

刃裏もれ改良ペースト塩ビグレードの開発

磯 田 茂 紀
深 町 正 人
岡 山 克 成
吉 田 信 一

Development of PVC paste Improved Spitting

Shigeki ISODA
Masato FUKAMACHI
Katsushige OKAYAMA
Shinichi YOSHIDA

Polyvinyl chloride paste sol, when subjected to the coating process run at high speed, may cause cumulative adhesion of the sol onto the reverse side of the blade in the coating machine, referred to as “spitting.” We investigated how to suppress this phenomenon, with particular regard to the normal stress difference of the PVC paste sol used. We found that, within the high-shear rate region, normal stress difference PVC sol tended to increase with regard to the increase in the shear rate. Normal stress differences varied depending on the resin and increase in the normal stress difference led to occur spitting in a short time. Further, average particle diameter and particle size distribution of the PVC paste sol affected spitting characteristics. Based on those findings, we investigated the optimization of the particle size distribution of PVC paste that governed the compatibility of material characteristic requirements with anti-spitting performance, and successfully developed a wall paper-grade PVC paste. The new grade thus developed shows improvement in spitting suppression, an increase in processing speed, and a decrease in the amount of diluent required. Consequently, it is expected to contribute to both TVOC reduction and cost reduction.

1. はじめに

[1] ペースト塩ビ及び壁紙加工について

特殊塩ビと呼ばれるペースト加工用塩化ビニル樹脂（ペースト塩ビ）は、球状の微細粒子で構成される¹⁾ため、可塑剤に容易に分散しゾル状態となる。このため常温での賦形が可能であり、この特徴を活かしてコーティング、ディッピング、キャスト、モールドなどの加工法で、ビニル壁紙、床材、手袋、自動車用アンダーコートなどの様々な成型品に利用されている。約12万T/年の国内需要のうち、約5割がビニル壁紙用途、約3割が床材用途となっている。

主要な用途であるビニル壁紙はFig. 1に示すように、ペースト塩ビを各種配合剤と混練しペースト塩ビゾル（ゾル）を作製する混練工程、ゾルを裏打紙上に均一にコーティングして成型する原反作製工程、意匠性を付与する印刷工程、塩ビ層を加熱・発泡してボリューム感を付与する発泡工程、発泡体に凹凸を付与して更に意匠性を付与するエンボス工程を経て製造される。

ペースト塩ビ、分散媒体である可塑剤、充填剤、顔料、発泡剤、安定剤、コーティング加工に適した粘度特性を付与するための希釈剤を混練して得られたゾルは、液状分の中にペースト塩ビ、炭酸カルシウムが分

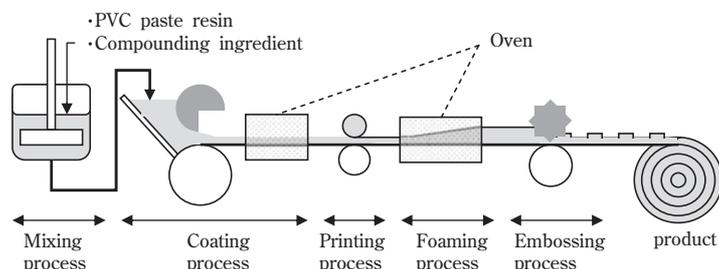


Fig. 1 Typical product process of wall paper

散した濃厚な固液分散系となっており、非ニュートン流動を示す特徴がある。

ビニル壁紙の製造に際して、このゾルは裏打紙に薄くコーティングされる。一般的に、その塗布厚は約0.1~0.2mm、ライン速度は数十~数百m/min.程度であり、加工時に加えられるせん断速度は、例えば、ライン速度=100m/min.、クリアランス=0.2mmの場合、約 $8 \times 10^3 \text{sec.}^{-1}$ に達する。この様にコーティング工程では、非ニュートン流体であるゾルを高速加工するため、ゾルは適切な流動特性を示さなければならない。

