湿式粉碎工程における顕色剤 D-8 結晶の挙動 (第1報)

榎谷雅司*・内河正明*・時枝正則*・松森英樹*

要 旨

顕色剤 D-8 は湿式粉碎による微粒子化により、その特性が変わるという現象が近年見出された。この現象は著者らの研究により、D-8 の粉末結晶が湿式粉碎による微粒子化の際に、水を含んだ別の結晶形（以下これを D-8 水和物と称す）に変質（水和化）するためであることが判った。さらに、著者らはこの D-8 の水和化傾向を評価するために独自の分散評価試験方法を開発した。

1. 緒 言

D-8 (4-hydroxy-4'-isopropoxy-diphenylsulfone) は、感熱紙に用いられている薬剤の一つで一般に広く知られている BPA (Bisphenol A) などの顕色剤の一種である。D-8 は、BPA に比べて発色画像の保存性が優れているため、感熱ラベル等の分野で近年特に脚光を浴びてきた。

しかし、D-8 は湿式粉碎により微粒子化すると、湿式粉碎条件によっては微粒子化した D-8 の融点が低下し、それを用いて感熱紙を作製したとき感熱紙の地肌部に汚れが生じるという問題が発生した。

そこで、地肌汚れが発生した感熱紙に用いられた D-8 の分散物 (D-8 スラリーと称す) について、X線回折、熱分析、IR スペクトル等の測定を実施し、分散前の D-8 結晶 (D-8 通常結晶と称する) との比較を行った。その結果、地肌汚れが発生したスラリー中の D-8 は通常の結晶とは結晶形が異なることが判明した。この結晶形の異なるものは、D-8 通常結晶が湿式粉碎における微粒子化中に水を含んだ D-8 水和物に変質して発生したものであることが判った。

一方、この D-8 の水和化傾向を評価する方法としてペイントコンディショナーを用いた分散評価試験方法 (『ED-I 法』) および、さらにそれを改良したサンドグラ

インダーを用いた連続湿式粉碎による分散評価試験方法 (『ED-II 法』) を開発した。

なお、一般には分散評価、分散安定性は分散系としてサスペンションの凝集性などを評価するが、本報では D-8 微粒子が変質 (水和化) するか否かを対象としている。

すなわち、その水和化傾向 (程度、速度) を評価することを分散評価試験と称している。

2. 実 験

2.1 D-8 水和物の物理的特性

2.1.1 D-8 水和物粒子の形状

D-8 水和物の生成過程および D-8 水和物粒子の形状を観察するため、ある D-8 ロットを用いて『ED-II 法』分散条件 ([表-2] 参照) での湿式粉碎過程を1時間ごとにスラリーをサンプリングし、各サンプルを水で5倍程度希釈し、光学顕微鏡 (オリンパス BH 2:500 倍) を用いて写真撮影を行った (写真の倍率は 3.3×50 , 1目盛は約 $3 \mu\text{m}$)。

また、別に D-8 スラリーを保存した時生成する D-8 水和物を観察するため、2時間分散を行った D-8 スラリーを室温にて 28 日間保存した後、サンプリングし、水で希釈後、顕微鏡写真撮影を行った。

2.1.2 D-8 水和物結晶の TG-DTA 測定

D-8 水和物の融点と通常の D-8 を比較するため『ED-II 法』分散条件 ([表-2] 参照) で1時間分散した時の正常スラリーおよび4時間分散した時生成した水和物スラリーをそれぞれ吸引濾過により結晶を濾別し、水洗後、附着水を室温にて真空乾燥で除去し、得られたそれぞれの粉末を差動型熱天秤 TG-8101 D (理学電機

平成 4.10.8 受理

Behavior of developer D-8 crystal in wet grinding for thermal printing (1)

Masashi ENOKIYA, Masaaki UCHIKAWA,
Masanori TOKIEDA & Hideki MATSUMORI

* 日本曹達(株)東京工場生産技術研究所
東京都北区浮間 3-1-60 (〒115)

(株), システム TAS-200) を用い, 以下の測定条件にて測定した。

ふん囲気: N_2 100 ml/min

標準試料: Al_2O_3

昇温速度: $5^\circ C/min$

サンプル量: 約 4.5 mg

2.1.3 D-8 水和物結晶のX線回折測定

D-8 水和物の結晶構造を通常の D-8 結晶構造と比較するため, 2.1.2 で得られた D-8 の正常結晶および水和物結晶をX線回折装置 (理学電機(株) RINT-1100, 管電流 300 mA, 管電圧 60 kV) で測定した。

