

ポリマー構造を制御した新規顔料分散剤

高分子材料研究所 ポリマーグループ 林 克洋

1 はじめに

顔料は着色材として、また填料として塗料、インキなど様々な分野で使用されている。最近では家庭用インクジェットプリンタ用のインクとしても用いられており、それら使用分野により水から有機溶剤まで使用媒体も様々である。特に最近では地球環境保護、作業環境の改善等から塗料、インキの水性が望まれている。また、顔料自身も様々な顔色を有しており、それら顔料を媒体中で安定な分散体として使用できることが求められている¹⁾。

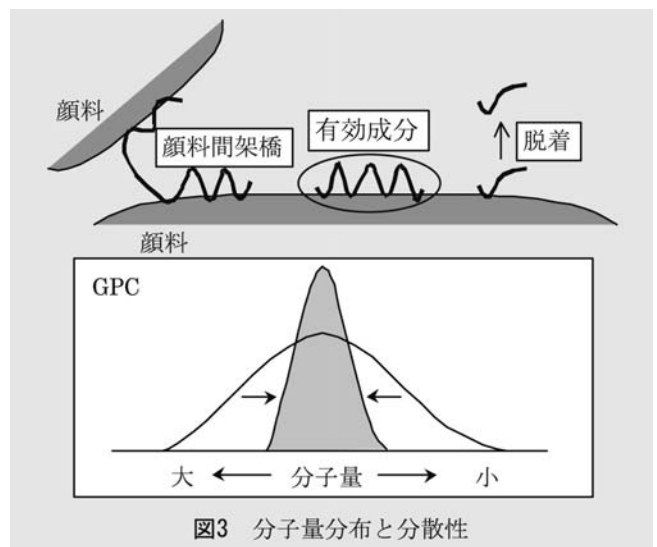
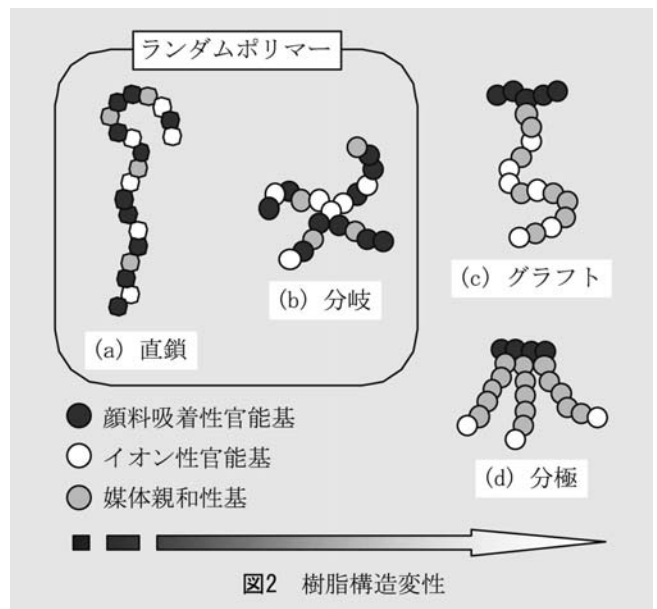
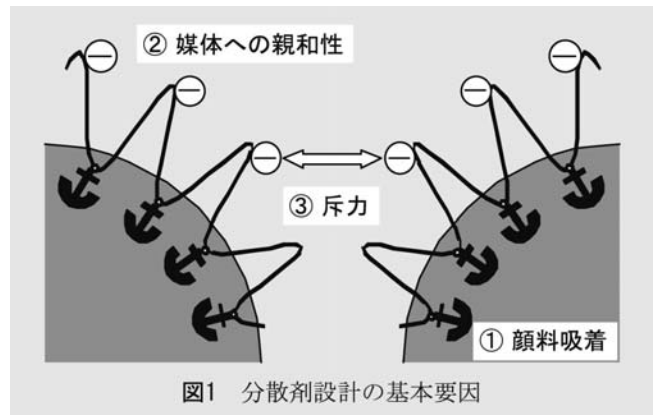
顔料を分散させるために「顔料分散剤」が多く用いられている。顔料分散剤といっても使用時に顔料がある程度分散していれば良い沈降抑制剤的なものから、長期間その分散性を維持しつづける必要のあるものまで要求性能も異なっている。さらには分散剤に顔料の分散安定化以外の性能を要求する場合も少なくない²⁾。