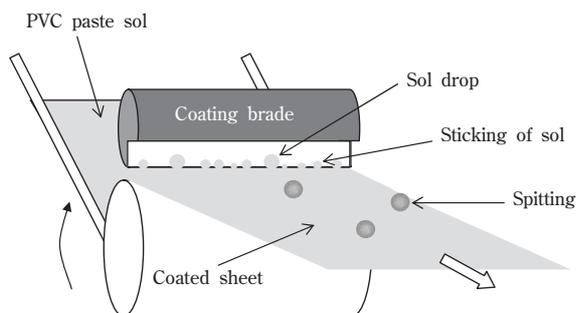


Fig. 2 Picture of spitting

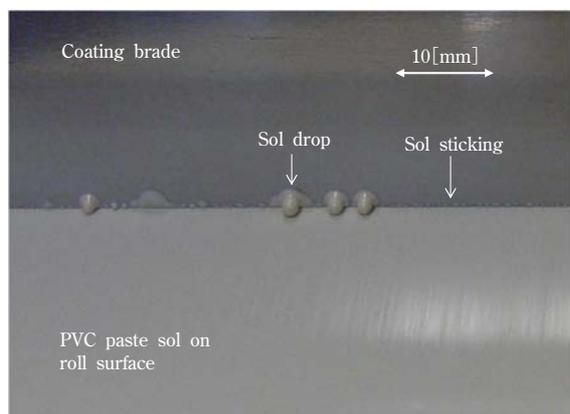


Fig. 3 Photograph of spitting (Testing machine in laboratory)

[2] ゾルコーティング時の刃裏もれ現象

ゾルを高速コーティングする際の課題の一つに、コーティングコーターの刃裏面へゾルが付着する現象(刃裏もれ)がある。

刃裏もれ現象は、Fig. 2、3に示すようにゾルのコーティングに際し、コーターの刃裏面にゾルが徐々に付着し、最終的にはゾル玉を形成し、これがコーティング面へ移行して欠陥となる現象である。この現象は、加工時のせん断速度アップ(コーティング速度アップ、塗布厚の減少)により顕著になる。

刃裏もれ現象は、希釈剤の添加でゾル粘度を下げた際に緩和されることから²⁾、高せん断速度下での粘度に依存すると考えられている。しかし、大粒子径のブレンド用樹脂を使用して低粘度化しても刃裏もれ現象が改善されないなど、高せん断速度下での粘度だけでは説明できない場合がある³⁾。

刃裏もれの発生に対して、高せん断速度下での粘度が影響すると考える以外に、原反の進行方向に対して刃裏もれが垂直な向きに生じるため、ゾルの粘性ではなく法線応力(弾性)が関係するとの考えが提案されている⁴⁾。これまでゾルの法線応力に関する報告はあるが^{5,6,7)}、いずれも比較的低いせん断速度領域での測定であり、刃裏もれとの関係は報告されていない。

そこで、我々は、実際の加工領域に相当する高せん断速度領域下(約 10^4sec.^{-1})でのゾルの法線応力に着目して、刃裏もれ特性とゾルの法線応力差の関連性を検討した。更に、ゾルの法線応力差に対するペースト塩ビの粒子径分布の影響を検討し、耐刃裏もれ性に優れたペースト塩ビの開発を行なった。

2. 実 験

[1] 刃裏もれ発生機構の推定

我々が推定した刃裏もれの発生機構をFig. 4に示す。

ゾルは塗布される際に瞬時に応力が付与される(Fig. 4-①)。例えばFig. 4に示す形状で、半径が100mmの刃を用いライン速度=100m/min.でゾルが塗

