度が変化するものと考えられる。

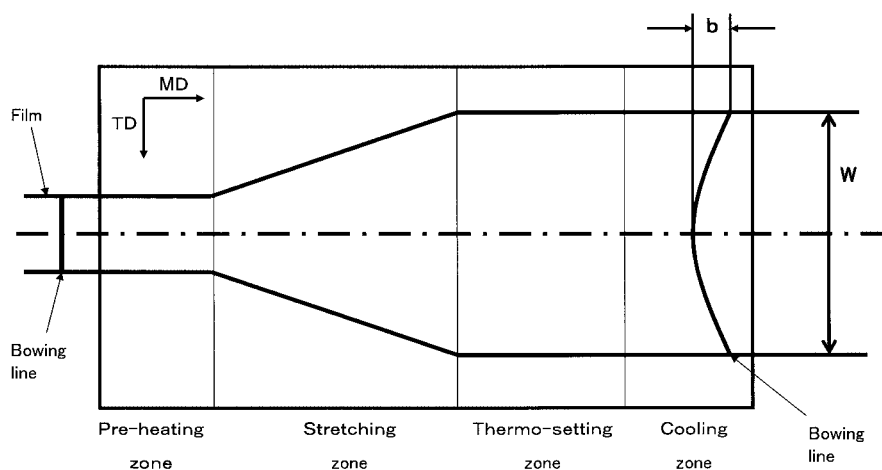


Fig. 14 Schematic diagram of bowing distortion on tenter.

Table 2 Experimental Conditions

Run No.	①			②			③			④				
Stretching ratio (TD)	3.85									3.85				
Pre-heating temperature (°C)	80	95	110	110			110			110				
First half stretching temperature (°C)	95			95			85	105	95			95		
Second half stretching temperature (°C)	95			85	95	105	95			95				
Thermo-setting temperature (°C)	75			75			75	95	115	75				
Tenter pattern in thermo-setting zone	b			b			a, c			b				
Cooling temperature (°C)	60			60			60			45	60	75		

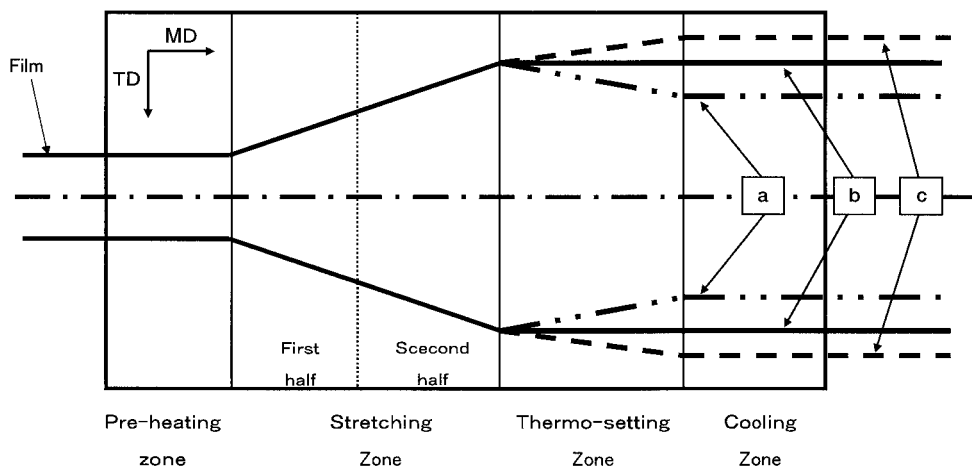


Fig. 15 Schematic diagram of tenter patterns in thermo-setting zone.

- a :Relaxation ratio 10%.
- b :Relaxation ratio 0%.
- c :Relaxation ratio -10%(Re-stretching ratio 10%).

### 3.3 横延伸におけるボーイング現象の低減

研究用小型逐次二軸延伸装置にて最適化した延伸条件を広巾の大型逐次二軸延伸装置に適用する場合、安定生産や収率向上、性能の均一化のため、ボーイング現象による不均一変形を低減する必要がある。ボーイング現象は、フィルム端部の配向主軸が機械軸方向に対して傾斜することにより、熱収縮特性、機械特性、光学特性等の物性に歪みを生じる現象である<sup>29-32)</sup>。

ボーイング現象の評価は、テンター入口でフィルムに横方向の直線を引き、テンター出口で弓なりに変形した最大遅れ量b(mm)を変位量として観察し行なった。この変位量は、フィルム巾に依存するため、Fig. 14に示すように、最大遅れ量b(mm)とテンター出口フィルム巾W(mm)より、

$$B=(b/W) \times 100(\%)$$

とし、無次元のボーイング率として評価した。

ボーイング現象では、各ゾーンの温度や温度プロファイル及びテンターパターンが大きな加工要因であ

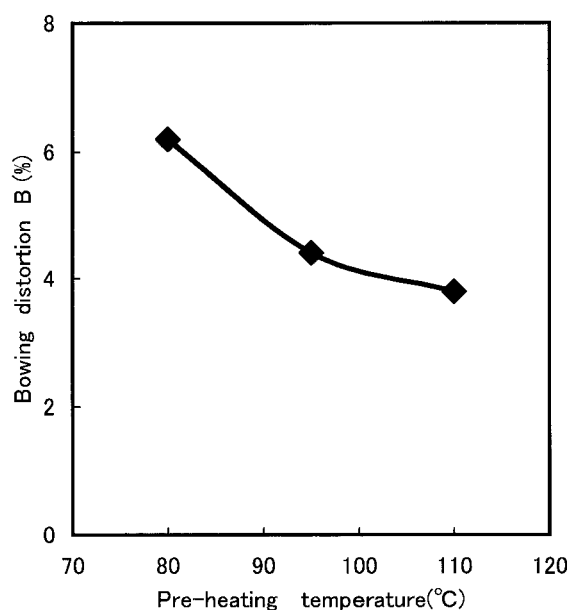


Fig. 16 Relationship between bowing distortion B and pre-heating temperature.

る<sup>6-32)</sup>。そこで、以下の4点に着目しボーイング現象の低減について検討した。

- ①予熱ゾーンの温度
- ②延伸ゾーン内の温度プロファイル
- ③熱固定ゾーンの温度とテンターパターン
- ④冷却ゾーンの温度

横延伸条件をTable 2及びFig. 15に示す。

### 3.3.1 予熱ゾーンの温度(Run No.①)

延伸倍率3.85倍、延伸温度95℃、熱固定温度75℃、冷却温度60℃、及び熱固定ゾーンのテンターパターンをbに固定し、予熱温度を変化させた場合の関係をFig. 16に示す。ボーイング現象は、予熱温度が延伸ゾーンの温度に比べ高い時に低減する。これは、縦延伸工程等で施されたMD方向の分子配向が予熱ゾーンで緩和され、横延伸工程で起こるボーイング現象を軽減したものと推定される。

### 3.3.2 延伸ゾーンの温度プロファイル(Run No.②)

延伸倍率3.85倍、予熱温度110℃、熱固定温度75℃、冷却温度60℃、及び熱固定ゾーンのテンターパターンをbに固定し、延伸ゾーンの前半部分の温度を固定し後半部分の温度を変化させた場合と後半部分の温度を固定し前半部分の温度を変化させた場合の関係をFig. 17に示す。ボーイング現象は、延伸ゾーン後半部分の温度の上昇にともない増加し、延伸ゾーン後半部分の温度を前半部分の温度より低温化すると低減する。テンターによる横延伸加工では、MD方向の自由度が制限された状態でTD方向に延伸されるため、自由幅一軸延伸で観察されるネックインが抑制され、TD方向だけではなくMD方向にも分子配向が生じる<sup>33)</sup>。従って、延伸ゾーン前半部分でMD方向に発生した分子配向が、延伸ゾーン後半部分での温度上昇により配向緩和されボーイング現象が増加したものと考えられる。

### 3.3.3 熱固定ゾーンの温度とテンターパターン (Run No.③)

延伸倍率3.85倍、予熱温度110℃、延伸温度95℃、冷却温度60℃に固定し、熱固定ゾーンの温度及びテンターパターンを変化させた場合の関係をFig. 18に示す。熱固定ゾーンでテンターパターンを緩和することや延伸ゾーン後半部分の温度に比べ熱固定ゾーンの温度を高温化すると、ボーイング現象が増加する。逆に、熱固定ゾーンの温度を延伸ゾーン後半部分に比べ低温化し、熱固定ゾーンのテンターを再延伸パターンとす

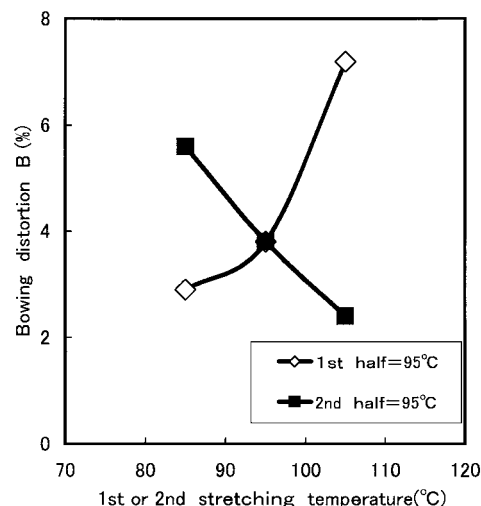


Fig. 17 Relationship between bowing distortion B and stretching temperature.

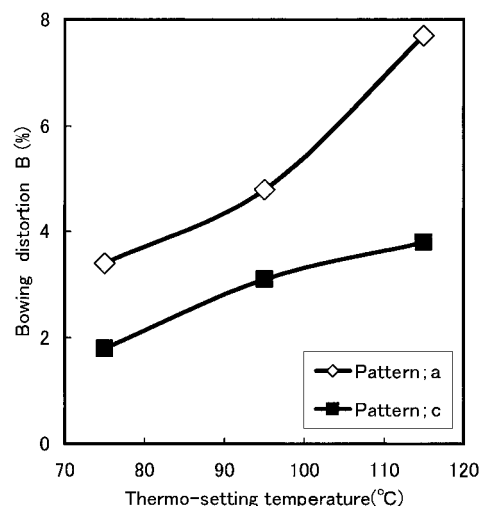


Fig. 18 Relationship between bowing distortion B and thermo-setting conditions.

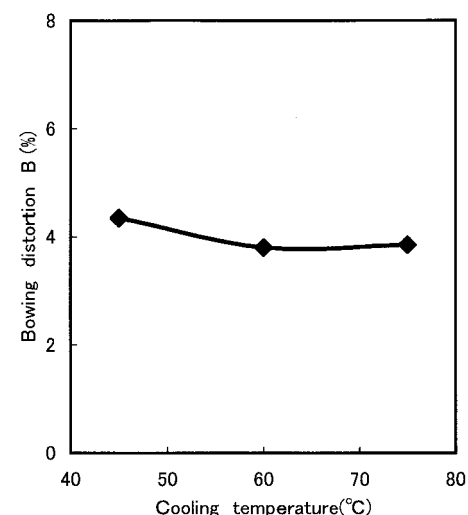


Fig. 19 Relationship between bowing distortion B and cooling temperature.



Table 3 Properties of DIC's Styrenic Shrink Film

	Unit	Direction	Styrenic Shrink Film	Test Method
Thickness	μm	-	60	
Density	g/cc	-	1.04	JIS K 6871
Film impact strength	J	-	0.9	DIC method
Haze	%	-	3	JIS K 7105
Gross	%	-	145	
Ring crush strength	N	MD	1.1	JIS P 8126
Tensile strength	MPa	MD	26	JIS K 7127
		TD	77	
Tensile elongation	%	MD	300	
		TD	50	
Modulus	GPa	MD	1.8	
		TD	2.1	
Natural shrinkage	%	TD	2.0	35°C, 30days
Variations in bottle diameter under load	mm	-	4.0	DIC method (See Fig. 3)

ると、ボーイング現象が低減する。これは、延伸ゾーンでTD方向に発生した分子配向が原動力となり熱固定ゾーンの高温化とともに熱収縮が発生するため、ボーイング現象が増加したものと考えられる。また、熱固定ゾーンのテンターパターンを緩和するとTD方向のクリップによる拘束力が弱くなるため、分子配向による収縮変形がより起こり易くなりボーイング現象が増加したものと考えられる。

3.3.4 冷却ゾーンの温度(Run No.④)

延伸倍率3.85倍、予熱温度110°C、延伸温度95°C、熱固定温度75°C、及び熱固定ゾーンのテンターパターンをbに固定し、冷却ゾーンの温度を変化させた場合の関係をFig. 19に示す。ボーイング現象は、冷却ゾーン温度の上昇と共に低減する傾向にあるが、その影響は少ないことが確認された。これは、設定した延伸条件では、熱固定ゾーンにおいて、分子配向の緩和による熱収縮がほぼ安定化したためと推定される。

4 開発フィルムの熱収縮特性とフィルム性能

新規スチレン-アクリル系共重合樹脂をベースとし延伸加工条件の最適化を図ったPS系シュリンクフィルムの基礎代表物性値をTable 3に、熱収縮特性をFig. 20に示す。開発フィルムの熱収縮特性は、十分に広い収縮温度範囲を持ち、収縮速度もPS系フィルムと同等である。また、ボトル形状保持性はPET系フィルムに近い性能を有している。このことから、軽量ペットボトルにも十分使用できる可能性があると考えられる。

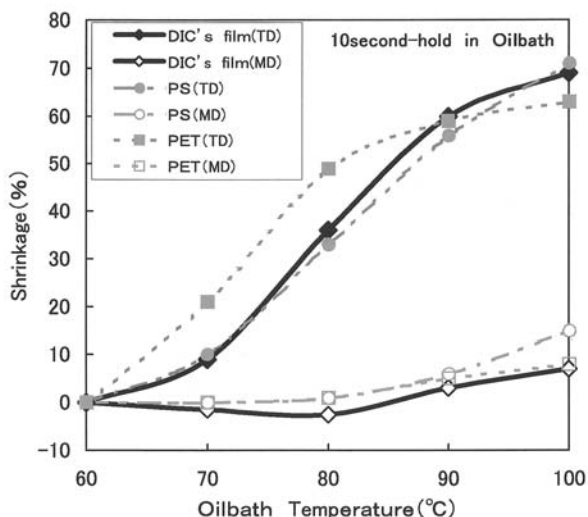


Fig. 20 Comparison of shrinkage curves of DIC's film and others.