本稿では主に水系媒体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、顔料自身に官能基を修飾した自己分散性顔料、顔料を樹脂で覆ったカプセル化顔料、そして高分子分散剤を使用した顔料分散体を用いられている³⁾。自己分散性顔料は分散の不安定化は起こりにくいが高コストが高く、また、使用時にバインダー等を用いないとメディアへの定着性が悪いという課題を抱えている。カプセル化顔料は顔料種によらず表面構造を等しくできるが、使用する樹脂量が非常に多い。また、カプセル化顔料自身を媒体に分散させる技術が必要となる。それに対し、高分子分散剤を使用した系ではメディアへの定着性等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も可能であり、樹脂量も必要最小限に調節することが可能である。そこで本稿では高分子分散剤の構造面に着目した開発について紹介する。

2 分散剤設計

顔料を分散媒体中に安定分散させるための分散剤設計の基本要因(図1)として、分散質(顔料)に対する吸着および親和性、分散媒体への親和性、分散時の斥力付与等が挙げられる。

しかし、従来のスチレン/アクリル系の直鎖状高分子⁴⁾ではこれらのバランスを高度に保つには限界があると考えられる。そこで、これらの性能を効果的に発揮させる方法として分岐変性、グラフト変性、分極変性を行った(図2)。以下ではそれら構造制御により得られた顔料分散安定性に優れた分散剤について紹介する。



3 樹脂分布制御

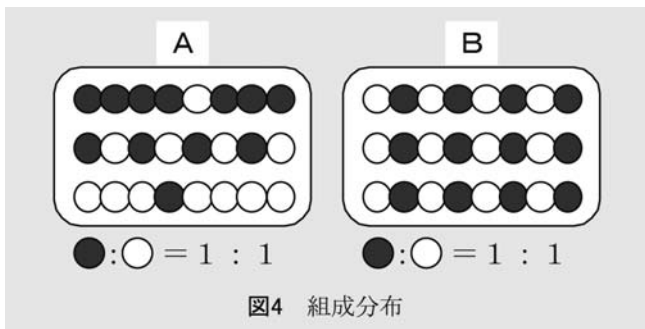
3.1 分子量分布

高分子分散剤を用いるときには高分子が分子量分布を有するということを念頭におかなければならない。分析値として得られる値は集合体全体の平均値である。高分子分散剤は顔料に対して分散効果を示す最適な分子量領域を有する(図3)。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、分散剤としてよりむしろ凝集剤的な効果を示す。また一方で最適な分子量領域より小さいと吸着速度は速くても顔料からの脱着が起こりやすく、分散剤としての効果は小さい。高分子分散剤はこれらの集合体であることを念頭におき、設計、合成において、悪影響を及ぼす領域を出来るだけ無くすることが重要である。

3.2 組成分布

高分子分散剤は2 で述べたように分散質への吸着(親和性)、分散媒への親和性そして分散時の斥力付与と相反する性能を1分子中に有する必要がある。それらを司る官能基の分子内における分布も分散性に大きな影響を及ぼす。

図4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。それらの分子量分布は等しく、集合体としての組成比も等しい。しかし、含まれるポリマー1分子を見るとAはリッチなポリマーからリッチなポリマーまで大きな組成分布を有するポリマーの集合体である。それに対しBは同一組成