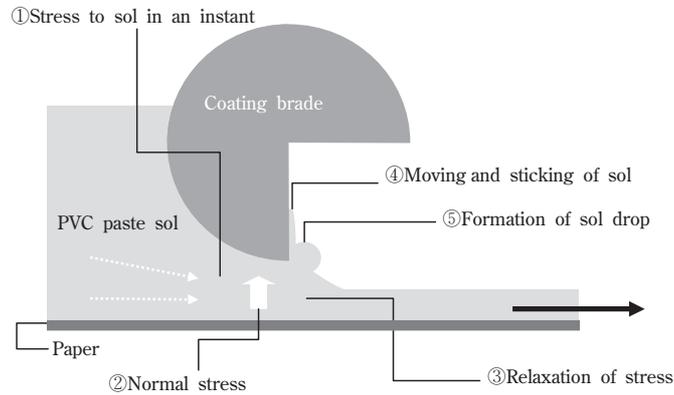


Fig. 4 Mechanism of spitting

布される場合、ゾルが刃の下部を通過するのに要する時間は0.06sec.である。

ゾルがコーター刃を通過する際に、せん断速度に応じた法線応力を発現し (Fig. 4-②)、刃を通過する瞬間に応力から開放される (Fig. 4-③)。その際に法線応力の大きさに応じてゾルが法線方向に移動し、ゾルの付着が生じると考えられる (Fig. 4-④)。コーター刃を連続的にゾルが通過するため、ゾルの付着が徐々に進行し、ゾル玉の形成・コーティング面への移行につながる と推測される (Fig. 4-⑤)。

[2] ペースト塩ビの作製

複数のシード粒子を用いた64℃でのシード重合により、粒子径及び粒子径分布の異なるラテックスを作製した⁸⁾。得られたラテックスを乾燥入口温度/出口温

度=110℃/50℃の条件で噴霧乾燥し⁹⁾、本研究に用いるペースト塩ビを作製した。なお、粉碎せずそのまま評価に用いた。サンプルP-PVC1~P-PVC6の特性値をTable 1に、粒子径分布のイメージ図をFig. 5、6に示す。

[3] ゾルの調整

ペースト塩ビ100重量部に対して、Table 2に示す配合剤を秤量し、ディスパーミキサー (特殊機工業製) を用い、2,000rpmで混練して十分分散させてゾルを調整した。

[4] 物性評価

(1) ラテックス粒子径の測定

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、屈折率1.16の条件にて2回

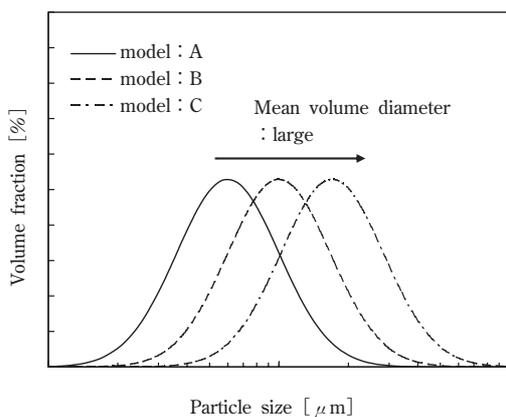


Fig. 5 Image of particle size

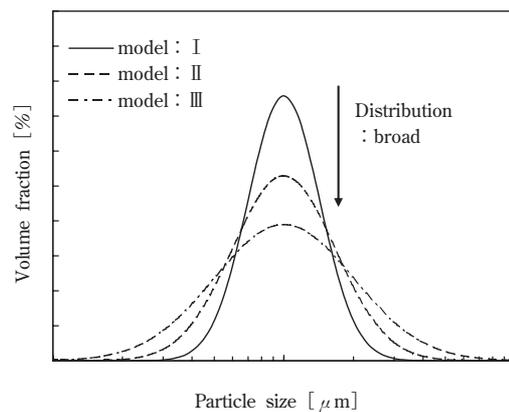


Fig. 6 Image of particle size distribution

Table 1 Properties of PVC paste resin samples

		P-PVC1	P-PVC2	P-PVC3	P-PVC4	P-PVC5	P-PVC6
Mean volume diameter of PVC latex	μm	1.36	1.37	1.33	1.52	1.44	1.46
Image of particle size	—	A	A	A	C	B	B
Image of particle size distribution	—	I	II	III	III	III	II

