ポリマー構造を制御した新規顔料分散剤

林 克洋*

1. はじめに

顔料は着色剤として、填料として塗料、インキなどさまざまな分野で使用されている。また、それら使用分野により、水から有機溶剤まで使用媒体もさまざまである。とくに最近では地球環境保護、作業環境の改善を目的に塗料、インキの水性化が望まれている¹⁾。さらに顔料自身も顔料種、製造方法、表面処理によりさまざまな顔色を有しており、それら顔料を使用媒体中で安定な分散体として使用することが求められている²⁾。

顔料を分散させるために用いられる「顔料分散剤」は使用時に顔料がある程度分散していればよい沈降抑制剤的なものから、長期間分散性を維持し続ける必要のあるものまで要求性能もさまざまである。また、分散剤に顔料の分散安定化以外の性能を要求する場合も少なくない³⁾。

本稿では水系媒体中、溶剤中での顔料分散について紹介する。一般的に水系媒体中で顔料を使用する際には、自己分散性顔料⁴⁾、カプセル化顔料、高分子分散剤を使用した顔料分散体⁵⁾が用いられている。その中でも、高分子分散剤を使用した系はメディアへの定着性セグメントなど、分散性能以外の要求を満たすための新規セグメントの導入が容易と考えられる。そこで本稿では分散剤の高分子構造制御と、それにより分散性能がどのような影響を受けるかについて検討結果を交えて紹介する。

2. 分散剤設計

分散剤を設計する上での基本要因として、①分散質（顔料）に対する親和性（吸着性）、②分散媒体への親和性、③分散時の斥力付与（静電的斥力、立体反発力）が挙げられる。これらの要因を高分子鎖中にバランスよく配置させることが重要である。従来のスチレン／アクリル系直鎖状高分子⁶⁾では、それら性能を高度にバランス化させることが困難であり、それら性能を効果的に発揮させる手段として高分子の構造制御を検討した（図-1）。

これら高分子構造変性法を用いることにより上記基本要因を各セグメントへ分配させることが可能となる。

図-1 樹脂構造変性

3. 樹脂分布制御

樹脂構造制御を行う前段階として樹脂の「分子量分布」および「組成分布」の制御と分散性について述べる。高分子分散剤を用いるときには高分子が分布を有することを考慮する必要がある。分析値として得られる値は集合体全体の平均値でしかない。

3.1 分子量分布

高分子分散剤は顔料に対して分散効果を示す有効な分子量領域を有する（図-2）^{7,8)}。その分子量領域を越えて大きくなりすぎると顔料間架橋を引き起こし、凝集剤的な役割を果たしてしまう。また一方で、小さすぎると吸着速度は大きくても脱着が起こりやすく、分散安定化は望めない。高分子分散剤はこれら各分子量成分の集合体である。この有効な分子量領域は顔料種、媒体種により異なり、分散剤設計、合成において悪影響を及ぼす領域をできるだけ少なくすることが重要である。また、樹脂構造を制御することでその領域を広くすることも可能である。

3.2 組成分布

高分子分散剤は前述のとおり、分散質への吸着、分散媒への

平成17.4.28受理

Control of Polymer Structure for New Dispersant

Katsuhiro HAYASHI

*東亜合成株式会社 高分子材料研究所 ポリマーグループ
名古屋市港区船見町1-1 (〒455-0027)

〔氏名〕 はやし かつひろ

〔現職〕 東亜合成(株) 高分子材料研究所

〔趣味〕 ドライブ、スノーボード

〔経歴〕 2002年名古屋大学大学院工学研究科
修了。2002年東亜合成(株)入社、現職

図-2 分子量分布

図-3 組成分布

表-1 組成分布と分散性

CB分散	粘度 (mPa・s)		粒子径 (nm)	
	初期	70℃, 24 h	初期	70℃, 24 h
A	5.0	57.1	117	220
B	4.6	5.2	110	116

分散質：CB 12%，分散媒：水

初期：分散直後の分散性

70℃, 24 h：加温条件下での分散安定性

親和性など、相反する性能を1分子中に有する必要がある。それら性能を与える官能基の分子内での分布も分散性に大きな影響を与える。

図-3に示すポリマー群A、Bはそれぞれ●モノマーと○モノマーとの共重合体からなる分散剤を示す。両者は集合体としての平均分子量、平均組成は等しいものの分散性能は大きく異なることが示された（表-1）。これは集合体Aを形成する各々のポリマー組成に偏りがあるためであり、分散剤として必要な官能基がポリマー1分子中に効率よく組み込まれていないと予想される。このように高分子分散剤設計においては平均的な特性値だけを見てはわからない領域での樹脂設計も重要となる。

