

●無機顔料用高性能分散剤 T-AXシリーズ

アクリル事業部 高分子材料研究所 竹本 貴之

1 はじめに

原紙に白色顔料を塗工して作られる塗工紙は、その白色性・平滑性・光沢性などにおいて多くの利点を有している。そのため、様々な分野で幅広く利用されており、ここ数年の紙需要の伸び率は中国を筆頭に目覚ましいものがある(図1)^{1) 2)}。塗工紙用白色顔料には主に無機顔料が用いられる。例えばカオリン・酸化チタン・炭酸カルシウム・タルク等が挙げられるが、これらの顔料は物性面や価格面で違いがあり、目的とする塗工紙品質に応じて使用する顔料の比率が調整される(表1)³⁾。またこれら顔料粒子は、保存時や塗工時の扱いを容易にするために、高分子分散剤を添加して低粘度水性分散体(スラリー)として使用することが多い。

近年では、より微細な粒子に分散されたスラリーや、より高い顔料濃度のスラリーを用いることによる低コスト化や高白色度・高光沢度といった性能の向上が望まれており、使用される分散剤に対しても従来以上に分散性能の高いものが要求されている。

本稿では、このような要求を満たすべく当社が開発した高性能分散剤を紹介する。この分散剤は、上記に挙げた塗工紙用顔料に対する分散性はもちろんのこと、その他の代表的な無機顔料に対しても良好な分散性能を示す。

ルシウムを主体に用いることが多い。特に炭酸カルシウムは石灰乳から化学的に沈降させて得られる軽質炭酸カルシウム(PCC)と、天然の石灰石を機械的に粉砕して得られる重質炭酸カルシウム(GCC)の2種に分類されるが、高白色度・高不透明度でありながら安価なためにコスト低減が可能であることから、近年ではGCCの使用が増加傾向にあり、GCCに対して良好な高性能分散剤を開発することは重要な意味を持つ(図2)⁴⁾。

GCCの汎用分散剤にポリアクリル酸ナトリウムを用いることは従来から広く知られている。これは、顔料粉砕工程で発生する高温や高せん断力に対してポリアクリル酸ナトリウムが安定であり、また工業的にも安価な為とされている⁵⁾。当社でもT-50やT-60といったポリアクリル酸ナトリウムベースの対GCC汎用分散剤を上市している。しかし、これらに代表される従来のランダム直鎖状高分子では、今日望まれている微細粒子・高濃度の顔料スラリーに添加しても増粘抑制効果に乏しく、スラリーを安定に分散させることは難しいのが現状であった。

一般的に、顔料分散工程には「顔料の濡れ」、「機械的粉砕」、「分散安定化」の3つが重要であることは良く知られているが、中でも特に分散剤が大きな影響を与えるのは「分散安定化」である。

2 従来の分散技術

前述の塗工紙用白色顔料群の中でも、白色度・不透明度等の光学特性、平滑性・インキ受理性等の印刷適性が良好であることから、現在の塗工紙塗料においてはカオリンや炭酸カ

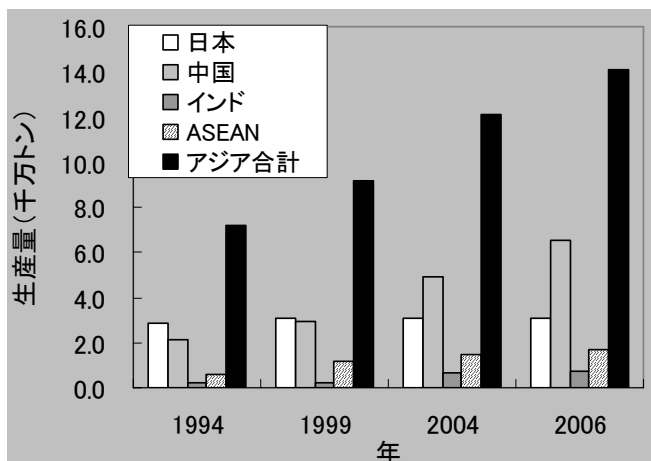


図1 アジアの紙・板紙生産量の推移

表1 塗工紙用顔料の物性

顔料	コスト (単価)	白色度(隠蔽性)		屈折率
		耐熱性	摺動性	
カオリン	○	△	○	1.56
重質炭酸カルシウム	◎	○	-	1.56~1.65
軽質炭酸カルシウム	△	-	◎	1.59
酸化チタン	×	◎	-	2.55
タルク	○	-	△	1.57