Table 2 Recipe

Compounding ingredient	Material	Product name	Parts by weight
PVC paste resin	poly vinyl chloride	—	100
Plasticizer	Di- (2-ethylhexyl) phthalate	DOP (J-PLUS Co.,Ltd.)	45
Filler	Calcium carbonate	BF-600 (BIHOKU FUNKA KOGYO CO.,LTD.)	70
Inorganic pigment	Titanium dioxide	R-650 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY Co.,Ltd.)	15
Stabilizer	Fatty acid soap of Ba/Zn	FL100 (ADEKA Co.)	3.0
Foaming agent	Azodicarbonamide	AZH-25 (OTSUKA CHEMICAL Co.,Ltd.)	4.5
Diluent	Alkanes, C10-C14	Shellsol-D40 (SHELL CHEMICALS JAPAN Ltd.)	15

測定し、その平均値を平均粒子径とした。

(2) 高せん断粘度の測定

調製したゾルを、2時間放置した後、キャピラリー粘度計Rheosol-CR100 (UBM社製) を用い、直径1.0mm、長さ24mmのノズルで23℃における粘度を測定した。せん断速度 $9,000\text{sec}^{-1}$ での粘度を高せん断粘度とした。

(3) 刃裏もれ特性

Fig. 7に示す、直径210mmのロールを有するテストコーター (平野金属製) を用いて刃裏もれ試験を行なった。ロールとナイフコーターのクリアランスが0.2mm、ロール表面とナイフコーターが垂直となるように配置し、ライン速度が100m/min.となる条件で、調整したゾルを連続的に供給した。ナイフコーター裏面からゾル玉がコーティング面へ移行するまでの時間を測定し、これを刃裏もれ時間とした。

(4) 法線応力差の測定

ゾルは粘弾性体であり、加えたせん断応力に垂直方向の法線応力が生じる。法線応力の指標となる第一法線応力差 (法線応力差) を粘弾性測定装置にて測定し

た¹⁰⁾。

調製したゾルを、2時間放置した後、粘弾性測定装置PhyscaMCR301 (AntonPaar社製) を用いて定常流動測定し、23℃にて法線応力差及び粘度測定を行なった。

3. 結果と考察

[1] ゾル粘度と法線応力差

Fig. 8に、粘弾性測定装置を用いて得られたゾルの粘度及び法線応力差のせん断速度依存性を示す。

ゾル粘度はせん断速度の増加に伴い上昇するダイラタントな挙動を示し約 $1,000\text{sec}^{-1}$ で極大値となり、その後せん断速度増加とともに一様に低下していく。ダイラタント挙動はゾル中のペースト塩ビ粒子が2次元配列から3次元配列へ転移するためと考えられている¹¹⁾。極大値以降の粘度低下は粒子間の距離が小さくなり充填性が増すためと考えられる。一般的に、ペースト塩ビの充填密度が大きいほど高せん断粘度が低くなることから理解される¹⁾。