4. 樹脂構造制御

4.1 分岐変性

樹脂の構造制御に関し、まず水系分散剤の分岐変性効果について紹介する。分岐変性によって図-4のような効果が期待できる。一つ目は自由度が大きく、顔料への樹脂吸着の過程である「濡れ」に関与が大きいと考えられる分子末端数を増加させることができる点である。もう一点は樹脂の慣性半径を縮小化、つまり樹脂をコンパクト化することによる高分子量領域での顔料間架橋の抑制である。図-5は直鎖ポリマーと分岐ポリマーとを分散剤として使用したときの、樹脂の分子量と分散性との関係を示している。分散粘度が低いほど分散性が良好であることを示す。従来の直鎖状分散剤はある分子量では分散性が良好であるが、その分子量からずれると分散性能が悪化する傾向が見られる。それに対し、分岐変性分散剤では低分子量領域でも良好な分散性を示した。これは吸着性の向上が分岐変性により付与されたためと考えられる。また、樹脂組成に関しても分岐変性樹脂を用いると親水の組成から疎水の組成まで広い組成分布領域で直鎖ポリマーと比較して良好な分散性を得ることができるという結果も得られている⁷⁾。さらに、分岐変性を用いた効果として、高温条件下および媒体の極性変化に対する分散性の悪化も抑制できることが観察されている。

このように、分岐変性を用いることにより分散性が向上する

図-4 分岐変性効果

図-5 分子量分布と分散性との関係

表-2 ランダムポリマーの分散性

CB	粘度 (mPa·s)		粒子径 (nm)	
	初期	70℃, 24 h	初期	70℃, 24 h
直鎖	4.6	5.2	108	117
分岐	4.9	5.1	111	118

黄色顔料	粘度 (mPa·s)		粒子径 (nm)	
	初期	70℃, 24 h	初期	70℃, 24 h
直鎖	×	×	×	×
分岐	×	×	×	×

×：分散できず

ことは明らかである。前述したように高分子分散剤は分布を有する。広範囲の分子量領域・組成領域で分散性を発揮するということは分散に関与しない遊離樹脂、凝集成分の低減化にもつながり、より一層の分散安定化効果が期待できる。

しかし、表-2に示すようにカーボンブラック (CB) からイオン性基を有する表面処理剤で処理した黄色顔料へと顔料種を大きく変化させたとき、分岐変性樹脂、直鎖状樹脂とも同一樹脂では対応することができなかった。図-6に示すように、顔料種によっては樹脂分散剤中のイオン性基と顔料表面のイオン性基との静電的な相互作用が顔料への樹脂の吸着に大きく関与すると思われる。たとえば、顔料表面と樹脂とが同極性である場合は静電的な反発により樹脂の吸着が抑制されてしまう。また反対に逆極性である場合、樹脂中のイオン性基は顔料への吸着性基として働き、高分子分散剤としての立体的な反発が得られにくくなる。そのため、黄色顔料の分散では、顔料表面のイオン性官能基量の少ないCBと比較して分散が悪化したものと考えられる。

4.2 グラフト・分極変性

上記の問題を解決する一つの方法が、樹脂内での役割をより分化させたグラフト・分極変性である。グラフト変性 (図-1 (c)) を用いることにより、主鎖と側鎖のそれぞれの役割をたとえば顔料吸着性領域、媒体親和性領域と分けて設計することが可能である。また、グラフト変性の中でも側鎖中のイオン性基の配置をコントロールする手法が分極変性 (図-1 (d)) である。分極変性は側鎖中のイオン性基の配置をコントロールできるため、顔料表面構造が樹脂の吸着形態に与える影響を極力小さくすることが可能である。表-2で直鎖・分岐変性ランダムポリマーは顔料種変更に対応できなかったが、表-3に示すように主鎖

図-6 黄色顔料の分散

表-3 グラフト・分極ポリマーの分散性

CB	粘度 (mPa·s)		粒子径 (nm)	
	初期	70℃, 24 h	初期	70℃, 24 h
グラフト	4.0	33.5	97	165
分極	3.4	4.2	96	106

