

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高効率フッ素表面改質装置の開発および低環境負荷型微分散性顔料の合成」

研究開発成果等報告書

平成 22 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 東洋炭素株式会社

目次

『高効率フッ素表面改質装置の開発および低環境負荷型微分散性顔料の合成』

第1章

研究開発の概要 p.1

- 1-1. 研究開発の背景
- 1-2. 研究目的および目標
- 1-3. 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名）
- 1-4. 成果概要
- 1-5. 当該プロジェクト連絡窓口

第2章

フッ素処理による顔料の表面改質技術の構築 p.11

- 2-1. 緒言
- 2-2. 処理顔料の選定
- 2-3. 顔料のフッ素処理条件の反応性評価
- 2-4. 顔料と処理ガスの安全性評価
- 2-5. まとめ

第3章

フッ素表面改質装置の制御技術の構築 p.23

- 3-1. 緒言
- 3-2. 顔料投入、取り出し機構の設計
- 3-3. 制御システムの設計
- 3-4. まとめ

第4章

フッ素反応容器の設計と開発

p.35

- 4-1. 緒言
- 4-2. フッ素反応容器の設計と開発
- 4-3. 安全装置の設計と組み込み
- 4-4. 処理後のガス無害化機構の開発
- 4-5. まとめ

第5章

フッ素反応容器による微分散性顔料の合成

p.49

- 5-1. 緒言
- 5-2. フッ素反応容器での顔料の処理
- 5-3. 処理後の顔料の特性評価
- 5-4. 装置運転条件の最適化
- 5-5. まとめ

第6章

全体総括

p.58

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景

インクジェットプリンターについては、すでに一般市場に広く行き渡り汎用性も高く、一般家庭においても導入できるぐらい安価な機械となっている。当初、発売されたプリンターは、黒色インクのみを搭載し、印字性能もドットインパクト印刷機と変わらない「線が点の集まりであることが目で見て判るレベル」であった。インクとハード両面での改良が進み、インクの噴出量の微細化に伴い解像度が向上し、モノクロ印刷だけだった印刷機がカラーインクを搭載して、フルカラー印刷も可能となった。当初のインク噴出量は、数 10 pL だったが、最近では 1 pL まで低減されてきた。これまで、インク噴出量の微細化は、ハード側の進化もあったがインクのパフォーマンスによるところが大きかった。インク噴出量を微細化するにつれて、インクの均一分散性が重要な性能である。

一般に、顔料分散は、顔料、樹脂、溶剤が相互に関連しているとされており、それらの組み合わせ等により、顔料分散性向上のための手法[1]が確立されてきている（図 1-1 参照）。特に、インクジェットプリンター用インクは、顔料の中でも非常に細かな粉体として分類され、一般的な顔料の状態である凝集状態（一次粒子が静電的に集まった状態）では、透明感のある鮮明な色調を出せないため、一次粒子に近づくまでその粒子を分散する必要がある。

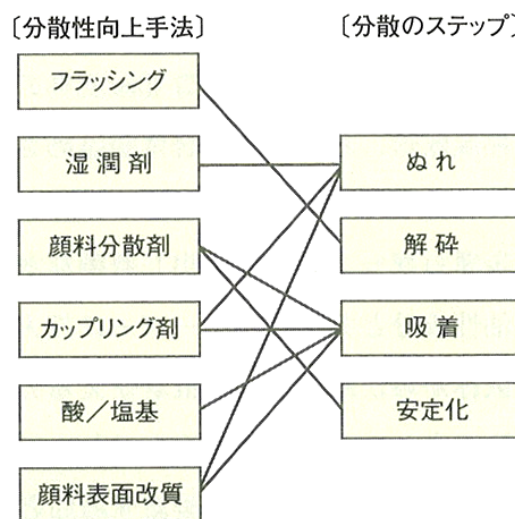


図 1-1 顔料分散性向上の手法
中道敏彦著、図解入門よくわかる顔料分散、p.85より引用

インクが不均一であると、当然印刷物の斑となり、写真等の高精細な印刷を要求する用途への使用ができないことが問題となる。これを改善するために、以下のような方法が行われ

ている。

① 物理的な攪拌

② 湿潤剤、顔料分散剤、顔料誘導体といった有機化合物を添加

これら従来技術の問題点を以下に示す。

① 時間経過と共に沈殿（均一分散性の低下）

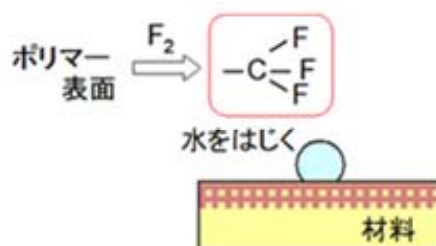
② 表面張力の低下による、インク滴の真球性の低下、噴出速度の低下

一部成分が揮発性有機化合物（VOC）や有害大気汚染物質（HAPs）の対象

これらの問題点を解決するための新規技術の開発が待ち望まれている。

東洋炭素株式会社では、フッ素を用いた気固反応によって、様々な材料の表面改質を進めてきた[2, 3]。フッ素ガスを取り扱う技術は、一般に広まっていない特殊技術であるが、材料の表面エネルギーを制御することで、対象となる材料の表面を図 1-2 に示すような反応により、親水化から疎水化まで改質することに成功している[4]。この技術を用いることで、顔料自体の表面を分散溶媒に対して適切な表面エネルギーに制御できる。これにより、長期間顔料の均一分散性を良好に維持できる。また、界面活性剤を用いずインクの表面張力を維持でき、インク滴の真球性、噴出速度を向上できる。くわえて、この方法は、使用する有機化合物使用量の低減にも繋がるため、昨今取り沙汰されている環境負荷低減に対する新しい対策として一石を投じることができるだろう。

(a) 撥水機能の発現



(b) 親水機能の発現

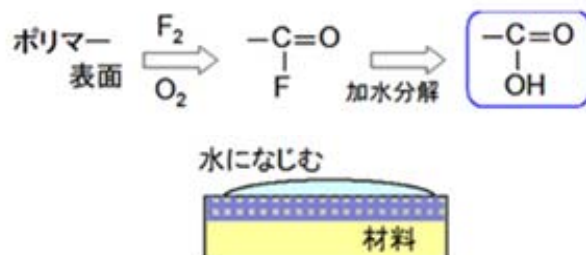


図 1-2 フッ素処理による表面改質のメカニズム
(a) 撥水機能の発現、(b)親水機能の発現

1-2. 研究目的及び目標

(1) 研究の目的

インク原料となる粉体は溶媒への濡れが悪く、溶媒中の分散性を向上させるために、色々な処理が試みられてきた。具体的には、物理的な攪拌や界面活性剤の添加である。これらの処理では、分散が持続しないことや溶媒への薬剤の添加により溶媒自体の物性が変化し、印刷能力の低下を招く、また、界面活性剤の使用が環境への影響が大きい等の欠点がある。そこで、フッ素を用いた表面改質による薬剤添加を必要としない低環境負荷型の微分散性顔料の合成を試みる。粉体は、表面積が大きく、結果としてフッ素と容易に反応するため、反応条件を十分に制御しないと過剰に反応する。また、フッ素は毒性が高く、装置外に漏らさないことが安全上重要である。処理対象となる粉体は容易に飛散し、かつ、フッ素ガスを導入する反応容器のため、密閉性を確保することも重要になる。これらの問題を抱えているため、これまで大量の粉体をフッ素処理できる装置は、供給されていない。

本研究事業では、東洋炭素株式会社が所有するフッ素処理技術の知見と、株式会社エル・テールが所有する装置開発技術により、上記 2 つの問題を解消できる装置技術・制御技術を構築するとともに、顔料を均一にフッ素で表面改質することによって、その顔料の表面エネルギーを制御する実用化技術を確立する。これにより顔料に対する微分散性、自己分散性を向上させるとともに、従来使用されていた分散剤などに置換わる環境に配慮した技術の構築を目指す。微粒子である顔料の気固反応であるため、粉塵爆発を考慮した安全で効率よく処理できる表面改質装置の構築が必要となる。これに対する知見を得るために、その要素となるガス反応容器を設計・製作し、顔料の表面改質を実施する。顔料のフッ素処理技術を開発すると共に、安全面・コスト面から安価に大量に処理できる装置作製のための技術構築として、フッ素反応容器を製作し、フッ素による顔料の表面改質技術を確立することを目的とする。

(2) 研究目標

本研究開発で実施される課題は、「15. 高機能化学合成に係る技術 (4) 印刷・情報記録に関する事項」に分類され、その高度化目標として、インク関連材料 顔料の「微分散性、自己分散性の向上」を目指す。

フッ素による顔料の表面改質技術を「新たな高機能化学合成技術の開発」として提案する。これは、「特定ものづくり基板技術高度化指針イメージ」内に示された実施方法内の(1) 高機能化に対応した研究開発の方向性、(4) 環境対応のための研究開発の方向性に該当する。

「分散性に対する向上」を目標とし、それを達成するために、まず、顔料の表面改質を実

施するための処理装置を開発する。続いて、これを使用して、微分散性を向上した顔料を合成する。この過程で発生する 2 つの研究開発項目について技術的目標値を定める。

(I) フッ素表面改質装置の開発

- ・ 提案する研究事業内で、プロトタイプ機を設計、開発する。
- ・ 顔料を 5 kg/日の速度で連続的に処理できる能力を目指す。
- ・ 粉塵爆発を生じても安全な処理装置となるように、安全機構を設ける。

(II) 微分散性を向上した顔料の合成

- ・ 50～100 nm の微細な顔料を、溶媒中で微分散する。
- ・ 界面活性剤を使用しない分散技術を構築する。

この目標を達成するために、以下の 4 項目に対する研究開発を株式会社エル・テールおよび東洋炭素株式会社で実施し、それらの要素技術の確立を目指した。

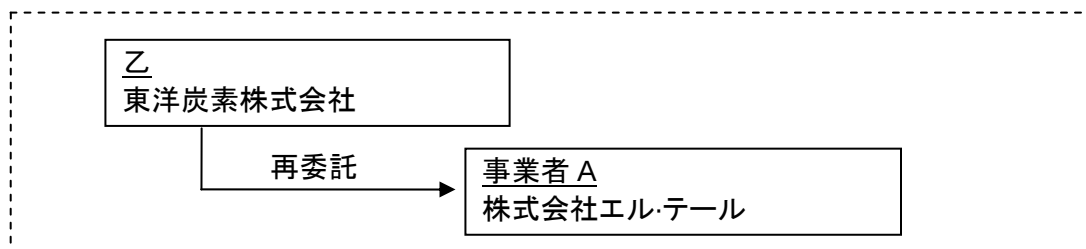
- ① フッ素処理による顔料の表面改質技術の構築
- ② フッ素表面改質装置の制御技術の構築
- ③ フッ素反応容器の開発
- ④ フッ素反応容器による微分散性顔料の合成

1-3. 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名）

(1) 研究組織

「高効率フッ素表面改質装置の開発および低環境負荷型微分散性顔料の合成」に関する委託研究開発事業は、甲 近畿経済産業局より委託され、乙 東洋炭素株式会社を中心となって実施した。また、再委託先として、株式会社エル・テールがその一部を実施した。研究組織の全体図を図 1-3 に示す。なお、委託研究開発事業は、プロジェクトリーダー(PL) 東洋炭素株式会社 技術開発本部 FC 開発部 部長 寺岡勝志とサブプロジェクトリーダー (SL) 株式会社エル・テール 代表取締役社長 長尾 國光が中心となって、実施およびその進捗管理がなされた。

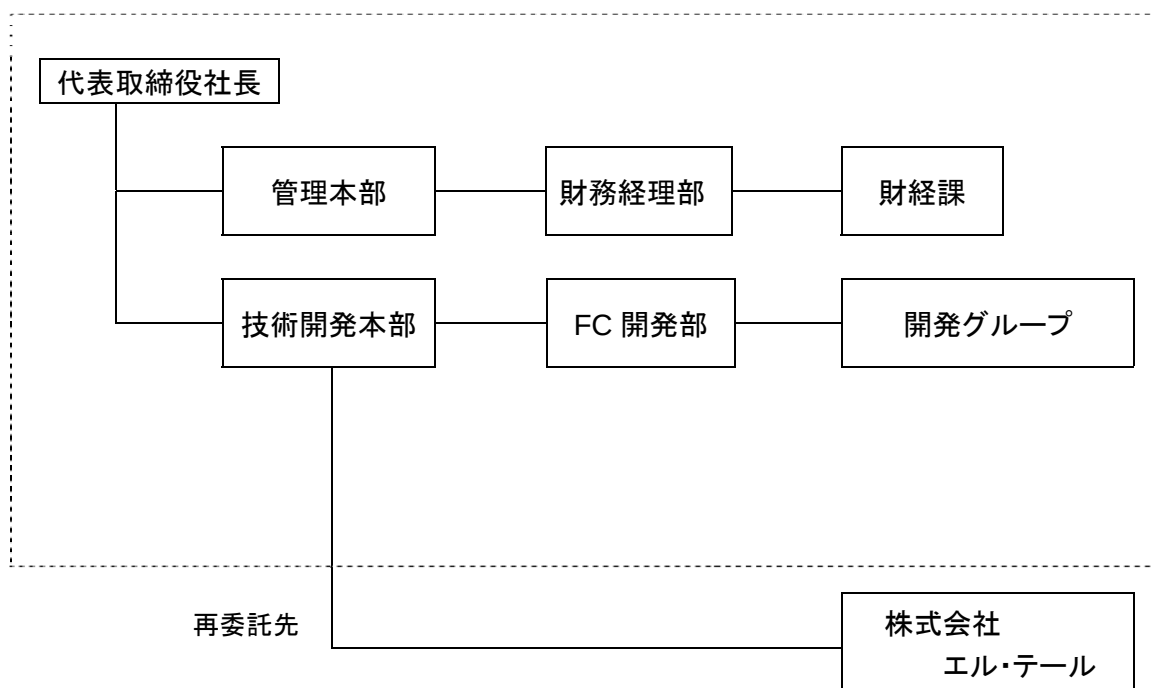
図 1-3 「高効率フッ素表面改質装置の開発および低環境負荷型微分散性顔料の合成」に携わった研究組織



(2) 管理体制

本委託研究開発事業における管理法人は、東洋炭素株式会社とした。管理法人内および再委託先の管理体制を図 1-4 に示す。研究開発実施は、東洋炭素株式会社 技術開発本部 FC 開発部が中心となって推進し、それに係る経費の管理については、東洋炭素株式会社 管理本部 財務経理部 財経課によって取り纏められた。また、再委託先が実施する研究開発内容およびそれに係る経費は、技術開発本部 FC 開発部 管理担当者が中心となって再委託先 経理担当者と連携を取ることで管理した。

図 1-4 「高効率フッ素表面改質装置の開発および低環境負荷型微分散性顔料」委託研究開発事業における管理体制



(3) 研究者及び協力者

本委託研究開発事業を実施するにあたって、各研究開発に携った管理法人、再委託先の研究者、プロジェクト管理員を以下に示す。

【総括研究代表者（PL）】

氏名	所属・役職
寺岡 勝志	東洋炭素株式会社 技術開発本部 FC 開発部 部長

【副総括研究代表者（SL）】

氏名	所属・役職
長尾 國光	株式会社エル・テール 代表取締役社長

【管理法人】東洋炭素株式会社

①研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
寺岡 勝志(再)	技術開発本部 FC 開発部 部長	①、②、④
平岩 次郎	技術開発本部 FC 開発部 開発グループ	②
藤岡 淳	技術開発本部 FC 開発部 開発グループ	②、④
竹林 仁	技術開発本部 FC 開発部 開発グループ	①、④
高田 順司	技術開発本部 FC 開発部 開発グループ	①
本宮 誠	技術開発本部 FC 開発部 開発グループ	①、②
向井 崇洋	技術開発本部 FC 開発部 開発グループ	①、④
田中 則之	技術開発本部 FC 開発部 開発グループ	②

②管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
寺岡 勝志(再)	技術開発本部 FC 開発部 部長	⑤
安藤 啓子	技術開発本部 FC 開発部	⑤

【再委託先】

株式会社エル・テール

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
長尾 國光(再)	代表取締役社長	②、③
畑中 達則	技術部 研究員	②、③
松本 康真	技術部 研究員	②、③
後藤 吉弘	技術部 研究員	③
小林 暁則	技術部 研究員	③
安井 康二	技術部 研究員	③

1-4. 成果概要

本研究は、「高効率フッ素表面改質装置の開発および低環境負荷型微分散性顔料の合成」を目的として、高効率フッ素反応容器の開発とフッ素反応容器を用いた低環境負荷型微分散性顔料の合成を実施した。(1) フッ素表面改質装置の開発（・提案する研究事業内で、プロトタイプ機を設計、開発する、・顔料を 5 kg/日の速度で連続的に処理できる能力を目指す、・粉塵爆発を生じて安全な処理装置となるように、安全機構を設ける）および (2) 微分散性を向上した顔料の合成（・50 ～ 100 nm の微細な顔料を、溶媒中で微分散する、・界面活性剤を使用しない分散技術を構築する）を目標とした。この目標を達成するために、① フッ素処理による顔料の表面改質技術の構築、② フッ素表面改質装置の制御方法の構築、③ フッ素表面改質装置プロトタイプ機の開発、④ プロトタイプ機による微分散性顔料の合成、を実施し、以下にそれらで得られた成果概要を示す。

① フッ素処理による顔料の表面改質技術の構築

有機顔料をフッ素処理によって表面改質をおこない、顔料の水への分散性を向上させることを目的とした。小型バッチ式フッ素処理装置を用いた顔料のフッ素処理を行い、顔料の水への分散性を向上させることが可能であることがわかった。

高フッ素濃度での親水化処理により処理後顔料が熱的不安定となるため、親水化処理は $F_2/O_2/N_2=5/30/600$ Torr, 40°C, 30 min 以下の濃度で処理する必要がある。熱分解による発生ガスは、爆発性を有しておらず爆発の危険性はないが、処理直後の取り扱いに注意する必要がある。以上の内容を遵守すれば、顔料の水への分散性を向上させ、かつ、顔料を安全にフッ素処理できることがわかった。

② フッ素表面改質装置の制御技術の構築

フッ素ガスは反応性が高く、多くの物質と容易に反応する。フッ素ガスの特性を考慮すると反応方法は、バッチ式にすることで、人体への被毒の防止や容器外部へのガス漏洩の防止が容易である。反面、試料の投入と取り出しは、作業員は粉塵対策を行った上で作業を行う必要があり作業性が悪い。この時、容器外へ飛散する試料があり、収率も悪く、掃除の手間も発生する。これらの問題を解決するための自動での試料投入・取り出し機構を検討した。フッ素ガスを用いた顔料の表面処理は、①顔料の粉塵爆発、②フッ素ガスの漏洩、③顔料とフッ素との過剰反応による発熱、といった問題を生じる恐れを有しているため、装置運転の際の安全性を考慮して、シーケンサを用いた処理の一括制御システムを構築した。