2.1.4 水和物結晶の IR スペクトル測定

2.1.3 と同様, D-8 水和物と通常の D-8 との比較を行うため, 2.1.2 で得られた D-8 の正常結晶および水和物結晶を FT-IR 8100 M ((株)島津製作所) を用い, 以下の測定条件にて測定した。

アプリケーション: KBr 透過法/マイクロ錠剤 (3 mm ϕ)

分解能: 4.0 cm^{-1}

積算: 200 回

2.1.5 D-8 水和物スラリーを用いた感熱紙の発色特性

2.1.2 で得られた D-8 の正常スラリーと水和物スラリーおよび通常の方法によって得られた染料スラリー (ジブチルアミノフルオラン: 日本曹達(株)の PSD-290 を使用) を用いて感熱紙を作成し, 熱傾斜試験機 ((株)東洋精機製作所, 圧力 1 kg/cm^2 , 接触時間 5 秒) にて $60\sim 150^\circ C$ の温度範囲で発色した後, Macbeth 反射濃度計 (RD-914/ラッテン # 106) で発色濃度を測定し発色特性 (発色温度と発色濃度の関係) の比較を行った。

2.2 D-8 分散評価試験方法

2.2.1 ペイントコンディショナーによる分散評価試験方法『ED-I 法』とその分散評価試験

表-1 に『ED-I 法』の概略を示した。さらに本法により D-8 サンプル 2 ロット (Lot A, B) の分散安定性 (水和化傾向) を評価した。

水和化傾向の評価はそれぞれのサンプルに対し, 光学顕微鏡 (倍率/500 倍) による目視判定によって行った。判定の基準は視野中に水和物が存在するか否かであり, 定量性はない。水和物の存在はその形状によって判断でき, その形状は通常 D-8 粒子と比べて著しく特異的であり ([図-4] 参照), 容易に判定できた。

なお本法は, D-8 の分散安定性を評価するのに, 約 1 ヶ月を要し, 判定までに時間がかかり過ぎることが欠点であった。

Table 1 Test conditions of the ED-I method

Items	Conditions
Agitator	Paint conditioner (Red Devil Co.)
Media for grinding	1: Glass bead (1.0~1.5 mm ϕ) 150 g 2: ZS bead* (0.6~0.8 mm ϕ) 200 g
Grinding time	8-h dispersion with Media 1
Premixing (first grinding)	
Mixing (second griding)	16-h dispersion with Media 2
Dispersing agent	PVA-105 (Kuraray Co.)
Slurry composition	15% PVA solution 41.5 g Deionized water 40.0 g D-8 18.5 g
Solid concentration	24.8%
Ratio(D-8 : PVA-105)	3 : 1
Judgement and estimation	The slurry after the second grinding kept for 28 day at r. t. is observed by an optical microscope with time. The dispersion stability of D-8 is estimated from the particle figures.

*: Ceramic bead ($ZrO_2/SiO_2=69:31$)
Specific gravity 3.76 g/cm^3

2.2.2 スラリーの粒径およびスラリーの保存温度と分散安定性評価との関係

『ED-I 法』は, スラリーの粒径コントロールの変動幅がかなりある (約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$) ことが判った。またスラリーの保存温度によっても水和化傾向が異なることが予想された。そこで以下の実験を行い, スラリーの粒径およびスラリーの保存温度と分散安定性との関係について確認を行った。

a. 分散剤として PVA-105 を使用した場合

2.2.1 で使用した D-8 サンプル 2 ロット (Lot A, B) を用いて D-8 13.9 g, 15% PVA-105 水溶液 31.1 g, 純水 30.0 g, ガラスビーズ ($0.7\sim 1.0\text{ mm}$) 195 g をサンドグラインダー用ベッセル (冷却ジャケット付き, 400 ml) に入れ, 700 rpm にて 30 分プレミキシングを行い, その後 1000 rpm にて 80 分攪拌を続け平均粒径が約 $0.49\text{ }\mu\text{m}$ のスラリーを得た。同様に, 160 分攪拌することにより $0.38\text{ }\mu\text{m}$ のスラリーを得, 210 分攪拌することにより $0.34\text{ }\mu\text{m}$ のスラリーを得た。