5 結論

以上述べてきたとおり、SBCとの相溶性に優れ連続重合法で製造されるスチレン-アクリル系共重合樹脂とSBC類とのブレンド系を原料としたPS系シュリンクフィルムの開発において、延伸加工におけるボーイング現象の低減とフィルム性能における横延伸加工条件の影響に関し、以下に示す知見が得られた。

- 1) 延伸倍率が一定の場合、延伸温度に対する収縮速度の依存性は高い。

- 2) 延伸温度が一定の場合、延伸倍率に対する収縮速度の依存性は低く、平衡収縮率の依存性は高い。
- 3) 延伸倍率、延伸温度一定の場合、延伸温度ほどの効果はないが、熱固定ゾーンの温度に対する収縮速度の依存性は高い。
- 4) ボーイング現象は、予熱温度より延伸温度を低温化する、或いは、延伸ゾーン前半に比べ延伸ゾーン後半の温度を低温化すると低減する。
- 5) ボーイング現象は、熱固定ゾーンの温度を低温化し、再延伸すると低減する。

現在、新規シュリンクフィルムのさらなる高性能化を目指して、収縮装着に至るまでの各加工工程における分子配向状態の追求を継続している。この分野の研究や技術の発展のための一助になれば幸いである。

## 謝辞

本研究に際して、共同研究者としてポリマー合成を行なっていただいたスチレン技術グループ、基本的なフィルム処方検討を担当していただいた澤田栄嗣氏、安達幸司氏に感謝いたします。

本稿は、高分子加工vol.54, No.7 (2005) に掲載された同名の報文を基に加筆修正したものである。

## 参考文献

- 1) 化学工業日報 (20431号12面) 7.23 (2004)
- 2) 矢野経済研究所 “2004年版 高機能包装材料市場の展望と戦略” p198-203, (2004)
- 3) 森田毅, “汎用樹脂の高機能化とコストダウン” II 編第2章, p172, シーエムシー (1994)
- 4) 大日本インキ化学工業 (株), 特開 2005-250680 (2004)
- 5) 大日本インキ化学工業 (株), 特開 2005-36057 (2005)
- 6) 東洋紡績 (株), 特許2920973 (1999)
- 7) 東レ (株), 特開平6-166102 (1994)
- 8) 東レ (株), 特開平6-262675 (1994)
- 9) 帝人 (株), 特開平6-297561 (1994)
- 10) 帝人 (株), 特開平6-297562 (1994)
- 11) 東レ (株), 特開平7-80928 (1995)
- 12) 東洋紡績 (株), 特開平7-108598 (1995)
- 13) ユニチカ (株), 特開平10-44230 (1996)
- 14) 富士写真フィルム (株), 特開2000-177002 (2000)
- 15) 富士写真フィルム (株), 特開2000-263642 (2000)
- 16) ユニチカ (株), 特開2001-341198 (2001)
- 17) 東レ (株), 特開2002-172694 (2002)

- 18) 東洋紡績 (株), 特開2002-301762 (2002)
- 19) 東洋紡績 (株), 特開2002-301763 (2002)
- 20) 東洋紡績 (株), 特開2002-361733 (2002)
- 21) 東洋紡績 (株), 特開2002-361734 (2002)
- 22) 東レ (株), 特開2002-361737 (2002)
- 23) 三菱化学 (株), 特開2003-71924 (2003)
- 24) 東レ (株), 特開2004-18588 (2003)
- 25) 東レ (株), 特開2004-18784 (2004)
- 26) 東洋紡績 (株), 特開2004-34536 (2004)
- 27) 東洋紡績 (株), 特開2004-90527 (2004)
- 28) 東レ (株), 特開2004-358742 (2004)
- 29) 野々村千里, 山田敏郎, 松尾達樹, 成形加工, 4, (5), 312 (1992)
- 30) 野々村千里, 山田敏郎, 成形加工, 5, (10), 703 (1992)
- 31) 藤田伸二, 野々村千里, 石原英明, 山田敏郎, 成形加工, 8, 605 (1996)
- 32) 福永守高, 上辻靖智, 山田敏郎「テンター法逐次二軸延伸時のフィルム変形シミュレーション」成形加工シンポジウム'00, B109, 67 (2000)
- 33) 松本喜代一, 大垣内誠, 小林正和, 小関栄一, 田原修, 材料, 43, 1520 (1994)



石化技術本部  
フィルム開発プロジェクト  
主任研究員  
山田 裕文  
YAMADA Hirofumi



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



石化技術本部  
本部長  
森田 毅  
MORITA Tsuyoshi

ネマティックコロイドにおける異方的な粒子間力の  
光ピンセットによる直接観察（英文）  
Direct Observation of Anisotropic Inter-particle  
Forces in Nematic Colloids with Optical Tweezers

YADA Makoto, YAMAMOTO Jun, and YOKOYAMA Hiroshi

Inter-particle forces in a nematic liquid crystal colloid have been directly observed by the dual beam laser trapping method with pN sensitivity. We introduce two different types of spatial distributions of forces, detected between the particles accompanied by hyperbolic hedgehog defects. These force distributions lead to specific particle arrangements, which are both stabilized by the balance of orientational stress field of nematics. On the basis of these results, we propose novel artificial construction for multi-particle regular arrangements.

本報は Physical Review Letters, Vol.92, No.18, 185501 (2004)に掲載された同名の論文をAmerican Chemical Societyより許可を得て、冊子体のみに掲載しております。  
全文をお読みにになりたい方は、恐れ入りますがDIC株式会社サイト(<http://www.dic.co.jp>)のお問い合わせフォームより、冊子体をご請求ください。

## Environment-Friendly Heatset Inks “Web World New ADVAN®” Series 環境対応型商業オフ輪インキ「ウェブワールドニューアドバン®」シリーズ

平版インキ技術本部

高橋 範行, 今井 清信

### ＜開発の背景＞

現在の商業オフ輪印刷機（オフ輪印刷機）は、高速化、高性能化、省人化およびシーター等の最新設備の導入により、従来は枚葉印刷の受注領域とされた1万枚／ロット以下の小ロットまでも対象としています。またフリーペーパーやフリーマガジンなどの新たな需要の拡大もあり、現在では概ね80%以上の商業印刷をオフ輪印刷機がカバーするようになりました。そして、今後、オフ輪印刷のさらなる拡大と一層の多様化が進む中で、それを支えるインキの役割も益々重要になってきています。

商業オフ輪インキ（オフ輪インキ）における重大テーマは、生産性・収益性の向上への寄与、新しい技術・付加価値策への対応、そして環境保全への貢献です。通常3～5年の製品サイクルですが、当社はアドバン上市から2年強で上記の要求項目を満足する環境対応型オフ輪インキ“ウェブワールドニューアドバン”シリーズ（以下、ニューアドバン）の開発に成功致しました。

### ＜製品のコンセプト＞

#### ●デジタルインキ

印刷の理想は、スタートボタンを押してから仕事が終了するまで中断することなく、高品質な紙面をコピーと同じように印刷することと考えます。当社はこの理想を実現するインキ、すなわち安定して高品質再現が可能な“デジタルインキ”を追い求め、お客様の「生産性と収益性の拡大に貢献」します。

#### ●あらゆるシーンに適合

印刷のニーズはいっそう多様化し、生産性の追及のみならず、高品質や意匠性などの新たな価値の創造や、地球環境への貢献が望まれています。当社は“あらゆるシーンに適合”をコンセプトに、「新たな価値の創造と優位性の獲得」を約束します。

### ＜開発の手法—Key Technology—＞

#### ●W-CLSメソッド

(Web Cross Linking Structure Method)

“ニューアドバン”の開発にあたり、当社は原料からインキまで一貫生産している強みを生かし、特殊高密度樹脂層を形成する新規樹脂ワニスを開発しました（Fig. 1）。この高密度樹脂層は、①ローラー上のインキより水可溶性成分の溶出を防止（抑制）し、また②非画線部に拡散してしまったインキ（可溶性成分）の粘着性を抑制します。これにより“ニューアドバン”は、インキの過乳化を防止し、印刷の安定性を向上、また、ブランケットパイリング（ブランケットの非画線部にインキや紙粉などが堆積する現象）、デラミ（ブランケットに紙がとられる現象）、ゴーストが減少し、品質劣化による作業中断の減少を実現しました。

### ＜製品の性能＞

#### 1. 生産性と収益性の拡大に貢献

—機械停止時間と損紙を削減し、さらなる高生産性・コスト抑制を可能に—

#### 【具体例】

“ニューアドバン”は、多くのフィールドテストを重ねて、その圧倒的なパフォーマンスを立証しました。3つの仕事をこなす事例で、従来インキと“アドバン”、“ニューアドバン”の非生産時間および損紙の比較をFig. 2に示します。“ニューアドバン”は、従来インキより、非生産時間を60%、損紙を40%削減できました。

#### ●優れた転移性と着肉性により 高品質で安定した印刷を実現

生産性が向上しても、印刷品質が損なわれることのないよう、“ニューアドバン”は刷り出しから印刷終了まで、高度な印刷品質を安定的に維持することを前提に設計しました。その結果、印刷機上での安定性が向上した“ニューアドバン”は、生産性・収益性と、クライアントの満足できる品質の両立を実現します。



■ W-CLS Methodのメカニズム

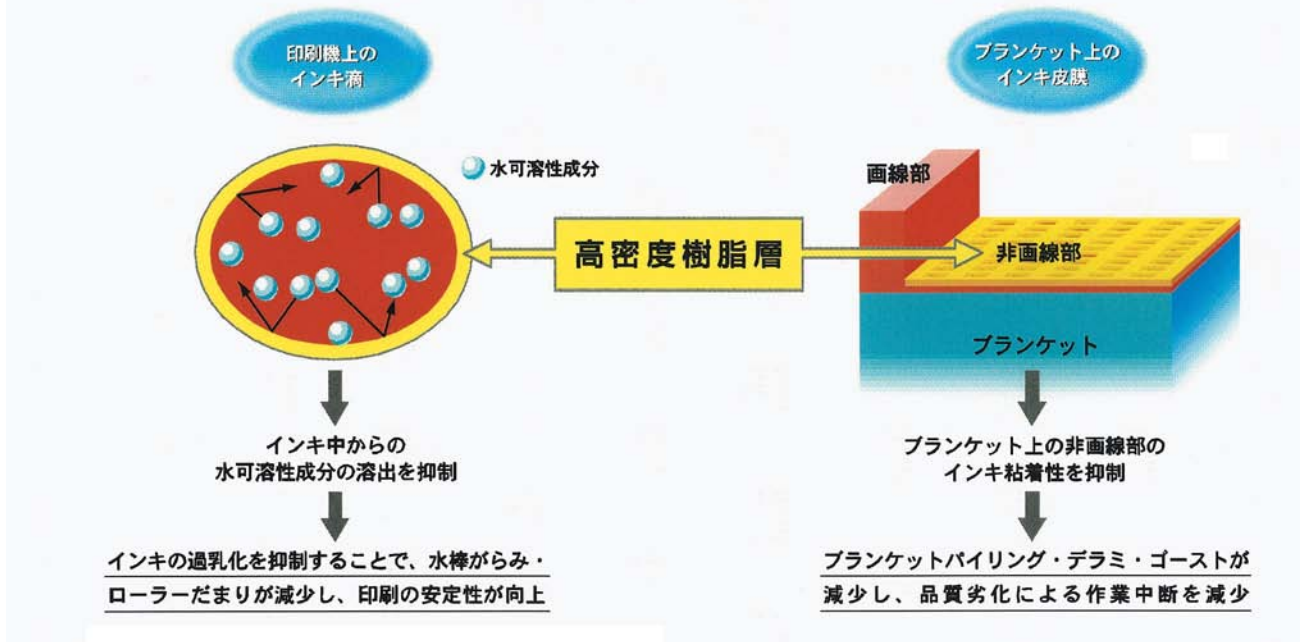
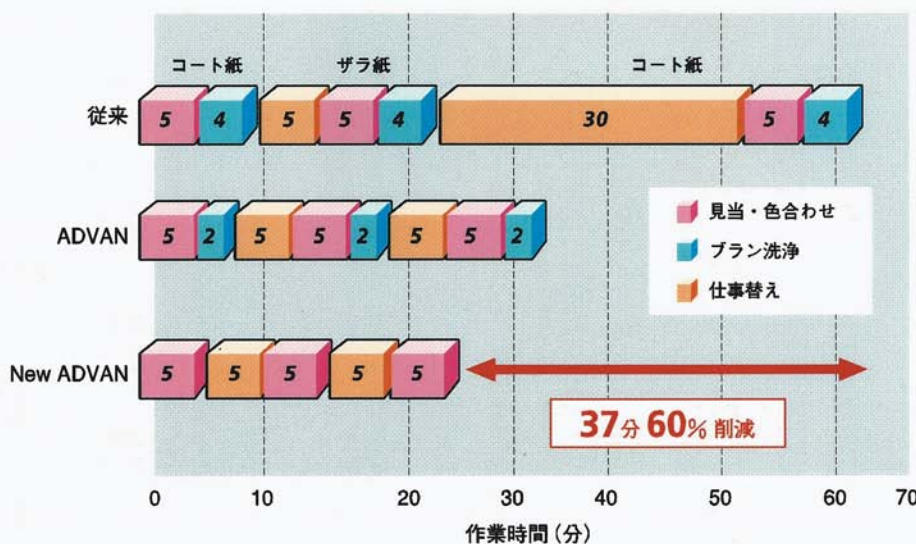


Fig. 1 W-CLS Methodのメカニズム

■ 非生産時間（段取り・印刷停止）の比較



■ 損紙の比較

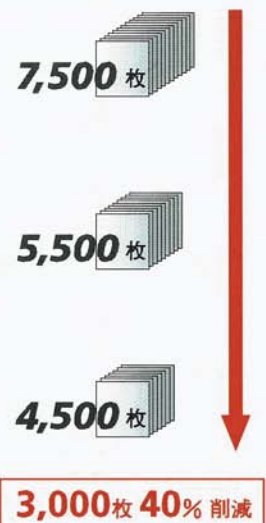


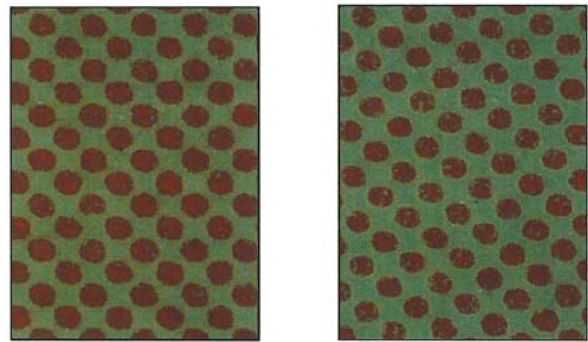
Fig. 2 非生産時間（段取り・印刷停止）の比較

B2印刷機（シングル胴 印刷速度800 rpm）で、B2チラシ3種類（コート紙、ザラ紙、コート紙）各10万部の仕事を行った場合のモデルケースです。  
従来は巻き取り2本（4万枚）でブラン洗浄が必要なため、各仕事で2回の印刷中断が生じました。さらにザラ紙用インキに替えたため、段取り作業にインキ交換、壺・ローラー洗浄などが必要でした。

