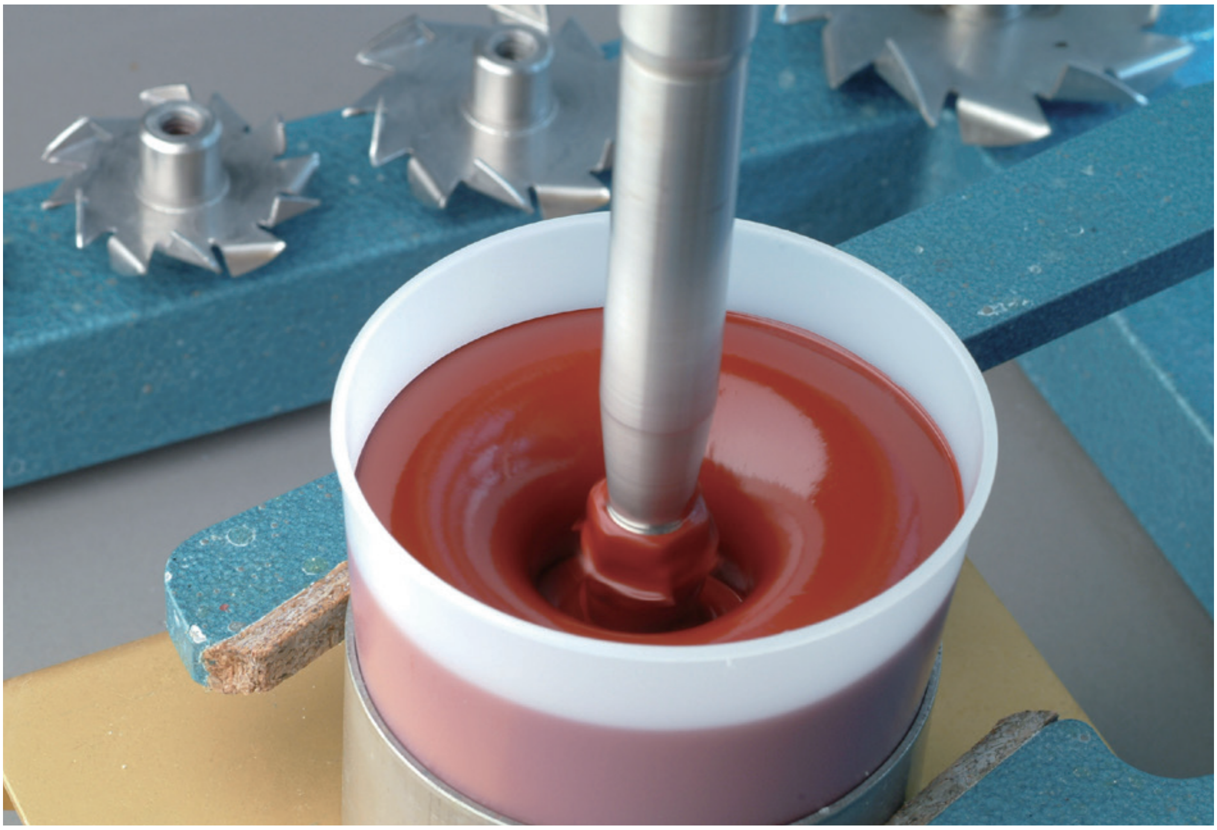
TECHNICAL INFORMATION 1279

液体系におけるAEROSIL®の効果的な利用方法



EVONIK
Leading Beyond Chemistry

目次

1 はじめに

AEROSIL®の親水性および疎水性グレードは、多くの液体系で、粘度調整、垂れ止めおよび沈降防止、また、一般的なプロセスの向上を目的として使用されています。これらの効果はすべて、液体媒質中で水素結合架橋および／またはファンデルワールス力により凝集体のネットワークを形成するフュームドシリカAEROSIL®の機能に基づいたものです。

