

高度顔料分散システムの研究開発

Development on High-grade Wet-grinding System



生産技術研究部
庫本睦雄
Mutsuo
Kuramoto



生産技術研究部
松本宏幸
Hiroyuki
Matsumoto

SUMMARY

Nowadays, demand to higher image clarity and advanced design on coating films has been increasing. Responding to such demand, much finer pigment particle size by use of wet-grinding process is required. In so doing, grinding time has been getting longer and input energy larger. This tendency has been enhanced particularly in production process of water-borne paints.

We have, so far, tried to develop a series of efficient and advanced grinding system for the purpose of, not only achieving advanced dispersions, but also saving production lead-time and grinding energy. Finally, we have developed advanced wet-grinding system achieving the both purposes. The system is designed to use 0.1mm media and is suitable for re-circulation process with a high flow rate.

要 旨

塗膜の高鮮映性、高意匠性への要求が高まり、顔料粒子をより微細に分散することが求められている。それに伴い、顔料分散に要する時間が長くなり、投入エネルギーも大きくなる傾向にある。この傾向は、塗料の水性化に伴いますます顕著になってきている。当社では、生産リードタイム、顔料分散に要するエネルギー（電力）を大幅に削減すると同時に、より高度の顔料分散を達成することを目的として効率的な高度顔料分散システムの開発をおこなってきた。その結果、0.1mmの小径メジアを使用したビーズミルによる大流量循環分散システムを開発し、顔料の高分散化と同時に、分散エネルギーの削減および分散時間の短縮という目標を達成することができた。

1. はじめに

顔料分散に関する技術は、安定な分散系を得るための顔料、溶剤、樹脂間の物理化学的相互作用を制御する技術と、分散機を効率的に使用するための技術に分けられる。前者に関しては塗料メーカーである当社の専門とする分野であり、多くの研究成果をあげてきたが、後者に関しては市販の分散機を評価し使い分けること、あるいは若干の改良を加えることで対応してきた。しかしながら、高度分散への要求に答えるためには、当社独自の分散機及び分散システムの開発が不可欠であると考え研究開発を進めてきた。その結果、極小径メジアを用いた大流量循環分散による高度顔料分散システムを開発した。

2. ビーズミルによる顔料分散

2.1 ビーズミル

ビーズミルは塗料の顔料分散に最も多く用いられ、20～0.5mmのガラス、セラミック、スチール等のビーズをメジアとしてミルベースと共に攪拌し、顔料粒子を微細化する連続式分散機である。周速8～16m/sで高速攪拌することから、他のメジア型分散機に比べて格段に生産性の高いことが特徴であるが、一方、高速攪拌によってミルベースの流れにショートパスが生ずるため、ミル中で直ちに出口に直行する顔料や逆に長時間ミル中で揉まれる顔料など、それらの滞留時間分布はブロードになるという問題がある。

図1に代表的なビーズミルを図示している。この中でローター回転によりスクリーン面上に生ずる遠心力を利用して、ミルベースとメジアを分離するダイナミックセパレーション機