のポリマーの集合体である。

表1に示すように、分析値からは一見同一樹脂と認識されうる分散剤A、Bの分散性能は大きく異なることがわかった。Aは分子量領域が適していても分散剤として有効な組成分布を有するポリマーが少ないため安定性試験において分散の悪化が観察された。それに対し、Bは分子量分布、組成分布とも適しているため、加熱時の粘度変化が4.6 5.2mPa・s、粒子径変化が110 116nmと分散の安定化が確認できた。

表1 組成分布と分散性

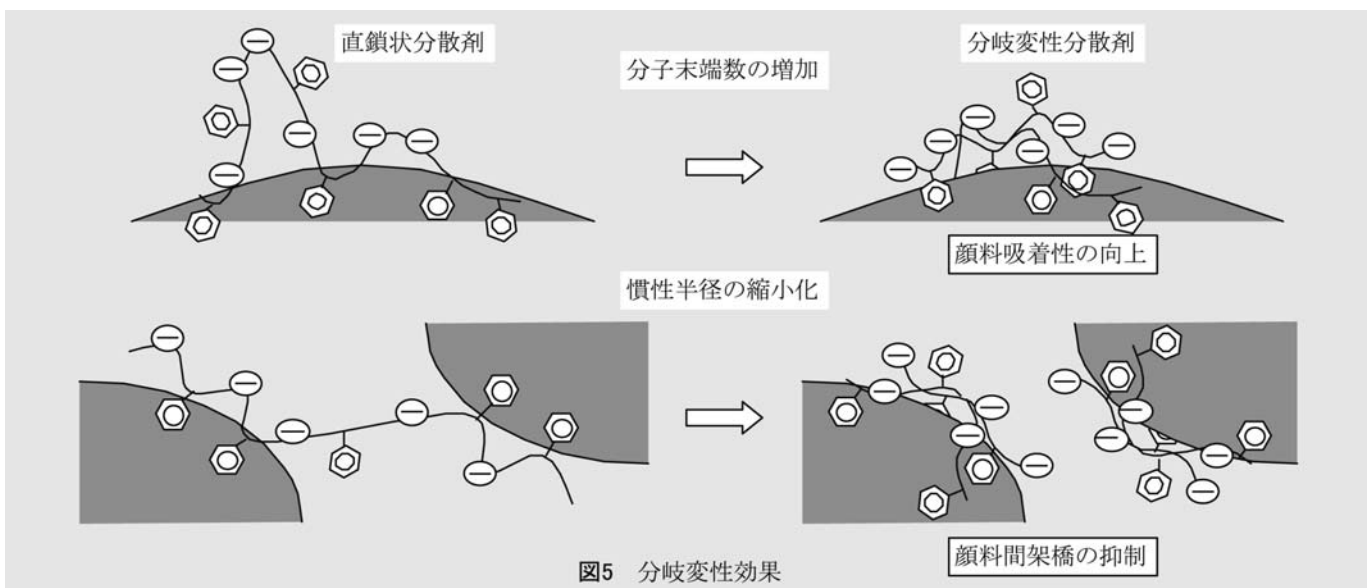
CB分散	粘度(mPa・s)		粒子径(nm)	
	初期	70°C, 24h	初期	70°C, 24h
A	5.0	57.1	117	220
B	4.6	5.2	110	116