●様々な用紙への適応性が広がり

インキ交換回数を削減

古紙再生紙，軽量微塗工紙，ザラ紙など，オフ輪印刷用紙の種類が増えています。従来は紙質によってインキを替える必要があり，交換作業に長い時間をとられていました。“ニューアドバン”は，W-CLSメソッドにより机上安定性がさらに改善され，インキを替えることなく，多岐にわたる用紙に対応できるようになりました (Fig. 3)。



New ADVAN

一般インキ

Fig. 3 ザラ紙上での網点比較

●ブランケットパイリングを抑制し

ブランケット洗浄回数を削減

非画線部のブランケットパイリング（ブラン残り）による印刷品質の劣化は避けなければなりません。そのため，従来は早めのブラン洗浄作業による中断を強いられ，生産効率を落とす大きな要因となっていました。

前モデル"アドバン"では従来インキの1.5倍のブラン残り削減を達成しましたが，“ニューアドバン”では，インキ中の水可溶性成分の非画線部への溶出を抑制する事で，さらにブラン残りを改善しました (Fig. 4)。

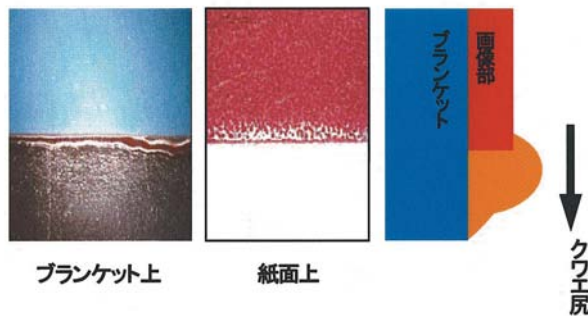


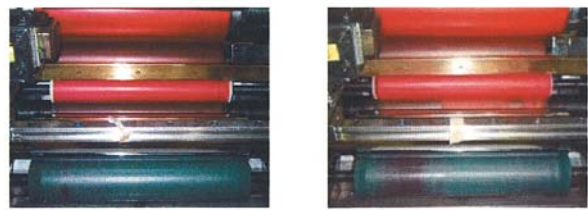
Fig. 4 ブランケットパイリング発生の様式図

●インキのローラー絡みが減り

ローラー洗浄回数を削減

インキが過乳化すると，流動性が減少してローラー間の転移が損なわれ，水棒，調量ローラー，インキローラー上に乳化インキが堆積します。その結果，絡み汚れ，ミスチング，フライングが発生し，堆積した乳化インキの洗浄に時間を要していました。

“ニューアドバン”は，耐水性の高い新規樹脂ワニスにより，インキの過剰乳化を抑え，ローラーへのインキの堆積を減少させました (Fig. 5)。



New ADVAN

一般インキ

Fig. 5 ローラー溜まり比較

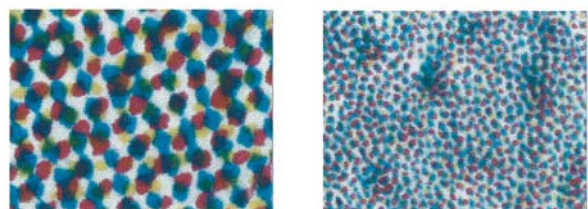
2. 新たなる価値の創造・優位性の獲得

—高品質・超高速・環境調和など多様なニーズに対応し，さらなる付加価値の創造を約束—

●高精細印刷が可能

FMスクリーン印刷などの高品質印刷を望むクライアントが増えています。しかし，これらの印刷に使われる微小網点は，インキ膜厚が薄いためブランケット上でインキがシマリ易く，その結果インキの固化による堆積が助長されます。これにより，生産性が著しく落ちるため，従来，オフ輪印刷では敬遠されがちでした。

W-CLSメソッドを採用した“ニューアドバン”は，上述の様な問題点が改善され，現行の生産性を落とすことなく，高品質な高精細印刷を可能としました (Fig. 6)。



AM (175線)

FM (Staccato)

Fig. 6 AMとFMスクリーン印刷物の網点比較

### ●超高速機にも余裕を持って対応

毎分1000回転クラスの超高速印刷機が増加しています。しかし印刷速度が上昇するにつれて機上でのインキ粘度は低下し、濃度不安定やミスチング、フライングなどの現象が頻発します。また、従来とは異なる印圧、水棒ニップ圧等の設定、紙との接触時間の減少などにより、十分な紙面品質が得られにくくなる傾向にあります。

“ニューアドバン”は、このような超高速印刷における印刷条件の変更にも十分対応可能な濃度安定性、印刷安定性、インキ転移性を保持しています。その結果、超高速印刷機の性能を最大限に発揮できます。

### ●環境負荷の大幅な軽減

環境への配慮は、現代において欠かすことのできない要素です。“ニューアドバン”は、現在のオフ輪インキに求められる環境ガイドラインをすべてクリアしています。具体的には、重金属などの有害物質の不使用、作業への負担の大きい溶剤中の芳香族成分（アロマ）の排除、大気汚染防止と資源の有効利用を推進する石油系溶剤の削減と大豆油の利用を実施し、数々の環境ガイドラインに準拠・認証取得しています。さらに、“ニューアドバン”は、その性能の向上により、印刷機まわりの洗浄による溶剤の低減や損紙の削減の効果とあいまって、印刷工程全般での環境負荷を大幅に軽減します。

#### \* インキに関するガイドライン

- ・印刷インキ工業会 NL規制準拠  
NL規制＝食品包装材料用印刷インキに関する自主規制
- ・(財)日本環境協会 エコマーク認定商品  
商品類型102「印刷インキ ver.2」認定番号：03102037
- ・アメリカ大豆協会 ソイシール認定品

#### \* 印刷物に関する適応ガイドライン

- ・グリーン購入法 特定調達品目「役務・印刷」
- ・(社)日本印刷産業連合会  
「オフセット印刷サービス」グリーン基準
- ・グリーン購入ネットワーク (GPN)  
「オフセット印刷サービス」発注ガイドライン
- ・(財)日本環境協会 エコマーク  
商品類型120「紙製の印刷物」等

### ●高い光沢とボリューム感のある紙面

メリハリのある紙面は最もクライアントの要望す

るポイントです。とりわけブラックの光沢・漆黒感には根強いニーズがあり、“アドバン”で設定したHG墨は、多くのお客様から圧倒的な支持を受けてきました。

“ニューアドバン”HG墨では、カーボンブラックの分散性をさらに向上させ、光沢値が前モデルよりワンランク上の漆黒感を実現しました。その結果、ボリューム感と光沢の備わったメリハリある紙面が可能になります。

### <将来の展望>

先頃、大気汚染防止法が改正（平成16年5月26日公布）され、VOCの排出を平成12年度と比較して平成22年度までに3割程度削減するとしています。規制対象として「印刷施設及び印刷後の乾燥・焼付施設」などが含まれ、オフ輪印刷も検討対象として審議されています。オフ輪印刷はヒートセットすなわちドライヤー（熱乾燥機）による蒸発乾燥という印刷方式の特徴により、他の印刷方式に比べ環境負荷（VOC、CO<sub>2</sub>、エネルギー、排水等）が大きいため、いかに環境負荷を低減するかを真剣に考えなくてはなりません。また、シックハウス及びシックスクール等、化学物質過敏症（CS）で悩まれている方々に対する課題も社会的問題になっています。現在のところ、こういった物質がCSの原因に該当するかは明らかになっていませんが、当社は今後、①石油系溶剤の改善として、(a)植物油エステルへの置換、(b)揮発性物質の削減（水性化、熱硬化）、②植物油の刺激臭の削減等に努め、今以上に環境及び人に対しても配慮したオフ輪インキ／平版インキの早急な開発及び製品化が必須と考えています。

#### お問い合わせ先

東京工場グラフィックアーツ研究所  
平版インキ技術1グループ  
TEL：03-5392-2250  
FAX：03-3966-0284



# Environmentally Offset Printing Fountain Solution “Presarto®” Series

## 環境対応型平版印刷用エッチ液「プレサート®」シリーズ

インキ機材事業部

高橋 雅和, 田中 克則

### <開発の背景>

水と油の反発を利用するオフセット印刷方式において、湿し水（印刷版を濡らす水）は重要な役割を担っています。近年、印刷業界においては「印刷の標準化」がキーワードとなっており、その実現には印刷の安定性が不可欠で、それを左右する湿し水の管理が重要になっています。印刷機メーカーは湿し水を最適にコントロールできるよう、各々特徴ある給水方式を開発していますが、地域毎の水質の差、ユーザー毎の使用条件の違いなどにより画一的な湿し水条件を出しにくいのが実情です。そのため、湿し水用の添加剤であるエッチ液の選択が極めて重要になっています。

このたび開発した“プレサート”は、印刷の安定化と高い印刷品質を実現するとともに、環境調和にも十二分に配慮した新世代のエッチ液です。

### <製品の特徴>

“プレサート”の名称はPress + Art：印刷技術を意味しており、印刷中の湿し水とインキの挙動を徹底解析し、WBC（Water Balance Control）技術、HKC（Hydrokinetics Control）技術、HEE（High Etching Effect）技術の3つの新技術を確立することによって、エッチ液に期待される印刷の安定化と高い印刷品質を実現しました。

#### ●WBC（Water Balance Control）技術

従来の湿し水ではインキ中に過剰な水が入ることにより水同士が結合して過乳化状態が発生していました。今回新たに開発したWBC技術では新機能材によりインキに入る湿し水を微小粒子にすることで乳化状態を適正状態にコントロールします（Fig. 1）。

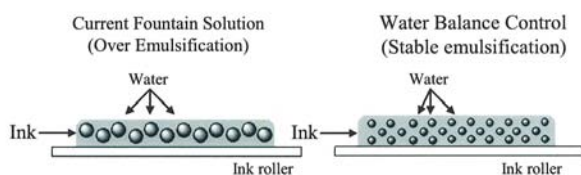


Fig. 1 Water balance control of Presarto series.

Fig. 2, 3に示すように従来の湿し水では水ダイヤルを上げていくと含水率は大きく上昇し、過乳化状態になりますがWBC技術では含水率は安定な状態を維持します。同様に従来の湿し水では水ダイヤルを上げていくとインキローラー上のインキ膜厚は上がっていきローラー上にインキが堆積し、インキ溜まりによる印刷紙面の汚れ、濃度低下等が発生しますがWBC技術ではインキ膜厚は安定な状態を維持します。

この技術により印刷中の網点絡みや非画線汚れが減少し、給水ローラーやインキローラー両端の溜り等のトラブルも抑制でき安定的に高速印刷が可能になります（Fig. 4）。

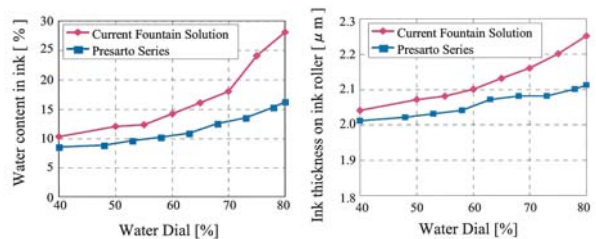
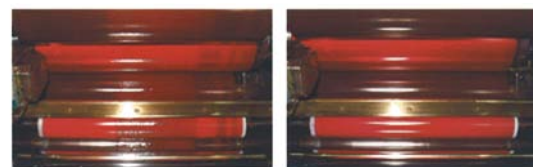


Fig. 2 The results of water dial vs. water content in ink.

Fig. 3 The results of water dial vs. ink thickness on ink-roller.



Current Fountain Solution

Presarto Series

Fig. 4 High printing performance of Presarto series. (Good Ink Transfer, Less Scumming)

#### ●HKC（Hydrokinetics Control）技術

HKC技術は動的表面張力を低下させ、PS・CTP版非画線部、給水ローラーの均一な濡れが得られ、インキの水棒絡み、ローラーはげといったトラブルを解消でき、生産性の向上が図れます。Fig. 5に示すように従来の湿し水ではオフ輪印刷のローラー回転領域（7～15 Hz程度）では表面張力が徐々に高くなっているのに対してHKC技術では枚葉印刷のローラー回転領域（2～7 Hz程度）と同様にオフ輪印刷のローラー回転領域でも低い表面張力を維持しています。この技術により近年増加している高速オフ輪（1,000 rpm以上）でも対応できる均一な濡れが得られます。



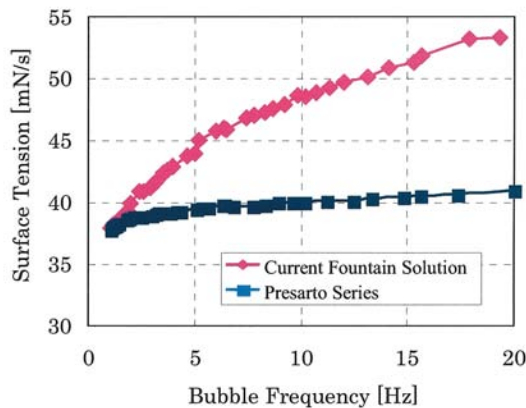


Fig. 5 Dynamic surface tension vs. bubble frequency.

●HEE (High Eching Effect) 技術

HEE技術は特殊親水化材の採用によりPS・CTP版の非画線部を保護し、刷り出し時、高速印刷においても絡み汚れ・地汚れを防ぎ、安定した印刷を可能にします (Fig. 6)。Fig. 7 は印刷して停止後、再立ち上げ時の紙面の汚れ回復性の比較写真です。HEE技術ではPS・CTP版非画線部の砂目の微細部分まで親水化材が浸透することにより従来品湿し水より耐汚れ性に優れた能力を発揮します。

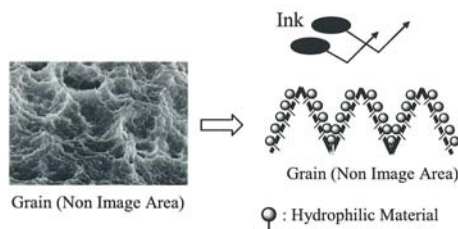


Fig. 6 Grain protect of hydrophilic material.

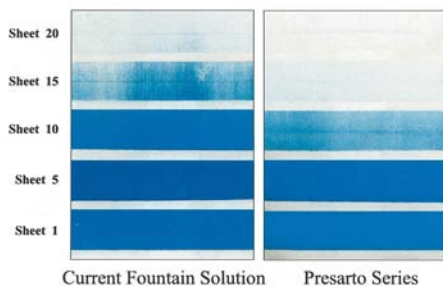


Fig. 7 High eching effect of Prearto series.