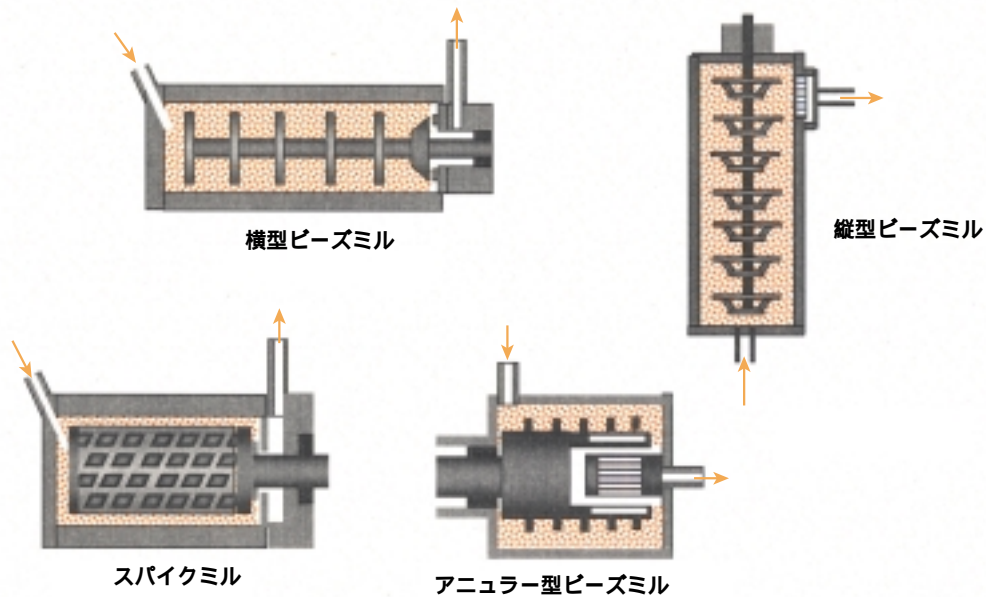


図1 各種ビーズミル

構を備えたアニュラー型ビーズミルの登場により、小径メジ
アを用いた大流量循環分散が可能となりビーズミルの分散
レベルが飛躍的に向上したことが特筆される¹⁾。

2.2 分散システム

滞留時間分布がブロードであると、分散終了後の顔料粒
子の粒度分布もブロードになる。高度分散には、微細に分
散することと同時に、粒度分布をシャープにすることが求め
られる。したがって、ビーズミルによる高度分散には、多重
パスにより滞留時間分布をシャープにすることが不可欠とな
る。

その方法としては、供給槽と受け槽を交互に切り替えなが
ら複数回ミルへの導入を切り替えるパス方式、複数のビー
ズミルを直列に連結する連結方式、循環槽とビーズミルの間
で循環することにより多重パスする循環分散方式がある。
現状では、作業性、品種切り替えの容易さから循環分散が
主流となってきている。循環分散では分散機で分散された
顔料ペーストを供給側へ戻すため、同じ処理流量では他の
方式に比べて効率は悪くなる。それ故、大流量で処理しパ
ス回数を多くする必要がある。

また、同時に循環槽の攪拌では停留部分、短絡のないこ
とが不可欠である。

2.3 ミルベース(顔料)の滞留時間分布

滞留時間分布を表すには完全混合槽列モデルと拡散モ
デルがあるが²⁾、各分散システムにおける滞留時間分布を
計算する場合、拡散モデルを用いると複雑であり、ここでは
完全混合槽列モデルについて述べる。

完全混合槽列モデルにおいては、槽内は均一に混合され
ており槽から流出する流体中の濃度は槽内の濃度に等しい

として、滞留時間分布を完全混合槽の列数nで表す。

完全混合槽n列の滞留時間分布 $F_n(t)$ は次式で表すことが
できる。

$$F_n(t) = \frac{[n/(n-1)!] (n-1)^{n-1} \exp(-n t / (V_B/Q))}{n!} \quad (1)$$

$$= t / (V_B/Q) \quad (2)$$

ここで、 V_B はビーズミルの空間容量、 Q は流量、 t は滞留時
間、 $t / (V_B/Q)$ は無次元滞留時間である。図2に完全混合槽列モデルの滞留時間分布を示している。ビーズミルの滞留時間分
布は通常、槽列2~3程度でありかなりブロードである。

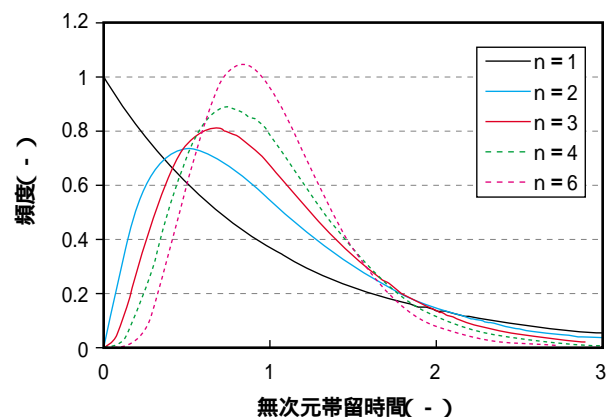


図2 完全混合槽列モデル

循環分散方式における滞留時間分布は循環槽を完全混
合槽とした場合、パス回数分布と各パス毎のミル内滞留時
間分布を積算して近似的に表すことができ、次式のように表
せる。

$$P_n(t) = \frac{(Qt/V)^n}{n!} \exp(-Qt/V) \times F_n(t) \quad (3)$$

$$= \frac{1}{n!} [(V_b/V)t]^n \exp(-Qt/V) \quad (4)$$

ここで、 $P_n(t)$ は循環分散方式におけるビーズミル内滞留時間分布、 $F_n(t)$ はビーズミル n パスしたものの滞留時間分布であり、ビーズミルの滞留時間分布を表す槽列数にパス回数を掛けた槽列数の滞留時間分布に相当する。 Q は循環流量、 V はミルベース容量、 t は分散時間、 V_b はビーズミル空間容量、そして τ はビーズミル内滞留時間、 τ_b は無次元化したビーズミル内滞留時間である。図3に循環流量の増加により滞留時間分布がシャープになることを表した計算例を示している。循環流量を増やして滞留時間分布をシャープにすることが高度分散には必要となる。