分散質:CB 12%, 分散媒:水
初期:分散直後の分散性
70°C, 24h:加温条件下での分散安定性

4 樹脂構造制御

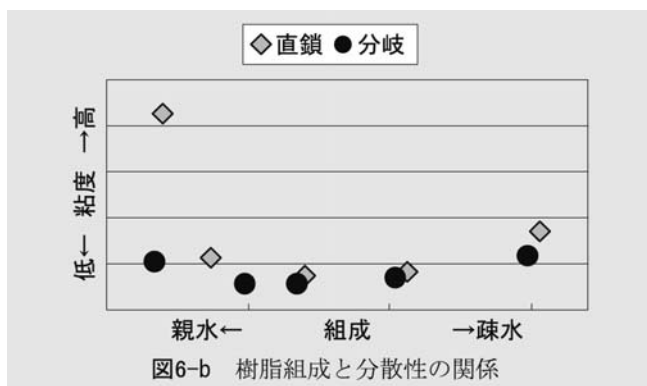
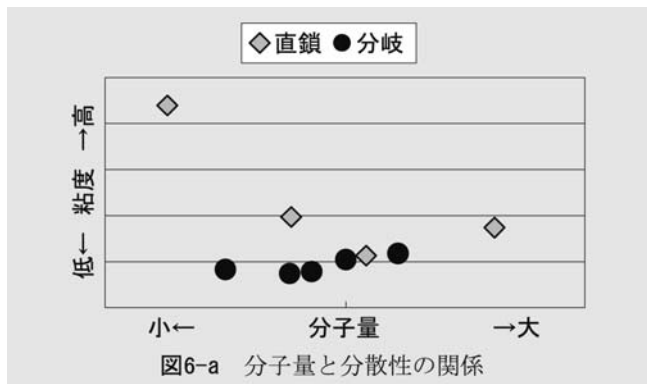
4.1 分岐変性

樹脂の構造制御に関し、まず分散剤の分岐変性効果について紹介する⁵⁾。分岐変性によって図5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吸着(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り、もう一点は樹脂の慣性半径が縮小化、つまり樹脂がコンパクト化されることによる顔料間架橋の抑制である。図6-aは樹脂構造が異なるときの分子量と分散性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で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広い分子量領域で良好な分散性を示した。これは吸着性が向上した上、顔料間架橋が抑制できたためと考えられる。図6-bは樹脂組成と分散性の関係を示している。分岐変性を用いることにより樹脂を



親水化しても分散性が維持されることが分かる。これも変性により樹脂の顔料への吸着性が向上したことによると考えられる。

このように、分岐変性を用いることにより、分散性が向上することは明らかである。3で述べ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・組成領域で分散に有効に働くということは分散に関与しない遊離樹脂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。



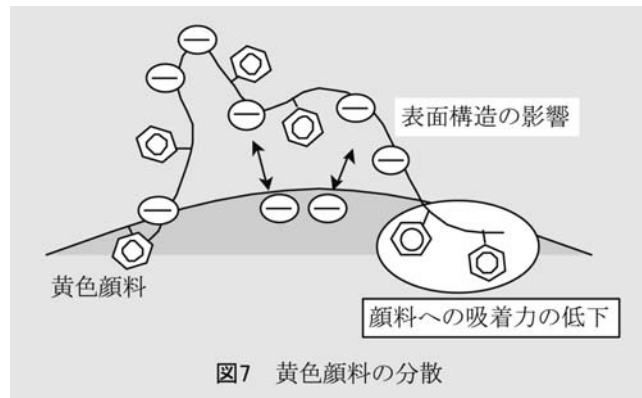
しかし、表2に示すように分岐変性樹脂であっても直鎖状樹脂同様カーボンブラックは分散できても黄色顔料には対応できなかった。これは図7に示すように黄色顔料では、樹脂分散剤中のイオン性基と顔料表面のイオン性基との静電的な相互作用が顔料への樹脂の吸着に大きく関与する。顔料表面がアニオン性を帯びている場合、樹脂中のイオン性基がアニオン性であれば静電的な反発により、樹脂の吸着が抑制されてしまう。また反対に樹脂中のイオン性基がカチオン性であればイオン性基は吸着性領域として働き、分散体としての立体的な反発効果が得られにくい。そのため、黄色顔料の分散では、顔料表面にイオン性官能基量が少ないカーボンブラック(CB)と比較して分散が悪化したものと考えられる。

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°C, 24h	初期	70°C, 24h
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°C, 24h	初期	70°C, 24h
直鎖	×	×	×	×
分岐	×	×	×	×

× : 分散できず



4.2 グラフト・分極変性

樹脂内での役割をより分化させたものがグラフト・分極変性である。グラフト変性(図2中(c))を用いることにより、主鎖と側鎖の役割である顔料吸着性及び媒体親和性を別々に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ことにより顔料表面構造が樹脂に与える影響を極力少なくする手法が分極変性⁶⁾(図2中(d))である。