評価: ◎優れる、○やや優れる、△やや劣る、×劣る

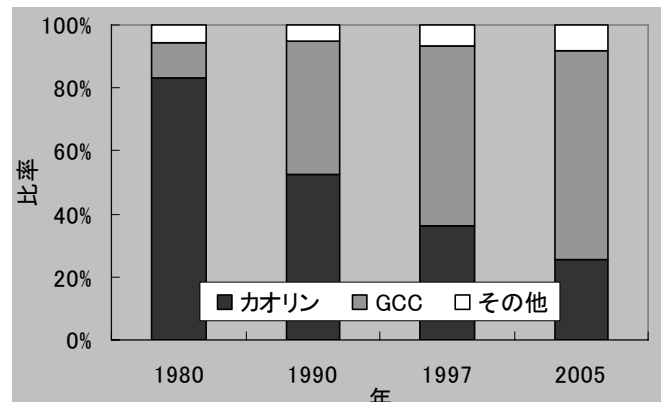


図2 欧州塗工紙用填料消費推移

つまり、従来のようなポリアクリル酸ナトリウムから更に高性能なGCC用分散剤を目指すためには、この「分散安定化能」を向上させることが必要であり、それには

- ① 分散剤-顔料粒子間、分散剤-媒体間の各親和性を調整することによる顔料粒子への吸着力向上
 - ② 粒子表面に吸着した分散剤が形成する電気二重層による電氣的斥力、分散剤鎖同士が重なり合う際に生じるエントロピー排斥効果(立体的斥力)による斥力向上
 - ③ 架橋凝集や枯渇凝集を起こしにくい樹脂構造設計
- といったアプローチが重要であると考えられる。

当社では、以前からこれらを考慮した高分子分散剤の研究開発に着手し、分散性能をより効果的に発揮させる為の樹脂設計として、分岐変性・分極変性・グラフト変性等を施した高分子分散剤の開発に注力してきた⁶⁾。本稿で紹介するT-AXは、これら技術の蓄積の上に開発した新たな高性能分散剤である。

T-AXは、ポリアクリル酸ナトリウムを部分的に疎水変性することによって顔料表面に対する親和性を高めている点に特に大きな特徴を持つ。これによって、GCC粒子に対する高い吸着力と電氣的・立体的な斥力を高次元で両立させることが可能となり、結果として優れた分散安定化能の発現に繋がったものと推察している。

3 高性能高分子分散剤 T-AX

T-AXは、各種無機顔料、中でもとりわけGCCに対して極めて良好な分散性を有する微粒グレード対応分散剤である。

以下に、T-AXの諸物性について簡単に紹介する。

3.1 GCCの粉碎条件と評価条件

湿式粉碎は、粉碎機 [サンドグラインダー、五十嵐機械製] に、GCCパウダー [重炭A、丸尾カルシウム製] 900g、イオン交換水270g、及び粉碎効率を高める為のメディア [平均直径1.0mm(カタログ値) ; アルミナビーズ] 2970gを容器に充填し、粉碎機内の攪拌翼を1000rpmの回転速度にて60分間行った。

分散剤は任意の量(0.28wt%~1.00wt%、対GCC)を初期及び任意のタイミングにて分割して添加した。イオン交換水は湿式粉碎後の固形分が75wt%となるように粉碎過程時の摩擦熱による水分蒸発を考慮しつつ随時加えていった。

湿式粉碎終了後に、200メッシュのろ布を用いてメディアとスラリーを分離して、目的のメジアン体積粒子径が $0.6\mu\text{m}$ の微粒GCCスラリーを得た。