③ フッ素反応容器の開発

顔料をフッ素処理する反応容器を開発するにあたり、従来型の混合機や乾燥機などの粉体処理の基本的な考え方を理解し、各種処理機器の特徴的な技術を抽出・検討した。振動式流動層型の構造がフッ素反応容器として最も適していることを見出した。また、安全機構の設置は、フッ素反応容器内で顔料から発生するガスによる異常な圧力上昇が起こった際にも、容器自体の破損を防ぎ、安全に容器内のガスを排気系へ放出できることが確認でき、フッ素処理時の安全技術として有効な手段であることがわかった。

④ フッ素反応容器による微分散性顔料の合成

振動式流動層型のフッ素反応容器によって、顔料が均一に混合されることが確認できた。**Magenta**、**Yellow**の2種類の顔料に対する、フッ素反応容器の混合ガス流量の最適値を決定し、その条件でフッ素処理を実施した。

Magenta に比べ **Yellow** のように穏やかなフッ素処理を施さないと分解反応が優先的に起こる顔料は、長い反応時間（処理時間）を要した。しかし、想定した反応時間よりもより長い時間の処理を行なう必要があった。この原因として、反応せずに通り抜けているフッ素ガスが存在すること、および容器内の下層部のフィルター付近の顔料とフッ素ガスが優先的に反応し、親水化反応よりもフッ化反応が過度に進行したことが考えられた。粉体全体への均一なガスの反応を短時間で行なうためには、条件の最適化、ガス導入機構の改善が必要であることが示唆されたが、顔料に対してフッ素処理を行なうことで、親水性が向上し、一定の処理条件を満たすと、微分散性が発現することを見出した。

1-5. 当該プロジェクト連絡窓口

東洋炭素株式会社 技術開発本部 FC 開発部 (担当：寺岡、平岩)

連絡先 TEL 06-6472-5914

FAX 06-6471-0617

E-mail k_teraoka@toyotanso.co.jp (寺岡)、j.hiraiwa@toyotanso.co.jp (平岩)

URL <http://www.toyotanso.co.jp/>

【参考文献】

- [1] 中道敏彦、図解入門 よくわかる顔料分散、日刊工業新聞社、2009.
- [2] 竹林 仁、東城哲朗、森 一高、佐々木啓能、クリーンテクノロジー、No.12 (2002) 63.
- [3] 竹林 仁、平岩次郎、東城哲朗、光アライアンス、No.13 (2002) 25.
- [4] http://www.toyotanso.co.jp/Products/Fluorine_detail2.html

第2章 フッ素処理による顔料の表面改質技術の構築

2-1. 緒言

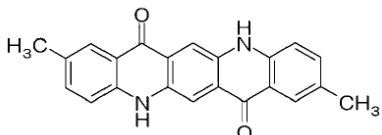
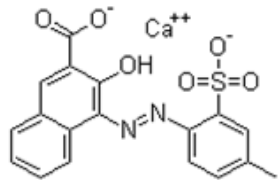
有機顔料に、フッ素処理によって顔料の表面改質をおこない、顔料の水への分散性を向上させることを目的とする。これによって、より高精彩な印刷技術へ対応できる顔料合成技術を確立する。フッ素による表面改質に最適な顔料を選定し、親水性を付与する。顔料は、水への分散性の向上を狙い、分子内に親水基(COOH 基)が導入される可能性があり、かつ、フッ素処理後においても高い安全性を有するものとした。選定した顔料を小型バッチ式フッ素処理装置を用いて、 $F_2/O_2/N_2$ 混合ガスで一定時間曝露し、親水性の付与を試みた。顔料のフッ素反応容器でのフッ素処理を安全に進めるため、顔料の $F_2/O_2/N_2$ 混合ガス中における粉塵爆発特性を検討した。また、親水化処理後の顔料は新規材料であるため、その安全性を確認するため TG および QMS を用いて熱安定性を評価した。

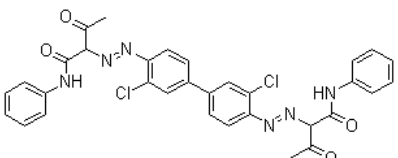
これらの評価を総合的に判断し、フッ素反応容器での最適な顔料のフッ素処理条件を決定した。

2-2. 処理顔料の選定

処理の対象とした顔料は、色の3原色である、赤、青、黄より選出することとした。フッ素ガスによる処理を行なう際、ジアゾ系の分子構造を有する化合物は、高い反応性を示すことが東洋炭素の有する知見としてあったため、これらを加味した有機顔料とした。また、フッ素処理によって得られる表面処理では、第1章で触れたようにカルボン酸基(COOH 基)が顔料最表面にのみ形成する反応を用いているため、よりこの反応が起こりやすい分子構造を有する顔料を候補とした。選定した4種類の顔料を図2-1に構造、外観とともに示す。赤については、ジアゾ結合を持たない Magenta (Pigment Red 122)およびジアゾ結合を有する Carmine (Pigment Red 57:1)とした。青については、顔料としての種類も少なく、ナフトール系、インダントロン、フタロシアニンのみと選択に限りがあったが、一般に多く使用されているフタロシアニン系である Pigment Blue 15:3 を選択した。これは、分子構造内で外側に位置しているベンゼン環へのカルボン酸基の導入を狙ったものである。フタロシアニン分子中にフッ素を含有させる技術は、既に報告[1]されているが、顔料表面のみを改質する技術によって、より鮮明な色調を出すことも期待できる。黄については、ジアゾ結合を赤や青よりも多く含む分子構造を有する構造とし、フッ素との反応性を調査することを目的として選定した。

図 2-1 選定した4種類の顔料とその分子構造

サンプル	FASTOGEN Super Magenta	RTSSYMULER Brilliant Carmine 6B 246
C.I.	Pigment Red 122	Pigment Red 57:1
構造		
外観		

サンプル	FASTOGEN Blue 5380	SYMULER Fast Yellow GF CONC-P
C.I.	Pigment Blue 15:3	Pigment Yellow 12
構造		
外観		

2-3. 顔料のフッ素処理条件の反応性評価

顔料のフッ素表面改質の最適な条件をみつけるため、前項 2-2 で選定した、色の 3 原色である、赤色(Carmine、Magenta)2 種類、青色(Blue)1 種類、黄色(Yellow)1 種類、計 4 種類の顔料のフッ素処理を実施した。顔料本来の色調を保ちつつ親水化させ、水への分散性の向上をねらう。小型バッチ式フッ素処理装置（図 2-2 参照）を用いて、顔料と F₂/O₂/N₂ 混合ガスを

反応させ、顔料の最表面にカルボキシル基(COOH 基)を導入し、親水性を発現させる。

小型バッチ式フッ素処理装置を用いて、顔料に $F_2/O_2/N_2$ 混合ガスを、一定時間曝露することで、顔料を親水化させる。フッ素処理条件としては、下記の3水準実施する。

フッ素処理条件

処理条件① $F_2/O_2/N_2 = 5 / 30 / 600 \text{ Torr}, 40^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$

処理条件② $F_2/O_2/N_2 = 15 / 30 / 600 \text{ Torr}, 40^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$

処理条件③ $F_2/O_2/N_2 = 30 / 30 / 600 \text{ Torr}, 40^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$

試験手順を以下に示す。



図 2-2 小型バッチ式フッ素処理装置

- 1) 赤色(Carmine、Magenta)2 種類、青色(Blue)1 種類、黄色(Yellow)1 種類、計 4 種類の顔料を各 1 g ずつ秤量し、トレーに薄く広げる。
- 2) 小型バッチ式フッ素処理装置の反応容器（約 35 L）に上記試料を入れ、この反応容器を真空引きする。
- 3) 反応容器内を目標温度まで加熱保温する。
- 4) 反応容器内が目標温度で安定したことを確認した後、反応容器に O_2 ガスを目標圧力まで導入する。
- 5) さらに、 F_2/N_2 混合ガスを目標圧力まで導入する。
- 6) 目標時間までこのまま保持する。
- 7) 容器内に充填されたガスを真空引きにより、排気する。
- 8) 50 kPa まで N_2 パージ・真空引きの操作を 2 回行い、容器内ガスを置換する。
- 9) 大気圧まで N_2 パージし、顔料を反応容器から取り出し、フッ素処理が終了となる。

上記の操作によって顔料をフッ素処理し、その際に得た重量変化率を図 2-3 に示す。全ての顔料において、フッ素導入量の増加に伴い、重量の増加が見られた。処理後の IR 測定を行なうと、C-F 基および COOH 基の吸収スペクトルが観測されており、フッ素化反応が進行していることが予測された。また、その反応によって 20 ～ 40%重量増加することがわかった。

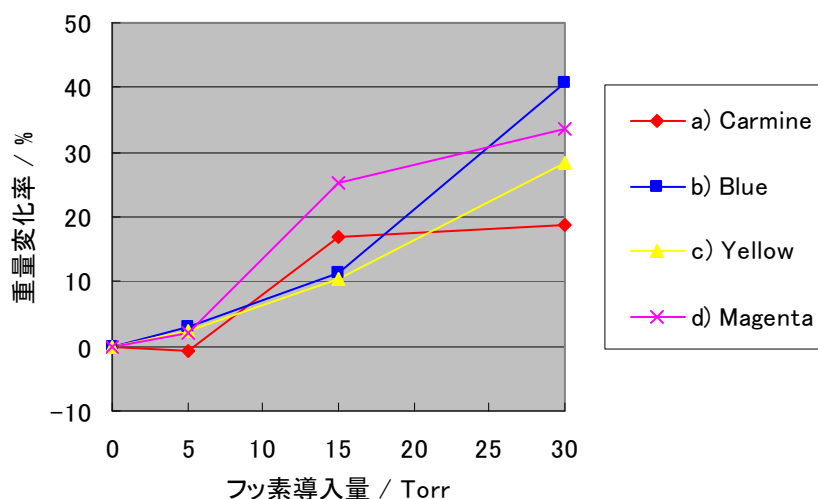


図 2-3 顔料のフッ素処理による重量変化率

得られた顔料の外観変化を調査し、その各種顔料のフッ素処理前後の外観写真を図 2-4 に示す。各色とも、目視では、色調の変化は認められなかった。ただし、フッ素処理の処理条件②と処理条件③においては、顔料をトレーに薄く敷き詰めた一部が白色化していた。これら白色化した部分は、フッ素化反応が過剰に進行し、分子構造が壊れたものと考えた。処理条件①で白色化は、見られなかった。これらの結果より、過剰なフッ素を混合したガスで顔料の処理を行なうと、親水化反応（COF 基生成）のみならず、それと競争的に進行するフッ化反応（C-F 生成）が起こることが予想される。顔料のフッ素処理は、導入ガス量の制御を適切に行なう必要があり、過剰な反応を進行させると色調に悪影響を及ぼすことがわかった。顔料の親水化を評価するために、フッ素処理をおこなった顔料を圧縮成型し、液滴法にて水の接触角測定を行なった。測定サンプルは、錠剤成型器を用いてペレットの形状とした（図 2-5 参照）。成形圧は、20 MPa とした。自動接触角測定装置は、純水を試料に滴下した瞬間から 3000 ms 経過後に、自動で接触角を測定する設定とした。顔料ペレットの水の接触角の測定結果を、図 2-6 に示す。フッ素処理条件のフッ素導入量が多いほど親水性が向上していることがわかった。特に、a) Carmine および d) Magenta は、15 Torr および 30 Torr のフッ素導入

量の条件で約 40°、約 20°の値をそれぞれ示し、一定の値であった。これは、親水化の反応が十分に進行したためであると考えた。

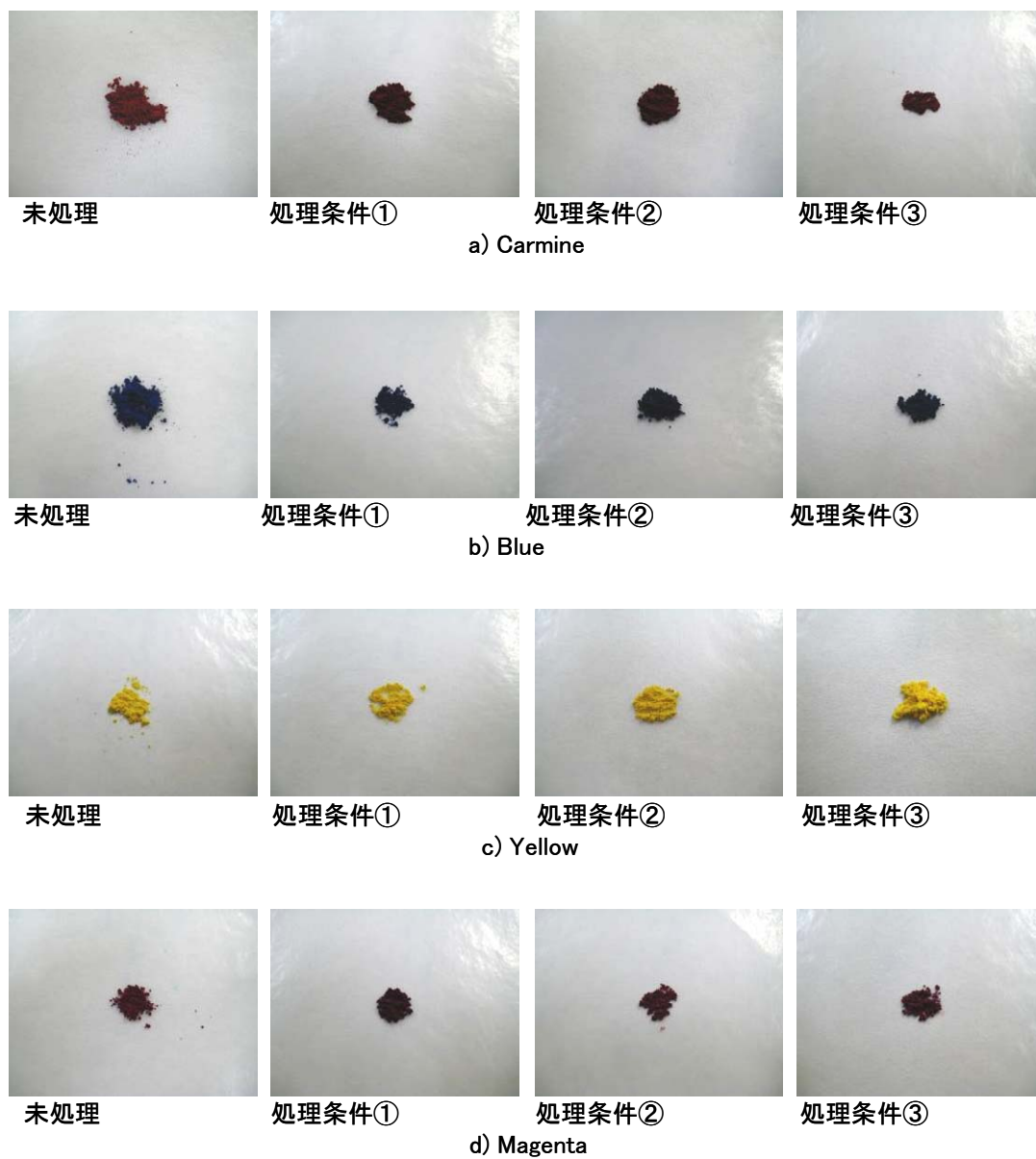


図 2-4 各種顔料のフッ素親水化処理前後の外観写真

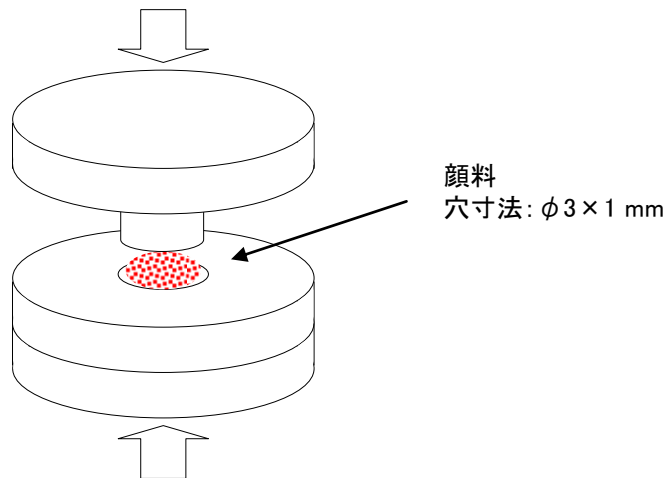


図 2-5 顔料の錠剤成型の概略図

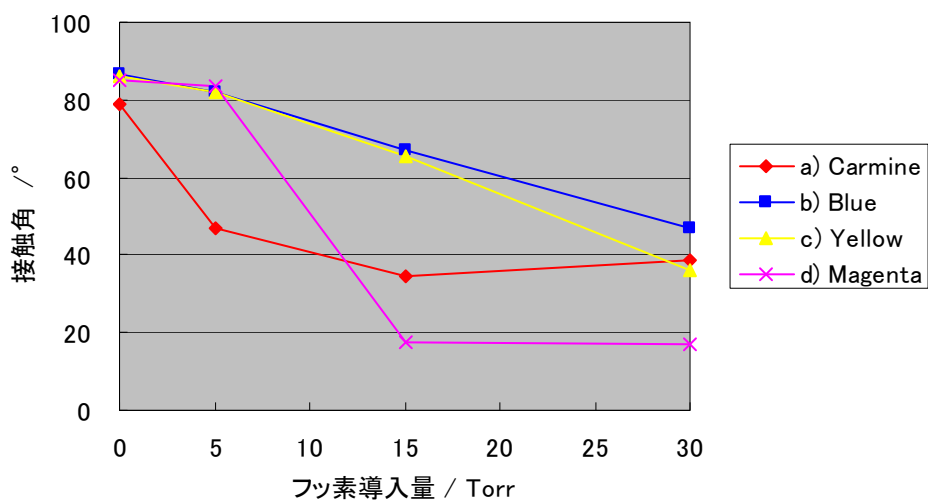


図 2-6 フッ素導入量と顔料ペレットの水接触角測定の関係

顔料の分散性を評価するために、濁度測定を行なった。測定は、濁度計（2100P、ハック社）を用いた。100 mL の純水に 25 mg の顔料を分散させた時の液体を、図 2-7 の写真にて、外観変化を確認した。小瓶は、それぞれ左から、未処理、処理条件①、処理条件②、処理条件③である。これらの色の濃さ、すなわち、水に対する顔料の分散の度合いを、濁度計を用いて数値化した結果を、図 2-8 に示す。純水 100 mL に、顔料 25 mg を分散させるとき、未処理 25 mg の粒子数に比して、処理後の 25 mg の粒子数が少ないことが予測されたため、フッ素