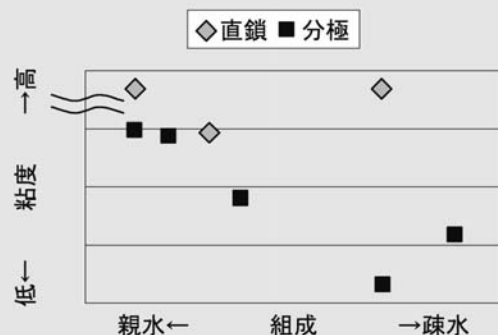
表2で直鎖・分岐変性ランダムポリマーは顔料種変更に対応できなかったが、表3に示すように主鎖と側鎖とで役割を分化したグラフト・分極変性ポリマーでは顔料種変更に対応可能であった。さらにベースとなる樹脂を基に主鎖、側鎖の構造を調整することで分散性はさらに向上する可能性を秘めている。

表3 グラフト・分極型ポリマーの分散性

CB	粘度 (mPa·s)		粒子径 (nm)	
	初期	70°C, 24h	初期	70°C, 24h
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°C, 24h	初期	70°C, 24h
グラフト	2.2	2.1	100	119
分極	2.7	2.1	71	89

図8は高顔料濃度(30%)における分極変性ポリマーを分散剤として用いたときのCB分散の結果である。このとき直鎖・分岐変性ポリマーでは組成を選択しても高度に分散することは不可能であった。それに対し分極変性ポリマーでは主鎖、側鎖、イオン性基の組成、配置を選択することにより、高顔料濃度でも非常に優れた分散性を得ることができた。



このようにグラフト分極変性を用いると顔料吸着、媒体への親和、斥力など分散剤として必要な成分を分子中の必要な場所に必要な量導入することが可能である。

5 まとめ

高分子分散剤の構造を制御することによって従来の直鎖状高分子分散剤では得られない分散性能を有する顔料分散剤を得ることができた。

分岐変性を用いることで従来の直鎖状高分子では分散剤として効果的に働かないであろう成分(高分子量体、低分子量体)をも分散剤として有効利用することが可能となった。

また、グラフト分極変性ではさらに、樹脂の顔料への吸着性領域、媒体への親和性領域を別々に設計することにより、顔料種に依存しにくい分散剤の設計が可能となった。側鎖の導入には「マクロモノマー法」⁷⁾を適用することで、主鎖・側鎖の組成、1分子中の側鎖導入比率、分子量を制御することが可能であった。

6 応用

本稿では水系での顔料分散を中心に報告した。始めにも述べたように、塗料・インキの分野では環境等に配慮した水性化・脱VOC化が進行している。また、インクジェットプリンタ用インキの分野では耐水性、耐光性等の向上を目的とし、水性染料インキから水性顔料インキへ一部移行している³⁾。本文中で紹介した分散剤はこれらの分野へ適用することが可能である。

また、本樹脂のコンセプトは顔料への吸着性領域と、媒体への親和性領域とを切り離して設計することに基づいており、媒体は水である必要はなく、有機溶剤系にも対応可能である。たとえば、液体トナー用バインダー樹脂⁸⁾の設計にグラフト変性手法を利用することにより、リニアポリマーでは達成できなかった顔料分散安定性とトナー特性(電気泳動特性、過剰イオン特性)とを高レベルで両立させることが可能となった。

その他にも電気泳動方式のデジタルペーパーの表示材料、カラーフィルター用の顔料分散剤等としても優れた効果を発揮すると考えられる。

参考文献

- 1) 中島但, “混練・分散の基礎と先端的应用技術”, テクノシステム(2004)
- 2) 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)
- 3) 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)

- 4) 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)
- 5) 特願2003-200203
- 6) 特願2003-372143
- 7) 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)
- 8) 特開2000-35697