分散剤の性能評価として、静置保管したスラリーの経時的な粘度変化、液圧変化のほか、スラリーの取得量についても

測定を行なった。粘度の測定にはB型粘度計(ローターNo.4、60rpm、25℃)を用い、25℃恒温室にて静置保管したGCCスラリーの、初日(粉碎後1h静置)、1、5、7日経過時点の粘度を測定した。粒子径測定にはレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 [LA-920、堀場製作所製] を使用した。液圧測定には沈降液圧式スラリー評価試験機 [IKABUST JT-P、中央化工機製] を使用した。

3.2 GCCに対する分散性能

図3に、分散剤に当社GCC用汎用分散剤T-60(ポリアクリル酸ナトリウム)とT-AXを、それぞれGCCに対して0.47wt%使用して湿式粉碎した場合のスラリーの経時粘度変化を示す。

T-60は全体的に増粘傾向が著しいが、T-AXは粉碎直後から粘度が低く、さらにその後長期にわたってスラリー粘度が低く維持されていることが確認できる。このことから、T-AXはT-60と比較して極めて良好な分散安定性を示すことが分かる。

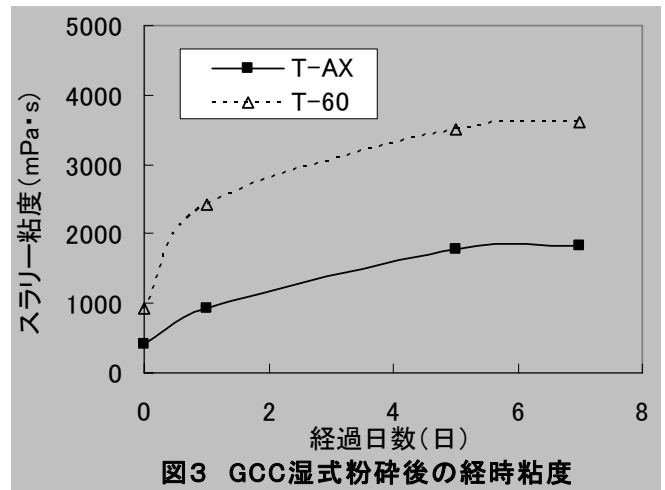


図3 GCC湿式粉碎後の経時粘度

一方で、分散安定性を評価する指標の一つに、スラリーの沈降・凝集に伴う経時液圧変化を比較する方法がある。図4に、沈降液圧式スラリー評価試験機の概要を示す。

ここでいう液圧変化とは、スラリー中のある任意の深さ位置に液圧センサーを設置したときのセンサー先端部にかかる液圧(水圧)のことを指す。液圧=(液密度)×(重力加速度)×(気液界面からセンサー先端部までの液高さ)であるから、センサー先端部の位置を固定すれば、経時で生じるスラリーの密度変化そのものが液圧変化として検出されることになる。つまり、スラリーの分散安定性が悪い系ほど、系内で凝集・沈降が生じることによってセンサー先端部より上のスラリーの見かけ密度が徐々に低下するため、スラリーの液圧も徐々に低下していく傾向が観測される。