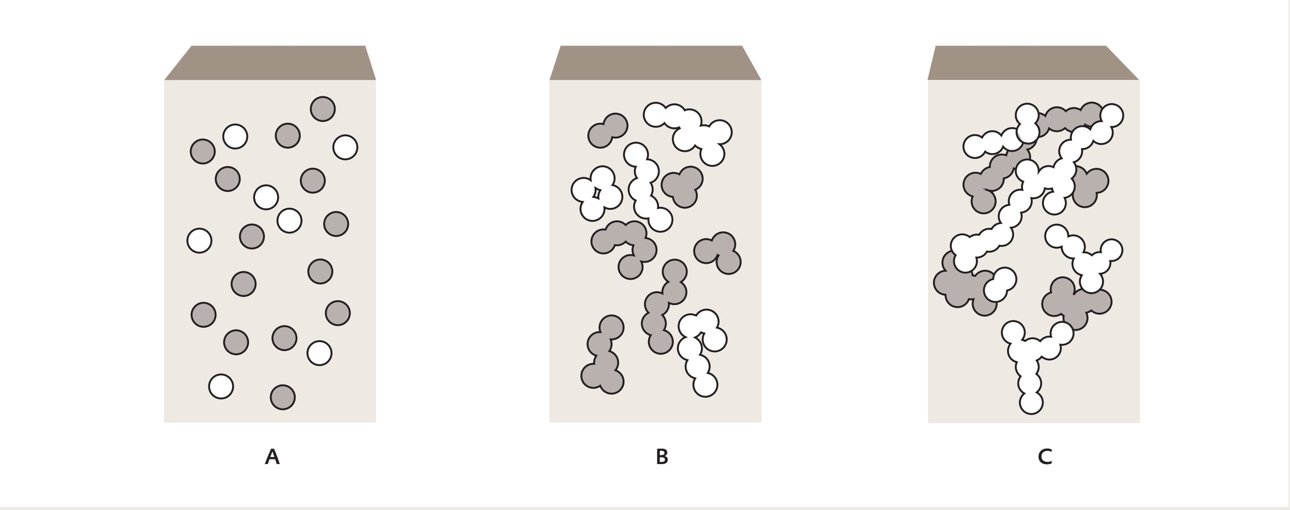
フュームドシリカAEROSIL®は、高純度の二酸化ケイ素の微粒子です。ナノスケールの一次粒子は、高温製造プロセス中の焼結により、鎖状の凝集粒子（**図1B**）になるため、孤立した一次粒子（**図1A**）としては存在しません。

さらに冷却されると、凝集粒子は水素結合や他の弱い引力（例：ファンデルワールス力）によって大きい集塊粒子を形成します。

集塊粒子（**図1C**）は分散中に凝集粒子に分解することがありますが、一般的な分散条件下では、凝集粒子が個々の一次粒子まで分解することはありません。一般に、AEROSIL®製品の比表面積が大きいほど、集塊形成の程度も大きくなります。

フュームドシリカAEROSIL®の表面の特徴は、シラノール基（Si-OH）が存在することです。液体系でAEROSIL®が効果を発揮するのは、このシラノール基に起因します。フュームドシリカがある液体中に分散されると、これらのシラノール基はその液体中の分子により、直接的または間接的に互いに作用し合います。