処理した顔料の重量増加率を掛けて補正している。a) Carmine 以外は、処理条件②のフッ素導入量 15 Torr のとき、最も分散性が高いことがわかった。親水化が過度に進行すると水との馴染みは良くなるものの、それら顔料が凝集するのか、沈降する顔料が多くなり、微分散性が落ちると考えた。フッ素処理条件が強いほど、親水性が向上した。水の比重と顔料の比重の関係と、親水性とが最適な状態になったとき、最適な分散性が得られると考えた。例えば、水より比重の大きい顔料に親水性を持たせると、水の底に沈殿して、結果として分散性は向上しない。また、a) Carmine は、フッ素処理後の濁度が、未処理よりも低下した。これについては、原因不明である。小瓶の外観では、未処理よりもフッ素親水化処理後の方が濃く見えた。

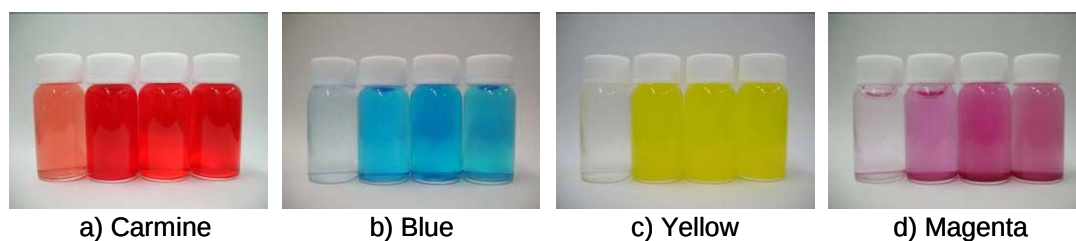


図 2-7 顔料を水に分散させた液体

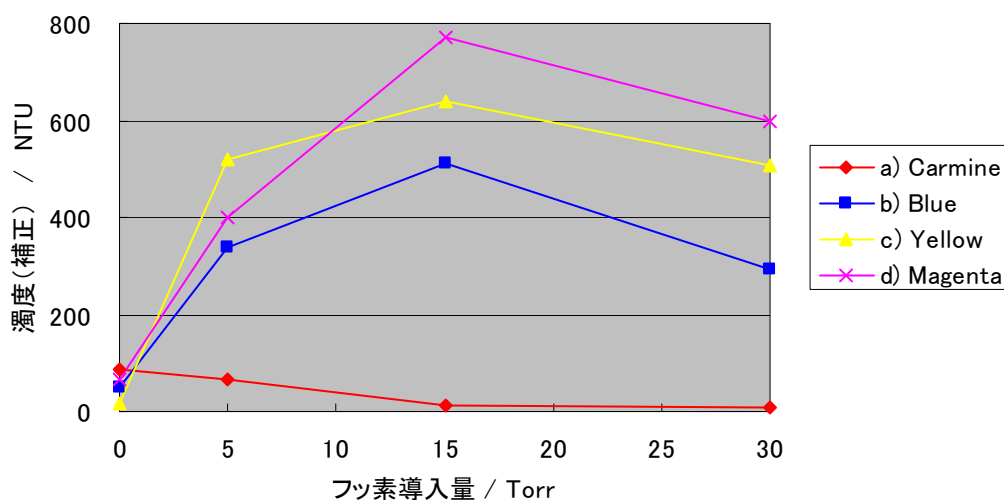


図 2-8 顔料の濁度測定結果

2-4. 顔料と処理ガスの安全性評価

顔料の親水化処理を安全に進めるために、顔料のフッ素・酸素・窒素混合ガス中における粉塵爆発特性の検討を行う。また、親水化処理後の顔料は新規材料であり、安全性の確認のために TG 測定および QMS 測定を用いて熱安定性を評価した。

粉塵爆発特性の検討は、東洋炭素開発の粉塵爆発試験装置を用いて行った。爆発の有無の判定は爆発筒本体の圧力変化を元に行う。実際の圧力変化例を図 2-9 に示す。粉塵量 2000 g/m^3 を顔料の爆発上限濃度とし、3 回連続爆発を生じないガス濃度を安全なガス濃度条件であると判断した。粉塵爆発特性の検討結果を表 2-1 に示す。Magenta について、 O_2 1～2 % 雰囲気中で爆発が生じた。この結果から Magenta が非常に粉塵爆発を生じやすい物質であり、取り扱いに注意が必要であることが確認された。顔料は構造中に多くの酸素を含有していることもあり、低酸素濃度で爆発を生じたと考えられる。結果として F_2 0.2 %、 O_2 0.5 % ～ F_2 0.5 %、 O_2 1 % の間に粉塵爆発下限ガス濃度が存在することが確認された。この結果に安全率を考慮し、フッ素反応容器での親水化処理試験条件を F_2 0.07 %、 O_2 0.3 % とした。

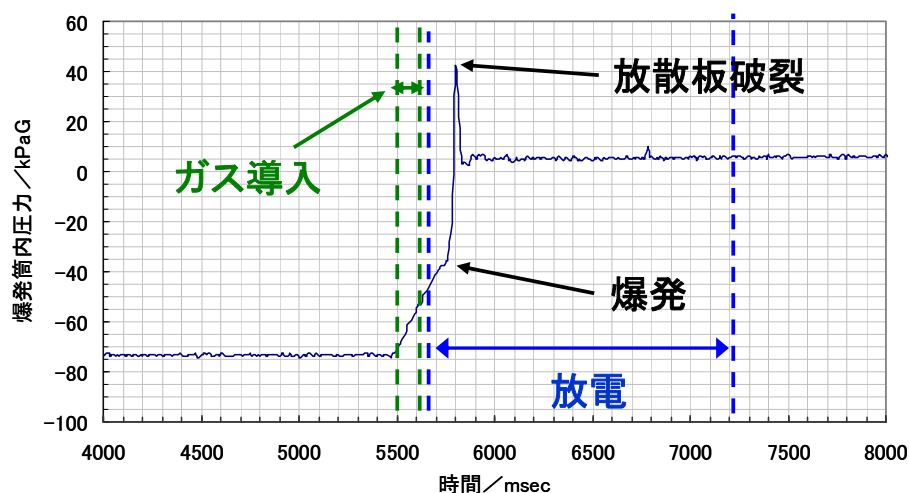


図 2-9 爆発時圧力上昇測定結果例

Yellow について、 F_2 2 %、 O_2 10 % 雰囲気では、放電によりエネルギーを与えなくても爆発が生じることを確認した。2 % のフッ素濃度であってもその流速のために反応熱が生じ、反応熱を起点に爆発を生じたと考えた。この結果から Yellow はフッ素との反応性が非常に高く、高濃度フッ素との接触により過剰な反応熱を生じるため、より低濃度のフッ素を用いて温度管理を注意深く行った上での処理が必要であると思われる。また、 F_2 0.1 %、 O_2 0.25 % ～ F_2 0.2 %、 O_2 0.5 % の間に粉塵爆発下限ガス濃度が存在することが確認された。この結果から Yellow は Magenta よりも粉塵爆発を起こしやすい物質であることが判明した。

この結果に安全率を考慮し、フッ素反応容器での親水化処理試験条件を F_2 : 0.03%、 O_2 : 0.1% とした。

表 2-1 爆発特性評価試験結果

	顔料の種類	顔料の量 (g/m ³)	F ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	備考	爆発の有無
1	Magenta	1000	1	10	89	放電なし	×
2	Magenta	1000	1	6	93		○
3	Magenta	1000	1	4	95		○
4	Magenta	1000	0.5	4	95.5		○
5	Magenta	2000	0.5	1	98.5		○(1/2)
6	Magenta	2000	0.2	0.5	99.3		×(0/3)
1	Yellow	1000	2	10	88	放電なし	○
2	Yellow	1000	1	10	89		○
3	Yellow	1000	1	8	91		○
4	Yellow	1000	1	6	93		○
5	Yellow	2000	0.2	0.5	99.3		○(1/3)
6	Yellow	2000	0.1	0.25	99.65		×(0/1)

親水化処理後の顔料は、TG-QMS を用いて親水化処理後顔料の熱安定性を評価した。フッ素ガス雰囲気中で測定が可能な仕様の装置である島津製 TGA-55 を用いた。また、TG で発生した分解ガスを後段に設置した QMS (L-240G-IA、Canon anelva 製) を用いて同定した。TG により、試料の酸化・熱分解・脱水等の重量変化、耐熱性の評価や反応速度を分析ができる。また、QMS により、試料をイオン化し分子イオンの質量数から分子量、分子構造の情報を得ることができる。未処理顔料の TG 測定結果を図 2-10 に示す。また、処理条件②であるフッ素 5 Torr 親水化処理顔料の TG 測定結果を図 2-11 に、処理条件③であるフッ素 30 Torr 親水化処理顔料の結果を図 2-12 に示す。図 2-10 より熱分解温度はそれぞれ Carmine: 180 °C、Yellow: 260 °C、Magenta: 440 °C、Blue: 500 °C 以上であることが確認され、室温においては、十分に熱安定性を有していることがわかる。また、熱分解温度はそれぞれ組成により異なるが、各顔料とも含水量が 1 % 以下であることが確認された。図 2-11 より、熱分解温度はそれぞれ Yellow: 280 °C、Magenta: 440 °C であることが確認された。この値から熱分解温度は未処理顔料とほぼ同じであり、親水化処理後も顔料自身の熱安定性を維持していることがわかる。Magenta について熱分解温度より低温で生じている重量減少は親水化処理により生成した親

水化处理層のガス化であり、顔料最表面に生成した親水化处理層自身は熱分解温度が低いことを意味している。しかし、親水化处理層は数 nm～数 10 nm であるため、ガス化に伴うガス膨張による危険性は低いと思われる。それに対し、図 2-12 より全ての顔料の熱安定性が低下していることが確認された。各顔料共に約 60 °C から熱分解を開始し、ほぼ一定の傾きで重量減少を起こしていることが確認できる。未処理顔料の含水量が 1 % 以下であったことから 60 °C～100 °C 付近で重量減少している物質が水分ではないことがわかる。このことから 30 Torr 親水化处理顔料は熱的に不安定な物質となっており静電気や夏場の気温により急激なガス化が生じ、保管容器内圧が上昇し爆発する危険性が考えられ危険である。よって、これらの顔料に行うフッ素処理条件は、さらに低いフッ素濃度にする必要がある。

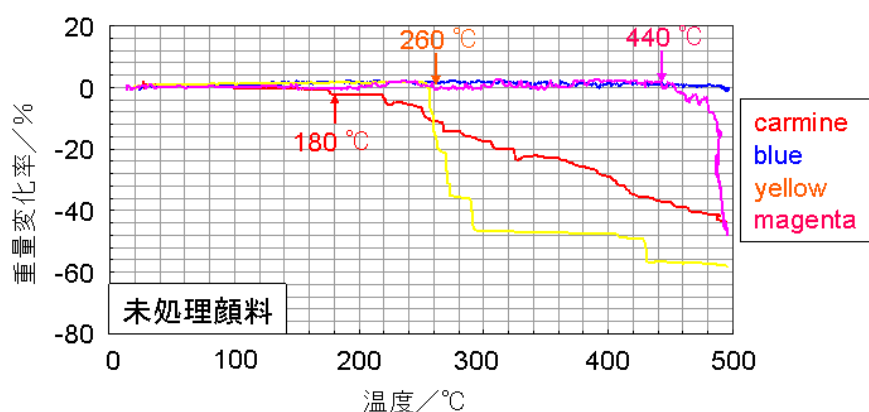


図 2-10 未処理顔料のTG測定結果

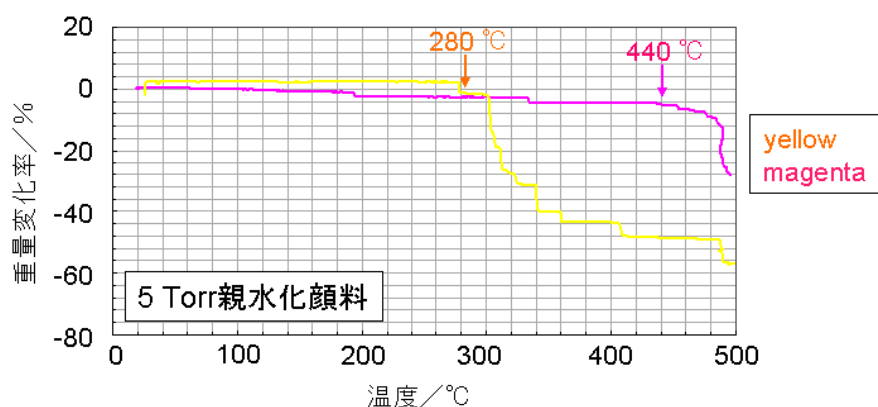


図 2-11 処理条件①顔料のTG測定結果

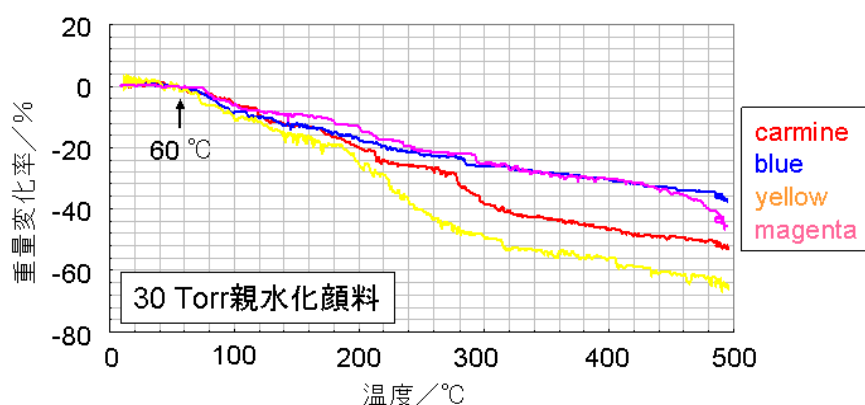


図 2-12 処理条件③顔料のTG測定結果

処理条件③（フッ素ガス 30 Torr 処理）処理後の各顔料の QMS 測定結果を図 2-13 に示す。室温から 500 °C までの発生ガスについてデータを収集したが、未処理顔料の熱分解温度に達していない 200 °C 時点でのガスデータを示す。縦軸は強度、横軸は質量電荷比を示す。TG の結果から処理条件③顔料は約 60 °C で熱分解を開始することが確認されているため、このデータから爆発性を有するガスを検知した場合、爆発等が懸念され非常に危険な物質になっていると言える。図 2-13 より、それぞれガス組成比は異なるが、ほぼ共通したガスを発生している。

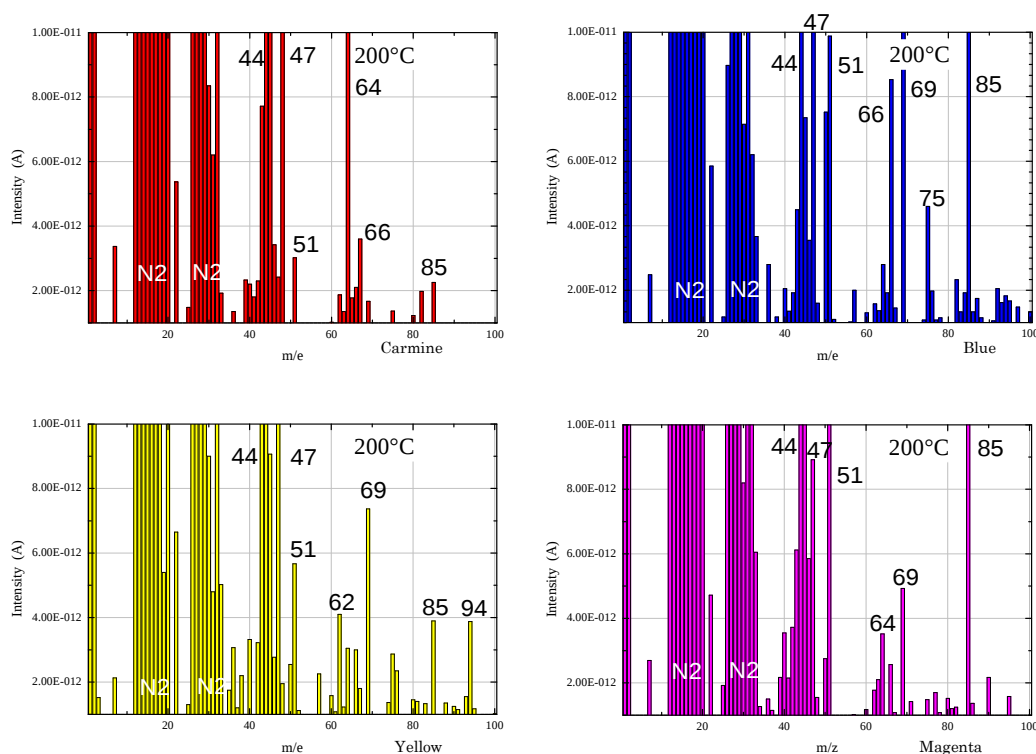


図 2-13 処理条件③顔料のQMS測定結果(200°C)

ることが確認された。ガス組成を検討した結果、発生ガスとして、 CO_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 COF_2 、 C_2F_2 、および、より分子量の大きいガスのフラグメントイオン ($m/e = 64, 85, 94$) が発生していることがわかった。これらのガスは全て爆発性を有していないため、ガス爆発については発生しないことが確認された。フッ素ガスを含む爆発性ガスとして NH_2F 、 NHF_2 、 F_2O 、 NO_3F を考慮した。

2-5. まとめ

小型バッチ式フッ素処理装置を用いて、顔料のフッ素処理をおこない、顔料の色調を保ったまま、顔料の水への分散性を向上させることが可能であることがわかった。小型バッチ式フッ素処理装置のフッ素処理条件は、 $\text{F}_2/\text{O}_2/\text{N}_2=5/30/600$ Torr, 40°C , 30 min で処理すれば良いことがわかった。これより高いフッ素濃度では、一部、顔料が脱色されてしまうことがわかった。フッ素処理によって、顔料の親水性を発現させ、水に対する顔料の分散性を向上させることができた。ただし、大量の顔料をフッ素処理するためには、粉塵爆発等の危険性を考慮して安全性に配慮して処理しなければならない。