従ってスラリー間で液圧変化を測定すると、その低下幅の比較から分散安定性の優劣を判断できる。

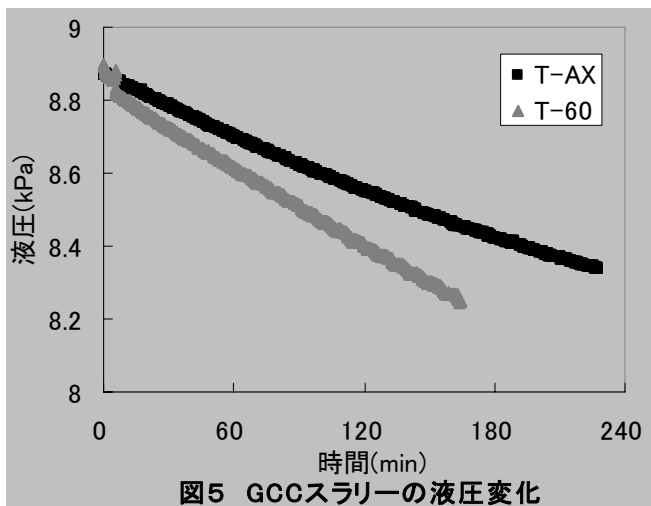
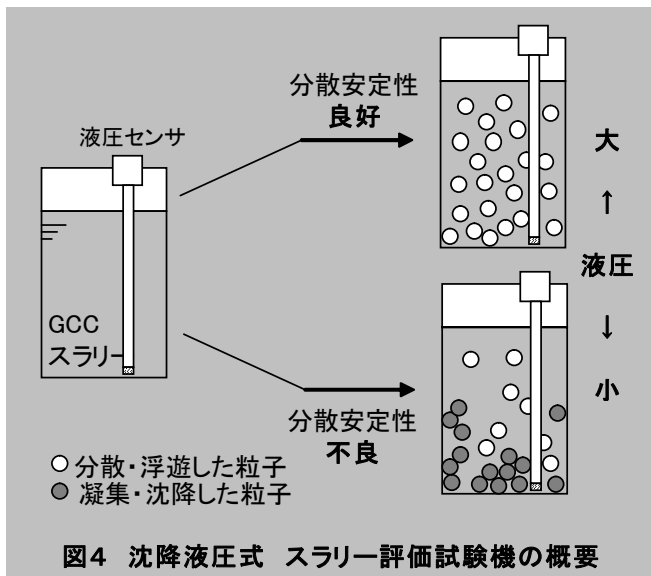


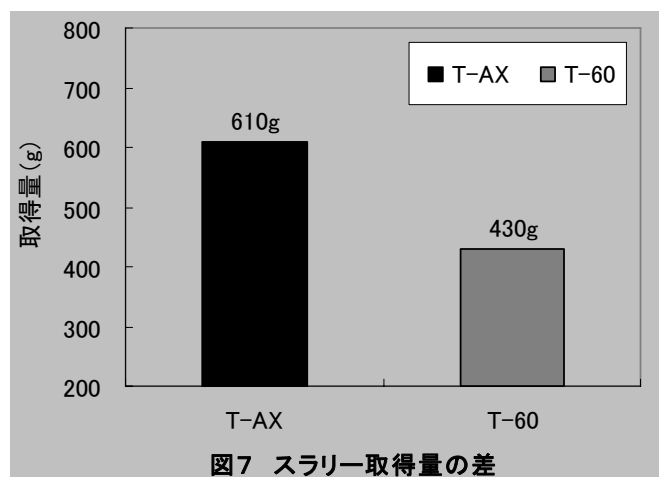
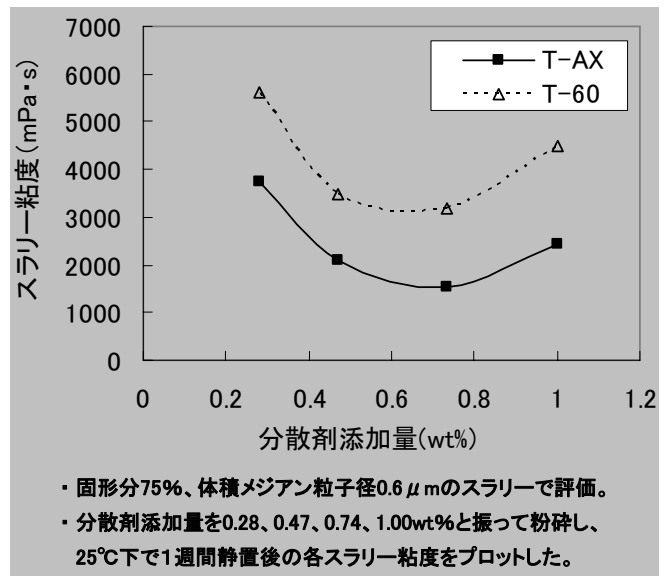
図5に、実際にT-60、T-AXそれぞれの分散剤を用いて分散したGCCスラリーの液圧測定結果を示した。

T-AXを用いて粉碎したスラリーはT-60を用いて粉碎したスラリーよりも液圧変化が少ないことから、安定な分散状態を長く保つことが可能なスラリーであると考えられる。これは、経時粘度変化の傾向とも一致する結果である。