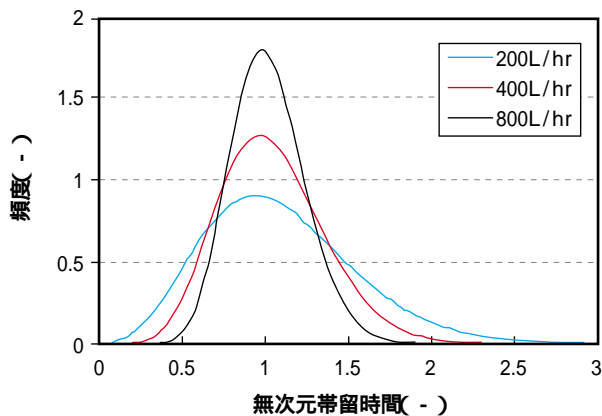


図3 循環分散における滞留時間分布

2.4 メディア径の効果

滞留時間分布とともに、ビーズミルの分散性能に大きく影響するのはメディア径である。ビーズミル内では、メディア同士が衝突、あるいは接触する際に、顔料凝集粒子がメディア間に挟まれることにより解砕が進むものと考えられる(図4) 従って、メディアの個数及びメディア間距離と顔料凝集粒子径との比が重要となる。メディア間の平均距離とメディア径の比は次式で表せる。

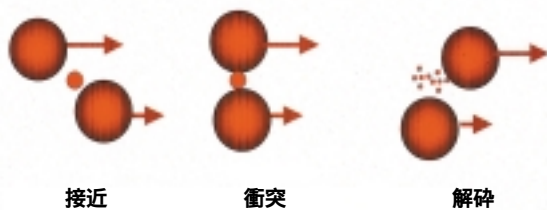


図4 分散過程

$$\tau/d = \tau_b^{1/3} - 1 \quad (5)$$

ここで、 τ はメディア間平均距離、 d はメディア径、 τ_b はメディア充填率である。ビーズミルにおけるメディア充填率は0.75~0.9程度であり、 τ/d は0.04~0.10の範囲となる。従って、メディア径の1/10~1/20程度の径の顔料凝集粒子が最も効率良く分散されると考えられ、サブミクロンの分散にはできるだけ小径のメディアを用いることが望ましい。また、容積当たりのメディア個数はメディア径の3乗に反比例するから、メディア径が小さいほどメディアの個数が多くなり、分散速度は速くなる。

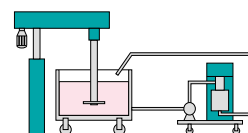
以上のように高度分散には可能な限り小径のメディアを使用することが好ましく、最近、セラミックコンデンサー等の電子部品分野では、0.05mmのジルコニアビーズも使用されている。

しかしながら、塗料分野においては、分散媒体の粘度が高いことからミルベースとメディアの分離が難しく、0.1mmのジルコニアメディアが限界であると考えられる。

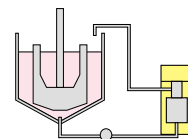
一方、ビーズミルに供給されるミルベースは高速ディゾルバーで樹脂溶液と顔料を混合攪拌することにより作られる。高速ディゾルバーによる分散では顔料粒子は、数10~200 μ m程度であり、0.1mmのメディアで分散するには大きすぎる。0.1mmのメディアで効率良く分散するには、あらかじめメディア径の十分の一である10 μ m程度に分散しておく必要があり、1.0mm程度のメディアを用いたビーズミルによる前分散が不可欠となる。

3. 高度顔料分散システム

ビーズミルを用いて高度の顔料分散を効率的に行うには、前述したように大流量循環分散方式により滞留時間分布をシャープにすること、及び1.0mmメディアによる前分散、0.1mmメディアによる微細分散の二段分散することが必要である。今回、開発した高度顔料分散システムは、前分散用大流量循環分散型ビーズミル、0.1mmメディアを使用