得られた 3 種のスラリーを各々 2 分割し, $24^\circ C$ (恒温室) および $4^\circ C$ (冷蔵庫) に保存した。分散後 7, 14, 21, 28 日後にサンプリレグし, 水和化傾向の評価を行っ

た。なお、粒径の測定は島津レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-1100 を用い、イオン交換水にて測定した。

b. 分散剤としてゴーセラン L-3266 を使用した場合

2.2.1 で使用した D-8 の 2 ロット (Lot A, B) を用いて D-8 13.9 g, 15% ゴーセラン水溶液 31.1 g, 純水 30.0 g をサンドグラインダー用ベッセルに入れ, 700 rpm にて 30 分プレミキシングを行い, その後 1000 rpm にて 60 分攪拌を続け, 平均粒径が約 $0.49 \mu\text{m}$ のスラリーを得た。

同様に 120 分, 180 分の攪拌により, 平均粒径 $0.38 \mu\text{m}$, $0.34 \mu\text{m}$ のスラリーを得た。得られた 3 種のスラリーを各々 2 分割し, 24°C (恒温室) および 4°C (冷蔵庫) に保存した。分散後 1, 3, 5, 7, 14, 21, 28 日後にサンプリングし, 水和化傾向の評価を行った。

2.2.3 サンドグラインダーを用いた連続湿式粉碎による分散評価試験方法『ED-II 法』とその分散評価試験

表-2 に『ED-II 法』の概略を示した。さらに本法に従って 2.2.1 で使用した D-8 サンプル 2 ロット (Lot A, B) の水和化傾向を評価した。

水和化傾向の評価は, それぞれのサンプルに対し光学顕微鏡 (倍率/500 倍) による目視判定により行った。

判定基準は視野中に水和物が存在するか否かで行い, 発生程度により○ (全ての粒子が正常: [図-1] 参照),

Table 2 Test conditions of the ED-II method

Items	Conditions
Agitator	Sandgrinder with 6 tubes (AIMEX Co.)
Medium for grinding	Glass bead ($0.7 \sim 1.0 \text{ mm}\phi$) 195 g
Grinding time	700 rpm, 30 min
Premixing	1000 rpm, intended time
Mixing	
Dispersing agent	Gohseran L-3266 (Nippon Synthetic Chemical Industry Co.)
Slurry composition	15% Gohseran solution 31.1 g Deionized water 30.0 g D-8 13.9 g
Solid concentration	24.8%
Ratio(D-8: Gohseran L-3266)	3 : 1
Judgement and estimation	The slurries after the first grinding (30 min after grinding) and the second grinding are checked by an optical microscope in every 1 h. The stability of D-8 is estimated from the particle figures.

△ (粒子の一部が水和物: [図-2] 参照), × (ほとんどの粒子が水和物: [図-3] 参照) とした。

3. 結果および考察

3.1 D-8 水和物の物理的特性

3.1.1 D-8 水和物粒子の形状

図-1, -2, -3 はある D-8 ロットを用いた時の湿式粉碎中の D-8 粒子の経時的な顕微鏡観察写真である。

図-1 は平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の正常な分散状態を表している。さらに湿式粉碎を継続すると図-2 のように平均粒径としては $0.4 \mu\text{m}$ 程度に微粒子化されるが粗大粒子 (数 μm) も観察され始めた。この粗大粒子は分散開始時から残存していたものではなく粉碎がある程度進行してから出現したものであり, この粗大粒子が D-8 水和物である。またさらに湿式粉碎を継続すると図-3 のように D-8 の水和化が進行し, スラリー全体が水和化した状態となった。平均粒径は約 $1.6 \mu\text{m}$ であった。この後さらに湿式粉碎を継続すると, 粗大化した水和物も再び微粒子化されていった。

Fig. 1 The optical microscopic photograph of the normal state of D-8 slurry obtained after 1-2-h grinding (1 scale $\div 3 \mu\text{m}$)

Fig. 2 The optical microscopic photograph of the beginning of hydration of D-8 slurry obtained after 3-h grinding (1 scale $\div 3 \mu\text{m}$)

Fig. 3 The optical microscopic photograph of mostly hydrated D-8 slurry obtained after 4-h or more grinding (1 scale $\div$ 3 μ m)

Fig. 4 The optical microscopic photograph of the completely hydrated D-8 slurry obtained after 28-day storage at room temperature (1 scale $\div$ 3 μ m)