3.3 分散剤添加量と粘度

分散剤は、その添加量が少なすぎると分散剤不足によってスラリーは増粘する。しかし、添加量が多すぎても、未吸着分散剤の増加に伴う媒体粘度の増加、枯渇凝集作用、拡散電気二重層の縮小などが起こることにより、これもまたスラリー粘度としては増加につながる^{7) 8)}。

図6にT-60とT-AXの分散剤添加量を振って湿式粉碎したときの、1週間静置後の各粘度をプロットした結果を示した。T-60、T-AX共に低添加量、高添加量領域の両方において粘度が増加する傾向が見られる。しかし、T-AXはどの添加量領域で比較してもT-60と比較して粘度が低い。またT-AXは、



添加量を0.28wt%まで減らしてもT-60の低粘度領域と同程度の粘度を有し、逆に1.0wt%の高添加量領域における粘度の立ち上がりを見てもT-60ほどの増粘を示さないことから、幅広い分散剤濃度に対応できる分散剤であるといえる。

3.4 スラリー取得量

T-AXがT-60と比較して優位性を発揮するのは、上述のような分散性能だけではない。

湿式粉碎後、メディアとスラリーを分離するために、ろ布によるろ過を5分間行なっている。この時間内にろ布下の受器に溜まったスラリー重量を“スラリー取得量”と定義した場合、図7に示すように、T-AXではT-60を遥かに上回るスラリー取得量を示した。これにより、T-AXを用いると単位時間当たりの取得量増加による生産性向上やコスト削減といった付加価値が期待できる。

4 各種無機顔料に対する分散性

無機顔料に対して高い分散性能が要求されているのは、なにも製紙業界だけの話ではない。

例えばシリカやアルミナは、その化学的・物理的性質から化粧品、塗料、セラミックスや耐火物等の窯業材料、CMP(ケミカルメカニカルポリッシング)など非常に幅広い分野で利用されている。CMPを例に挙げると、研磨効率を上げるために高濃度スラリーで使用できることが重要である。しかし高濃度化によって分散安定性が低下し凝集したスラリーでは、CMP研磨液として使用した際に被研磨体に研磨傷を発生させる恐れがある。そこで凝集を抑制できる分散性能の良い分散剤が望まれている。

当社で各種検討を行った結果、T-AXはGCCだけでなくこのような無機顔料に対しても良好な分散性を示すことが明らかとなっている。ここでは、その一例としてシリカ微粒子、アルミナ微粒子に対する分散性について取り上げ、当社従来品とT-AXシリーズを比較した結果を紹介する。

4.1 シリカ微粒子に対する分散性

図8に、当社シリカ用分散剤SD-10(ノニオン性アクリル系重合体)を用いた時と、T-AXを用いた時の添加量とスラリー粘度の比較を示した。

分散条件は、シリカに東ソーシリカ製ニップシールHD-2を使用し、スラリー固形分を30wt%に調整後、4000rpm、5分間ロボミックスにて攪拌した。粘度はB型粘度計(ローターNo.3又は4、60rpm)にて測定した。

分散の結果、T-AXはどの添加量帯であってもSD-10より低い粘度を示し、特に低添加量領域においても増粘が抑制されることが確認された。

4.2 アルミナ微粒子に対する分散性

図9に、当社セラミックス用分散剤A-30SL(ポリアクリル酸アンモニウム塩)を用いた時と、T-AXを用いた時の添加量とスラリー粘度の比較を示した。セラミックス分散では、ナトリウム等の金属分の混入はセラミックスの持つ電気特性や強度に悪影響を与える為にアンモニウム塩として用いることが一般的である。

従ってここでは、T-AXをA-30SL同様にアンモニウム塩に調整したものを分散剤として用いた。

分散条件は、アルミナに昭和電工製AL-160SG-4を使用し、スラリー固形分を76wt%に調整後、4000rpm、5分間ロボミックスにて攪拌した。粘度はB型粘度計(ローターNo.3又は4、60rpm)にて測定した。