図1
フュームドシリカAEROSIL®粒子の凝集形成



この親和性は水素結合に起因するもので、可逆的な三次元格子構造を形成し、巨視的には増粘として見ることができます。

この構造は、例えば撹拌や振動などの機械的応力により再び分解し、流動性が向上し、粘度が下がります。

もう一度静置すると、再び格子を形成し、粘度は元の値に戻ります。このプロセスはチキソトロピーと呼ばれるもので、**図2**はその模式図です。

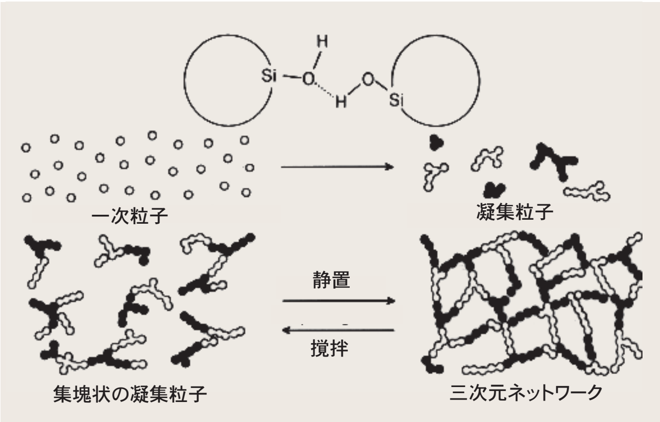


図2
液体中のフュームドシリカAEROSIL®粒子間の相互作用

疎水性AEROSIL®グレード(Rシリーズ)は、製造時の処理で表面を疎水性にしたものです。このプロセス中にシラノール基が化学反応を起こします。塗料系に応じて、親水性または疎水性AEROSIL®は、レオロジー効果を最大限に発揮します。当社はお客様のニーズに合わせた仕様の疎水性AEROSIL®製品の提供も可能です。
リップグロスなどの純粋なデオゲルにおいて、多くの場合、疎水性AEROSIL®製品は親水性製品に比べて低い増粘効率を示します。しかしながら、疎水性グレードには他の利点があるため、最大の粘度が必要とされない場合の選択肢になることがあります。さらに、疎水性フュームドシリカの集塊粒子は、親水性製品より容易に分解するため、より良いグラインド値を示します。疎水性製品は、流動性とレベリング特性を改善し、高粘度化しない懸濁液、より良い肌触り、光沢の維持、さらに、撥水性と耐食性を付与します。
すべてのAEROSIL®グレードについて、挙動の効率および一貫性を最適化するためには、下記のステップが重要です。

I　適切な添加量
II　適切な分散
- 装置と設計上の特徴
- 先端速度の検討
- 剪断時間
- 温度上昇
- 添加の順序
- マスターバッチ法と直接添加法
- グラインド値と分散
- 過少／過剰剪断の防止

III　配合の完了

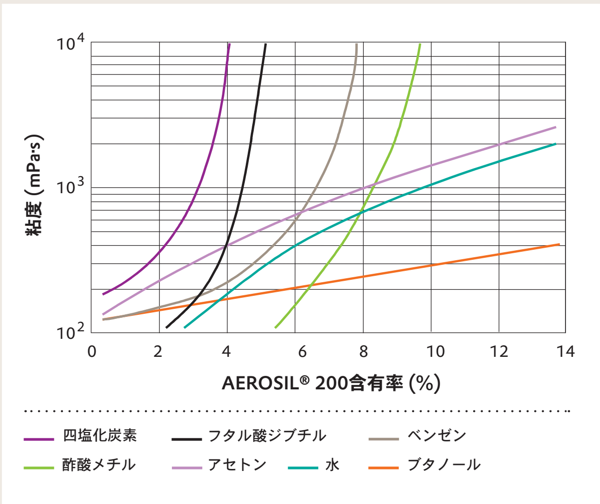
2 適切な添加量

化粧品用途では、親水性のAEROSIL® 200、300、380が、無極性から半極性までの系のレオロジー改善剤として最もよく使用されています。半極性から極性までの系では、疎水性のAEROSIL® R 972、R 974、R 812、R 812 S、R 202、R 805が使用されます。多くの系で疎水性グレードはレオロジー調整剤としての効率は低くなりますが、耐水性、レベリング特性の改善、より良い肌触り、粘度上昇を抑えた顔料懸濁液など、他の特性を付与します。

使用する液体媒質のタイプは重要なポイントです。一般に、極性のオイル、溶媒および樹脂に比べ、無極性の系の中の方が、高い粘度が得られます。ここでの「極性の」という用語は、液体中の分子が水素結合を形成する能力があることを示すために使用されています。

図3に、AEROSIL® 200を使用したさまざまな極性の溶媒の粘度を示します。フュームドシリカAEROSIL®は一般に、水系では有効な増粘剤ではありません。

図3　AEROSIL® 200による各種溶媒の増粘

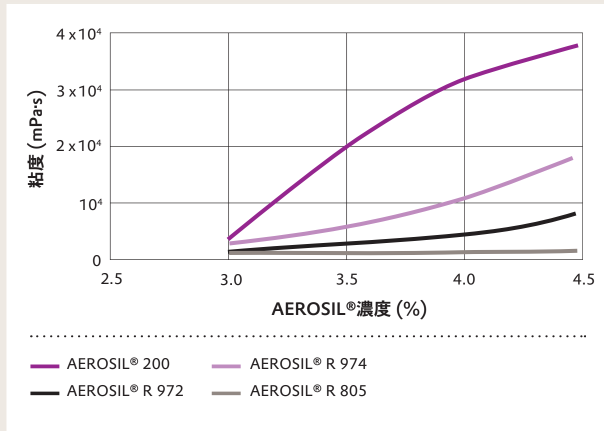


さらに、親水性と疎水性のどちらのフュームドシリカAEROSIL®を使用するかも重要なポイントです。前述したように、疎水性のAEROSIL® Rタイプは、オレオゲルにおいて親水性グレードに比べ増粘効率は低くなります。ただし、特にパーソナルケア用途では、肌触りが良いという利点を有しています。