前練り・前分散システム



小径メディア仕様大流量循環分散システム

図5 高度顔料分散システム

した微細分散用大流量循環分散型ビーズミル、および循環槽用攪拌機から成り、**図5**に示したようになる。

3.1 前分散用ビーズミルの開発

高速ディスパーで前練り分散された顔料の2次粒子径が数10~200 μm のミルベースを10 μm 程度に大流量循環分散方式で分散するためのビーズミルを開発した。さらに小型化することにより移動式とし、前練り槽を循環槽として兼用することにより工程を簡略化している。小型でも大流量循環分散が可能とするため、通常のビーズミルの数十倍の処理流量が得られる機構になっている。

このビーズミルは、スパイク状の突起と多数のスリットを持つアニューラー型ローターにより、小型で大きな処理流量が得られる。スパイク状の突起によるスクリー効果と遠心力により、ローターの外周部と内周部の間に強力な循環流が生まれる(**図6**)³⁾。ローター外周の上部より入ったミルベースはこの循環流により、出口であるローター内側上部に設けられたスクリーンに運ばれる。即ち、メジアの強力な循環がミルベースをミル入口から出口に運ぶ役割を果たすことが出来る。このミルはKEYミル⁴⁾と呼ばれ、前分散用としてだけでなく、変量生産、小口生産、及び沈降性顔料の分散に適したビーズミルとしても使用され高い評価を得ている。

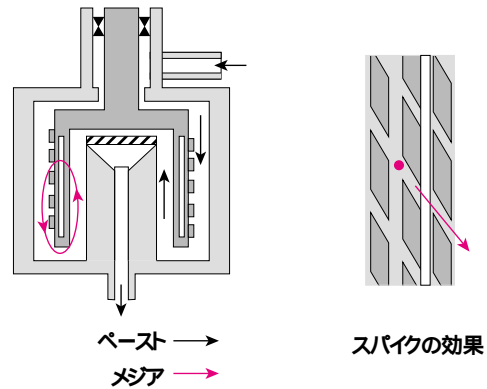


図6 前分散用ビーズミル(KEYミル)

3.2 極小径メジア対応循環分散用ビーズミルの開発

塗料の顔料ペーストは高粘度系が多いため、0.1mmのジルコニアメジアを使用して大流量循環分散するためには、強力な遠心力でメジアとペーストの分離を行う必要がある。前述のアニューラー型ローターとスクリーンを組み合わせたダイナミックセパレーション方式では困難であり、そこで開発したのが、**図7**に示した二軸遠心分離機構を備えたビーズミルである⁵⁾。アニューラー型ローターと遠心分離機は同芯二軸であり、各々独立に回転することができる。遠心分離機でメジアと分離されたペーストは、中空ローター軸の内側を通り、上部に設けられた孔から排出される。

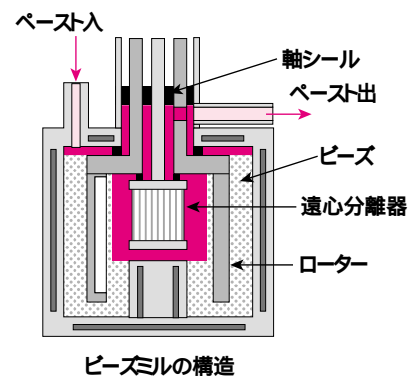


図7 二軸遠心分離式ビーズミル

図8に示した装置により、この二軸遠心分離式ビーズミルの処理流量の限界を求めた。ミル出口に取り付けた金網ストレーナーと圧力センサーによりメジアの漏れが検知される。

ミル容量1.5Lのテスト機で、粘度150mPa·sのワニスで800L/hrの流量で運転しても、0.1mmジルコニアメジアが漏れないことを確認した。これは同程度の容量で市販の0.5mmジルコニアメジアを使用した大流量循環分散用ビーズミルの2~3倍の処理流量である。二軸遠心分離機構の採用により、0.1mmメジアを採用した大流量循環分散が可能となった。

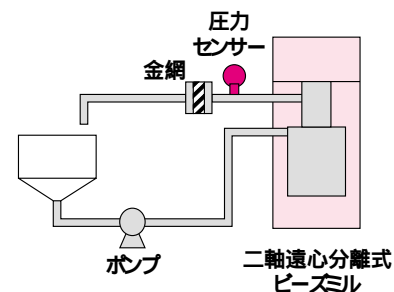


図8 限界流量の測定

3.3 循環槽用攪拌翼の開発

循環槽用として当社が開発したのが**図9**に示した攪拌翼であり、MRS(Mixer for Re-circulation System)翼と呼ばれている^{1,6)}。この翼はアンカー翼と大型バドル翼の中間的な特性を持たせることにより、循環槽に適した攪拌翼となっている。