顔料と処理ガスの安全性評価として、粉塵爆発特性評価を行い、安全に親水化処理をするための条件として、下記ガス濃度以下での処理を行う必要があることが確認された。

1. Magenta : F_2 0.2 %、 O_2 0.5 % ~ F_2 0.5 %、 O_2 1 %

2. Yellow : F_2 0.1 %、 O_2 0.25 % ~ F_2 0.2 %、 O_2 0.5 %

また、親水化処理後の顔料の熱安定性評価を行い、下記のことが確認された。

1. 高フッ素濃度での親水化処理により処理後顔料が熱的不安定となるため、親水化処理は $\text{F}_2/\text{O}_2/\text{N}_2=5/30/600$ Torr, 40°C , 30 min 以下の濃度で行うこと。
2. 熱分解による発生ガスは爆発性を有しておらず爆発の危険性はない。

以上の内容を遵守すれば、顔料の水への分散性を向上させつつ、かつ、安全に顔料をフッ素処理できることがわかった。

【参考文献】

- [1] 特許公開平 5-222046、伊東 秀記、株式会社日本触媒、など

第3章 フッ素表面改質装置の制御技術の構築

3-1. 緒言

本章では、フッ素ガスを用いた顔料の表面改質を行う装置に対して、どのような課題が見出され、その課題を克服するために実施した内容について報告する。

顔料投入、取り出し機構の設計

フッ素ガスを用いた顔料の表面改質装置はこれまでも幾つか提案されている[1]。これらは基本的にバッチ式の処理装置である。フッ素ガスは毒性を有しており、人体に対して有害であるためにその取り扱いは、外部に漏らさないことが重要である。また、フッ素ガスは活性が高く、多くの物質と容易に反応する。反応容器にフッ素ガスを導入する際にも、反応容器自身や容器のシール部材とも反応する。これらのフッ素ガスの特性を考慮すると反応方法はバッチ式にすることで、人体への被毒の防止や容器外部へのガス漏洩の防止が容易である。反面、バッチ式にすると、反応容器の処理能力は、容器の大きさで決まってしまう。また、試料投入から、処理前のガス置換、フッ素ガス導入と処理の実施、処理後のガス置換、処理した試料の取り出しの一連の動作の中で、試料の投入と取り出しは人手で行う必要があり、処理コスト増加の大きな要因となる。具体的には、作業員は粉塵対策を行った上で作業を行う必要があり、防塵マスクや防護メガネ・手袋等を装着して作業する必要がある作業性も悪い。また、容器を開放して試料の操作を行うため、容器外へ飛散する試料があるために収率も悪くなり、掃除の手間も発生する。処理コストを低減する上で、容器を開放することなく試料の自動投入、取り出しが行える機構の開発は、重要である。

制御システムの設計

フッ素ガスを用いた顔料の表面処理は、①顔料の粉塵爆発、②フッ素ガスの漏洩、③顔料とフッ素との過剰反応による発熱、といった問題を生じる恐れを有している。①に関しては、予備試験を行い、使用する顔料の爆発条件を予め明確にして、処理は爆発条件を外れる範囲で行うようにする。②と③に関しては、予め装置の気密試験や試料とフッ素との反応性確認試験は行うが、装置の使用に伴う気密性の劣化や長時間の処理に伴った反応性の変化まで予測することは難しい。そのため、装置運転の際の安全性を考慮して、シーケンサを用いた処理の一括制御システムを構築する。具体的には、温度計・流量計・圧力計によるモニタリングとインターロック機構である。

3-2. 顔料投入、取り出し機構の設計

粉体試料（顔料）を効率よく取り扱うことを目標として、投入・取り出し機構を構築する。具体的には、目安として比重 0.5 の粉体 3.5 kg（容積で 7 L）に対しての舞上りや散乱による粉体の無駄を防止し、また、処理ガスを装置外部に漏らさない機構を設計する。

従来の反応容器は、図 3-1 に示すような横置きのものが多い。これらは、容器の側面にあるフランジを開放して、試料の投入・取り出しを行っている。この時に、処理した試料の舞い上がりや飛散があると、それらは回収しきれずに無駄となってしまう。この方式

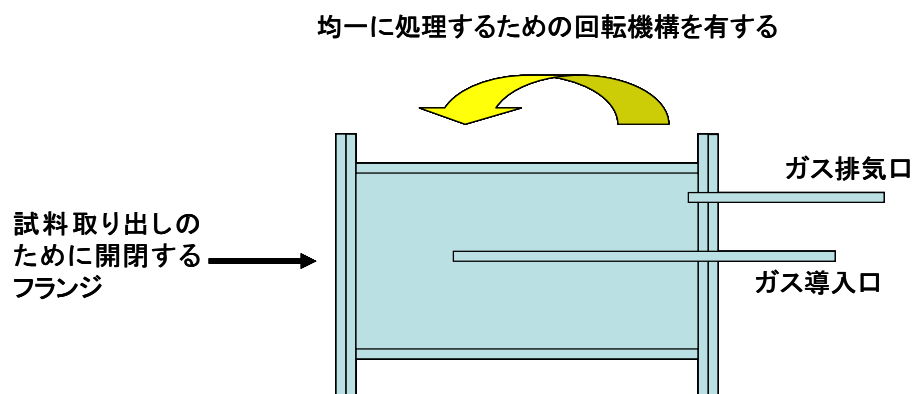


図 3-1 一般的な粉体処理装置

では、シール面の清浄性を確保するためには、フランジ開放の度に人手で清掃を行う必要がある。人手を介さずに試料の出し入れを行うためには、フランジを開放する作業を無くす必要がある。図 3-2 は、流動層型粉体乾燥機である。これは粉体を入れた容器を振動させ、且つ容器下からガスを導入して粉体を流動層にする装置である。この装置では容器フランジ部は、O-リングでシールする仕様となっており、ガスの気密性能としては十分である。さらに、この装置は粉体を収納している容器下部に、粉体を取り出すための取り出し口を有する。容器内で粉体を流動化した状態で、反応容器内を与圧にすると、取り出し口から粉体試料をガスによる搬送ができる仕様である。反応容器の選定に関する詳細は第 4 章に示す。粉体の投入方法については、図 3-3 に示すような自動で定量送りの出来る供給機[2]を使用することで、粉体投入の自動化は可能である。

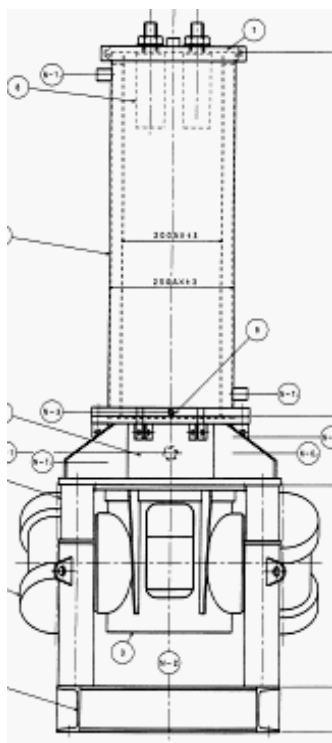


図 3-2 流動層を形成できる粉体処理装置



図 3-3 粉体自動供給機

3-3. 制御システムの設計

フッ素ガスを用いた顔料の表面処理は、①顔料の粉塵爆発、②フッ素ガスの漏洩、③顔料とフッ素との過剰反応による発熱、といった問題を生じる恐れを有している。①に関しては、予備試験を行い、処理条件を爆発条件の範囲外に設定する。②と③に関しては、予備実験だけでは回避しきれないので、常時監視を行いその中で異常を検知した場合にガス供給或いは処理全体を停止して安全を確保する。

今回、我々が作製する反応容器は、窒素、酸素、フッ素の 3 種類のガスを使用して表面処理を行う。そのため、これらのガスに関する圧力・流量・温度の監視項目を設定した。各監視項目で異常が発生した場合に、その内容によって異常のレベルを 3 つに分けて、異常のレベルに応じた対応（単体の制御の停止、或いは処理全体の停止）をできるように決定した。異常内容とその対応例を表 3-1 に示す。図 3-4 には、フッ素ガスを用いた顔料の表面処理を行う反応容器のフローを示す。フッ素ガスを用いた顔料処理を行うためには、処理ガスとして窒素、酸素、フッ素が必要である。夫々のガスを処理条件に応じた圧力・流量で供給できる必要がある。そのため、各々のラインには、供給ガスの元圧力、流量を監視できるセンサーを有する。特にフッ素ガスは、被処理物によって必要なガス

量が異なるため2系統の供給ラインを有し、0.002～5 L/分の幅広い条件で正確にガスを供給出来るように設計した。

表 3-1 異常内容とその対応

異常のレベル	シーケンサが検知する異常の内容(例)	シーケンサ動作
Alarm	EMOボタン操作、ガス漏洩検知、温度下限、パイメタル動作、圧力上限(反応容器周り)、圧力下限、流量下限、除害塔寿命(100%)、	動力停止 ↓ 処理も完全に停止
Warning	温度上限、圧力上限、流量上限	対象の動作停止
Caution	除害塔寿命(90%)	告知のみ

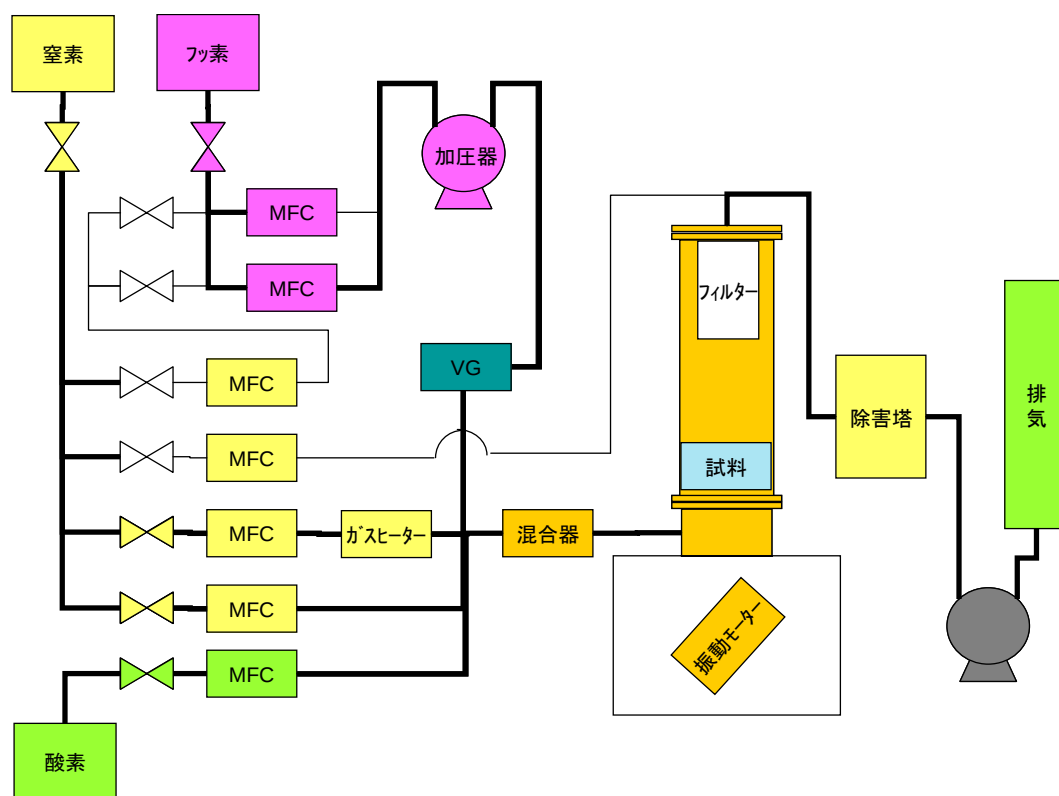


図 3-4 フッ素表面改質装置のフロー図

反応容器の本体は、図 3-2 で示した流動層型乾燥機を原型とした。この乾燥機は、ガス入り口および出口にフィルターを有しており、また、反応容器に導入した処理ガスは、顔料の隙間をすり抜けて排出される必要があり、そのために、反応容器の圧力損失は約 100 kPa と想定された。これは、反応容器に向けて供給するガス（窒素、酸素、フッ素）の圧力が 100 kPa 以上必要ということである。各ガスは、マスフローコントローラー（MFC）で流量制御するために MFC の後段で 100 kPa 以上の圧力を維持できる必要がある。窒素と酸素は、元圧力を 100 kPa より十分高く維持できるため、機器の選定時に使用圧力だけ注意すれば問題は無い。しかし、フッ素は、一般的なガスと取り扱いが異なる。その反応性の高さから、100%濃度のフッ素ガスは通常ボンベで供給されていない。フッ素電解槽を使用し電気分解によって発生したガスを、専用の加圧機で昇圧して使用している。この時、MFC 前段におけるフッ素ガス圧力は、50～150 kPa である。MFC は、約 50 kPa の圧力損失を有しているため、MFC の後段圧力は、0～100 kPa の範囲となる。この圧力では反応容器にガスを送る上で圧力が不足し、流量の制御が上手くできず、ガスが流せない状況になる恐れがある。そこで我々は、MFC 後段に更に専用の加圧機と VG（バキュームジェネレーター）を用意して、反応容器へフッ素ガスを送る方法を検討した。この結果については、後ほど述べる。顔料の処理温度は、室温から 100℃の範囲で制御できるように加熱機能を有する。反応性の高いフッ素ガスを直接加熱することは困難なため、主ガスである窒素を加熱保温しこれに酸素とフッ素を混ぜて、反応容器に流す構成とした。三種のガスが混ざった後に、図 3-5 に示すノリタケ製スタティックミキサーを搭載し、反応容器に対してより均一なガスを供給できるように工夫した。処理後のガスは除害塔を通して無害化した上で排気出来る様にした。除害塔性能に関しても、第 4 章に示す。また、反応容器内を減圧排気出来るように除害塔後段にスクロールポンプも設置した。

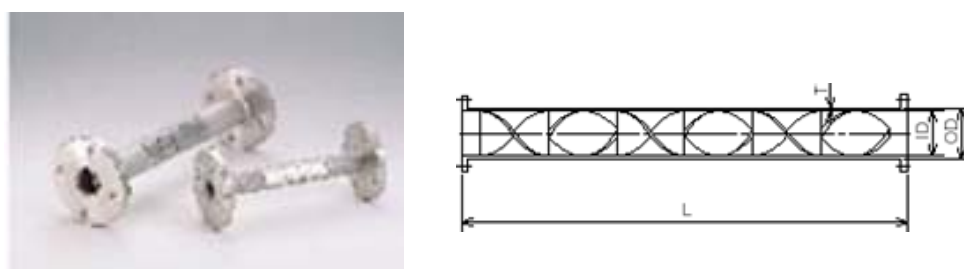


図 3-5 ノリタケ製スタティックミキサー
左: 外観
右: 内部の構造図(6枚羽根)

シーケンスによる制御内容を示す。反応容器は図 3-6 に示す自動運転画面で、流量・圧力・温度など反応容器の状態を常を確認することが出来る。また、反応容器の異常の有無は画面左上の小窓で確認することが出来る。異常が発生した時には、ここに異常の程度に応じて、Alarm、Warning、Caution の表示を行う。

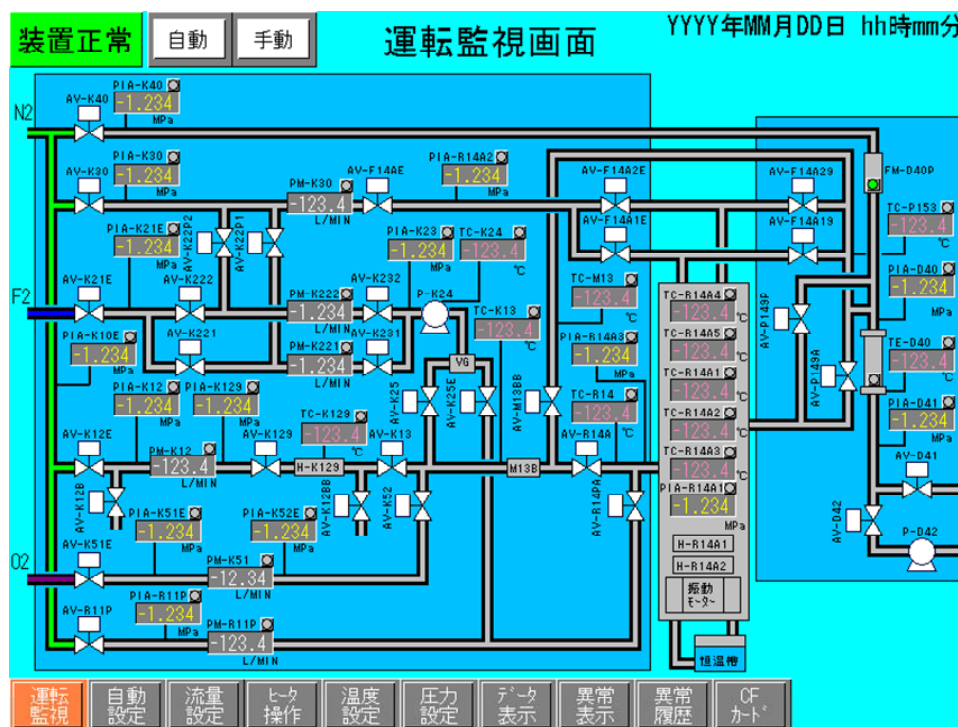


図 3-6 タッチパネルに表示される運転監視画面

図 3-7 は、自動運転設定画面である。ここでは、自動運転の運転と停止、反応容器フィルターの逆洗浄条件の設定、反応容器のサイクルパージ条件の設定、フッ素導入条件の設定を行える。特に、フッ素導入条件は、幅広い流量に対応できるように 5000sccm と 100sccm の 2 種類の MFC を切り替えて制御できるようにしている。ガス導入に際しては、MFC の後段に加圧器と VG (バキュームジェネレーター) を有しており、これらの使用・不使用もボタンで切り替えられるようになっている。また、処理時間はフッ素ガス導入量で規定しているため、フッ素の積算流量を設定できる。毎回の処理は、フッ素ガス流量が「F₂ 積算流量設定」に達した時点で終了するようになっている。図 3-8、3-9 および 3-10 に流量・温度・圧力の各設定画面を示す。ここでは目標値と異常を検知するための上下限値の入力ができるようになっている。また、図 3-11 に示すような温度・圧力・流量に関する各種データの表示画面を有しており、画面上で各パラメータの経時変化を確認できるようになっている。図 3-12 と 3-13 は、異常の一覧および異常の発生履歴を確認す

るための画面である。図 3-12 は、実際に異常の起こった箇所が緑から異常の程度によって色に変化し、異常の発生箇所と程度を示す。例として、外部遮断信号 1 の入力により Alarm が発生している。図 3-13 では、異常の発生日時と、復帰した日時が表示されている。これらの画面で、反応容器における異常の発生状況を確認できる。