同様に、疎水性のAEROSIL® Rタイプは懸濁安定剤として作用し、処方に疎水性(例:化粧用乳化物における耐水性と耐汗性)も付与します。多くの場合、疎水性グレードを使用することはより良いゲル安定性をもたらします。これは無極性媒質が疎水性グレードをよく湿潤化するためです。

図4に、親水性AEROSIL® 200といくつかの疎水性AEROSIL®使用時の鉱油(Dow社の印刷用インクオイルPKWF 4/7)の粘度の違いを示します。

図4
親水性AEROSIL® 200といくつかの疎水性AEROSIL®使用時の鉱油の増粘



用法を問わず、ほとんどのコーティングおよびインク用途での添加量は比較的少量です。最終処方では、通常、(全体系基準で)添加量1 wt%以下から検討を始めるよう推奨しています。処方中、他の顔料と充填剤の添加量が多い場合、沈降防止剤としてのAEROSIL®の添加量は2.0%近くになることがあります。
接着剤、シーラントおよび一部のパーソナルケア用品では、高い増粘とチキソトロピー性が必要とされるため、添加量はかなり多く、(全体系基準で)4～8 wt%になることもあります。実際の添加量は、系の初期粘度条件、希望条件、および必要な貯蔵安定性の期間によって異なります。最適な添加量は試行錯誤の上で決定され、その値は系に大きく依存します。

3 適切な分散

低剪断および高剪断分散

フュームドシリカAEROSIL®の効率を最大限に高め、機能を一定に保つには、適切な分散が必要です。プロペラや撹拌ブレードによる低剪断分散(low shear dispersion: LSD)は、フュームドシリカには一般的に不十分です。このタイプの混合の周速度(先端速度)は1.5～6 m/s(5～20 ft/s)です。この周速度では、フュームドシリカの湿潤化に使用されるエネルギーが少ないため、その結果、バッチ間の粘度のムラ、フュームドシリカAEROSIL®の使用量増加による添加効率の低下、不十分なグラインド挙動、沈降、不十分な貯蔵安定性などが生じます。

比表面積が50～200 m^2/gの(親水性・疎水性両方の)AEROSIL®グレードには強力な鋸歯形ブレード(ディソルバーブレードとも呼ばれる。**図5**参照)による高剪断分散(high shear dispersion: HSD)が最低でも必要とされます。比表面積が大きいAEROSIL®グレード(AEROSIL® 300、AEROSIL® 380、AEROSIL® R 812およびR 812 Sなど)の最適な分散には一般的により強力な装置が必要です。HSD装置の周速度は7 m/s(25 ft/s)より大きくなることがあります。

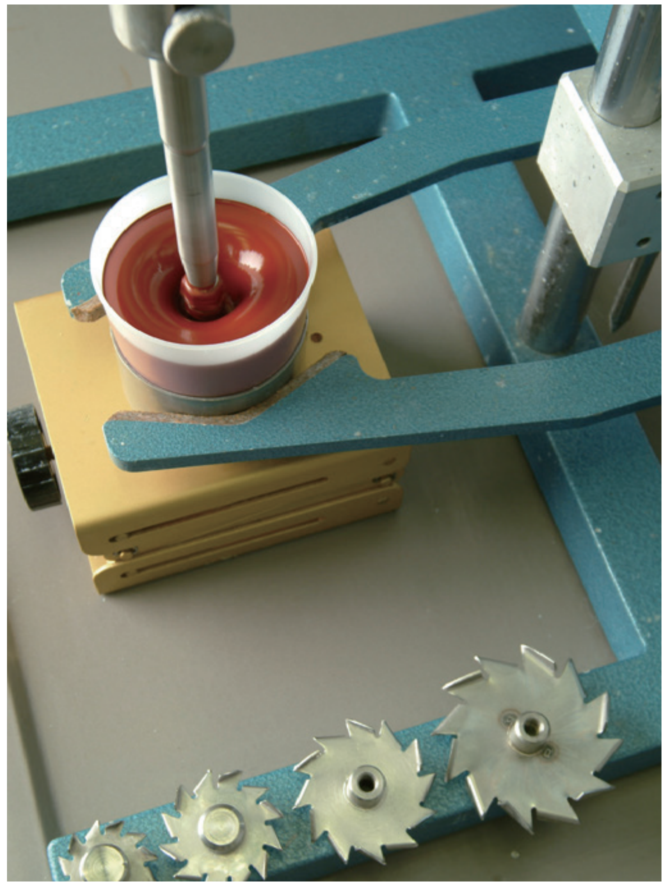
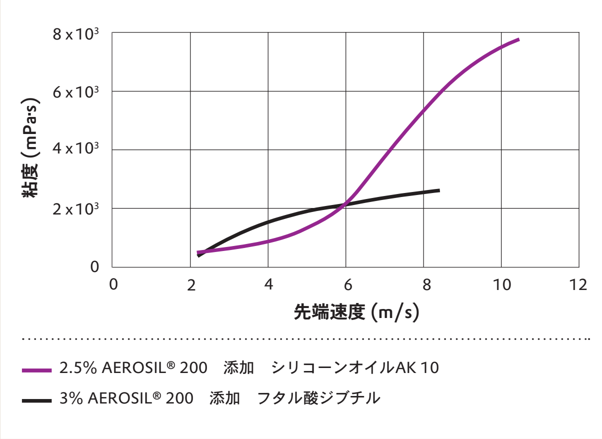