黄色顔料	粘度 (mPa·s)		粒子径 (nm)	
	初期	70℃, 24 h	初期	70℃, 24 h
グラフト	2.2	2.1	100	119
分極	2.7	2.1	71	89

と側鎖とで役割を分化したグラフト・分極変性ポリマーでは顔料種変更にも対応可能であった。さらにベースとなる樹脂を基に主鎖、側鎖の構造を調整することにより分散性はさらに向上する可能性がある。

また、顔料濃度を向上させたときなど、通常顔料分散が困難となる条件においても高い分散性を維持する実験結果も得られている⁷⁾。

4.3 グラフト変性 (溶剤系顔料分散剤)

ここまでは水系分散での実施例を基に樹脂構造制御と分散性の関係について説明してきた。ここでは溶剤系の顔料分散の一例として湿式トナー分散バインダーへの樹脂構造制御の応用⁹⁾について述べる。

電子写真に使用されるトナーは粉体トナー (乾式トナー) と液体トナー (湿式トナー) とに大別される。現在その主流は粉体トナーであるが、近年粉体トナーの画質限界を理由に液体トナーが注目されている^{10,11)}。画像の高解像度化には、トナー粒子を微細化することが求められるが、粉体トナーの場合、超微粒粉体の流動性を確保して保存・供給することが困難となる。一方、液体トナーであればトナー粒径を小さくすることが可能であり、高解像度の画像を得ることができる。さらにはトナー層を薄くできることで得られる画像の凹凸感を抑えることができる。また、システムのにも低コスト化が可能であるなどの特徴が期待できる (図-7)。

液体トナーは $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の高絶縁性分散媒 (イソパラフィン系溶剤、高級脂肪酸エステル、シリコンオイル等) に顔料 (着色剤) と分散樹脂 (バインダー)、必要に応じて荷電制御剤を加え、分散過程を経て製造される。この分散樹脂は顔料に吸着し、分散媒中に顔料を良好に分散させることが望まれる。また、トナー粒子に電気泳動性を付与させるため、正また

図-7 粉体トナー・液体トナー

表-5 樹脂構造とトナー特性

		LP-1	GP-1	GP-2	GP-3
樹脂構造	主鎖酸価	33	41	17	0
	側鎖酸価		0	33	33
	主鎖／側鎖 (wt比)	-	80/20	80/20	80/20
トナー特性	樹脂全体の酸価	33	33	20	7
	顔料分散安定性	△	○	○	○
	電気泳動性	△	×	△	○
	過剰イオン特性	△	○	○	○

LP：リニアポリマー，GP：グラフトポリマー

表-4 樹脂構造と分散性

		RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	RUN5	RUN6
主鎖	短鎖アルキル(メタ)アクリレート (wt%)	40	60	40	60	80	95
	長鎖アルキル(メタ)アクリレート (wt%)	60	40	0	0	0	0
側鎖	長鎖アルキル(メタ)アクリレート (wt%)	-	-	60	40	20	5
媒体への溶解性 粒径(nm)		分散	不溶	溶解～分散 <100	分散 100～200	分散 200～300	分散 300～400

図-8 グラフト樹脂設計

は負の電荷を有する必要がある。さらに定着温度に合った軟化点を有すること、皮膚刺激性や変異原性のない樹脂である必要がある。

まず、高絶縁性分散媒への樹脂自身の分散性と樹脂構造との関係について表-4に示す。直鎖状ポリマーでは媒体への分散安定性を得るために、媒体と親和性の高いモノマー成分を約50%以上組み込む必要がある(RUN1, RUN2)。この媒体親和性成分として有効な長鎖アルキル(メタ)アクリレートはポリマーTgが低く、バインダー樹脂同士の融着を引き起こしやすい。これでは分散安定性には不利となるため、その対策としてTgの高いスチレンやビニルトルエンを併用している。しかし、これら成分を多く含むと媒体への溶解性が低下し、さらにそれら成分を増加させるためには顔料吸着性成分を少なくすることとなり、十分な分散性が得られなくなる。

一方、グラフトポリマーでは媒体親和性成分が少量でも安定

に分散する樹脂を得ることができる(RUN3～RUN6)。このため、顔料親和性成分を増やすことができ、樹脂組成に余裕があるため、樹脂熔融温度の自由度も格段に向上させることができる。

次に、トナーバインダーとしての性能を比較する。先ほども述べたがトナーとして使用するためには電気泳動性(帯電性)が必要となる。そのため、樹脂中にイオン性基を導入する必要がある。