●印刷方式・給水方式別に体系化されたラインアップ

“プレサート”は印刷の多様化と高度化に対応するため、オフ輪・枚葉、給水方式別に6タイプを設定、さらに次世代環境対応型non-VOC（揮発性有機化合物ゼロ）タイプを加え、計8タイプをラインアップしています。

オフ輪印刷対応の“プレサート”は高速回転する印刷に対応するため、動的表面張力を低下させる性能を強化しています。また、枚葉印刷対応の“プレサート”

は低速回転する印刷に対応するため、増粘性（水上がり）を強化させています。

また、印刷機は給水効率、印刷効率を上げるため様々な給水方式が採用されています。大きく2つに分類すると給水装置とインキ供給装置とが完全に独立し、分離している「セパレートタイプ」と、給水装置とインキ供給装置とがブリッジローラーを介して連結している「ブリッジタイプ」に大別されます。

セパレートタイプは湿し水が直接版面に供給されるため、比較的水上がりに優れています。ブリッジタイプは直接版面に供給されるだけでなく、ブリッジローラーを介してインキ供給装置にも給水されるため、セパレートタイプに比べ、乳化適性に優れています。

“プレサート”はこの異なる給水方式に対応するため、セパレートタイプのエッチ液には水上がりによる過乳化を抑制し、ブリッジタイプのエッチ液には過剰乳化しない事を考慮したラインアップにしています。

Table 1 Presarto Series Line Up

Type	Press	Line Up	Dampenig System
Dampening System	Web	Presarto-WH 100	Bridge Type
		Presarto-WD 100	Bridge Type
		Presarto-WL100	Separate Type
	Sheetfed	Presarto-SH 100	Bridge Type
		Presarto-SD 100	Bridge Type
		Presarto-SL 100	Separate Type
non-VOC Type	Web	Presarto-Eco W 100	Separate
	Sheetfed	Presarto-Eco S 100	Separate Type

<今後の展望>

パッケージ印刷等で多く使用されているUV印刷は現在、IPAやアルコール代替品が多く使用されています。しかし、アルコール類は法規制、作業環境の悪化等の課題が残っているため、UV印刷をアルコールレスで印刷できるエッチ液の開発が急務です。また、印刷環境は再生紙、輸入紙等の増加により益々厳しい状況になっています。印刷資材もそれに対応すべく、当社はより高度な技術力と環境対応をさらに進めた製品の開発により、お客様のご要望に応じて参ります。

お問い合わせ先

東京工場  
印刷材料商品営業本部  
印刷薬品開発担当  
TEL：03-5392-2279

## Easily Dispersible Quinacridone Magenta Pigment for Plastics "FASTOGEN® Super Magenta RE-05"

### プラスチック着色用易分散性キナクリドンマゼンタ顔料 「FASTOGEN® Super Magenta RE-05」

顔料技術本部

根本 宗胤, 鴛海 功

#### <開発の背景>

プラスチックは我々にとって身近な素材であり、さまざまな色に着色されて使用されています。顔料を用いてプラスチックを着色する場合、顔料の分散しやすさ（分散性）は発色に影響を及ぼす重要なファクターです。

ジメチルキナクリドン（C.I.Pigment Red 122）はFig. 1のような構造を有し、青味の赤色を呈します。耐候性や耐熱性に優れた顔料であり、プラスチック着色にも用いられています。

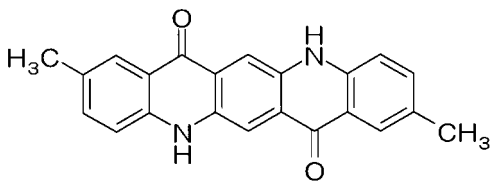


Fig. 1 C. I. Pigment Red 122.

近年、生産性の向上およびコストダウンを目的として、低エネルギーで分散可能な顔料が求められています。当社では短時間、かつ低いエネルギーで分散できる易分散性のジメチルキナクリドン顔料を開発し提供できれば、顧客の生産性の向上を通じてコストの削減に寄与できると考えました。

#### <技術的背景>

一般的に有機顔料は無機顔料に比べて分散が困難です。分散性を向上するには顔料粒子径を大きくすることや表面処理等が挙げられますが、着色力低下等好ましくない現象を示すことがあります。そこで当社は顔料粒子の形状に注目し、これを制御することで、従来、相反する特性であった分散性と着色力を同時に向上したキナクリドン顔料を開発することに成功し、「FASTOGEN Super Magenta RE-05」として上市しました。

分散性の向上には顔料製造工程における粒子の乾燥凝集をいかに弱くするかがポイントとなります。従来のジメチルキナクリドン顔料はアスペクト比（長径／短径比）の大きな、細長い棒状の粒子であるため、粒

子同士の接触面積が大きく、強く乾燥凝集していました。当社では顔料化工程における顔料粒子の長軸方向への結晶成長を抑制する方法を見だし、その形状をよりアスペクト比の小さい、球状や立方体に近い形状へ近づけることに成功しました。これにより顔料粒子の乾燥凝集が弱くなり、分散性が改善したことで着色力が向上いたしました。

#### <製品の特徴>

##### ●粒子の形状

TEM写真をFig. 2, 3に示しました。従来のジメチルキナクリドン顔料（Fig. 2）の形状と比較して、「FASTOGEN Super Magenta RE-05」（Fig. 3）はよりアスペクト比の小さい形状をしているのがわかります。

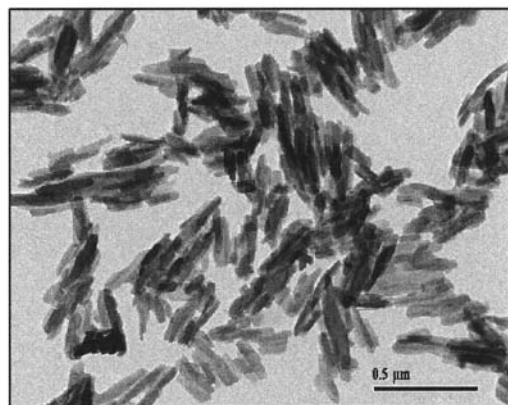


Fig. 2 Transmission electron micrograph of current Red 122 pigment.

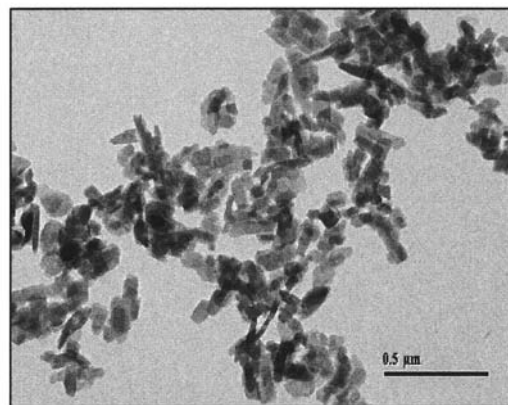


Fig. 3 Transmission electron micrograph of FASTOGEN Super Magenta RE-05.

●耐熱性

プラスチックの着色は一般に180℃～290℃という高温で行われますが、“FASTOGEN Super Magenta RE-05”は高い耐熱性を有しているため問題なく使用できます。

●高い分散性

塩化ビニル樹脂へ各顔料を直接練り込んだ際の着色力 (color strength) 変化をFig. 4に示します。分散時間を長くするにしたがって顔料の分散が進み、着色力が向上します。“RE-05”は3分の短時間分散でも着色力があり、容易に分散可能な (初期分散性の高い) 顔料です。また、分散を十分に進めた段階においても従来に比べて108%の着色力を示します。

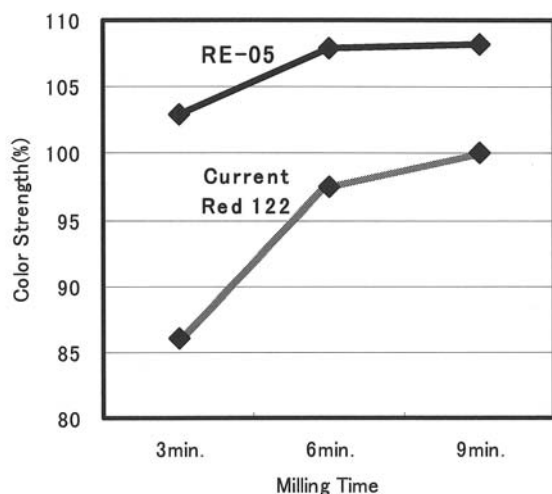


Fig. 4 Dispersibility of pigments in polyvinyl chloride. (Evaluated by color strength, pigment content: 0.08%, temp.:150℃)

●押出機フィルター性

樹脂と顔料を混練する押出機は、製品側への粗粒の混入を防止するため、その先端にフィルターが取り付けられています。顔料の凝集が強い場合、凝集粒子が多量に残存してフィルターの目詰まりを早め、生産効率の低下を招きます。

Fig. 5に一軸押出機でポリエチレンと顔料を混練押し出した場合の内部圧力の推移を示しました。混練押し出しにともない押出機の内部圧力は上昇します。“FASTOGEN Super Magenta RE-05”は、従来のジメチルキナクリドン顔料に比べて内部圧力の上昇が約3分の1程度に抑えられます。その結果、フィルター交換のサイクルが長くなるため作業コストの低減が可能です。

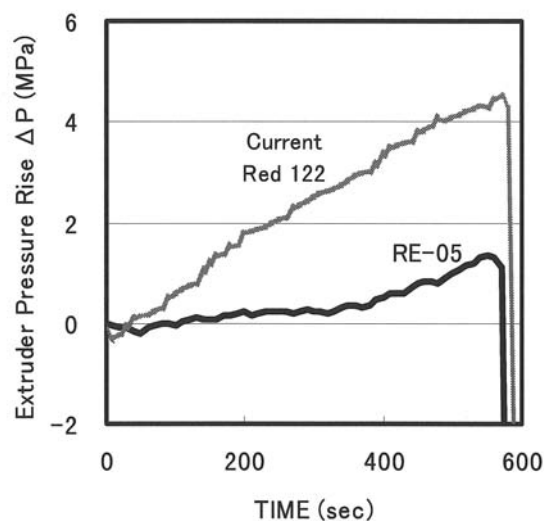


Fig. 5 Pressure rise in single-screw extruder. (resin: polyethylene, pigment content : 5%, temp.:180℃, screen aperture: 25 μm)

<将来の展望>

“FASTOGEN Super Magenta RE-05”は全世界のプラスチック用着色メーカーに紹介中であり、本製品の優れた分散性および高い着色力には好評を得ています。

今後は、本製品の持つ高い分散性という特徴をインキなどの液分散系製品にも展開し、幅広いユーザーの皆様にご満足していただける製品を提供していく予定です。

お問い合わせ先

鹿島工場

顔料技術本部

顔料技術グループ

TEL:0299-93-8164

# Easily Dispersible Azo Lake Pigment “SYMULER® Red 3123”

## 易分散性ウォッチングレッド「SYMULER® Red 3123」

顔料技術本部

嶋田 勝徳

### <開発の背景>

一般に有機顔料は、非常に微細な一次粒子（0.05～0.5μm）からなる凝集体として使用されています。顔料は一次粒子が微細になるに従い鮮明性や着色力等の特性は向上しますが、一次粒子間の凝集力が強くなり媒体中で分散させるため多大な労力が必要となります。

Fig. 1は顔料の凝集状態の違いを模式的に表した図です。当社は、顔料をできるだけ非凝集（No Aggregation）に近い状態でお客様に提供することにより、実使用状態で分散にまつわる諸問題の発生を無くし、顔料が本来有している性能を容易に発揮させられることを目的として、本製品の開発を企画いたしました。

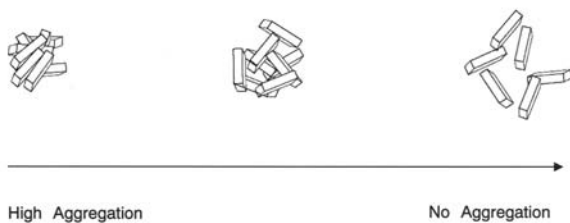


Fig. 1 Aggregation state of pigment primary particles.

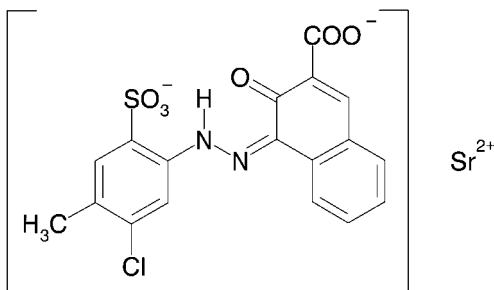


Fig. 2 C. I. Pigment Red 48:3.

### <製品の特徴>

“SYMULER Red 3123”はC.I.Pigment Red 48:3に分類される有機顔料です。Fig. 2の化学構造で示されるとおり、染料を金属塩として不溶化（レーキ化）させたアズレーキ系顔料に属しています。ウォッチングレッドとも呼ばれる本製品は、鮮明かつ高い着色力を持つことを特徴とする赤顔料で、特に樹脂着色用途に優れた適性を有しています。

#### ●押出機フィルター性

顔料を樹脂着色用途で使用する場合、押出機を用い顔料マスターバッチと樹脂から着色コンパウンドを作製します。Fig. 3は押出機の概略図です。顔料マスターバッチと樹脂を押出機中で混練・分散するとき、一次粒子まで分散できない凝集体が残っていると、押出機出口にあるフィルターに目詰まりします。フィルター目詰まりによるフィルター部分の煩雑な交換は、生産性の低下を招いてしまいます。

ポリプロピレン樹脂（PP）の着色におけるフィルター内部圧力の経時変化について、“SYMULER Red 3123”と従来品を比較した結果をFig. 4に示します。本製品は従来品に比べ内部圧力上昇が少なく、凝集粒子による目詰まりが少ないことがお分かりいただけると思います。

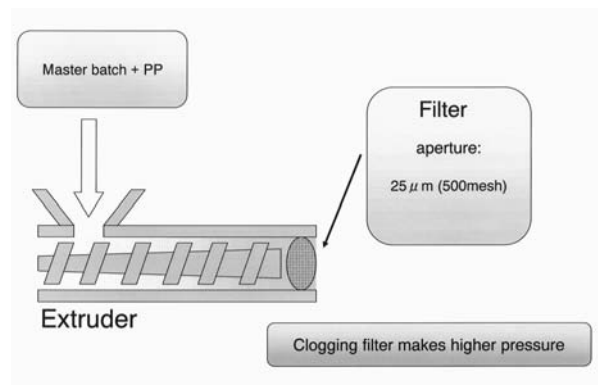


Fig. 3 Mechanism of extruder.