装置正常 プログラムNO. **-12345** **自動運転設定画面** YYYY年MM月DD日 hh時mm分

自動運転

運転 停止 中断

開始 サイクル 1 ガス加熱 ガス導入

窒素加- サイクル 2 取出 サイクル 3 真空解除

F2導入設定

小MFC P 小MFC P+VG 大MFC P 大MFC P+VG

VG使用時MFC流量 **-123.4** L/min

F2積算流量設定 **f12345.678** L/min N2積算流量設定 **f12345.678** L/min

F2積算流量値 **f12345.678** L/min N2積算流量値 **f12345.678** L/min

逆洗浄設定

圧縮時間 **-12345** 秒 開放時間 **-12345** 秒

サイクルバージ設定

真空排気圧力 **-1.234** MPa 窒素導入圧力1 **-1.234** MPa

窒素導入圧力2 **-1.234** MPa

置換設定回数 **-12345** 回 窒素フロー時間 **-12345** 秒

置換完了回数 **-12345** 回 窒素フロー時間 **-12345** 秒

警報ハイパス

監視中

運転監視 自動設定 流量設定 ヒータ操作 温度設定 圧力設定 データ表示 異常表示 異常履歴 CFカード

図 3-7 自動運転設定画面

装置正常 **流量設定画面** YYYY年MM月DD日 hh時mm分

PM-K221 F2ライン1	PM-K222 F2ライン2	PM-K12 N2メインライン	PM-K30 容器N2バースライン
PV -1.234 L/min	PV -1.234 L/min	PV -123.4 L/min	PV -123.4 L/min
流量設定	流量設定	流量設定	流量設定
SP -1.234 L/min	SP -1.234 L/min	SP -123.4 L/min	SP -123.4 L/min
HH -1.234 L/min	HH -1.234 L/min	HH -123.4 L/min	HH -123.4 L/min
LLL -1.234 L/min	LLL -1.234 L/min	LLL -123.4 L/min	L -123.4 L/min
勾配設定 -1.234 L/s	勾配設定 -1.234 L/s	勾配設定 -123.4 L/s	勾配設定 -123.4 L/s
スケール設定	スケール設定	スケール設定	スケール設定
0V -1.234 L/min	0V -1.234 L/min	0V -123.4 L/min	0V -123.4 L/min
5V -1.234 L/min	5V -1.234 L/min	5V -123.4 L/min	5V -123.4 L/min

F2積算流量(合計)

充填重量 **f12345** kg F2積算流量 **f12345.678** L/min

処理能力 **f12345** L/kg 積算流量リセット

運転監視 自動設定 流量設定 ヒータ操作 温度設定 圧力設定 データ表示 異常表示 異常履歴 CFカード NEXT

図 3-8 流量設定画面

装置正常

温度設定画面 1 / 3

YYYY年MM月DD日 hh時mm分

H-K129 N2メインライン加熱器 PV -123.4 °C	LH-K13 N2メインライン PV -123.4 °C	H-M13 処理槽ハ⁺イ⁺スライン PV -123.4 °C	PH-R14 混合ガ⁺スライン PV -123.4 °C
温度設定 SP -123.4 °C HH -123.4 °C LLL -123.4 °C	温度設定 SP -123.4 °C HH -123.4 °C LLL -123.4 °C	温度設定 SP -123.4 °C HH -123.4 °C LLL -123.4 °C	温度設定 SP -123.4 °C HH -123.4 °C LLL -123.4 °C
ヒータ操作 OFF ON	ヒータ操作 OFF ON	ヒータ操作 OFF ON	ヒータ操作 OFF ON
オートチューニング⁺ OFF ON	オートチューニング⁺ OFF ON	オートチューニング⁺ OFF ON	オートチューニング⁺ OFF ON
PID制御 P -123.4 % I -123.45 S D -123.45 S	PID制御 P -123.4 % I -123.45 S D -123.45 S	PID制御 P -123.4 % I -123.45 S D -123.45 S	PID制御 P -123.4 % I -123.45 S D -123.45 S

運転監視

自動設定

流量設定

ヒータ操作

温度設定

圧力設定

データ表示

異常表示

異常履歴

CFカト⁺

END

NEXT

図 3-9 温度設定画面

装置正常

圧力設定画面 1 / 4

YYYY年MM月DD日 hh時mm分

PIA-K40 N2排気ハ⁺ン⁺元圧 PV -1.234 MPa	PIA-K21E F2ライン元圧 PV -1.234 MPa	PIA-K23 F2ライン供給 PV -1.234 MPa	PIA-K10E N2全元圧 PV -1.234 MPa
インターロック設定 HH -1.234 MPa L -1.234 MPa	インターロック設定 HHH -1.234 MPa LL -1.234 MPa	インターロック設定 HH -1.234 MPa LLL -1.234 MPa	インターロック設定 H -1.234 MPa LLL -1.234 MPa
スケール設定 4mA -1.234 MPa 20mA -1.234 MPa	スケール設定 4mA -1.234 MPa 20mA -1.234 MPa	スケール設定 4mA -1.234 MPa 20mA -1.234 MPa	スケール設定 4mA -1.234 MPa 20mA -1.234 MPa
オフセット設定 OFFSET -1.234 MPa UP DOWN	オフセット設定 OFFSET -1.234 MPa UP DOWN	オフセット設定 OFFSET -1.234 MPa UP DOWN	オフセット設定 OFFSET -1.234 MPa UP DOWN
落圧 -1.234 MPa	落圧 -1.234 MPa	落圧 -1.234 MPa	落圧 -1.234 MPa

気密チェック

圧力記憶

運転監視

自動設定

流量設定

ヒータ操作

温度設定

圧力設定

データ表示

異常表示

異常履歴

CFカト⁺

END

NEXT

図 3-10 圧力設定画面

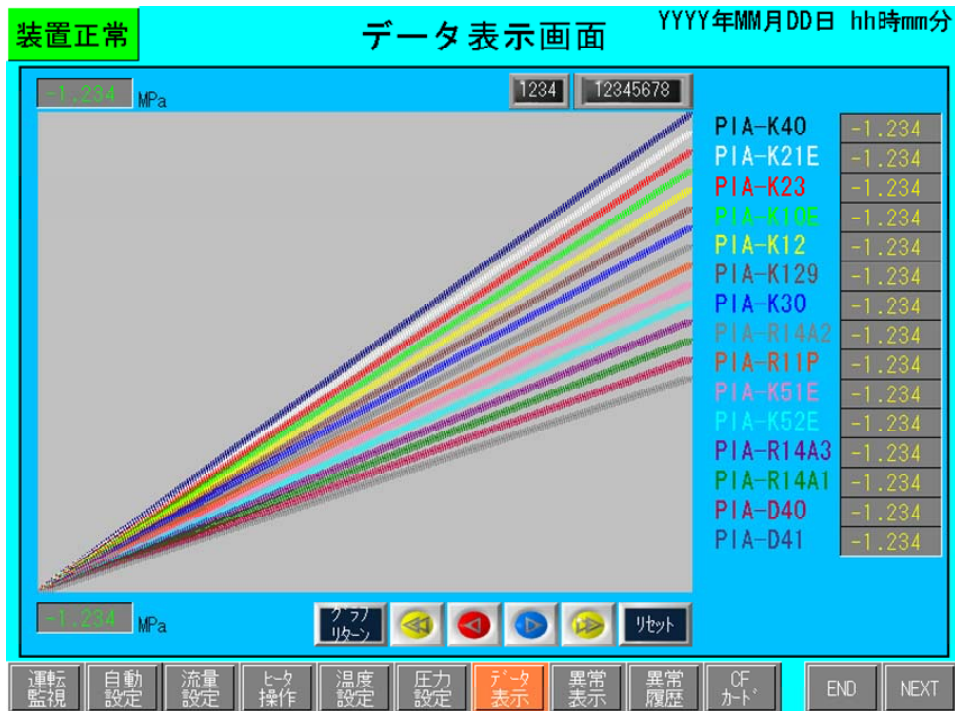


図 3-11 データ表示画面

Alarm 異常表示画面 YYYY年MM月DD日 hh時mm分

非常停止	H-K129 ヒータ断線	TC-K129 温度	PIA-K40 圧力
外部遮断信号1	LH-K13 ヒータ断線	TC-K13 温度	PIA-K21E 圧力
外部遮断信号2	H-M13 ヒータ断線	TC-M13 温度	PIA-K23 圧力
シーケンサ異常	PH-R14 ヒータ断線	TC-R14 温度	PIA-K10E 圧力
PLC-TP通信異常	H-R14A1 ヒータ断線	TC-R14A1 温度	PIA-K12 圧力
シーケンサ電池異常	H-R14A2 ヒータ断線	TC-R14A2 温度	PIA-K129 圧力
タッチパネル電池異常	H-R14A3 ヒータ断線	TC-R14A3 温度	PIA-K30 圧力
恒温槽水位低下	PH-P153 ヒータ断線	TC-R14A4 温度	PIA-R14A2 圧力
ラフチャージディスク破裂	PM-K221 流量	TC-R14A5 温度	PIA-R11P 圧力
F2積算流量	PM-K222 流量	TC-P153 温度	PIA-K51E 圧力
	PM-K12 流量	TE-D40 温度	PIA-K52E 圧力
	PM-K30 流量	TC-K24 温度	PIA-R14A3 圧力
	PM-R11P 流量		PIA-R14A1 圧力
	PM-K51 流量	PIA-D41 圧力	PIA-D40 圧力

運転監視 自動設定 流量設定 ヒータ操作 温度設定 圧力設定 データ表示 異常表示 異常履歴 CFカード

図 3-12 異常表示画面



図 3-13 異常履歴表示画面

反応容器に顔料を入れない状態で、フッ素ガスの元圧力が変動した時にガス流量を正確に制御できるかを確認した。結果を図 3-14(a)、(b)に示す。図 3-14(a)は、100sccm のフッ素ガス用 MFC を使用して、窒素 200L/分+酸素 0.5L/分のガス流中にフッ素ガスの元圧力を変えて混ぜた場合のフッ素ガス流量である。フッ素ガスの目標流量は 80sccm である。また、反応容器にはガス入り口と出口にフィルターがあり、混合ガスを流した際の圧力損失は反応容器に入る前段で約 50 kPa 発生していた。青い線が MFC だけで流量制御して供給した場合、赤い線は MFC の後段で VG を駆動した場合の結果である。フッ素ラインの元圧力が 70 kPa を下回った場合には、MFC だけではフッ素は流れなくなる。これに対して VG を併用した場合、ラインの元圧力が 30 kPa まで低下しても流量を精度良く制御できることが分かった。図 3-14(b)は、5000sccm のフッ素ガス用 MFC を使用して同様に実験した結果である。フッ素ガスの目標流量は 200sccm である。この時も MFC だけでは元圧力が 70 kPa を下回ると流れなくなり、VG を使用することで元圧力が 30 kPa まで低下しても流量制御できている。

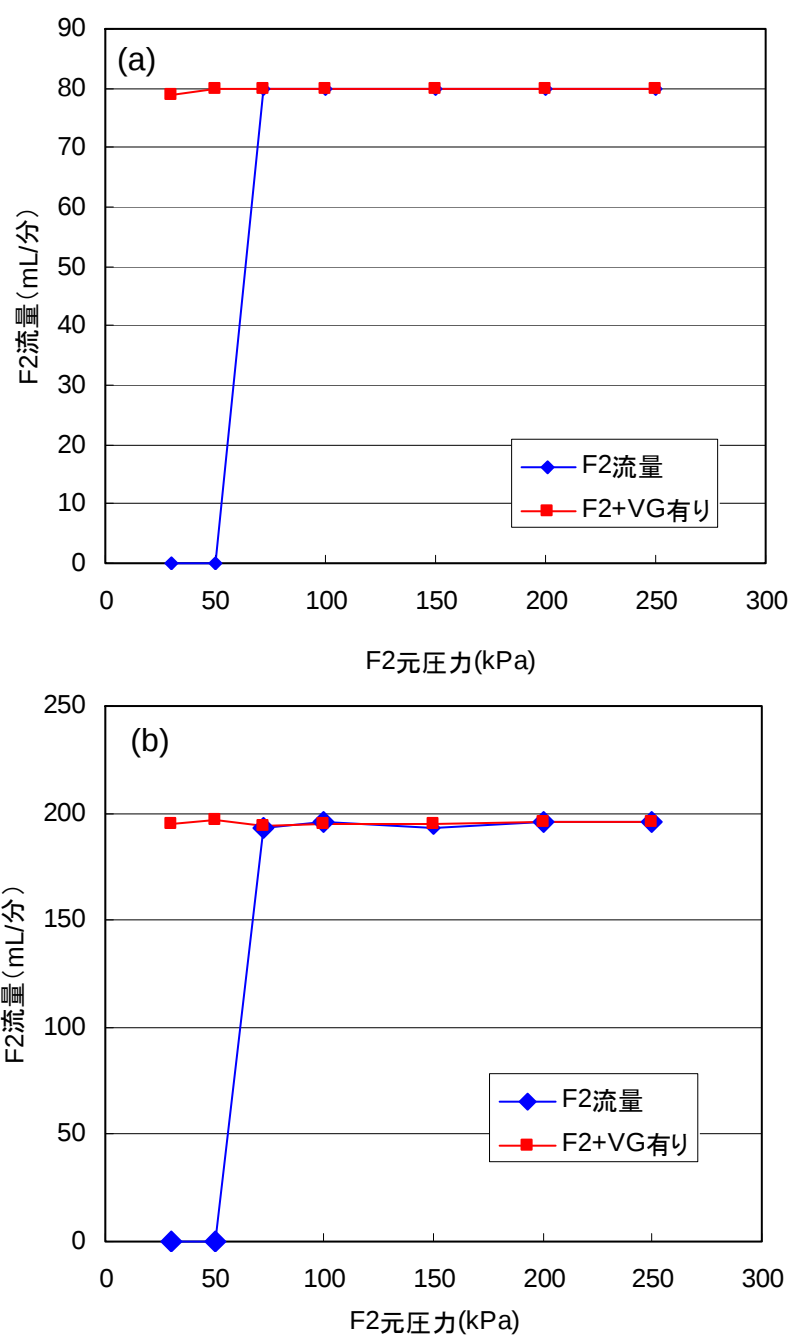


図 3-14 フッ素ガス元圧力とMFC流量の関係
 (a) 使用MFC: 最大100sccm仕様
 (b) 使用MFC: 最大5000sccm仕様

これらの結果より、MFC+VG の組み合わせで 3 種類的气体を混合する際の流量制御で
 きることが分かった。これにより、メンテナンスコストの高い加圧機は使用せず制御す
 ることとした。

3-4. まとめ

本章では、フッ素ガスを用いた顔料の表面改質を行う装置の課題と、その課題克服のための検討内容を示した。

顔料投入、取り出し機構の設計

フッ素ガスは活性が高く、多くの物質と容易に反応する。フッ素ガスの特性を考慮すると反応方法はバッチ式にすることで、人体への被毒の防止や容器外部へのガス漏洩の防止が容易である。反面、試料の投入と取り出しは、作業員は粉塵対策を行った上で作業を行う必要があり作業性が悪い。この時、容器外へ飛散する試料があり収率も悪く、掃除の手間も発生する。これらの問題を解決するための自動での試料投入・取り出し機構を検討した。

制御システムの設計

フッ素ガスを用いた顔料の表面処理は、①顔料の粉塵爆発、②フッ素ガスの漏洩、③顔料とフッ素との過剰反応による発熱、といった問題を生じる恐れを有している。①に関しては、予備試験を行い、使用する粉体の爆発条件を予め明確にして、処理は爆発条件を外れる範囲で行うようにした。②と③に関しては、予め装置の気密試験や試料とフッ素との反応性確認試験は行うが、装置の使用に伴う気密性の劣化や長時間の処理に伴った反応性の変化まで予測することは難しいため、装置運転の際の安全性を考慮して、シーケンサを用いた処理の一括制御システムを構築した。

【参考文献】

- [1] フッ素化学入門 p35、日本学術振興会・フッ素化学第 155 委員会編
- [2] 粉研パウテックス社カタログ FUNKEN AUTO FEEDER

第4章 フッ素反応容器の設計と開発

4-1. 緒言

本研究におけるフッ素処理とは、被処理物とフッ素ガスとの化学反応により被処理物表面の性質を、ある用途に望ましい状態まで変化させることを意味している。フッ素処理の方法としては、密閉容器中の被処理物を所定の温度で所定の時間、フッ素ガスを含む雰囲気ガスで曝露する方法が簡便であるために一般的に採用されている。しかし、粉体のフッ素処理においては、粒子の一粒々々に対する均一なフッ素処理の方法の問題や、粉体全体としての表面積の大きさに起因する粉体中への反応熱の蓄積による分解反応の促進や粉体の爆発の問題などが予想されるため、従来の工業製品等のフッ素ガス表面処理装置に顔料処理特有の対策を加味した従来型フッ素処理装置とは全く異なる形状のフッ素処理装置を開発する必要がある。そこで、顔料をフッ素処理する反応容器を設計するにあたり、従来型の混合機や乾燥機などの粉体処理の基本的な考え方を理解した上で、各種の粉体処理機器の特徴的な技術を抽出・検討して、フッ素ガスの激しい酸化性に耐える材料を考慮しながら、本研究のフッ素反応容器の設計と開発を進めた。

4-2. フッ素反応容器の設計と開発

顔料をフッ素処理する上で考慮しなければならない基本的な要素は次の3項目である。

1. フッ素処理の効率 : 顔料とフッ素ガスとの長時間の接触
2. フッ素処理条件の維持 : フッ素ガスの濃度と温度の維持
3. 反応容器の操作性 : 顔料の出し入れの簡便さと、分解清掃の簡便さ

フッ素反応容器の設計と開発を進めるに当たり、これらの基本的要素中で最も困難な要素は、顔料とフッ素雰囲気ガスとの長時間の接触であるため、長時間の接触を確保する条件を満たす粉体処理装置を以下で検討した。

粉体とガスが混合された状態で稼動する従来の粉体処装置には、輸送機、混合機、乾燥機、などがある。

① 輸送機

粉体輸送機には大きく分けて、空気輸送型、バケット輸送型、スパイラル輸送型の3種類がある。

「空気輸送型」：(図4-1)[1]

空気輸送機の基本原理は、ホッパー下部に定量切り出し機とエジェクターを設けておき、

エジェクターに供給した一定量の粉体を圧縮空気で吹き飛ばして他のホッパーまで搬送する方法であり、搬送に使った空気はバグフィルターなどを使い粉体と分離をする。

空気輸送機をフッ素反応容器として応用するには、ホッパーから切り出した粉体をフッ素雰囲気ガスで吹き飛ばして、同じホッパーに戻す方法が考えられる。

輸送管内を 10 m/秒以上の速度で輸送中に粉体とフッ素ガスが接触して反応が進行し、ホッパーに戻るときに反応が終了することになるので、反応に寄与する接触時間は輸送配管の長さに依存することになる。