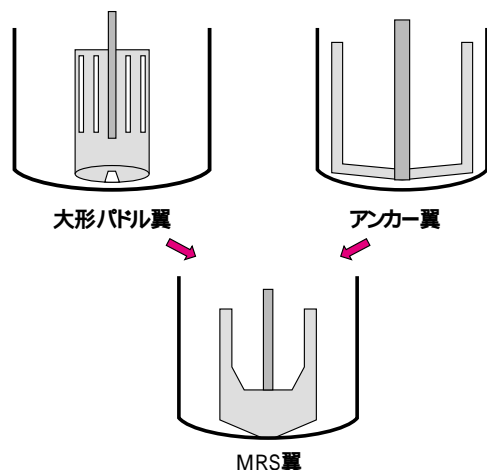


図9 MRS翼の開発

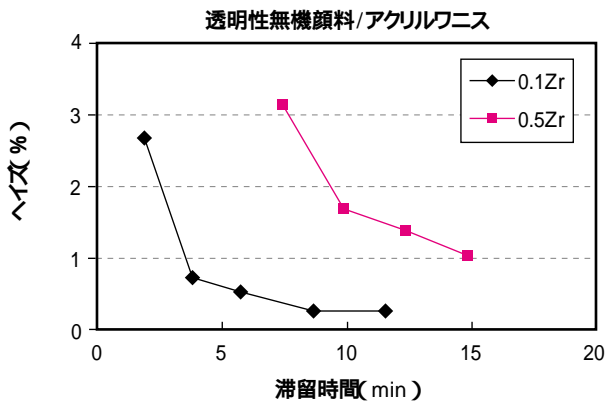


図10 分散性能(その1)

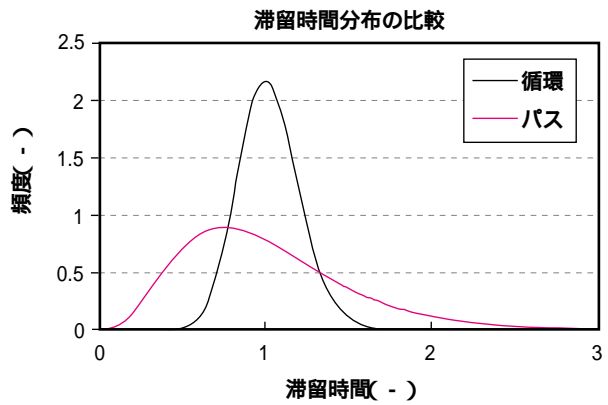


図14 滞留時間分布の比較

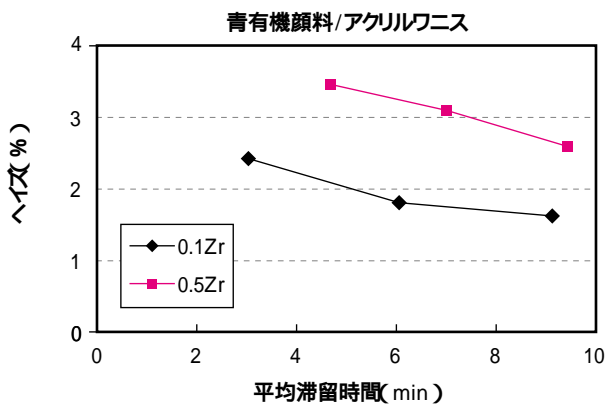


図11 分散性能(その2)

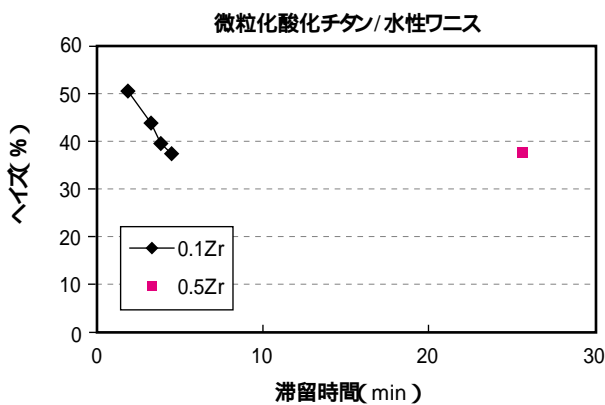


図12 分散性能(その3)