図-4 は湿式粉碎により調製した D-8 スラリーを室温で約 28 日間保存した際に D-8 が完全に水和化した状態を表している。保存開始時には図-1 のように微粒子化されていた D-8 粒子が、約 28 日後には数十～数百 μ m の六角形～柱状の水和物へと成長したことが判った。

これらの粗大粒子 (図-2～4) が水和物であることは 3.1.2～4 の機器分析で明らかとなった。また、光学顕微鏡により D-8 水和物の発生を目視観察できることが判った。

3.1.2 D-8 水和物結晶の示差熱分析

図-5 に正常な D-8 結晶の TG-DTA 曲線を示し、図-6 に水和物結晶の TG-DTA 曲線を示した。

正常な D-8 結晶の熱重量変化 (Tg) は認められないが、水和物結晶の Tg は、およそ 3 段階にわたって 5～6% 程度の減量が認められた。また正常な D-8 結晶の示差熱分析 (DTA) では 128 $^{\circ}$ C 付近で結晶の融解を示す吸熱ピークのみ認められたが、水和物の DTA では 50 $^{\circ}$ C 付近から始まる複雑な吸熱、発熱ピークが認めら

Fig. 5 TG and DTA curves of normal D-8

Fig. 6 TG and DTA curves of hydrated D-8

Fig. 7 X-ray diffraction spectrum of normal D-8

Fig. 8 X-ray diffraction spectrum of hydrated D-8

れた。

3.1.3 D-8 水和物結晶のX線回折測定

図-7 に正常な D-8 結晶のX線回折スペクトルを示し、図-8 に水和物のX線回折スペクトルを示した。

2θ (回折角度) = 16 $^{\circ}$ および 23 $^{\circ}$ 付近のパターンに両者の大きな差が認められ、D-8 の水和物結晶と正常結晶には結晶構造に違いがあると推定された。

3.1.4 D-8 水和物結晶の IR スペクトル測定

図-9 に正常な D-8 結晶の IR スペクトルを示し、図-10 に水和物結晶の IR スペクトルを示した。図-9 お

Fig. 9 IR spectrum of normal D-8

Fig. 10 IR spectrum of hydrated D-8

よび図-10のIRスペクトルを比較した場合、特に3500, 3100, 1600, 1230, 840 cm^{-1} 付近のピーク(▲印)にずれやパターンの違いが認められ、正常なD-8結晶と水和物結晶の結晶形の違いが示唆された。

3.1.5 水和物スラリーを用いた感熱紙の発色特性

正常なD-8の分散液とPSD-290の分散液を用いて調整した感熱紙および水和化したD-8分散液とPSD-290の分散液を用いて調整した感熱紙の発色特性を表したものが図-11である。

水和化したD-8の分散液を用いた感熱紙は正常なD-8を用いた場合に比べて低温で発色し、感熱紙調製時の乾燥工程(60°C×3min)で既に地肌カブリを起こした。さらに耐湿熱試験(50°C, 相対湿度80%)でも著しい地肌汚れが見られた。

3.2 分散評価試験方法について

3.2.1 開発の経緯

3.1によりD-8にはD-8から派生する別の結晶状態

Fig. 11 Static sensitivity of normal and hydrated D-8

(D-8 水和物)があり、ある程度安定に存在すると考えられた。通常の状態ではD-8粉体は安定であり融点が128°Cの結晶形であるが、湿式粉碎などにより結晶に過度な負荷が掛かるなど何等かの要因で、D-8の結晶に変質が起こり、水和物が発生し、融点降下などの現象が現れるのではないかと推測された。

D-8の水和化傾向にロット差があるか否かを評価することは重要である。そこで水和化傾向を評価するためスラリーの保存安定性により評価する分散評価試験方法を考案した(『ED-I法』)。表-1に『ED-I法』の試験条件を示した。さらに『ED-I法』についてD-8の分散時の粒径と水和化傾向との関係などを検討する中で、『ED-I法』の改良法として連続湿式粉碎による分散評価試験方法(『ED-II法』)を確立した。

表-2に『ED-II法』の試験条件を示した。

3.2.2 『ED-I法』によるD-8分散評価試験

『ED-I法』は分散機にR.D. ペイントコンディショナーを用いて平均粒径を約0.4~0.5 μm としたD-8スラリーを室温にて保存し、28日後にD-8水和物が発生しているか否かを顕微鏡で判定する方法である。