「バケット輸送型」：(図 4-2)[1]

バケット輸送機の基本原理は、等間隔で小箱を取り付けたベルトやチェーンを上下にループ状に配置しておき、下部まで降りてきた小箱に粉体を充填し、次々に上方に運び上げて、上部まで達すると箱を反転させて粉体を排出して、粉体を下部から上部に移送する方法である。バケット輸送機そのものは、フッ素反応容器として応用できないが、例えば、フッ素ガスが充填された反応容器の上部から粉体を投入し、容器内を自由落下した粉体を容器外部に取り出して、バケット輸送機により上部に輸送して再び反応容器に投入する方法の場合に利用できる輸送方法である。

「スパイラル輸送型」：(図 4-3)[1]

スパイラル輸送機の基本原理は、フレキシブルチューブ中に設けたスパイラル（スクリューやバネ）を回転させて粉体を輸送する方法である。スパイラルを回転させない上方への移送方法としては、垂直のスパイラルの円周方向に往復の振動を与える方法もある。スパイラル輸送機をフッ素反応容器として応用した場合、フレキシブルチューブの体積に比較して、運搬する粉体の体積は 1/2 以下であり、輸送速度が 2 ～3 m/秒以下なので、フレキシブルチューブ内部にフッ素ガスを流せば、空気輸送方式よりも長時間粉体とフッ素ガスを接触させることができる。

② 混合機

混合機には、容器内の攪拌羽根が回転する混合機（図 4-4）[1]と容器全体が回転する混合機（図 4-5、4-6）[1]がある。

容器内の攪拌羽根が回転する混合機では、様々な形状の攪拌羽根が考案されているが、粉体が舞い上がるほどの速度で攪拌をおこなわないため、粉体とガスとの接触部分は容器内に溜まった粉体の上部表面だけである。このため、反応効率の高いフッ素反応容器として利用

できるのは反応容器全体が回転する混合機である。円筒状容器の回転が遅すぎると粉体は反応容器内で舞い上がらず、また、回転が速すぎると遠心力で粉体は反応容器と一緒に回転してガスとの接触表面積は増えないので、回転式混合機には、反応容器内で粉体が舞い上がるための最適回転数が存在する。一方、V 型の容器を持った回転式混合機では、回転が遅くても容器内で粉体が落下するため、ガスとの接触効率は高いものと考えることができる。

③ 乾燥機

乾燥機には、試料を攪拌しながら縦型容器を加熱する方式（図 4-7）[1]、試料を攪拌しながら縦型容器内に熱風を吹き込む方式（図 4-8）[1]、縦型容器を振動しながら熱風を吹き込む方式（図 4-9）[1]、横型容器を回転しながら熱風を吹き込む方式（図 4-10）[1]、加熱した縦型容器内に試料を噴霧状態で吹き込む方式（図 4-11）[1]、熱した円板や円筒上で試料を乾燥させて連続的に掻き落とす方式（図 4-12）[1]などの方式があり、様々な形状の乾燥機が製作されている。

市販の乾燥機の中で、フッ素反応容器として利用できる可能性があるのは、流動層型と呼ばれている縦型容器の下部から熱風を吹き込む乾燥機と、円筒容器を回転しながら回転軸から熱風を吹き込む乾燥機であり、共に粉体とフッ素ガスとの長時間の接触が期待できる。

以上のように、従来型の粉体処理装置を検討した結果をまとめると次のようになる。粉体とフッ素ガスの接触時間の観点から判断した、フッ素反応容器として転用が可能な粉体処理装置は、「V 型混合機」、「流動層型乾燥機」、「回転式乾燥機」の 3 種類に絞られた。つぎに、これらの 3 種類の粉体処理装置について、フッ素処理条件の維持しやすさと、反応容器の操作性を検討する。

① V 型混合機

フッ素雰囲気ガスの供給管や排気管の設置は、回転軸を中空にすることにより可能となるが、反応容器の加熱用の電気や温水を更に供給するには同軸の多重管が必要となるので、回転シール部分の製作が困難となる。V 型混合機は粉体の出し入れは簡便であるが、内部の清掃は不可能である。また、ラブチャーディスクの取り付けは困難である。

② 流動層型乾燥機

反応容器に可動部分がないため気密機構の信頼性が高く、自由な配線や配管が可能である。粉体の出し入れは困難であるが、分解掃除は簡単である。また、ラブチャーディスクの取り付けも簡単である。

③ 回転式乾燥機

フッ素雰囲気ガスの供給管や排気管の設置は、回転軸を中空にすることにより可能となるが、フッ素ガスは腐食性が強くて使用できる材料が限定されるため、回転シール部分の信頼性が低くなる。反応容器の加熱は外部ヒーターで可能であるので、回転シール部分はガス専用に利用できる。粉体の出し入れと分解掃除は困難であり、ラプチャーディスクの取り付け場所には制約がある。

以上の検討により、顔料のフッ素処理用の反応容器は、市販の流動層型乾燥機をベースに改良を加えることが、安全にフッ素処理をおこなう要点であることが明らかになった。

流動層型乾燥機の改良について、以下に示す。流動層型乾燥機には、振動式と非振動式がある。微粉体を乾燥する場合には非振動式流動層型乾燥機の約 1/5～1/20 の風量で乾燥できる振動式流動層型乾燥機（図 4-13）が適しているとされており、微粉体のフッ素反応容器に応用した場合には、必要となるフッ素ガスの量が低減できる事にもなるので好都合である。しかし、流動層型乾燥機にも欠点があり、それは、粉体試料の出し入れが困難な点である。流動層型乾燥機の本来の使用方法は、装置を加熱しながらペースト状、または湿った試料を投入し、試料が乾燥したら回収する。この場合の試料の回収方法には二つの方法がある。一つの方法は、真空掃除機にフィルターを介して接続した回収容器に吸い上げる方法であり、もう一つの方法は、流動層型乾燥機の下部に小さな排出口を設けておき、空気輸送と同じ方式で、乾燥機の内部を流動層状態にしたまま排出口から噴出させる方法である。本研究のフッ素反応容器においては、反応容器の一部をカセット式にして、顔料の入っている部分だけを取り外せるようにするとともに、反応容器の下部のフランジに貫通孔を設けて、流動層状態にしたまま反応容器外へ噴出できるように設計した（図 4-14 参照）。また、顔料の排出作業中の粉塵爆発を防止するために専用の吸引式回収容器を準備して、反応容器から窒素ガスで噴出させた顔料を、空気に触れずに回収容器内に収納できるように設計した（図 4-15 参照）。



図 4-1 連続定量空気輸送装置 粉体ポンプ
赤武エンジニアリング株式会社

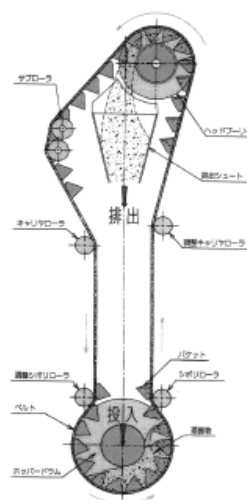


図 4-2 垂直搬送用バケットコンベア
株式会社 西村鐵工所



図 4-3 粉粒体輸送機 アーチフラックス
株式会社 クマエンジニアリング

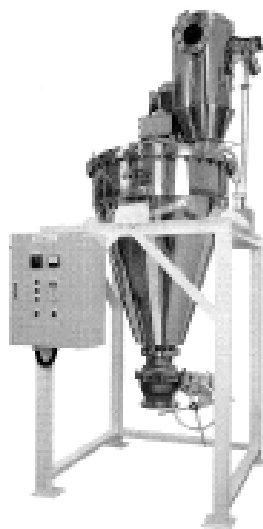


図 4-4 円錐型リボン混合機／乾燥機
株式会社 大川原製作所

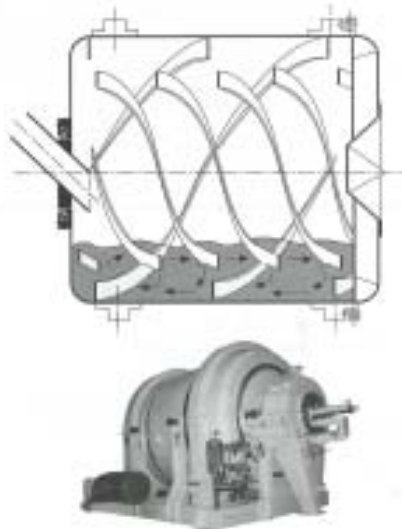


図 4-5 ドラムミキサー
杉山重工 株式会社



図 4-6 V型混合機
株式会社 ダルトン

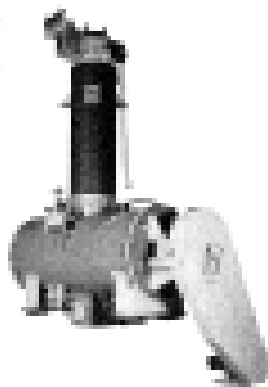


図 4-7 真空攪拌乾燥機
三菱マテリアルテクノ株式会社



図 4-8 複合型混合造粒乾燥機
株式会社 アーステクニカ



図 4-9 振動式流動層乾燥機
三菱マテリアルテクノ 株式会社

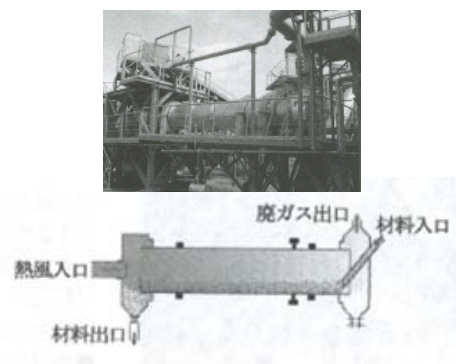


図 4-10 回転乾燥機
株式会社 増野製作所



図 4-11 スプレードライヤ
株式会社 マキノ



図 4-12 高速濃縮乾燥機 CDドライヤ
株式会社 西村鐵工所

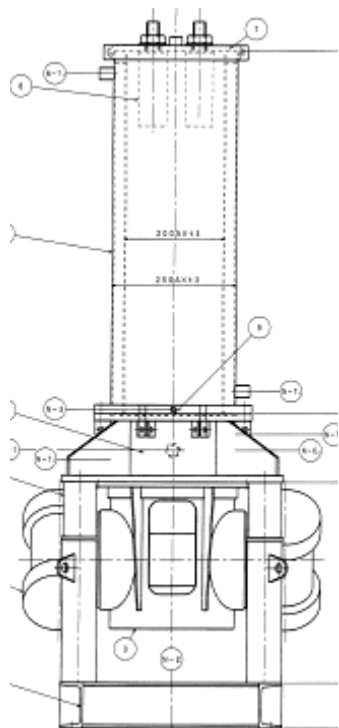


図 4-13 振動式流動層乾燥機

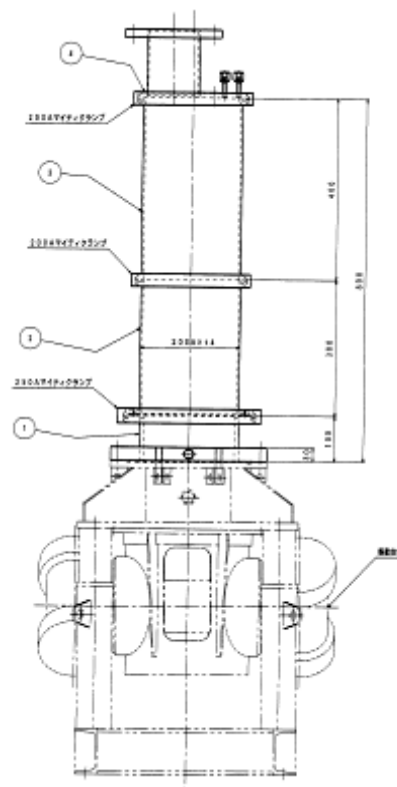


図 4-14 粉体フッ素反応容器

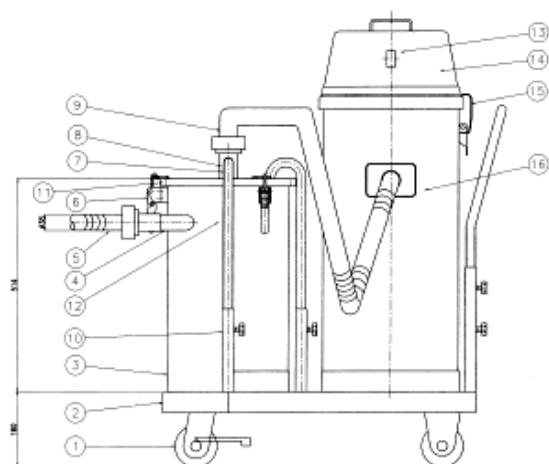


図 4-15 粉体回収容器

4-3. 安全装置の設計と組み込み

顔料を取り扱う装置で最も危険な事故は、粉塵爆発である。フッ素ガスでプラスチックなどの表面処理をおこなうと、プラスチックの表面が撥水性や親水性に変化することが知られているが、この表面状態は非常に不安定な状態になっていると考えられる。比較的大きいプラスチック製品のフッ素処理においては、製品重量に対して表面積は少ないため、表面状態の不安定さが製品に与える影響は僅少であるが、例えば、プラスチックの微粉をフッ素処理すると、プラスチック全体をフッ素処理した状態と同等になり、非常に不安定で危険な物質となるため、フッ素ガス濃度や処理温度の維持には細心の注意を払ってフッ素処理をおこなわなければならない。また、想定できないトラブルに起因するフッ素反応容器内の発火や爆発により容器内圧が急上昇しても、反応容器の破損などの重大事故は避けなければならないので、その対策としてラブチャーディスク(破裂板)を搭載することを以下に検討する。

粉塵爆発時の圧力放散板の設計には、独立行政法人 産業安全研究所が発行した「爆発圧力放散設備技術指針(改訂版)」に従う[2]。

爆発放散面積の計算

まず、爆発放散面積を計算する上で必要となる用語の説明をおこなう。

Pmax : 最大爆発圧力 [$\times 10^2$ kPa = bar] 密閉容器で爆発により発生する圧力の最大値

Pstat : 静的動作圧力 [$\times 10^2$ kPa = bar] ラブチャーディスクの破裂圧力

Pred : 放散爆発圧力 [$\times 10^2$ kPa = bar] ラブチャーディスクの作動により低減された爆発圧力の最大値

Kst : 最大圧力上昇速度に基づいて定義される、爆発の激しさを相対的に表す爆発指数

$V[m^3]$ を実験容器の容積とすると、 $KG, Kst = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3} [\times 10^2 \text{ kPa} \cdot \text{m/s}]$ で与えられる。

L/D : ラブチャーディスクを取り付ける反応容器の長さとの内径の比

V : ラブチャーディスクを取り付ける反応容器の体積 [m^3]

これらの用語の物理的意味は、反応容器内部で粉塵爆発が発生した場合の爆発放散口の効果を説明している図 4-16 で確認できる[3]。

L/D が 2 以下の場合の必要な爆発放散面積 : **Av**

$$Av = (8.535 \times 10^{-5})(1 + 1.75P_{stat})KstV^{0.75} \{(1 - \Pi)/\Pi\}^{1/2} [m^2] \quad \cdots \text{①式}$$

ただし $\Pi = Pred/P_{max}$

L/D が 2 を超え 6 以下の場合の必要な爆発放散面積： $A_v + \triangle A$ 、

$$\triangle A = 1.56 A_v \{ (1/P_{red}) - (1/P_{max}) \}^{0.65} \log_{10} \{ (L/D) - 1 \} \quad [m^2] \quad \dots \quad \text{②式}$$

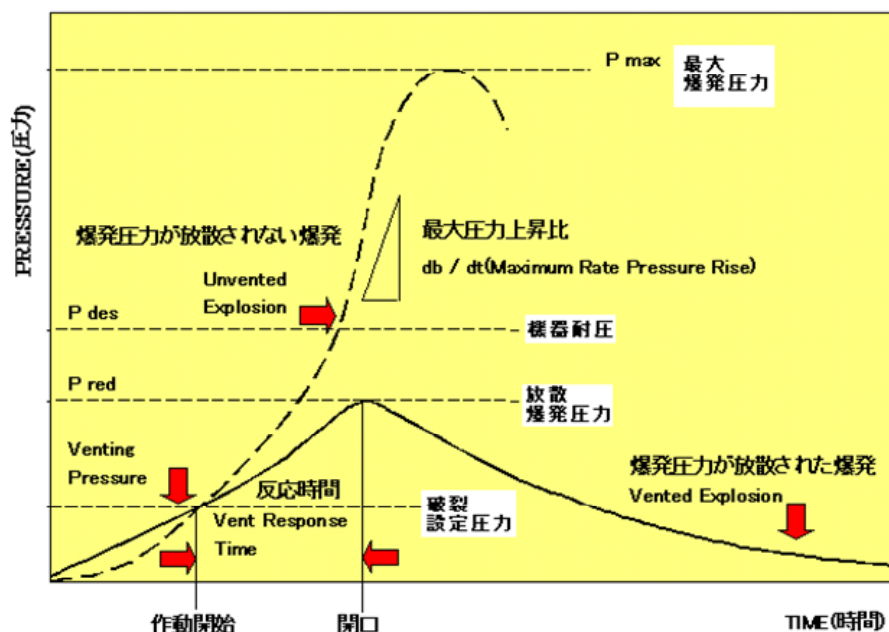


図 4-16 粉塵爆発が発生した場合のラプチャーディスクの効果

ただし、以上に示す爆発放散面積式が成り立つためには次の必要条件を満たさなければならない。

$$5 \leq P_{max} \leq 12 [\times 10^2 \text{ kPa}], \quad 10 \leq K_s t \leq 800 [\times 10^2 \text{ kPa} \cdot \text{m/s}],$$

$$0.1 \leq P_{stat} \leq 0.5 [\times 10^2 \text{ kPa}]$$

本研究で実験をおこなうフッ素反応容器において、爆発放散面積の計算式 ①式と②式に代入する数値を次に示す。

$$P_{max} : 10 \times 10^2 \text{ kPa}, \quad P_{stat} : 2 \times 10^2 \text{ kPa}, \quad P_{red} : 5 \times 10^2 \text{ kPa}, \quad K_{st} : 300,$$

$$L/D : 4, \quad V : 0.02 \text{ m}^3$$

これらの数値を①式および②式に代入すると、フッ素反応容器に必要な爆発放散面積は 71.5 cm^2 となり、円筒に換算すると直径 9.5 cm^2 となるので、最低限でも 4”のラプチャーディスクが必要であることが判明した。今回の研究には、仕様の異なる 2 種類のラプチャーディスク (BS&B セイフティ・システムズ製 AVV タイプと JRS タイプ) を採用した。ただし反応容器の耐圧を考慮して、静的動作圧力は 200 kPa とした。図 4-17 ～ 20 は、実際にラプチャーディスクを反応容器に取り付けた状態と、動作確認試験を行って破れた状態の写真である。