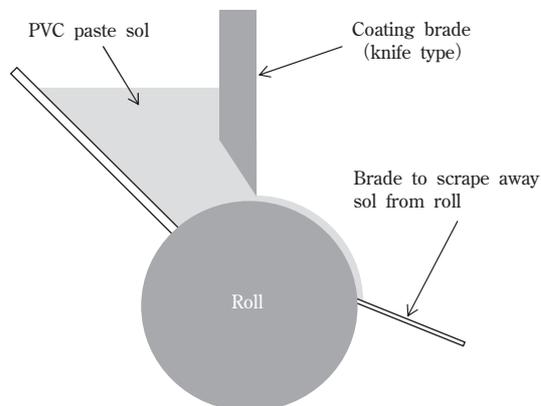


Fig. 7 Spitting testing machine

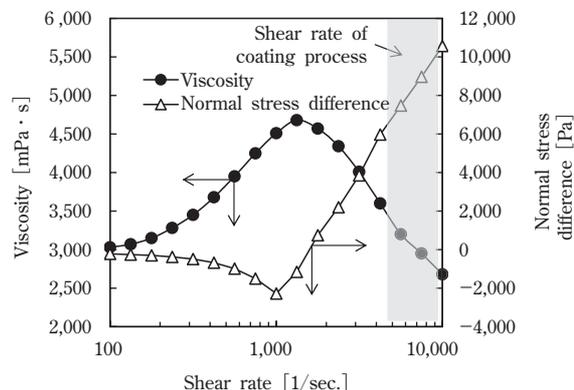


Fig. 8 Shear rate dependence on viscosity and normal stress difference of P-PVCl

一方、法線応力差は粘度の極大値近辺までは負の値を示しながら低下し、それ以降に増加する傾向を示す。法線応力差が負の値となる理由は未だ明確となっていないが、粒子の回転運動に伴う浸透圧の影響が提案されている⁵⁾。加工時に相当する5,000sec.⁻¹以上のせん断速度領域において、せん断速度の増加とともに法線応力差は単調に増加し、大きな法線応力差を示すことが明らかとなった。法線応力差の増加はせん断力により加えられたエネルギーの貯蔵を意味し、粒子間距離の減少、粒子の回転運動の増加、粒子配置の再構築によるエントロピーの減少などにより生じると考えられる。

ゾル中でのペースト塩ビの粒子間距離、回転運動、粒子配置はペースト塩ビの平均粒子径、粒子径分布に依存すると考えられる。そこで、平均粒子径及び粒子径分布を変化させたペースト塩ビを用い、ゾルの法線応力差及び刃裏もれ試験を行なった。

[2] 法線応力差と刃裏もれの関係

Table 3 にP-PVC1~6の法線応力差と刃裏もれ時間を、Fig. 9, 10に刃裏もれと法線応力差、高せん断粘度、平均粒子径の相関を示す。

刃裏もれ時間は高せん断粘度と相関せず、法線応力差との相関関係が認められた。そのため、法線応力差

の低減により、刃裏もれ特性の改善が可能と考えられる。

P-PVC1、P-PVC2、P-PVC3及びP-PVC5、P-PVC6は平均粒子径がほぼ同等であるが、粒子径分布が異なるサンプルである。平均粒子径が同等の場合、分布が広いほど法線応力差が小さくなる傾向となった。分布が広い場合は平均粒子径が小さいほど法線応力差が小さくなった。

このことから、刃裏もれ特性はペースト塩ビの平均粒子径及び粒子径分布により決定されると考えられる。

4. K75Zの特徴

我々は、上記検討を踏まえ、壁紙物性と法線応力差を両立すべく粒子径分布の最適化を行い、耐刃裏もれ特性に優れる壁紙用ペースト塩ビ リューロンペーストK75Zを開発した。

Table 4 に物性値を示す。リューロンペーストK75Zは当社従来品が有する良好な壁紙物性を維持したまま、耐刃裏もれ性を大幅に改良している。本グレードを用いることで、加工速度のアップによる生産性向上及び希釈剤低減による低TVOC化と低コスト化に寄

Table 3 Normal stress difference and spitting time

	P-PVC1	P-PVC2	P-PVC3	P-PVC4	P-PVC5	P-PVC6
Mean volume diameter of PVC latex μm	1.36	1.37	1.33	1.52	1.44	1.47
Image of particle size	A	A	A	C	B	B
Image of particle size distribution	I	II	III	III	III	II
Viscosity at 9,000sec. ⁻¹ a)	2,800	2,500	2,600	2,200	2,300	2,700
Spitting time	60	260	650	160	170	90
Normal stress difference at 8,500sec. ⁻¹	9,600	7,500	6,800	8,100	7,600	8,900