分散の結果、シリカ分散時と同様に、T-AXはより低添加量領域における分散性に優れることが確認された。これによ

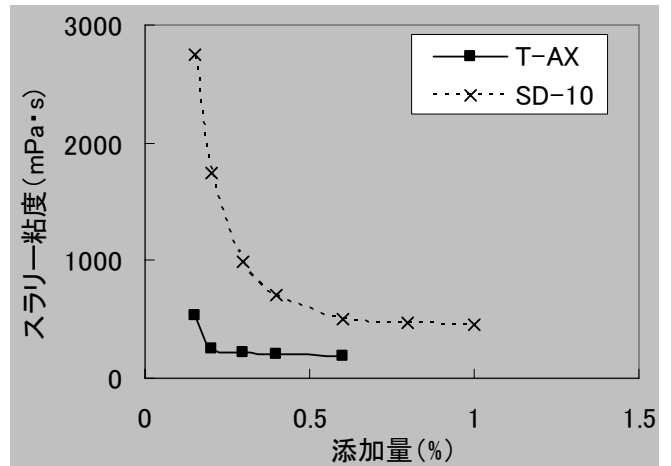


図8 シリカ分散 添加量と粘度

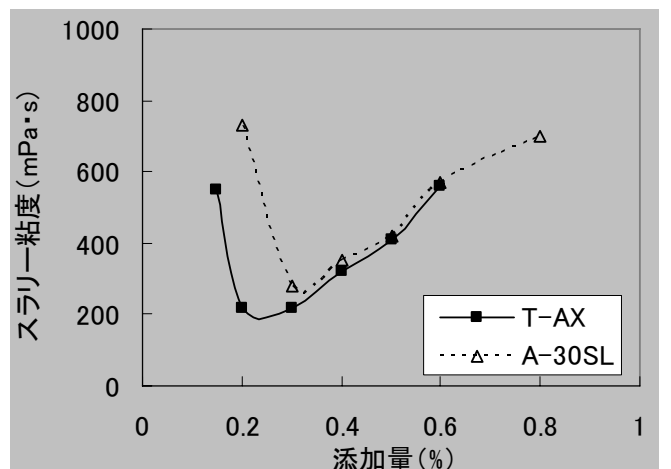


図9 アルミナ分散 添加量と粘度

り、コストの削減や高濃度スラリーの取得といったメリットが期待できる。

5 おわりに

本稿では、良く使用される代表的な無機顔料に対して、良好な分散性を示す新しい高性能分散剤を紹介した。もちろん、ここで取り上げた顔料以外にも様々な材質の顔料があらゆる用途にて扱われており、さらに同じ顔料種でも粒子径の違いや表面処理の有無まで考えると、その種類は非常に多岐に渡る。それぞれの顔料種に応じて最適な分散剤は異なり、また今後更に微粒・高濃度・低粘度のスラリーに対する要求も増していこう。

こうした要求に対していち早く対応するためにも、今回報告した内容を一つの通過点とし、よりよいものづくりを目指していく所存である。

6 参考文献

1) 紙業タイムズ社監修, “紙パルプ産業と環境2008”, 紙業

-
- タイムズ社 (2008) p.10.
- 2) 企画調査部, 紙・パルプ, 日本製紙連合会, **688**, 11 (2005).
 - 3) 株式会社富士キメラ総研監修, “2007年微粉体市場の現状と将来展望”, 株式会社富士キメラ総研 (2007) p.237.
 - 4) 白石カルシウム株式会社. 重質炭酸カルシウム高機能な塗工顔料. http://www.shiraishi.co.jp/calcium/product/paper/reference/file/200610_01.pdf, (参照 2009-10-9).
 - 5) 技術情報協会編, 山田英明, “最新『顔料分散』実務ノウハウ・事例集”, 技術情報協会 (2005) p.454.
 - 6) 林克洋, 東亜合成研究年報TREND, **8**, 16 (2005).
 - 7) 川口正美, 色材協会誌, **78**, 6, 276 (2005).
 - 8) 大島広行, 色材協会誌, **77**, 7, 328 (2004).