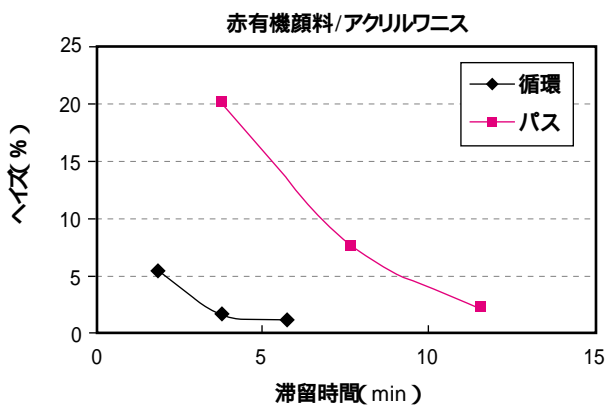


図13 循環分散とパス分散の比較

塗料のミルベースには、顔料分散度が進むにつれて構造粘性が高くなるものが多いため、循環槽の攪拌においては、循環槽壁面近傍に構造粘性による停留部が生じないような構造を必要とする。アンカー翼は槽壁面の流動を促進するための翼であるが、翼の内側は翼と共に回転するだけで、混合性能は極めて悪い。一方、大型パドル翼は、翼下部のパドルにより発生する強力な上下方向の循環流により混合性能は優れているが、構造粘性が大きい場合は、アンカー翼に比べると槽壁での流動が悪くなる。さらに、循環槽は槽上部から液が入り、下部から排出される流通系であるため、大型パドル翼の強力な上下循環流は短絡の原因となる。

MRS翼はアンカー翼と大型パドル翼の特徴を活かした攪拌翼であり、構造粘性の高いミルベースでも槽壁面に停留部を生じないこと、及び上下循環流を抑え循環槽において短絡が無いことが特徴である。さらに、構造が簡単であり洗浄性に優れている。既に、実ラインで循環槽用攪拌翼として多くの実績がある。

4. 分散性能の評価

3種類のミルベースを高度顔料分散システムで分散し、0.5mmジルコニアメジアを用いて大流量循環分散したものと比較した。前分散用のピーズミルはミル容量1.3Lでメジアは1.3mmガラスピーズを用い2000L/hrの処理流量で循環分散した。二軸遠心分離式ピーズミルは0.1mmジルコニアメジアを使用し、300kg/hrの処理流量で大流量循環分散した。

分散レベルの評価は塗膜のヘイズ値測定で行った。ヘイズ値が低いほど、顔料粒子による光散乱が少なく、微細に分散されていることを示している。いずれの場合も、二軸遠心分離式ピーズミルにより0.1mmメジアで分散したものは、短いミル滞留時間でヘイズが下がり数倍の分散速度を有していること、及び高度に分散が進んでいることが判る(図10、11、12)。また、同レベルの分散度を得るのに要する分散エネルギーは0.5mmジルコニアメジアを使用した場合に比べて数分の一に削減されていた。

さらに、二軸遠心分離式ミルを用いて、処理流量10kg/hrの繰り返しパス方式で3パスまで分散した結果と、300

kg/hrで大流量循環分散した結果を比較した(図13)大流量循環分散により、分散効率が数倍良くなっていることが確認できる。各々の最終分散品の滞留時間分布を計算して比較すると、図14のようになり、滞留時間分布をシャープにすることが、分散効率のアップに重要であることが判る。

5. まとめ

小型でかつ効率的な前分散用ビーズミルであるKEY ミル、0.1mmジルコニアメジャを使用し大流量循環分散可能な二軸遠心分離式ビーズミル、そして循環槽用攪拌翼であるMRS翼の開発により、効率的な高度顔料分散システムが開発できた。

6. おわりに

言うまでもなく当社は塗料メーカーであり独自にこれらの機器を製作することはできない。基本的なアイデアを出し特許出願の後、具現化や実用化には分散機メーカーの御協力を頂いている。御協力頂きました各分散機メーカー様には、この場をお借りしまして厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) アシザワ・ファインテック 謹 “カタログ”
- 2) S.Nagata: "Mixing" p.215 235 Kodansha
- 3) 松本宏幸、庫本睦雄: 塗料の研究 No137, P38(2001)
- 4) 譚井上製作所 “カタログ”
- 5) 特開2002 306940号公報
- 6) 特許 第3189047