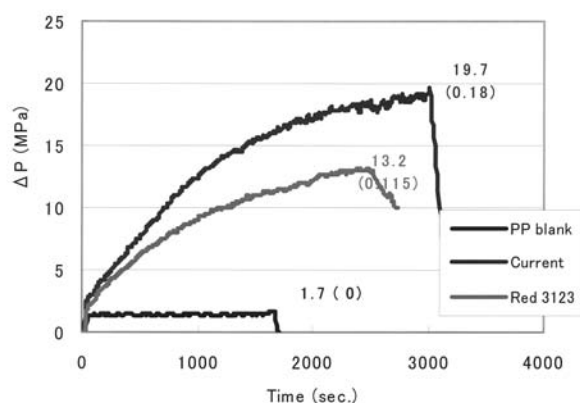


Fig. 4 Filterability of SYMULER Red 3123 in PP.

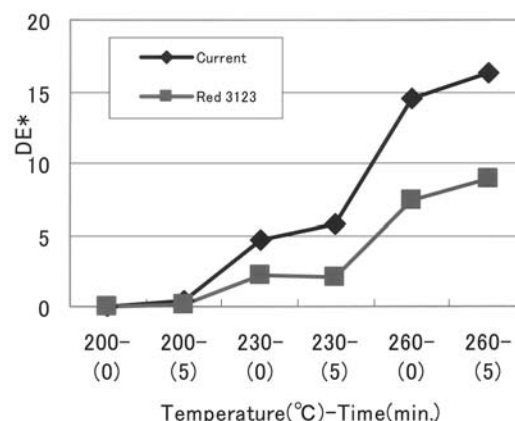


Fig. 6 Heat stability of SYMULER Red 3123 in PP.

### ●着色力

樹脂着色用途では着色力も重要な特性です。着色力の向上は一次粒子の微細化により行うことができますが、凝集性の増大や耐熱性の低下等の問題を引き起こしてしまいます。“SYMULER Red 3123”は凝集性を抑えることにより分散性を向上させたため、従来品と同等の一次粒子径でありながら、着色力が向上しています。ポリプロピレン樹脂に対する本製品と従来品との着色試験比較結果をFig. 5に示します。

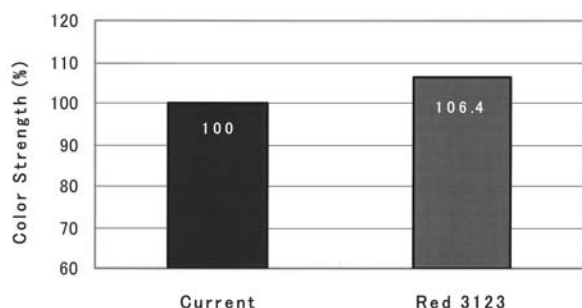


Fig. 5 Comparison of color strength. (Tinting shade)

### ●耐熱性

顔料の耐熱性は、特に縮合多環顔料に比べ耐熱性が劣るアゾレーキ顔料に於いては、大変重要な特性です。樹脂着色用途においては、耐熱性の向上により作業可能範囲が拡大されるため、生産性の向上に関連する特性となります。一般に顔料の凝集性を改良するために顔料表面への特殊処理がなされていますが、処理剤の影響により樹脂中での顔料の耐熱性が損なわれる場合が少なくありません。“SYMULER Red 3123”は顔料表面に特殊な表面処理を行うことなく分散性を改良しているため、高い耐熱性を有しています。従来品と本製品とのポリプロピレン樹脂における耐熱性の比較試

験結果をFig. 6に示します。加熱温度が高くなり、また一定温度での滞留時間が長くなった場合に於いても、本製品は従来品に比べ色相の変化が小さく、優れた耐熱性を有しています。

### <将来の展望>

顔料が使用される様々な用途において、「顔料の分散」は最終製品の性能および生産性に密接する重要な特性です。当社では今後も、顔料の分散に関する要因の把握およびそれらの制御技術を開発し、より良い顔料製品をご提供していきたいと考えています。

お問い合わせ先

鹿島工場

顔料技術本部

顔料技術グループ

TEL:0299-93-8161

## 2-Pack Type Water Borne Polyurethane for Coatings “Burnock® DNW-5000, WE-300” Series

### 水性2液ウレタン塗料用樹脂「バーノック® DNW-5000, WE-300」シリーズ

樹脂第一技術本部

渡辺 正樹, 菅沼 肇

#### <開発の背景>

塗料業界では環境調和の観点から揮発性有機溶剤の削減が重要課題となっており、水性塗料は有力な対応策の1つです。常温硬化塗料を代表する2液硬化型アクリルウレタン塗料も水性化の検討は行われてきましたが、水と反応するポリイソシアネートを使用することから水性化は難しいという考えが一般的でした。

当社では、新規な特殊分散剤を使用することにより、優れた水分散性と水に対する安定性を有する水分散性ポリイソシアネート硬化剤を開発しました。また、硬化剤の特徴を生かしながら、セットで使用する各種の水性アクリルポリオールも同時に開発しました。

#### <製品の特徴>

硬化剤である水分散性ポリイソシアネート“バーノック DNW-5000”シリーズは、親水性基と疎水性基を併有する特殊分散剤を用いることにより、これまでにない優れた水分散性と水中でのイソシアネート基の安定性を実現しました。また、主剤である水性アクリルポリオール“バーノック WE-300”シリーズは“バーノック DNW-5000”シリーズとセットで開発した水性アクリルポリオールであり、これらの組み合わせにより溶剤系に匹敵する塗膜物性を得ることができます (Table 1, Table 2)。

Table 1 Properties of Burnock DNW-5000

Properties	DNW-5000
Appearance	Clear Solution
Non-Volatile(wt.%)	79.0~81.0
Viscosity *1	0~V
NCO Contents(wt.%)	13.0~14.0

Volatile : dimethoxy diethyleneglycol

\*1 Gardner viscometer (25℃)

Table 2 Properties of Burnock WE-300, WE-306

Properties	WE-300	WE-306
Appearance	Milky White	Milky White
Solids Contents(wt.%)	44.0~46.0	44.0~46.0
Viscosity(mPa·s)	200~1500	100~1000
calc.Tg(℃)	25	50
Solid OH Value	80	100

Volatile : Water

#### ● “バーノック DNW-5000”シリーズの水分散性

分散剤に導入した親水性基により簡単な攪拌で水あるいは水性アクリルポリオールに分散することができます。したがって、作業効率が良く、現場施工においても安定した性能を発揮します。

#### ● 水中でのイソシアネート基の安定性

この分散剤は親水性基とともに疎水性基を有しており、水中で親水性基は外側（水中）へ、疎水性基は内側へ効果的に配向し、良好な水分散性を維持しながらイソシアネート基を水の攻撃から保護するという役割を果たしています (Fig. 1)。その結果、“バーノック DNW-5000”は水に分散して8時間経過した後もイソシアネート基が90%以上残存する高い安定性を示します (Fig. 2)。

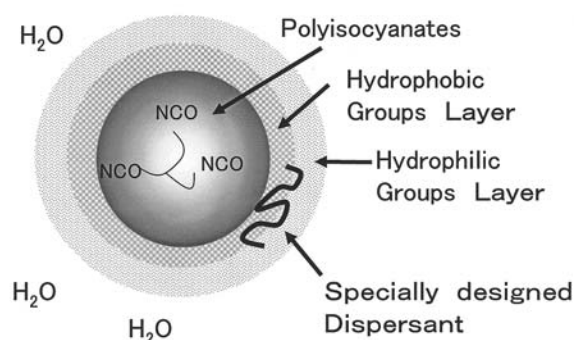


Fig. 1 Illustration of Burnock DNW-5000 in water.

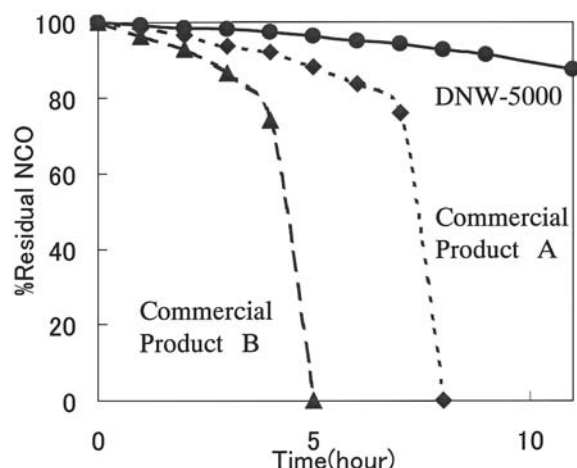


Fig. 2 Stability of isocyanate groups in water.

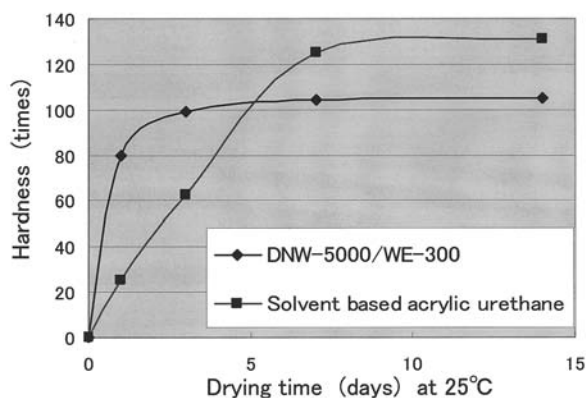


Fig. 3 Pendulum hardness of DNW-5000/WE-300.

Table 3 Properties of Burnock DNW-5000/WE-300, WE-306 for Coatings (White)

Properties	DNW-5000/WE-300	DNW-5000/WE-306	Solvent based AU*1
Appearance	Good	Excellent	Excellent
Gloss (60° /20° )	80/54	93/86	90/81
Pencil Hardness	H	F-H	F-H
Water Resistance	Excellent	Excellent	Excellent
Chemical Resistance HCl	Excellent	Excellent	Excellent
Chemical Resistance NaOH	Excellent	Excellent	Excellent
Solvent Resistance	Excellent	Excellent	Excellent

\*NCO/OH=1.5

\*Drying schedule: 7days at 25°C

\*1 Solvent based AU: Solvent based acrylic urethane

### ●塗膜物性

“バーノック DNW-5000” シリーズは、イソシアネート基が水中で安定であるため水との反応で失活することなく水性アクリルポリオールの水酸基と反応すること、および分散剤の悪影響が小さいことから、従来の水分散性ポリイソシアネート硬化剤を用いた場合よりも硬度が高く傷つきにくい塗膜が得られます。また、水性アクリルポリオールとの相溶性がよいため、透明性の高いクリア塗膜が得られます。さらに、水性アクリルポリオールとの組み合わせによっては、溶剤系に匹敵する高光沢を有する塗膜が得られます(Fig. 3, Table 3)。

### <将来の展望>

今後、アクリルウレタン塗料の水性化ニーズはさらに高まると予測されます。当社としては、お客様の様々なニーズに対応できるよう、水分散性ポリイソシアネート、水性アクリルポリオールをセットで提案していきたいと考えています。また、現在の水性2液硬化型アクリルウレタン塗料には作業性や塗膜外観の向上のために若干の溶剤が含まれていますが、環境に優しい製品を提供する立場から、溶剤を全く使用しない水性2液硬化型アクリルウレタン塗料を目指して検討を継続していきたいと考えています。

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所

樹脂第一技術本部

一般塗料樹脂技術グループ

TEL : 072-268-3750

# Environment-Friendly High Adhesion Water-Borne Polyurethane “HYDRAN® ADS” Series

## 環境調和型高接着性水性ポリウレタン樹脂「ハイドラン® ADS」シリーズ

樹脂第二技術本部

久場 一生

### <開発の背景>

近年環境にやさしい接着剤が注目されています。特に建築基準法改正に伴い、接着剤からのホルムアルデヒド放散試験法と基準値のJIS化の取組みをはじめ、トルエン、キシレン等の各種化学物質のVOC規制も検討が進行しており、水性ウレタン樹脂の重要性が増大しています。

接着剤に対する脱溶剤化の要求が強まる中で、各種基材への接着性、貼り合わせ後短時間で高接着強度を発現する水性接着剤の市場要求に応える目的から、当社は耐加水分解性に優れた高結晶・熱活性型（ドライラミネーション可能）水性ポリウレタン樹脂を開発しました。

### <製品の特徴>

“ハイドラン ADS”シリーズは、自己乳化性の水性ポリウレタン樹脂です。従来の水性ポリウレタン樹脂に比較して、高結晶性と低い熱活性温度において分子セグメントが動き易い分子構造をもっています。さらに低表面張力の特徴を併せもった特徴ある水性ポリウレタン樹脂です。このため50～70℃の低温で優れた熱活性の特性を示し、ドライラミネーションに最適です。

また優れた機械的安定性をもち且つ微粒子であるため、スプレー塗布による真空貼り付け、高浸透性を生かした水性プライマー剤等各種の接着、コーティング分野で使用できる水性ポリウレタン樹脂です。

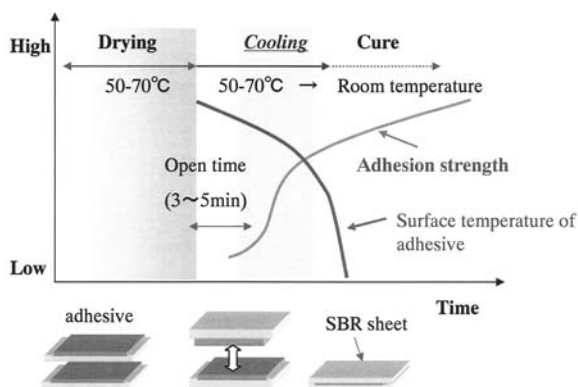


Fig. 1 Thermal activation and adhesion process.