いずれのディスクも設定圧力 200 kPa に対して、AVV タイプは約 220 kPa、JRS タイプは約 150 kPa で動作することが確認できた。これにより、粉塵爆発を生じた際にも反応容器を破損することなく安全に内部で発生した圧力を放出できることが確認できた。



図 4-17 AVVタイプのラプチャーディスク



図 4-18 約220kPaで破裂したラプチャーディスク



図 4-19 JRSタイプのラプチャーディスク

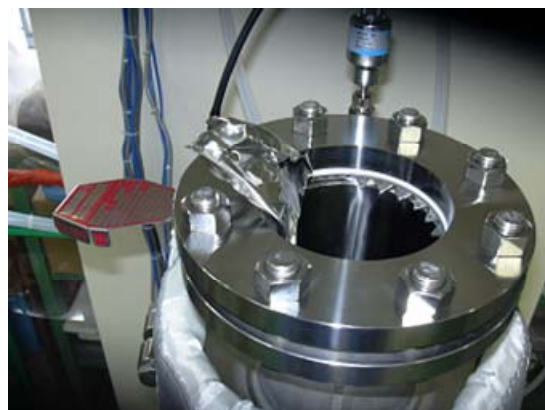


図 4-20 約150kPaで破裂したラプチャーディスク

つぎに、想定される反応容器の重大なトラブルは、運転中に発生するフィルターの目詰まりである。フィルターの目詰まりが発生するとフッ素処理が続行できなくなるだけでなく、そのまま放置するとラプチャーディスクが破裂してフッ素ガスや試料粉末を周辺に撒き散らすことになる。このようなフィルターの目詰まりを解消するためによく使われている方法は、フィルターの逆方向にガスを流す「逆洗」である。逆洗で流すガス量が多いほど有効であるが、フィルターが 1 組だけでは反応容器内に吹き込むガスばかりになり、内圧が上昇して危険であるので、通常は、2 組のフィルターを設けておき、交互に逆洗する手法を採ることが多い。

さて、縦型の反応容器を搭載した流動層装置に、上記の4”ラプチャーディスクと2本のフィルターユニットを取り付けできる場所は、反応容器上部のフランジしかない。4”のラプチャーディスクを保持できるフランジの外径寸法は約210 mmであり、反応容器の外径とほぼ同じであるため、同軸に配置すると2本のフィルターユニットが取り付けできなくなる。そこで、図4-14に示すように、反応容器の中心軸とラプチャーディスクの中心軸を偏芯させてフランジ上にフィルターユニットの取り付け場所を確保することで、ラプチャーディスクと2本のフィルターユニットを共存させることにした。

4-4. 処理後のガス無害化機構の開発

顔料とフッ素処理ガスとの分離方法

顔料をフッ素処理するため、反応容器に振動を与えながら下部からガスを吹き込むと、顔料は、舞い上がって流動化する。ガスの流量により粉体の流動化程度は異なるが、粉体のフッ素化が進むにつれて粉体表面の状態が変化してサラサラになる場合には、フッ素処理初期の粉体の動きよりも更に激しく動き、ガスの流れに乗って反応容器外に散逸してしまう恐れがある。このため、反応容器のガス出口には粉体の散逸防止用フィルターを設けなければならないが、本研究で取り扱う顔料のようなサブミクロン粒子の透過を阻止できるフィルターは、目が細かいため圧力損失が大きくて反応容器の内圧が高くなるので、フィルター表面への粉体の堆積により更に反応容器の内圧が上昇して、非常時の安全装置として設けたラプチャーディスクが作動する恐れがある。この危険性を回避するには、フィルター素子の目開きを約2 μm にして圧力損失の不必要な増加を抑えながら微粉体の透過を防止するために、高能率ではあるが粉体がフィルター素子の内部に溜まる可能性が高い深層濾過型のフィルター素子は採用せず、表面に堆積した粉体への効果的な逆洗効果が狙える表面濾過型のフィルター素子を採用することが効果的であると考えられる。また、フッ素反応容器のフィルター素子には耐フッ素性が求められるので、使える材質はニッケル、SUS316L、フッ素樹脂系に限定される。これらの材質で表面濾過型のフィルターは、金属製ではPALL製SUS316L焼結金属製フィルター、フッ素樹脂製ではゴアテックス製#5724などである。本研究で使用したゴアテックス製#5724で製作したフッ素反応容器用のフィルターを図4-21に示しておく。



図 4-21 ゴアテックス#5724で
製作したフィルター

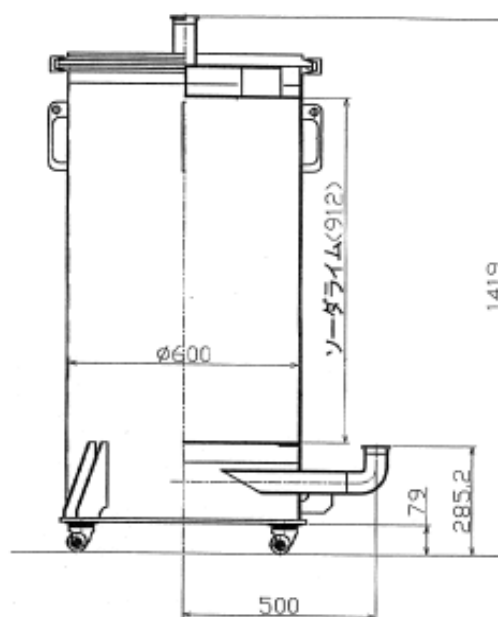


図 4-22 ガスの拡散に留意した
乾式除害塔

フッ素ガス用除害設備の設計

フッ素ガスを中和処理する除害設備の方式については、設備は複雑であるがランニングコストが安い湿式法と、ランニングコストは高いが設備と取り扱いが簡便な乾式法とがある。本研究においては、簡便な乾式法を採用し、以下に乾式除害塔設計の注意点を述べる。フッ素反応容器に注入するガス量の計算より、フッ素反応容器の内部ではフッ素を含むガスが線速度約 8 cm/sec で流れると想定される。このため、顔料とフッ素ガスとの接触時間は約 2 ～ 3 秒と想定され、未反応のフッ素ガスが反応容器の外部に排出されることが予想される。本研究で使用するフッ素ガスを中和処理できる除害設備の大きさは、500 ～ 1000 mL/min のフッ素ガスを 100 ～ 200 L/min の大量の窒素ガスで希釈した上、1 回のフッ素処理に必要な運転時間が 12 時間以上を想定すると、容易に破過しない高さを持った除害設備が必要となる。今回試験に供した除害塔の内部構造を図 4-22 に示す。乾式のフッ素ガス除害設備には、除害剤としてソーダライムを利用することが多いが、ソーダライムのガス吸収効率を高めるために、製造時に水分を含ませてあるので、長時間の連続的な使用では、ガスの下流側に水分が偏析して目詰まりの状態となり除害剤の一部ばかりを消費する結果、予定時間より早く破過することがある。除害塔の設計では、充填する除害剤の縦横比率と除害塔内部でガスを均一に拡散させるための構造に注意が必要である。

4-5. まとめ

各種の粉体処理機器の特徴を検討した結果、顔料のフッ素処理に転用できる可能性の高い機器は振動式流動層型であった。そこで、三菱マテリアルテクノ株式会社製の振動式流動層型乾燥機を改造して、材質は SUS316L 材やテフロンなどの耐フッ素仕様で、粉塵爆発の防止や顔料の取り扱い方法に工夫を凝らした粉体用のフッ素反応容器を設計・製作した。また、このフッ素反応容器の圧力を上げて 2 種類のラプチャーディスクを動作させることにより、反応容器内部の圧力を安全に外部に放散することを確認し、目標とした 200 kPa 前後で作動する安全機構を反応容器に設置することができた。この安全機構の設置により、顔料からのガス発生等が起こった際の圧力異常に対してもインターロック機構と併用され、処理運転を安全に実施できる技術を確立した。

【参考文献】

- [1] 粉体技術総覧(2008/2009)、社団法人 日本粉体工業技術協会
- [2] 爆発圧力放散設備技術指針(改訂版)、独立行政法人産業安全研究所
- [3] 「エクспローション・ベント (爆発放散口)、ファイク・ジャパン株式会社

第5章 フッ素反応容器による微分散性顔料の合成

5-1. 緒言

フッ素反応容器を用いて微分散性顔料の合成をするにあたり、運転条件の最適化が必須となる。これまでの章で顔料のフッ素処理条件の反応性評価、顔料と処理ガスの安全性の評価について報告を行った。フッ素反応容器についても、これまでの章でその製作について報告した。本章では、実際に製作したフッ素反応容器を用いて、顔料のフッ素処理を実施した。それに伴う評価や試験結果について下記3項目として報告する。

はじめに製作したフッ素反応容器を用いて実施したフッ素処理についての報告である。第二章で選定した顔料のフッ素処理条件を元に、Magenta と Yellow の2種類の顔料を用いてフッ素処理を実施した。

つぎに、処理後の顔料の特性評価として実施した熱安定性の評価、分散性を評価した。上述の2種類の顔料を、フッ素反応容器を用いて処理を行う際、処理の進行状況の詳細を調査するために処理時間を小刻みに設定し（30分毎、1時間毎）、顔料のサンプリングを行った。その顔料に対して、フッ素処理の進行状況や顔料の安全性を確認し、処理に対するフッ素表面改質に対する経時変化を調査した。

最後は、処理条件の最適化である。本章では、フッ素反応容器の振幅の調整、混合ガスの最適風量の調査を行った。これらの調整には、粉体の動きを確認できる透明の亚克力製の反応容器（可視反応容器）を使用して内部の状況を観察した。また、今回、製作したフッ素反応容器を用いた際の Magenta、Yellow のフッ素処理の流量と処理時間についても調査を行った。

5-2. フッ素反応容器での顔料の処理

フッ素反応容器で顔料の処理を行うにあたり、容器内の顔料を均一にフッ素処理することが求められる。そのためには、反応容器内の顔料が対流し、混合ガスと均一に接触する必要がある。そこで、反応容器内部の粉体の動きを確認するために、内部の状況を確認できる亚克力製の反応容器を用いた。フッ素反応容器で実際に処理を行う顔料の Magenta と Yellow は、かさ密度が大きく異なる。そのため、それぞれの顔料で小麦粉を着色することで、かさ密度をほぼ合わせた粉体を用いて混合試験を行った。試験は、図 5-1(a)に示すように着色した小麦粉を交互に容器内に投入し、反応容器を動作させ、外観変化にて評価を行った。粉体は、反時計回りに混ざりながら、下部より導入されるガスによって対流が発生していることが確

認できた。その結果、図 5-1(b)に示した様に、均一に着色された粉末が調製され、粉体が混ざり合うことを確認した。

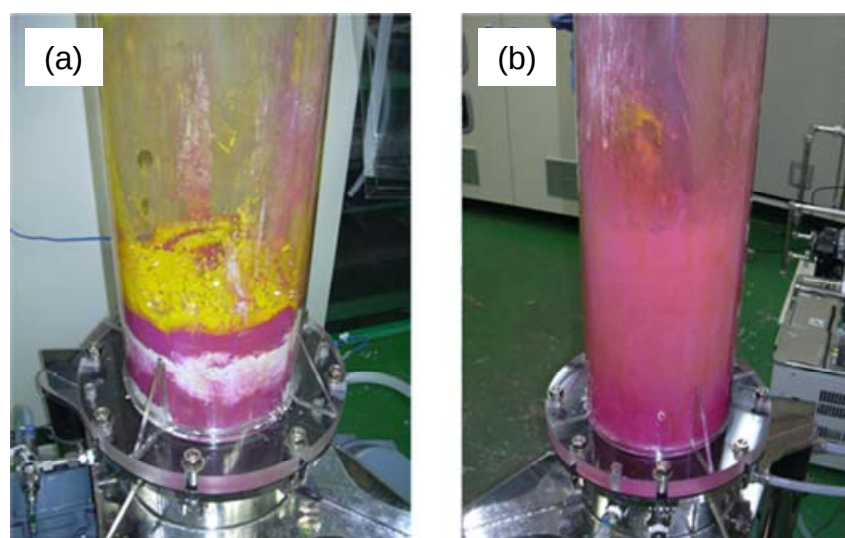


図 5-1 可視反応容器を用いた顔料の流動観察結果
(a) 流動処理前、(b) 流動処理後

つぎに、実際に処理を行う顔料 Yellow および Magenta を用いて試運転を行った。この試運転で、フッ素反応容器の振幅の調整とガスの流量（フッ素、酸素、窒素の混合ガスを導入）の調整を行い、顔料が流動層を形成する最適値を得た。ガス流量の最適値については、後述する。試験パラメータを表 5-1 に示す。顔料の量は、反応容器の 1/3 とした。Magenta と Yellow でかさ密度が異なるため、投入する全量が異なっている。F₂ ガス、O₂ ガスの流量は、第二章で調査した粉塵爆発限界濃度の値より、安全率を 2 倍確保した流量に設定した。ガスの総量は、顔料が流動層を形成する最適値の範囲に設定した。フッ素処理時間は、一定時間毎（30 分、1 時間の間隔）に顔料のフッ素処理の進行度合いを確認し、その経時変化を調査する

表 5-1 フッ素反応容器での顔料の処理条件

	Magenta	Yellow
顔料の量(kg)	1.5	1.0
F2ガス流量(L/min)	0.1	0.033
O2ガス流量(L/min)	0.38	0.13
N2ガス流量(L/min)	150	100
サンプリング箇所	上層部、中層部、下層部	上層部、中層部、下層部
サンプリング時間(hr)	1、2、4、9、13、17、21、25	12、24、36、48、60
処理時間(hr)	25	60

ことで決定した。フッ素処理の度合いは、定期的に反応容器内の顔料をサンプリングし、分散性と熱安定性の評価によって確認した。この際、処理の終了は、熱安定性が損なわれる、もしくは、分散性が得られるまでとした。サンプリングは、反応容器内の顔料の上層部、中層部、下層部の三点で行った。

Magenta は、製作したフッ素反応容器を用いて、安全に処理を行えることを確認できた。一方で、顔料のフッ素処理の進行は、予想よりもかなり遅くなった。**Yellow** に関しても、安全に処理を行える事を確認した。こちらも想定していたフッ素処理の時間でフッ素処理を終えることはできなかった。この原因として、均一な顔料の攪拌が容器内でできているものの、導入したガスと顔料の接触は、ガス導入部である底面部分で優先的に起こることが挙げられる。ガスの導入について、より最適な方法を見出す必要があるだろう。ただし、一定のフッ素処理を施すと、親水性が発現していることが確認されており、フッ素表面改質が顔料に対して問題なく行なえていることが立証された。

5-3. 処理後の顔料の特性評価

処理後の顔料の特性評価として、熱安定性の評価と分散性の評価を行った。評価の方法は第2章で実施した内容と同じである。なお、サンプリングは反応容器内の顔料の上層部、中層部、下層部の三点で行った。

・熱安定性の評価

製作したフッ素反応容器を用いて、顔料のフッ素処理を実施するにあたり、安全性の確保が必要となる。第二章での熱安定性の評価の結果に基づき、混合ガス中のフッ素濃度は、**Magenta** が 0.07%、**Yellow** が 0.03%とした。しかし、この反応容器での処理がどのように進むか不明であった為、定期的にサンプリングを行い、その都度、顔料の熱的安定性を調査した。TG-QMS 測定を用いてサンプリングした顔料の熱安定性を評価する。TG 測定は、それぞれ反応容器の下層部でサンプリングした顔料を使用した。

Magenta の TG 測定結果を図 5-2 に示す。**Magenta** の 9 時間処理後の熱分解温度は 280℃であることが確認された。また、21 時間処理後は 240℃であった。一方 25 時間経過後は、60℃～100℃付近で重量減少が始まっており、熱的に不安定となり始めていることが確認された。よって、**Magenta** の反応容器でのフッ素処理は 25 時間で終了することとした。また、**Yellow** の TG 測定の結果を図 5-3 に示す。**Yellow** の 36 時間処理後の熱分解温度は 280℃であることが確認された。また 60 時間処理後の熱分解温度は 200℃であった。