『ED-I法』によるD-8サンプル(Lot A, B)の評価結果を表-3に示した。

すなわち、『ED-I法』によればLot AおよびBは、そのスラリーを約1ヵ月保存した後も水和物が発生しない、分散安定性の良いロットであると評価された。

3.2.3 D-8スラリーの粒径および保存温度と分散評価の関係

『ED-I法』の測定条件の変動による分散評価試験結果のバラツキを調べるため、補足実験として保存時のスラリーの平均粒径の違いと水和化傾向との関係、およびD-8スラリーの保存温度と水和化傾向との関係について2種類の分散剤を用いて検討を行い、結果を表-4、-5

Table 3 Stability of D-8 in the dispersion by the ED-I method

Lot of D-8	Presence of hydrated D-8 after 28 day*	Stability of D-8
A	None	Stable
B	None	Stable

* : Observed by a microscope. Storage condition was 20°C.

Table 4 Stable period of D-8 slurries (day)

Lot of D-8	Storage temp. (°C)	Particle diameters (and grinding time) of D-8		
		ca. 0.49 μm (80 min)	ca. 0.38 μm (160 min)	ca. 0.34 μm (210 min)
A	24	>28	21	0
	4	>28	>28	>28
B	24	>28	>28	7
	4	>28	>28	>28

- Dispersing agent : PVA-105
- Observed by a microscope after 7, 14, 21 and 28 day.
- Numbers denote the period that D-8 stays without hydration.

に示した。

その結果、『ED-I 法』による D-8 分散液の評価では D-8 サンプル Lot A および B のスラリーのいずれも 28 日間、水和化が認められずロット差が認められなかった。しかし、保存時の D-8 スラリーの粒径をより小

Table 5 Stable period of D-8 slurries (day)

Lot of D-8	Storage temp. (°C)	Particle diameters (and grinding time) of D-8		
		ca. 0.49 μm (60 min)	ca. 0.38 μm (120 min)	ca. 0.34 μm (180 min)
A	24	0	0	—*
	4	14	0	—*
B	24	21	1	0
	4	>28	14	14

- Dispersing agent : Gohseran L-3266
- Observed by a microscope after 1, 3, 5, 7, 14, 21 and 28 day.
- Numbers denote the period that D-8 stays without hydration.
- * : Not determined.

さく (0.4 μm 以下) した状態では水和化傾向にロット差が認められた。つまり分散試験における D-8 スラリーの粒径が小さくなるほど水和化されやすくなり、分散液の安定性評価が悪くなる傾向があった。

また、室温保存より低温保存の方が水和化され難く、分散液の安定性評価が良くなる傾向があった。

さらに、分散剤としてゴーセラン L-3266 を用いた場合より PVA-105 を用いた場合の方が水和化され難く、分散試験に用いる分散剤の種類によって水和化傾向が異なることが判った。

3.2.4 『ED-II 法』の確立

3.2.3 の結果をもとに『ED-I 法』のデータの再現性、信頼性の一層の向上および評価の時間短縮をはかるため

Table 6 Stability of D-8 in the dispersion by the ED-II method

Lot of D-8	Items observed	Time after grinding (h)				
		0*	1	2	3	4
A	Particle diameter					
	Average (μm)	1.07	0.51	0.39	0.39	1.14
	Maximum (μm)	7.42	3.51	2.58	5.22	7.31
	Dispersion stability**	○	○	○	△	×
B	Particle diameter					
	Average (μm)	1.04	0.49	0.38	0.34	0.32
	Maximum (μm)	7.42	2.59	2.58	2.56	3.01
	Dispersion stability**	○	○	○	○	△

* : Premixing (30 min) only

** : Judged by optical microscope observation ($\times 500$)

○ : Normal particles only (See Fig.1)

△ : Partially hydrated particles (See Fig.2)

× : Mostly hydrated particles (See Fig.3)

に『ED-II 法』を考案した。なお、『ED-I 法』は分散後の D-8 スラリーの保存中における水和化傾向を評価するものであるのに対し、『ED-II 法』は D-8 を連続的に湿式粉碎し、粉碎開始後何時間まで水和化しないかを判定する一種の虐待試験により D-8 水和化傾向を評価する方法である。

3.2.2, 3.2.3 で使用した D-8 サンプル (Lot A, B) の『ED-II 法』による評価結果を表-6 に示した。この結果は、3.2.3 の表-4, -5 で得られた D-8 サンプルの水和化傾向に対する評価結果と一致していることが確認された。