### ●低熱活性温度

50～70℃の低温で優れた熱活性の性質を示します。このため、従来のドライラミネーションのプロセスを使用して各種基材の貼り合わせに使用できます。さらに耐熱性のないプラスチック材料等にも適しています (Fig. 1)。

### ●貼り合わせ直後の高接着強度

熱活性後に樹脂の高い分子運動性により基材に対して優れた密着性を発現し、一方貼りあわせ後は、高結晶性の性質を活かして短時間で高い接着強度を得ることができます。この性質は、特に両面接着の用途に優れた効果を示します (Fig. 2)。

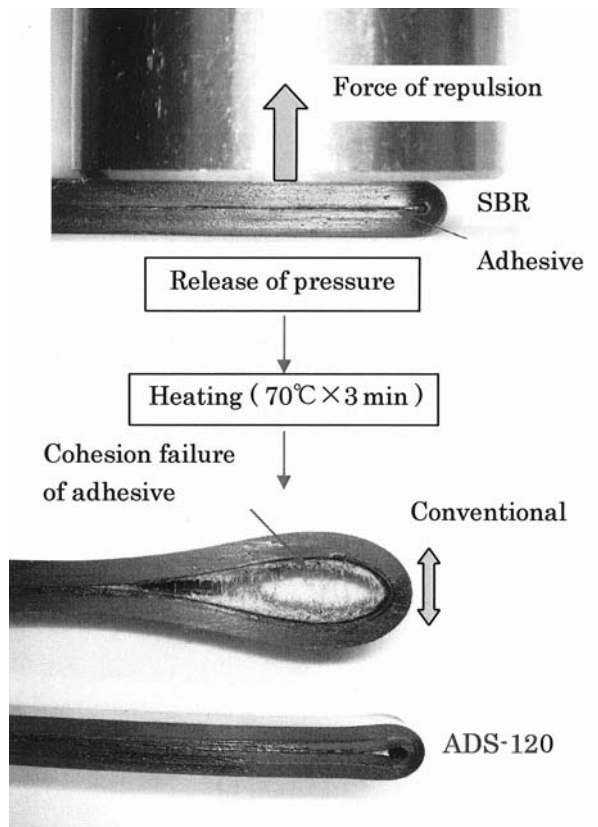


Fig. 2 Initial adhesion strength. (70°C x 3 min)



●種々の基材に対する優れた接着性

従来からの接着性の良いPVCのみならず、ABS、PC、PET等の各種基材にも優れた接着性をもっています (Table 1, Fig. 3)。

Table 1 Adhesion Strength to Various Substrates

Adhesion strength(N/25 mm)		HYDRAN ADS-120	Conventional PUD
PVC	Initial	57	38
	Dipping in water (24 hr)	39	19
ABS	Initial	66	36
	Dipping in water (24 hr)	40	17
MMA	Initial	45	13
	Dipping in water (24 hr)	46	14
PC	Initial	74	28
	Dipping in water (24 hr)	45	16
PET	Initial	22	6
	Dipping in water (24 hr)	6	3

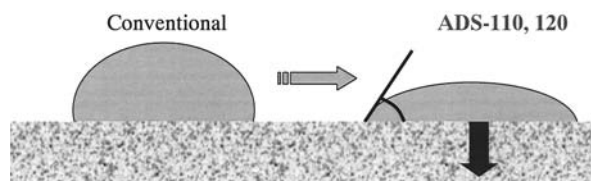
PVC: polyvinyl chloride, ABS: acrylonitrile-butadiene-styrene, MMA: methylmethacrylate, PC: polycarbonate  
PET: polyethylene terephthalate



Fig. 3 Vacuum forming. (MDF / PVC)

●優れた塗布性とレベリング性

低表面張力と微粒子の水性樹脂のため、接着剤、コーティング剤として塗布した場合に、良好なレベリング性を示します。また繊維、皮革等のポーラスな素材にも優れた浸透性を示し、接着・プライマー剤として最適です (Fig. 4)。



	Surface tension <mN/m>	Contact angle(°) to flexible PVC
Conventional Product	40-60	60-75
ADS-110, 120	33.2	48.0

Fig. 4 Surface tension of HYDRAN ADS 110 and 120.

●高耐加水分解性

特殊高分子構造の特徴から従来の製品で問題であった耐加水分解性にも長期安定性を示します。製品のライフ、輸送、保管時の安定性に優れます (Fig. 5)。

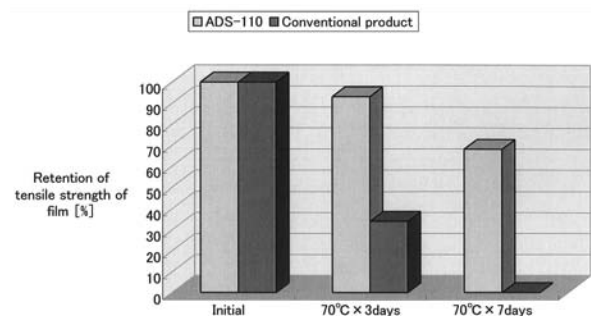


Fig. 5 Storage stability of ADS 110 and 120.

<将来の展望>

水性ポリウレタン樹脂は建材、スポーツ素材等の接着分野だけでなく、金属、フィルム等のコーティング分野等に用途が拡大しています。環境にやさしい樹脂として接着性能のみならず、各種基材との界面に作用する機能性樹脂として、光学分野をはじめ種々の分野への今後の発展が期待されています。

お問い合わせ先

関西ポリマ関連技術研究所  
樹脂第二技術本部  
機能性ディスパージョン技術グループ  
TEL : 072-268-3751  
FAX : 072-268-3819

## Bug-proof Decorative Board

### 不快害虫忌避内装用化粧板 「ムシテクト®」

建材技術本部

伊藤 孝剛

#### <開発の背景>

住居内には様々な虫がいて、突然の出現にびっくりさせられることがあります。また、特に台所のように、虫にウロウロしてほしくない場所があるものです。そこで当社は、虫が寄り付きにくい内装用化粧板“ムシテクト”を開発いたしました。

#### <特徴>

##### ●虫が寄り付きにくい

“ムシテクト”は、表面化粧層に虫除け成分を含んでいます (Fig. 1)。虫除け成分は、虫が生理的に嫌がる成分であって、虫を殺すための殺虫成分ではありません。

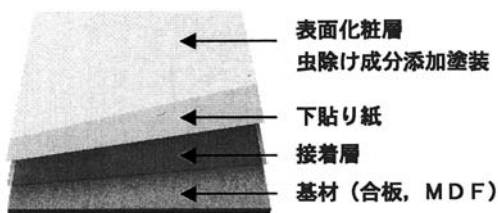


Fig. 1 ムシテクトの構成

虫が“ムシテクト”に近づき、表面に接触すると、虫は嫌いな虫除け成分を触覚で認知し、その場所から直ちに逃げます。そして、“ムシテクト”には再度近寄らなくなります。

以下に虫除け試験の一例を紹介します。

#### 試験例

箱の中に虫が自由に出入りできるFig. 2のようなシェルターを2個設置します。Fig. 3において、左のシェルターの底は一般的な塗装化粧板、右のシェルターの底は“ムシテクト”です。今回、試験を行った虫は光を嫌うため、遮蔽空間であるシェルターの中に潜む習性があります。その箱の中に20匹の虫を入れ、24時間経過後、カバー板を順番に取ることで、どちらのシェルターに虫が潜むかを評価します。

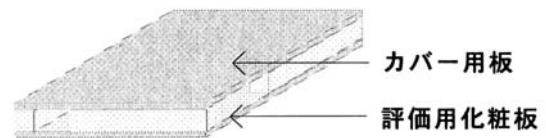
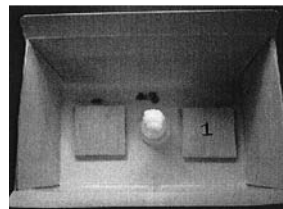


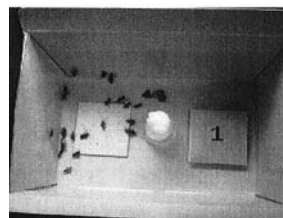
Fig. 2 シェルターの構造 (中空で虫が自由に出入り可)

##### ①カバー板を取る前の様子

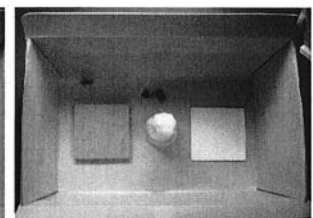


箱に20匹の虫がいます。どちらのシェルターに潜んでいるのでしょうか？ (1匹は左上のシェルター外にいます。中央に水とエサを置いています。)

##### ②カバー板を取った直後の様子

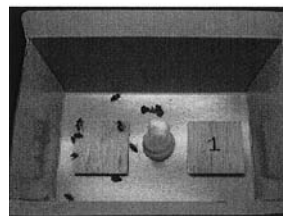


従来品のシェルターには19匹潜んでいました。



ムシテクトのシェルターには虫がいません。

##### ③再びカバー板を被せた後の様子



試験を繰り返しても、“ムシテクト”のシェルターには虫が寄り付きません。

Fig. 3 虫除け試験

Fig. 3に示す試験結果より明らかなように、“ムシテクト”には優れた虫除け性能があります。虫にも個体差があるため100%の虫除け効果を保証することはできませんが、幅広い種類の虫に対して虫除け効果を持つように設計しています。

●虫除け効果の優れた持続性

“ムシテクト”を住設機器や家具等にご利用いただくことを考慮し、日常生活条件で長期間虫除け効果が持続する設計にしました。

そのために虫除け成分には、①空気中に揮発しないもの、②水に溶け出さないもの、③耐光性があるものを使用しています。したがって、水拭きなどの清掃を行ったとしても、虫除け成分が“ムシテクト”の表面から無くなることはなく、虫除け効果は長く持続します。

●良好な化粧表面物性

“ムシテクト”の化粧表面性能をTable 1に示します。日本農林規格「合板」に記載される特殊合板Wタイプレベルの性能を持つため、カウンター以外のキッチン収納や食器棚の部材にお勧めです。

また、耐汚染性能も良好で、ほとんどの日用品による汚れは拭き取ることが可能です (Table 2)。

Table 1 表面物性試験結果  
(日本農林規格に準ずる)

2類浸漬剥離試験	70℃の温水に2時間浸漬した後、60℃霧囲気で乾燥し、化粧層の剥がれがないこと。	合格
耐水C試験	60℃の温水に1時間浸漬した後、60℃霧囲気で2時間乾燥し、化粧面の異常がないこと。	合格
寒熱繰り返し	60℃2時間と-20℃2時間の寒熱サイクルを2回繰り返し、異常がないこと。	合格
磨耗C試験	JASが定める磨耗輪で200回の磨耗試験を行い、化粧層が50%以上残存すること。	合格
退色B試験	JASが定める水銀灯を48時間照射し、変色を生じないこと	合格

Table 2 汚染試験結果

物質	汚染結果
ソース	○ (空拭き)
タバスコ	○ (空拭き)
マヨネーズ	○ (空拭き)
住宅用中性洗剤	○ (空拭き)
油性フェルトペン	○ (エタノール拭き)
クレヨン	○ (エタノール拭き)

試験方法：“ムシテクト”の化粧面に各物質を24時間置いた後、拭き取った時に汚れが残るか観察する。

結果凡例 ○：変化なし (汚れは残らない)

×：残色、シミ、つや変化を生じる。

●優れた安全性

“ムシテクト”には食器等が直接触れる場合があることを想定して、人体に対して安全性が極めて高い虫除け成分を使用しています。高い安全性を示す一例として、使用する虫除け成分の急性経口毒性値LD50は5000 mg/kg以上 ラットです。また、空気中に揮発しないため、室内の空気を汚すこともありません。

<今後の展望>

現在は木質化粧板のみの製品展開となっておりますが、特に食品工場の内装材での虫除けのご要望が多いため、現在は工場などでも使っていただける“ムシテクト”不燃タイプの開発に取り組んでおります。

お問い合わせ先  
 建材技術本部 建材技術G  
 TEL：048-722-6876

# Low VOC Type Double-Coated Pressure Sensitive Adhesive Tape “DAITAC® #8810TD, #8810ECO”

## 低VOC型両面接着テープ「ダイタック® #8810TD, #8810ECO」

タック技術本部

市原 伸一, 山田 昭洋

### <開発の背景>

両面接着テープは複写機などのOA機器や携帯電話などのIT機器、自動車部品や住宅建装材などの工業分野で幅広く用いられています。自動車部品用途では、エアコンユニットやドアトリムなどの内装部品の固定に使用されますが、これらの部材はポリオレフィン系樹脂やフォーム材など一般に接着が難しい材料であるため、高性能な両面接着テープが必要とされます。自動車エアコン部品のシール材固定用途の例をFig. 1に示します。

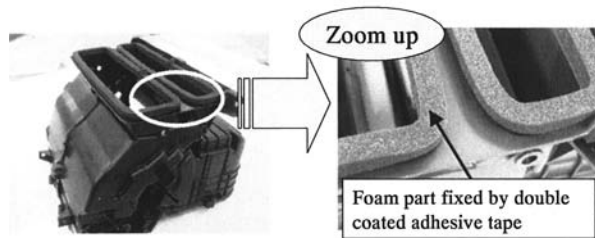


Fig. 1 Application of double-coated adhesive tape for automotive air-conditioning parts.

近年、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）の削減が求められ、厚生労働省では13種の化学物質について室内濃度指針値を公表しています。2005年2月には、車室内VOC低減のため、(社)日本自動車工業会から自主規制の目標値が公表され、これに伴い自動車内装材料や空調及び電装部品に使用される両面接着テープにもVOC対策が要求されつつあります。しかし従来の両面接着テープの粘着剤には、重合時の反応制御や原料の溶解性から溶剤としてトルエンが広く用いられていました。VOCへの高い関心に応じて、当社は自動車用途での使用に充分耐える接着信頼性を持つトルエンフリー型粘着剤を用いた両面接着テープ“ダイタック #8810TD”並びに原料に溶剤を用いないエマルジョン型粘着剤を適用した“ダイタック #8810ECO”を開発上市しました。

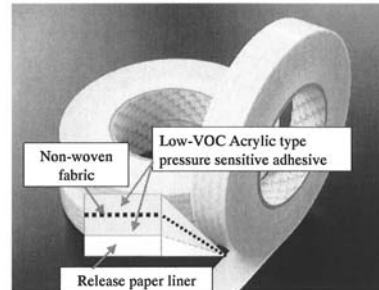


Fig. 2 Construction of DAITAC #8810TD.

Table 1 Properties of DAITAC #8810TD, #8810ECO

Double-coated adhesive tape	unit	#8810ECO	#8810TD	Conventional
Type of adhesive	-	solvent-free emulsion type	toluene-free solvent type	solvent type
Solvent smell	-	hardly smell	week smell	solvent smell
Tape thickness	mm	0.14	0.14	0.145
Adhesive strength on stainless steel	N/25 mm	15	16	15
Holding power at 70°C	H	24<	24<	24<
Adhesive strength on polyurethane foam	-	partially foam breaking	foam breaking	foam breaking
Heat resistance at 80°C for 7 days	N/25 mm	30	27	25
Heat and humidity resistance at 60°C, 90%RH for 7 days	N/25 mm	25	25	25
Water resistance at 40°C	-	△	○	○
Characteristics under low temperature	-	○	○	○

### <製品の特徴>

“#8810TD”及び“#8810ECO”は、不織布の両側に新規に開発した低VOC型粘着剤を塗布した両面接着テープであり、その構成をFig. 2に、特性の概要をTable 1に示します。

“#8810TD”はトルエンフリー型でありながら従来の両面接着テープと同等の接着性能を達成しました。“#8810ECO”はエマルジョン型粘着剤では難しいとされていた接着性能を達成し、溶剤に起因する臭気もほとんどありません。

### ●VOC発生量

両面接着テープから発生するVOC量（ガスクロマト



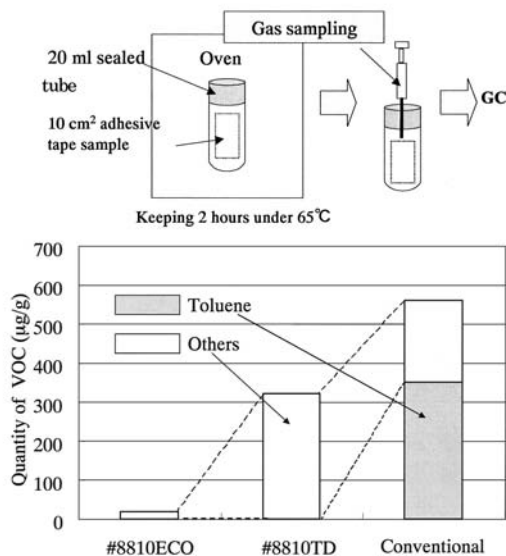


Fig. 3 Quantity of VOC from double-coated adhesive tape.