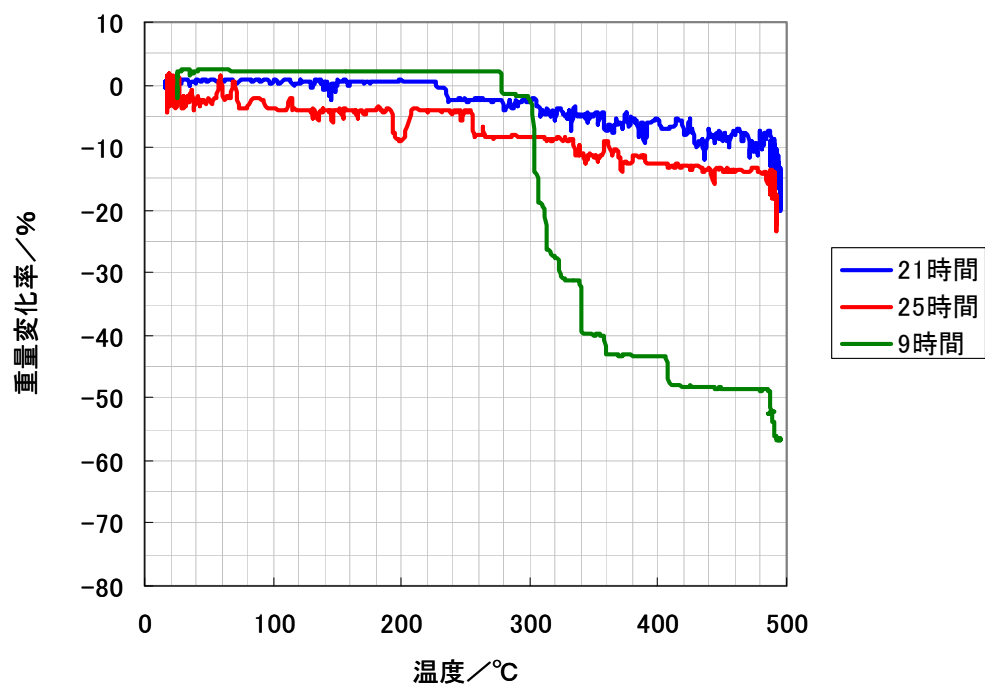


図 5-2 MagentaのTG測定結果

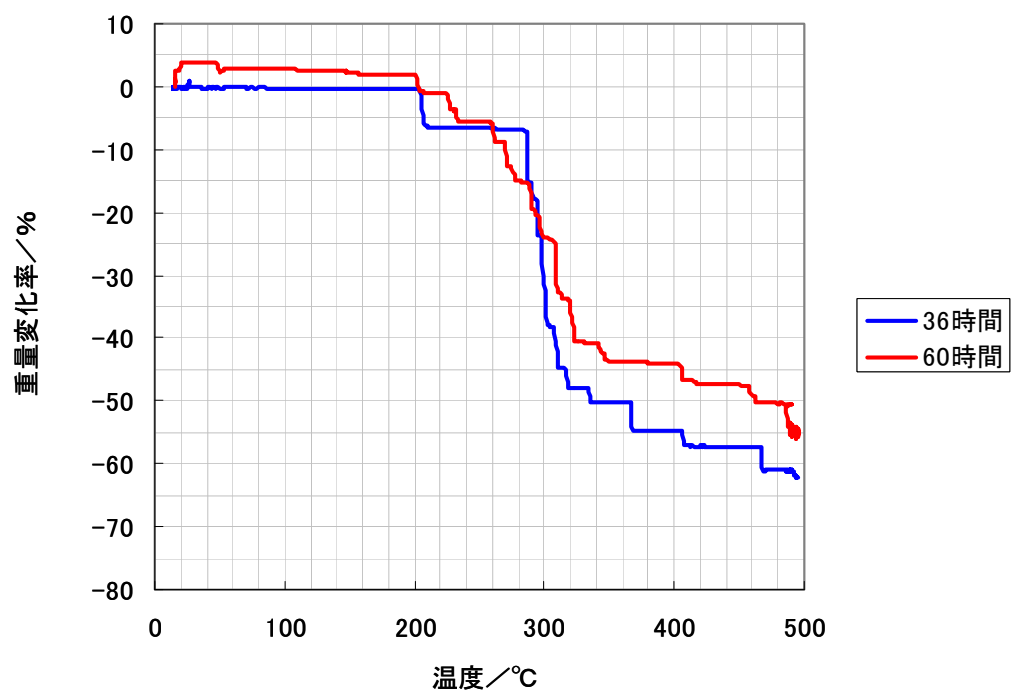


図 5-3 YellowのTG測定結果

本実験においては、Magenta と Yellow の 2 色に対してフッ素処理を実施したが、この 2 色での情報を見ても、顔料の種類やその持つ構造によって熱化学安定性が異なること、また、フッ素処理後に生成する表面改質を施された顔料の熱的安定性が処理前の特性と大きく変化することを念頭に置いた処理を行なわないといけないことがわかった。これは、処理をする顔料毎に事前に特性を調査する必要があることを意味しており、穏やかなフッ素処理を施さないと分解反応が優先的に起こる顔料は、フッ素濃度を低くしてガスを導入するため、反応時間（処理時間）を長く取る必要があることを示している。

・分散性評価

第 2 章での評価方法と同様に 20 mL の純水に約 4 mg の顔料を分散させたときの外観変化によって比較を行った。使用した顔料は、下層部でサンプリングを行ったものを使用した。

Magenta の試験結果を図 5-4 に示す。左からそれぞれ 1、2、4、9、13、17、21、25 時間処理したものである。処理開始初期の顔料は、水に親水、分散することなく液面に浮いた状態であることがわかる。その後、親水化が進行すると徐々に顔料の一部が液中に分散することが確認され、13 時間を超えたフッ素処理条件において、顔料が十分に分散する表面に改質されていることがわかった。Yellow の試験結果を図 5-5 に示す。左からそれぞれ 12、24、36、48、60 時間処理したものである。5-2.で示したように Yellow は、より穏やかなフッ素処理が必要な顔料であったため、Magenta に比べ、長い時間のフッ素処理を実施した（表 5-1 参照）。溶液への親水化、分散の発現については、24 時間後のサンプルから確認できた。この結果より、Yellow は、Magenta に比べ、少ないフッ素導入量で親水化、分散が開始することが予測できた。ただし、処理過程に要する時間は、2 倍であることがわかった。

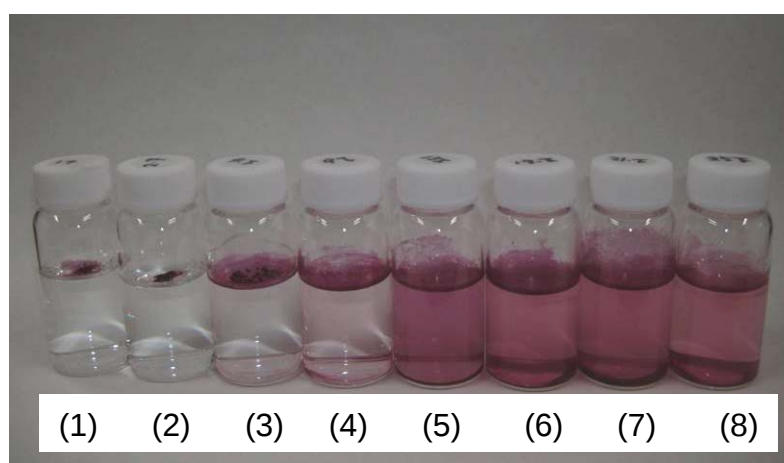


図 5-4 Magentaの分散性評価
(1) 1 h、(2) 2 h、(3) 4 h、(4) 9 h、(5) 13 h、
(6) 17 h、(7) 21 h、(8) 25 h

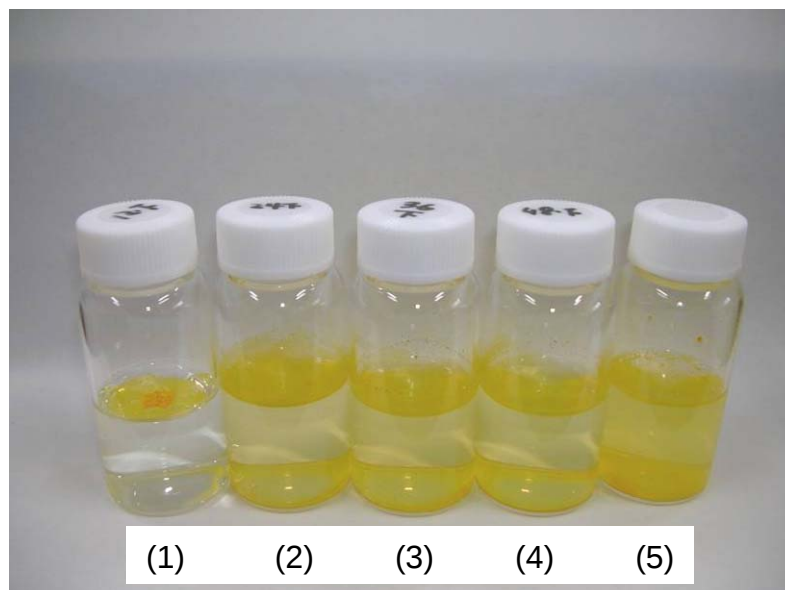


図 5-5 Yellowの分散性評価
(1) 12 h、(2) 24 h、(3) 36 h、(4) 48 h、(5) 60 h

5-4. 装置運転条件の最適化

装置運転条件の最適化として次の試験を行った。混合ガス流量の最適化を行った。反応容器は、内部の顔料の様子を確認することができる、透明のアクリルのフッ素反応容器を使用した。使用した顔料は、Magenta、Yellowの2種類である。顔料の量は、Magentaが1.5 kg、1.0 kg、0.5 kgの3パターン、Yellowが1.0 kg、0.5 kgの2パターンとした。導入したガス種は、窒素ガスである。最適化の判断基準は、顔料のかさ高さの最大値とした。

Magenta および Yellow のかさ高さの変化の試験結果をそれぞれ図 5-6、図 5-7 に示す。Magenta は、1.5 kg、1.0 kg の場合、ガス流量が 100 L/min ～ 150 L/min でかさの最大値を得た。その後、流量をさらに上昇させても、かさは、上昇しなかったことから実際の処理は 150 L/min で行なうことと決定した。一方、Yellow は、Magenta と比較してかさ密度が小さいため、1.5kg での評価は、実施しなかった。Yellow に関しては、ガス流量が 50 L/min ～ 100 L/min でかさの最大値を得た。こちらもそれ以上に流量を多くした場合においても、嵩の上昇は見られなかった。顔料の処理は、100 L/min とした。

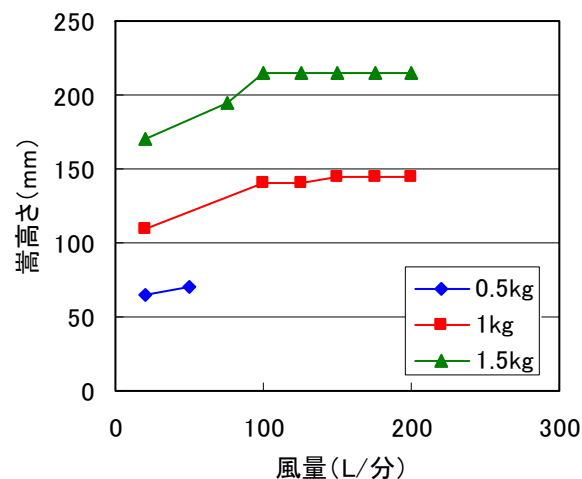


図 5-6 導入ガス量が及ぼすMagentaのかさ変化

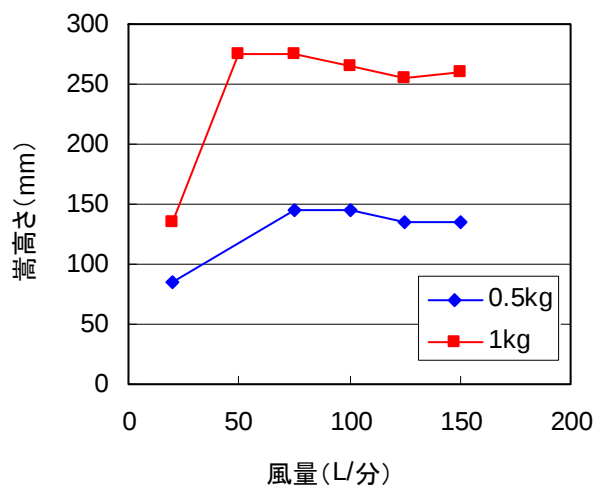


図 5-7 導入ガス量が及ぼすYellowのかさ変化

小型のバッチ処理の結果から想定していたような、顔料の均一な分散性を発現させるためには、想定以上の時間を要することがわかった。原因としては、反応せずに通り抜けているフッ素ガスが存在すること、および容器内の下層部のフィルター付近の顔料とフッ素ガスが優先的に反応し、親水化反応よりもフッ化反応が過度に進行したことが考えられた。前者は、フッ素濃度が低いこともしくは、ガス流速が早いことが原因であり、ガス接触時間の制御によって改善されるであろう。後者は、フッ素ガスの導入方法が原因であり、均一なガス導入が行なえる仕様への改善が必要である。また、これら顔料は、図 5-8 および図 5-9 に示したように、容器内の壁面への付着が観測され、処理後の顔料の回収に一工夫が必要であることがわかった。特に、Yellow は、Magenta と比べて容器内の壁面への付着が多いことが観測され

ている。顔料の微分散性を向上させるためにフッ素処理を行なったが、より均一なガスと顔料の混合に注目した構造に改善すること、処理後に反応容器壁面に付着している顔料を容易に回収できる機構を追加することによって、より効率を上げたフッ素表面改質装置となることが期待される。



図 5-8 Magentaの反応容器内の様子



図 5-9 Yellowの反応容器内の様子

5-5. まとめ

振動式流動層型のフッ素反応容器によって、顔料が均一に混合されることが確認された。**Magenta**、**Yellow**の2種類の顔料に対する、フッ素反応容器の混合ガス流量の最適値を決定し、その条件でフッ素処理を実施した。**Magenta**に比べ**Yellow**のように穏やかなフッ素処理を施さないと分解反応が優先的に起こる顔料は、長い反応時間（処理時間）を要した。しかし、想定した反応時間よりも長い時間の処理を行なう必要があった。この原因として、反応せずに通り抜けているフッ素ガスが存在すること、および容器内の下層部のフィルター付近の顔料とフッ素ガスが優先的に反応し、親水化反応よりもフッ化反応が過度に進行したことが考えられた。

また、処理した顔料は、容器内の壁面への付着が観測され、処理後の顔料の回収に一工夫が必要であることがわかった。特に、今回用いた顔料では、顔料が容器内の壁面へ付着することが観測された。反応容器壁面に付着している顔料を容易に回収できる機構を追加することや、顔料の微分散性を向上させるためにフッ素処理を行なったが、より均一なガスと粉体の混合に注目した機構が、量産化を目指したフッ素表面改質装置に必要とされるであろう。

第6章 全体総括

本研究は、「高効率フッ素表面改質装置の開発および低環境負荷型微分散性顔料の合成」を目的として、高効率フッ素反応容器の開発とフッ素反応容器を用いた低環境負荷型微分散性顔料の合成を実施した。(1) フッ素表面改質装置の開発（・提案する研究事業内で、プロトタイプ機を設計、開発する、・顔料を5 kg/日の速度で連続的に処理できる能力を目指す、・粉塵爆発を生じて安全な処理装置となるように、安全機構を設ける）および(2) 微分散性を向上した顔料の合成（・50 ～ 100 nm の微細な顔料を、溶媒中で微分散する、・界面活性剤を使用しない分散技術を構築する）を目標とした。この目標を達成するために、① フッ素処理による顔料の表面改質技術の構築、② フッ素表面改質装置の制御方法の構築、③ フッ素表面改質装置プロトタイプ機の開発、④ プロトタイプ機による微分散性顔料の合成、を実施し、それらを各章にまとめた。

① フッ素処理による顔料の表面改質技術の構築

有機顔料に、フッ素処理によって表面改質をおこない、顔料の水への分散性を向上させることを目的とした。小型バッチ式フッ素処理装置を用いた顔料のフッ素処理を行い、顔料の水への分散性を向上させることが可能であることがわかった。一方で、高フッ素濃度での処理では顔料が白色化され、粉塵爆発防止の観点からも処理時のフッ素濃度に限界があることがわかった。また、フッ素処理後の顔料の熱安定性評価を行うことで、高フッ素濃度で処理した顔料が熱的不安定な状態となることが確認されたが、熱分解によるガスの発生が顕著に起こることなく、爆発の危険性がないことを確認できた。

② フッ素表面改質装置の制御技術の構築

フッ素ガスは反応性が高く、多くの物質と容易に反応する。フッ素ガスの特性を考慮すると反応方法は、バッチ式にすることで、人体への被毒の防止や容器外部へのガス漏洩の防止が容易である。反面、試料の投入と取り出しは、作業員は粉塵対策を行った上で作業を行う必要があり作業性が悪い。この時、容器外へ飛散する試料があり、収率も悪く、掃除の手間も発生する。これらの問題を解決するための自動での試料投入・取り出し機構を検討した。

フッ素ガスを用いた顔料の表面処理は、①顔料の粉塵爆発、②フッ素ガスの漏洩、③顔料とフッ素との過剰反応による発熱、といった問題を生じる恐れを有しているため、装置運転の際の安全性を考慮して、シーケンサを用いた処理の一括制御システムを構築した。

③ フッ素反応容器の開発

顔料をフッ素処理する反応容器を開発するにあたり、従来型の混合機や乾燥機などの粉体処理の基本的な考え方を理解し、各種処理機器の特徴的な技術を抽出・検討した。振動式流動層型の構造がフッ素反応容器として最も適していることを見出した。材質は、SUS316L 材やテフロンなどの耐フッ素仕様で、粉塵爆発の防止や粉体の取り扱い方法に工夫を凝らした粉体フッ素反応容器を設計・製作した。また、安全機構の設置は、フッ素反応容器内で顔料から発生するガスによる異常な圧力上昇が起こった際にも、容器自体の破損を防ぎ、安全に容器内のガスを排気系へ放出できることが確認でき、フッ素処理時の安全技術として有効な手段であることがわかった。

④ フッ素反応容器による微分散性顔料の合成

振動式流動層型のフッ素反応容器によって、顔料が均一に混合されることが確認できた。Magenta、Yellow の2種類の顔料に対する、フッ素反応容器の混合ガス流量の最適値を決定し、その条件でフッ素処理を実施した。Magenta に比べ Yellow のように穏やかなフッ素処理を施さないと分解反応が優先的に起こる顔料は、長い反応時間（処理時間）を要した。しかし、想定した反応時間よりもより長い時間の処理を行なう必要があった。この原因として、反応せずに通じ抜けているフッ素ガスが存在すること、および容器内の下層部のフィルター付近の顔料とフッ素ガスが優先的に反応し、親水化反応よりもフッ化反応が過度に進行したことが考えられた。顔料全体への均一なガスの反応を短時間で行なうためには、条件の最適化、ガス導入機構の改善が必要であることが示唆されたが、顔料に対してフッ素処理を行なうことで、親水性が向上し、一定の処理条件を満たすと微分散性が発現することが確認できた。

以上の結果より、顔料を安全に処理できる処理条件の抽出と、新規の顔料処理するための反応容器の製作ができた。しかし、製作した反応容器を用いてフッ素処理を行った顔料の結果では、顔料に対して親水性を付与する効果は従来技術と比較してまだ不十分であり、改善の余地があることがわかった。今後の課題として、以下のような点が挙げられる。

1) 顔料のフッ素処理条件の最適化

小型のバッチ式処理装置を用いた実験ではフッ素処理条件が最適化されており、処理効果を最大に発揮できる条件を見出せている。今回、作製した反応容器を用いた処理においても、各種条件を振って試験を繰り返し実施することで、最も効率よく処理できる処理条件を決定することができる。また、この条件を見出すことで、処理コストも最適化できる。

2) フッ素反応容器を用いた自動投入・取り出しの検証

作製したフッ素反応容器では、自動投入・取り出しの検討は行ったが、装置を作製してその効果を検証するところまで実施することができなかった。フッ素処理の工程の中で、試料の自動投入・取り出しが実施できると、フッ素処理コストにおける人件費を圧縮でき、処理コストの低減による商品競争力の向上にも繋がる。

3) 後処理工程の確立

フッ素ガスによる表面処理において、処理後の試料には吸着したガスが残存する。これは、主にフッ素もしくはフッ化水素である。そのため、処理後の試料は水洗工程を経て無害化することで、商品として完成する。フッ素反応容器から自動で取り出した試料をそのまま人手を介さず洗浄実施できる工程を確立できれば、安全に後処理を実施でき、後工程における人件費の削減も期待される。

ここで示した 1) ～ 3) を実現することで、フッ素反応容器を用いた顔料のフッ素処理は、フッ素処理の対象となる商品の競争力を最大限に高めるとともに、安全で環境にも配慮した表面改質技術として完成するだろう。