a) Measured by capillary rheometer

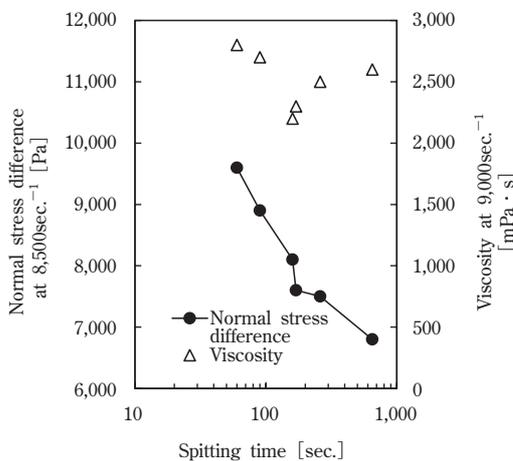


Fig. 9 Correlation of spitting time and viscosity

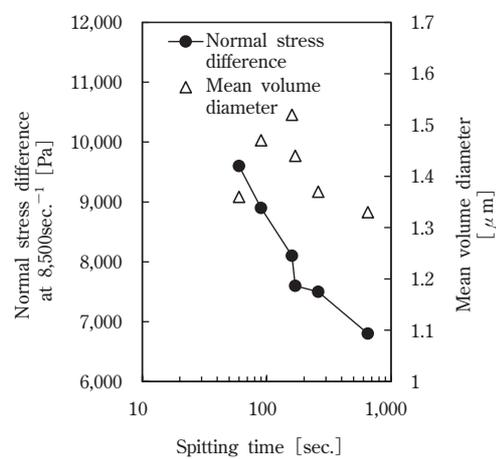


Fig.10 Correlation of spitting time and mean volume diameter

Table 4 Properties of new Ryron®Paste K75Z

		Ryuron®Paste K75Z	Conventional Grade
Normal stress difference	Pa	7,200	7,900
Spitting time	sec.	410	140
Viscosity at 5.1sec. ⁻¹ (low shear rate)	mPa · s	1,700	1,600
Viscosity at 9000sec. ⁻¹ (high shear rate)	mPa · s	2,400	2,300
Surface flatness of PVC foam a, b)	—	Excellent	VeryGood
Yellow index of PVC foam c)	—	8.6	8.6
Magnification of foaming d)	—	6.3	6.3

a) Foam preparation : Coating sol in 0.15mm sheet on paper and heating it for 8sec. at 190°C in oven. And heating it 35sec. in oven at 230°C

b) Observation of foam surface

c) Measured form by color measurement instrument

d) [Foam thickness without paper] / [Sheet thickness without paper]

与できると期待される。

5. まとめ

ペースト塩ビゾルの刃裏もれ特性の向上検討に際し、ゾルの法線応力差に着目した。これまで行なわれなかった高せん断領域でのゾルの法線応力差の測定を行い、これが刃裏もれ現象と相関することを明らかにした。また、法線応力差がレジンの粒子径分布の影響を受けることがわかった。

これらの検討を踏まえ、粒子径分布を最適化することで耐刃裏もれ性を改良した壁紙用ペースト塩ビリユーロンペーストK75Zを開発した。

6. 文 献

1) 吉田信一、松本洋二、東ソー研究・技術報告、**46**、41 (2002)

2) 及川成彦、中村栄太郎、羽田信英、色材、**54** (9)、537 (1981)

3) 黒田禎樹、特許第3339103

4) 原崎勇次、コーティングのトラブル対策、57 (1993)

5) N. Nakajima and E. R. Harrell, J. Applied Polymer Sci., **103**, 2769 (2007)

6) N. Nakajima and E. R. Harrell, J. Colloid and Interface Sci., **238**, 116 (2001)

7) N. Nakajima and E. R. Harrell, J. Colloid and Interface Sci., **254**, 362 (2002)

8) 吉田信一、岡山克成、特許第4274098

9) 磯田茂紀、吉田信一、岡山克成、特開2004-339349

10) 小野木重治、化学者のためのレオロジー、33 (1982)

11) R. L. Hoffman, Adv. Coll.Interface Sci., **17**, 161 (1982)

著 者

氏名 磯田茂紀

Shigeki ISODA

所属 南陽研究所

ゴム・ペースト塩ビ分野

ペースト塩ビグループ

氏名 深町正人

Masato FUKAMACHI

所属 南陽研究所

ゴム・ペースト塩ビ分野

ペースト塩ビグループ

氏名 岡山克成

Katsushige OKAYAMA

所属 南陽研究所

ゴム・ペースト塩ビ分野

ペースト塩ビグループ

氏名 吉田信一

Shinichi YOSHIDA

所属 南陽研究所

ゴム・ペースト塩ビ分野

ペースト塩ビグループ

グループリーダー