グラフィ測定におけるピークの総量) について、測定方法と結果をFig. 3に示します。測定は密閉した20 mlの瓶に10 cm<sup>2</sup>のサンプルを入れ65℃下2時間処理後に粘着剤1gあたりの発生ガス量をガスクロマトグラフィで測定するヘッドスペース法を用いました。“#8810TD”はトルエンの発生が無くVOC発生量を大幅に削減できます。“#8810ECO”は溶剤系と比較してVOC発生がほとんどありません。

VOC発生量の測定方法や基準は業界やユーザー各社によって異なっており、自動車業界ではバッグ法、建材業界ではチャンバー法が主な方法です。

Fig. 4に測定方法の概略を示します。バッグ法は夏の自動車室内を想定し高温処理後にガスをサンプリングするのに対し、チャンバー法は住宅の居住環境を想定し、常温下で換気をしながらガスを発生させる方

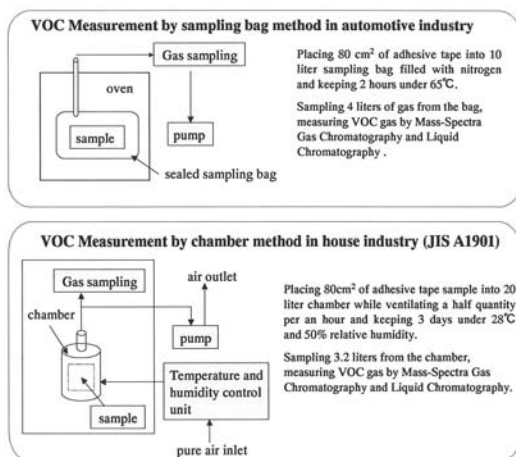


Fig. 4 Evaluation methods for quantity of VOC.

法となっています。

●接着特性

“#8810TD”は粘着剤のポリマー設計や新たな重合条件の確立、適切な代替溶剤により、トルエンを使用せずに従来の高性能両面接着テープと同等の接着性能とすることに成功しました。特に自動車用途で重要とされるウレタン発泡体への接着性、曲面における耐反発性、耐熱性、耐湿熱劣化性に優れています。本両面接着テープの開発に用いた応用評価方法の一例をFig. 5に示します。

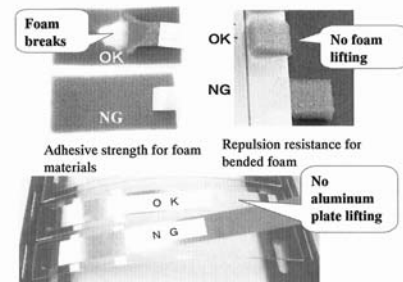


Fig.5 Evaluation methods simulating practical use.

“#8810ECO”は、独自の粘着剤設計により新規に開発したエマルジョン型粘着剤を用いた両面接着テープです。従来エマルジョン型では困難であったウレタン発泡体への接着力と耐反発性を両立し、従来の溶剤型に匹敵する性能を持つ画期的な両面接着テープです。お客様が使用される材料の種類や部位により、接着性能重視の場合は“#8810TD”を、低VOC重視の場合には“#8810ECO”を提案しています。

<将来の展望>

現在、自動車メーカー及び部品メーカー各社は自動車工業会による自主規制値の公表に対応し、各材料のVOC対策を急ピッチで進めています。多くのお客様から“#8810TD”はVOC対策製品として認められ、カーエレクトロニクス部品の固定用等への採用が急速に拡大しています。

今後、VOC対策はOAやIT機器業界にも波及していくと予想されます。高機能と低VOCを両立した粘着製品の開発を推進するとともに、無溶剤粘着技術の研究開発を積極的に進めて参ります。

お問い合わせ先

埼玉工場

タック技術本部

粘着加工材技術グループ

TEL：048-722-8318

# Novel High Heat Resistance Thermosetting System for High Frequency Module “BESMOL® IZ-9872”

## 新規高耐熱・高周波対応型熱硬化システム「BESMOL® IZ-9872」

機能性ポリマ技術本部

今田 知之

### <開発の背景>

近年、半導体やプリント配線基板用積層板（以下、積層板と略します）の分野では日進月歩で技術開発が進んでおり、先端分野では鉛フリーハンダへの対応や半導体の高周波化に伴う誘電損失低減のため、高耐熱性・低誘電正接を有する材料が求められています。また、パソコンや携帯電話に使用される積層板には、難燃剤としてハロゲン系の臭素化エポキシ樹脂が一般的に使用されていますが、当社では地球環境への配慮を必然とした材料開発を進め、ハロゲン系難燃剤を使用せずに厳しい難燃性規格をクリアする新規な熱硬化性硬化システムを開発しました。

### <製品の特徴>

“BESMOL IZ-9872”は当社の難燃性エポキシ樹脂硬化剤であるアミノトリアジンノボラック型フェノール樹脂（ATN）中のアミノ基とビスマレイミドがマイケル付加反応を行うことを応用した硬化システムです。

得られる硬化物は、ATN構造中に含まれる窒素原子により難燃性を持つとともに、硬化に伴ってビスマレイミド型ポリイミドを形成するため、非常に優れた耐熱性と誘電特性を発揮します。“BESMOL IZ-9872”の代表性状値をTable 1に示します。

Table 1 Typical properties of BEMOL IZ-9872

Appearance	Brownish liquid
Viscosity (mPa.s)	25
Non volatile (wt%)	55
OH equivalent weight (g/eq)	325
Solvent	Methyl ethyl ketone

#### ●含浸性

積層板の製造工程では、有機溶剤に樹脂を溶解してワニス化するのが一般的で、有機溶剤への溶解性が非常に重要な要因となります。

“BESMOL IZ-9872”は、積層板製造での汎用的な使用溶剤であるメチルエチルケトン（MEK）への溶解性に優れるため、現行設備でのワニス化が容易です。

また、分子量分布の最適化により、ガラスクロスへの含浸性にも優れています。

#### ●硬化特性

“BESMOL IZ-9872”はそれ自身が単独で熱硬化可能ですが、エポキシ樹脂と併用することで物性バランスに優れた硬化物を得ることができます。

Table 2に汎用のビスフェノールF（BPF）型エポキシ樹脂（当社製“EPICLON 830S”）を使用して“BESMOL IZ-9872”を硬化させる場合と、一般的な積層板（FR-4材）の標準的なワニス配合を示します。

Table 2 Vanish Composition

	Formulation 1	Formulation 2
EPICLON 830S*	14	-
BESMOL IZ-9872	100	-
EPICLON 1121N-80M**	-	90
EPICLON N-690-75M***	-	10
Dicyanodiamide	-	2.5
2-ethyl-4-methyl imidazole	-	0.1

\* Epoxy equivalent weight: 170 g/eq.

\*\* Epoxy equivalent weight: 490 g/eq.

\*\*\* Epoxy equivalent weight: 216 g/eq.

#### ●耐熱性

鉛フリーハンダの導入により実装温度が上昇する可能性があり、高耐熱積層板用途にはT<sub>g</sub>（DMA）で200℃以上の耐熱性が求められています。“BESMOL IZ-9872”は2官能性のBPF型エポキシ樹脂を使用する場合においても、200℃を優に超える耐熱性を有します。Table 3に積層板での評価結果を示します。

Table 3 Properties of laminates

	Formulation 1	Formulation 2
Laminate thickness (mm)	1.6	1.6
Tg by DMA (°C)	225	151
Peel strength, 35 mmCu (kN/m)	1.8	2.1
Inner layer cloth (kN/m)	0.9	1.8
Dk @ 100 MHz/1GHz	4.1/4.0	4.5/4.5
Df @ 100 MHz/1GHz	0.005/0.005	0.014/0.013
Water absorption, PCT 2hrs	0.43	0.52
Solder heat resistance, 260°C 30 sec. dip after PCT 2 hrs	Pass	Pass
UL flammability	V-0 (Br & P free)	V-0 (Brominated)
Chemical resistance, 3%NaOH/65°C/120 min	Pass	Pass

### ●電気特性

“BESMOL IZ-9872”の硬化物は優れた電気特性を示します。硬化後の3次元構造を想定した分子設計技術により硬化物中の分子運動を抑制し、通常のエポキシ樹脂系積層板と比較して、誘電正接を50%以下に低減させることができます。

また、Fig. 1に示すとおり、1 MHzから1 GHz以上の高周波領域まで安定した誘電率、誘電正接を発揮するため、高周波化ニーズにマッチした材料と言えます。

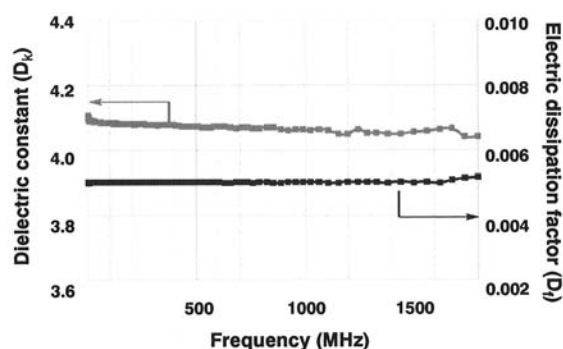


Fig. 1 Frequency dependence of Dk &amp; Df. (Formulation 1)

### ●難燃性

積層板用途ではUL規格の中で最も厳しい94 V-0の難燃性が求められます。“BESMOL IZ-9872”は窒素原子を骨格中に有していることにより、ハロゲン系、リン系の難燃剤を含有しない樹脂単独としては稀な、高い難燃性 (V-0) を示します。

### ●密着性

一般的に高耐熱材料は密着性が落ちる傾向にあり、一般FR-4材料と比較すると“BESMOL IZ-9872”も若干密着性が低下する傾向にあります。但し、高耐熱積層板用のFR-5相当品に使用されているエポキシ樹脂/フェノールノボラック硬化系との比較では、同等以上の密着性を有し、耐熱性と密着性のバランスが非常に優れています。

### <将来の展望>

今後、環境問題に対する社会の取り組みはますます激しくなると予想されます。このため、鉛フリーハンダ対応やハロゲンフリー化への取り組みが材料開発の最低限の出発点となると思われます。

当社では、お客様のご要望に応じられるよう、“BESMOL IZ”の性能向上検討を継続していきます。

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: 0436-41-9462

## Super-smooth Surface PPS Material “DIC PPS® FZ-8600 BLACK”

### 表面平滑性に優れたPPS材料「DIC・PPS® R FZ-8600 BLACK」

EP技術本部

根岸 浩明

#### <開発の背景>

高レベルの良表面平滑性を要求される自動車用ランプリフレクター(反射鏡)は、現在熱硬化性樹脂によるBMC (Bulk Molding Compound)や、アルミニウムなどの金属が使用されています。しかしBMCは、リサイクル性や作業環境性が問題になっており、また、アルミニウムなどの金属は比重が高く重いという欠点があります。さらにデザイン性から、非球面レンズを組み合わせた小型のプロジェクター型リフレクターの需要が増え、ランプの連続点灯時に内部温度が上昇しやすくなるため、材料への耐熱性も求められています。そこで熱可塑性樹脂でリサイクル可能であり、作業性(ハンドリング性)が良好、軽量化、高耐熱性などの要求を満たす、PPS樹脂に注目が集まりました。しかし、従来のPPSでは、下記に示すリフレクターとしての要求性能を満たすことができませんでした。

リフレクターに要求される性能は、

- ①表面平滑性 $0.1\mu\text{m}$ (Ra: ISO 4287-1(1984))以下であること、
  - ②耐熱温度が $230^{\circ}\text{C}$ 以上であること、
  - ③機械的強度が高い(振動などに耐え得る)こと
  - ④レンズを曇らせる有機系ガスの発生が少ないこと、
  - ⑤プライマー(アルミ蒸着前の成形品の表面に処理する塗料)との密着性が良いこと、
- さらに、部品の加工方法が射出成形であることから
- ⑥材料から腐食性ガスが発生しないこと(射出成形用

金型を腐食させにくい→腐食すると、鏡面の光沢に影響)、

- ⑦成形性に優れる(複雑な形状に対応する良流動性と、安定した配光性を実現するための高寸法精度を有すること、
- 等であり、当社はこれら多くの要求特性を全て満たすランプリフレクター用材料“DIC・PPS FZ-8600 BLACK”の開発に成功いたしました。

#### <製品の特徴>

##### ● 表面平滑性

Fig. 1に、“DIC・PPS FZ-8600 BLACK”の表面平滑性を示します。

射出成形後の冷却過程で樹脂が収縮し、Fig. 2の模式図に示すように、フィラー(無機充填材)の存在する部分とそうでない部分とで、凹凸ができることにより、表面平滑性が悪化します。

“DIC・PPS FZ-8600 BLACK”は、特殊な繊維状フィラーを採用することで、金型取り出し後の表面凹凸発生を大幅に抑えることができるようになりました。これにより、 $\text{Ra}=0.05\mu\text{m}$ 以下を達成し、実用可能なリフレクターの鏡面を出すことに成功しました。

##### ● 高耐熱性、高強度

材料に強度や、耐熱性(荷重たわみ温度)を持たせるために、繊維状のフィラーを使用します。しかし、成

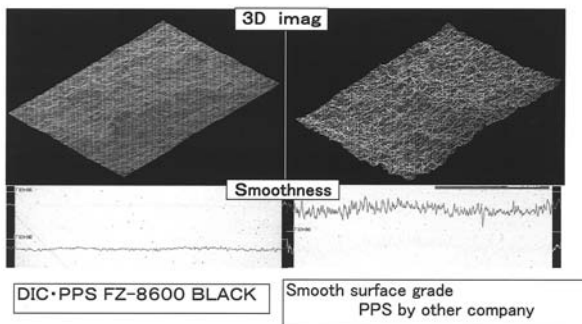


Fig. 1 3D image of interfacestate of DIC・PPS FZ-8600.