直鎖状ポリマーおよびグラフトポリマーにイオン性基としてカルボキシル基を導入し、トナー特性として顔料分散安定性(室温, 1カ月静置時の分散状態変化), 電気泳動性(液体トナーのゼータ電位, 高いほど良好), 過剰イオン特性(過剰イオン電流値, 小さいほど良好)を評価した(表-5, 図-8)。

直鎖状ポリマーLP-1では各性能をバランス化させると、どの性能も中程度とするのが限界であった。一方で、グラフトポリ

マー GP-1 では幹を顔料親和性セグメント、枝を媒体親和性セグメントとすることで分散安定性を大きく向上させることができたが、電気泳動性が不十分であった。そこで、GP-2、GP-3 でイオン性基の配置、イオン性基量をコントロールすることにより、トナー特性としてすべての面で良好な性能を有する分散樹脂バインダーの設計が可能となった。結果として、LP-1 では樹脂中に 33 mg-KOH/g の酸価を導入しても中程度の電気泳動性であったものが、GP-3 ではわずか 7 mg-KOH/g で強い電気泳動性を示した。また、直鎖状ポリマーでは過剰イオン電流が一定以下にならなかったのに対し、グラフトポリマーでは過剰イオン電流を小さく抑えることが可能であった。これは、グラフト変性により顔料吸着と媒体親和性の役割を分化することが可能となり、ポリマーとしての顔料吸着性能が向上したことにより、過剰イオン電流の原因と考えられる媒体中の遊離荷電ポリマーが減少したためと考えられる。

5. おわりに

高分子の構造を制御することで従来の直鎖状高分子では得ることのできない性能を有することができる。ここで述べたグラフト・分極変性には「マクロモノマー法」¹²⁾を適用することが

有効であり、主鎖・側鎖の組成、1分子中の側鎖導入比率、分子量を自由に制御することが可能である。

文 献

- 1) Y. Sakai, T. Kitamoto : *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **77**, 169 (2004).
- 2) 中島 但：“混練・分散の基礎と最先端応用技術”，テクノシステム (2004).
- 3) 甘利武司監修：“インクジェットプリンター技術と材料”，シーエムシー (1998).
- 4) H. Arai : *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **77**, 417 (2004).
- 5) 高薄一弘：“インクジェット記録におけるインク・メディア・プリンターの開発技術”，技術情報協会 (2000).
- 6) 島 健太郎：“水溶性高分子の開発と最新技術”，シーエムシー (1996).
- 7) 林 克洋：東亜合成研究年報，**8**，16 (2005).
- 8) Y. Kushi : *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78**, 141 (2005).
- 9) 中西和子：東亜合成研究年報，**7**，46 (2004).
- 10) 面谷信監修：“トナーおよびトナー材料の最新技術”，シーエムシー (2000).
- 11) 特開 2000-35697.
- 12) 山下雄也編：“マクロモノマーの化学と工業”，アイピーシー (1989).

書 評

『造る十使う マイクロカプセル』

著 者：小石真純・江藤 桂・日暮久乃

発 行：(株)工業調査会

定 価：2,940円 (税込)

2005年10月18日刊

マイクロカプセルという単語が世の中に初めて紹介されたのは、今から30年ほど前であろう。当初は微小容器として医薬・生物学的分野に限定されて研究されていた。マイクロカプセル化技術は、本書でも紹介しているが、とくにDDS (ドラッグデリバリーシステム) という医薬品の担持体として用いられ、おおいに貢献し発展してきた。

20世紀も終わろうとする頃になると、マイクロカプセル化技術は学際領域から発展し、工業的にも量産化が可能となってきた。そのため、目的に合った製造法・使用方法が考えられるようになってきた。

マイクロカプセルは近年高価な工業製品ではなくなりつつある。本書はマイクロカプセル化技術とその応用についてわかりやすく、かつ身近な製品を紹介しながら解説されている。本書を手に取り、ページを捲ることによってマイクロカプセルとカプセル化技術が理解できよう。そしてその技術から派生するマクロカプセル、ミリカプセル、ナノカプセルにまで使用方法が拡大されていくであろう。

目的用途に合わせた粒子径が決められれば、カプセル化技術が決まってくる。ただし、マイクロカプセル化技術についても100 μmから1000 μmの間に粒子径を揃えることは非常に高度なテクニックを必要とする。

このようなことを考えながら本書を読み進めていくことによって、本書の活用がなされる。そのような本である。

(武林 敬)