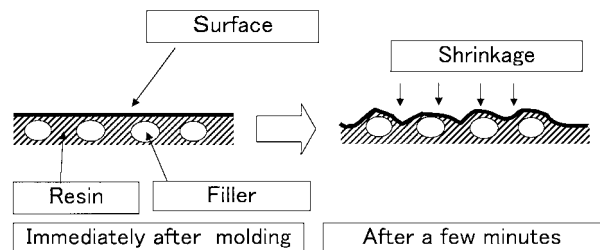


Fig. 2 Change of surface after molding.



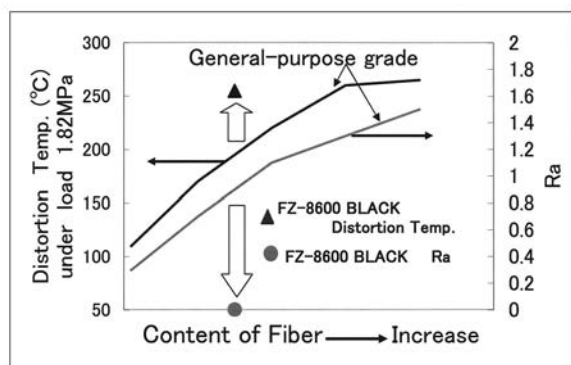


Fig. 3 Distortion temperature and Ra of DIC・PPS FZ-8600

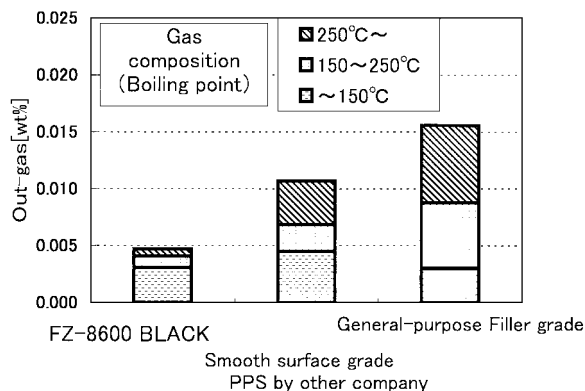


Fig. 4 Organic out-gas detected by GC.

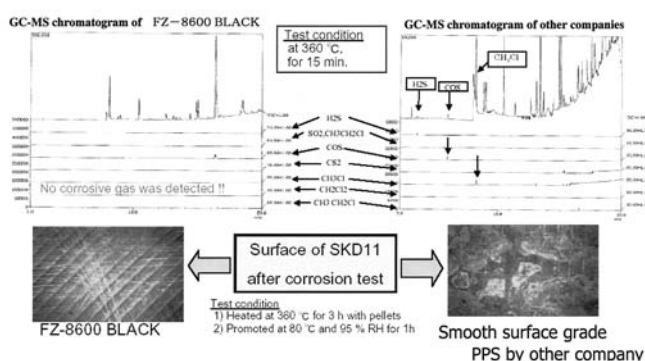


Fig. 5 Gas chromatograph -mass spectrometer (GC-MS) chromatogram of FZ-8600 BLACK

形後の成形品の収縮に異方性を生じ、前述したように (Fig. 2) 表面平滑性には、悪影響を及ぼします。Fig. 3 は、繊維状フィラーの含有量と、耐熱性 (荷重たわみ温度)、表面平滑性 (Ra) との関係を示します。

“DIC・PPS FZ-8600 BLACK” は、特殊な繊維状フィラーにより、表面平滑性良好で、かつ、耐熱性のレベルの高い材料になっています。

表面平滑性と機械的強度の関係も同様の傾向があります。

● 低有機系ガス発生量、低腐食性ガス発生量

Fig. 4にガスクロマトグラフで測定したレンズを曇らせる成分である有機系ガスの発生量を示します。“DIC・PPS FZ-8600 BLACK” は、有機系ガス発生量を大幅に抑えました。これは、当社の優れたポリマー合成技術と、混練技術により達成されたものです。

Fig. 5に、熔融樹脂から発生するガス中の腐食性ガス成分を分析した結果と、鋼材(SKD11)を発生ガス中に曝した後、恒温恒湿槽中で腐食促進試験をおこなった結果を示します。“DIC・PPS FZ-8600 BLACK” から発生するガス中に、腐食性ガスの痕跡が見えず、また実際に鋼材も腐食させにくいことがわかります。

● プライマーとの密着性

“DIC・PPS FZ-8600 BLACK” は、当社の優れたポリマー合成技術により、ポリマーの活性を高め、かつ、密着阻害成分を、極力減らすことにより、プライマーとの密着性を良好にしました。

● 成形性に優れる

材料の流動性を向上させることで、複雑な形状にも対応しました。また、材料の流動方向の違いによる収縮率の異方性を抑えた高寸法精度の材料です。

< 将来の展望 >

今後、プライマーを用いる必要の無い、さらに高レベルな表面平滑性材料の開発を進めるとともに、表面平滑性、高平面度等が要求される金属代替部品などに、水平展開を図り、用途開拓を進めていきたいと考えています。

お問い合わせ先

EP技術本部 エンプラ技術グループ  
TEL : 0436-41-4127

# High Performance Titanium Dioxide Masterbatch for Coloring of Plastic Films “PEONY® HP” Series

## フィルム着色用高性能酸化チタンマスターバッチ「ペオニー® HP」シリーズ

応顔技術本部

田中 幸治, 中村 毅彦

### ＜開発の背景＞

近年の環境問題の高まりを受け、プラスチックフィルム業界では、ポリオレフィンを主原料とした環境に優しい製品作りが活発に行われています。フィルムメーカーは、従来ポリオレフィンでは発現できなかった性能・機能付与を素材・製法両面から追求し、製品開発に凌ぎを削っています。また、コスト低減のため、生産合理化が急速に進められています。

フィルムの白色着色や隠蔽性付与を目的に、酸化チタンマスターバッチが従来より使用されています。フィルムメーカーは、白色フィルムの薄膜化・高隠蔽化・高速成形化等を検討しています。この目的達成のため、酸化チタンマスターバッチの添加量が増加し、それに伴い従来の酸化チタンマスターバッチでは得られなかった①酸化チタンの高分散性②低レーシング性③低ダイリップ汚染性、等が要求されています。

このようなお客様の御要望にお応えすべく、高性能酸化チタンマスターバッチ“ペオニーHP”シリーズを開発しました。

### ＜製品の特徴＞

“ペオニーHP”シリーズは、低密度ポリエチレン(LDPE)等の熱可塑性樹脂に酸化チタンを高濃度に練り込んだマスターバッチです。当社が長年蓄積した配合・混練技術に、独自素材及び加工技術を加えることで、従来の酸化チタンマスターバッチの性能を大幅に凌駕することに成功しました。以下に、“ペオニーHP”シリーズの主な特徴を示します。

#### ●高隠蔽性（高分散化）

本製品は、従来の酸化チタンマスターバッチに比べマスターバッチ中の酸化チタンの分散が大幅に向上しています。酸化チタン粒子が一次粒子(0.2-0.3 $\mu\text{m}$ )により近いレベルに分散されているため、可視光(波長380-780 nmの光)の透過をより低く抑えることができます。本製品と従来製品(いずれも酸化チタン含有率=60wt%)をLDPEに配合しTダイ装着二軸押出機を用いて作製したキャストフィルム(厚み=50 $\mu\text{m}$ )の全光線透過率をFig. 1に示します。

本製品の使用により、従来に比べ少ない添加率で、或いは同じ添加率の場合は薄い膜厚で同等のフィルム隠蔽性を付与することができます。また、フィルム単位体積当たりの酸化チタン含有量が少なくなり、焼却時の残渣が少なくなるので、環境にも優しい製品です。

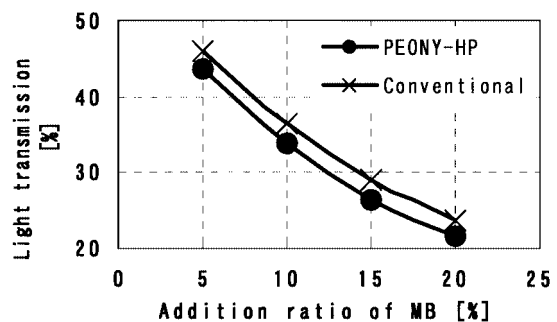


Fig. 1 Comparison of light transmission between PEONY-HP and conventional product.

#### ●優れたフィルターライフ特性

本製品はミクロ的に酸化チタンの分散が優れており、かつ数十 $\mu\text{m}$ オーダーの粗大粒子も大幅に減少しています。粗大粒子はフィルムのフィッシュアイの一因となり、フィルム成形時の押出機フィルターライフを短縮し、ロングランの成形を困難にします。

本製品と従来製品(いずれも酸化チタン含有率=60 wt%)を目開き20 $\mu\text{m}$ 焼結フィルター装着の単軸押出機で押出濾過し、樹脂圧力(開始との差 $\Delta\text{P}$ )の経時変化(Fig. 2)及び濾過残渣の観察(Fig. 3)を行いました。

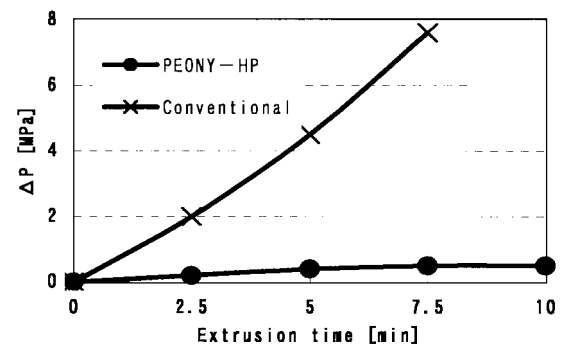


Fig. 2 Comparison of  $\Delta\text{P}$  between PEONY-HP and conventional product.

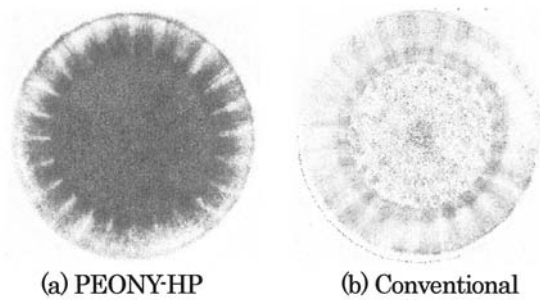


Fig. 3 Comparison of filter state after filtration test between PEONY-HP and conventional product.

本製品の使用により、フィッシュアイの低減及びフィルターライフの長寿命化が可能になります。

●ダイリップ汚染の大幅な低減

本製品は、含有水分が従来製品に比べて大幅に低減されていることが特徴です。酸化チタンマスターバッチ中の含有水分は、フィルム成形時のダイリップ汚染と関係し、フィルム加工温度が高くなるほどその影響度合いは強くなります。

本製品と従来製品（いずれも酸化チタン含有率=60 wt%）をTダイ装着二軸押出機（ダイ温度=330℃）で1時間押出した後のダイ内部付着度合いを観察しました。その結果を、Fig. 4に示します。

本製品の使用により、ダイリップ汚染の大幅な低減、フィルム外観不良（ダイライン）の抑制及びダイ付着物除去作業の軽減が可能になります。

●レーシングの抑制

本製品の含有水分が少ないことは、ダイリップ汚染の他にレーシングの抑制にも繋がります。レーシングとは、フィルム成形時に原料の含有水分や揮発成分が揮発してフィルムにレース状の穴を開ける成形不良現象で、成形温度が高いほど発生しやすくなります（Fig. 5）。特に、300℃以上の高温で成形されるラミネートフィルム等においては、本製品の性能が如何なく発揮されます。

<将来の展望>

フィルムメーカーによるフィルムの高性能・高機能化は今後更に追求され、カラーマスターバッチメーカーへの要求品質は益々高くなると予想されます。

当社は、“ペオニーHP”シリーズの販売を拡大していきますと共に、お客様の御要望により多くお応えすべく積極的に研究開発を進めて参ります。

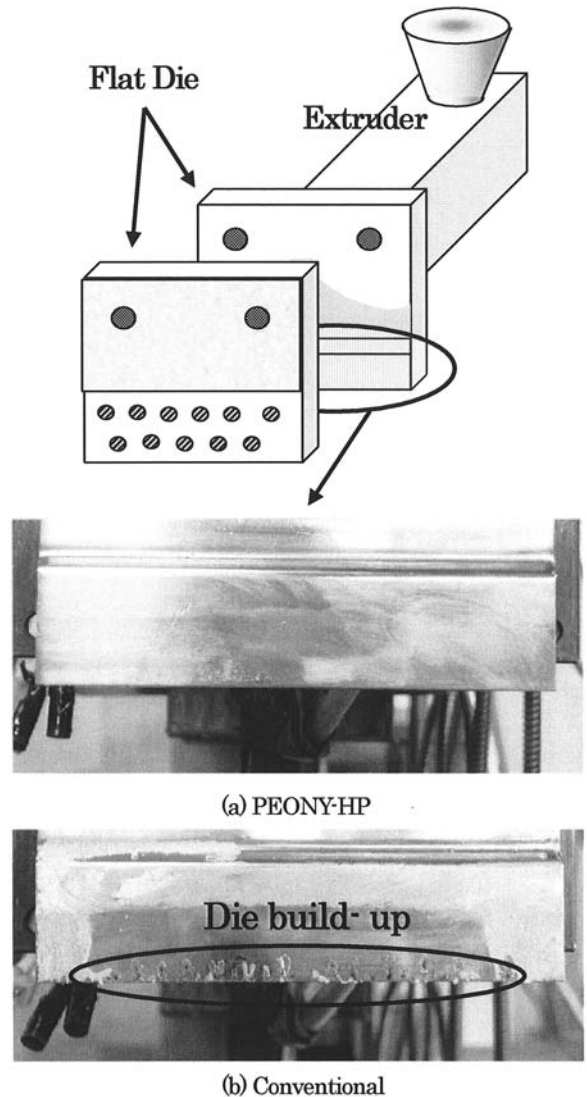


Fig. 4 Comparison of die build-up in flat die between PEONY-HP and conventional product.

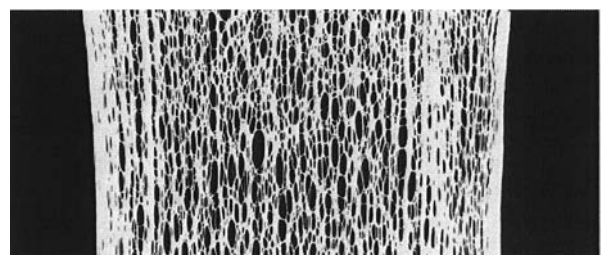


Fig.5 Lacing film.

お問い合わせ先

館林工場

応顔技術本部

HCプロジェクト・カラーデザイングループ

TEL：0276-77-2457