図5　ディソルバーブレード

図6
極性が異なる2つの系の粘度に対する先端速度（m/s）の影響



工業用途では多くの場合、十分な剪断が得られるように、先端速度を8〜10 m/s（26〜32 ft/s）に設定するよう推奨しています（**図6**）。

一般的に、まず最大生産規模での先端速度を計算し、実験室での試作ではこの速度を超えないようにしてください。これにより、スケールアップする際の問題を回避することができます。

表1 ブレード直径と1分毎の回転数（rpm）による周速度の計算

$$\text{計算式:}\ \frac{\text{d (mm)} \times \pi \times \text{rpm}}{60 \times 1{,}000} = \text{m/s}$$

ブレードの直径d（mm）	ブレードの円周（mm）	1000 rpm	1500 rpm	2000 rpm	2500 rpm	3000 rpm	4000 rpm	5000 rpm
		周速度（m/s）						
30	94.25	1.571	2.356	3.142	3.927	4.712	6.283	7.854
40	125.67	2.095	3.142	4.189	5.236	6.284	8.378	10.473
50	157.08	2.618	3.927	5.236	6.545	7.854	10.472	13.090
60	188.50	3.142	4.712	6.283	7.854	9.425	12.566	15.708
70	219.91	3.665	5.498	7.330	9.163	10.996	14.660	18.326
75	235.62	3.927	5.891	7.854	9.818	11.781	15.708	19.635
80	251.33	4.189	6.283	8.378	10.472	12.566	16.755	20.944
90	282.74	4.712	7.068	9.425	11.781	14.137	18.849	23.562
100	314.16	5.236	7.854	10.472	13.090	15.708	20.944	26.180

バッチプロセスにおけるブレードサイズと混合槽サイズの関係

高剪断分散では、ブレードと混合槽のサイズ比は最も重要な要素です（**図7**参照）。ブレード：混合槽の直径の比率は1：2から1：3にしてください。この比率を使うと、分散ブレードの直下に強い渦が観察されます。比率が1：4に近づくと、材料は混合槽の側面に付着することが多くなります。この場合、ブレードの下にはっきりとした渦は観察されません。ブレード径が非常に小さい場合、回転軸しか見えないことがあり、粉体の湿潤化に要する時間が長くなります。材料が混合槽の底から上方に引っ張られて分散ブレードの上に入るように、ブレードの高さ（通常はブレード径Dの0.5〜1倍）を決定してください。ブレードを最適な位置に配置すると、4つの混合ゾーンができます（**図7**参照）。

上部2つの混合ゾーンはディソルバーブレードの下に引き下げられ、下部2つの混合ゾーンはディソルバーブレードの上に引き上げられます。ブレードの研ぎとベルトの締付け部は、分散効率および一貫性に影響するため、定期メンテナンスを行ってください。高強度ミル、サンドミル、メディアミルおよびローラーミルは、比表面積が大きい（> 300 m²/g）AEROSIL®グレードと、最良の増粘効率、長期安定性、グラインド値、光沢（コーティング、ネイルポリッシュなど）を必要とするすべての製品の分散に適しており、推奨します。すべてのAEROSIL®グレードの機能は、外部および内部剪断力の増加に伴って向上します（**図8**）。

図7
ブレードと混合槽のサイズ比の重要性：1 + 2 = 軸方向の材料の流動、3 + 4 = 半径方向の材料の流動

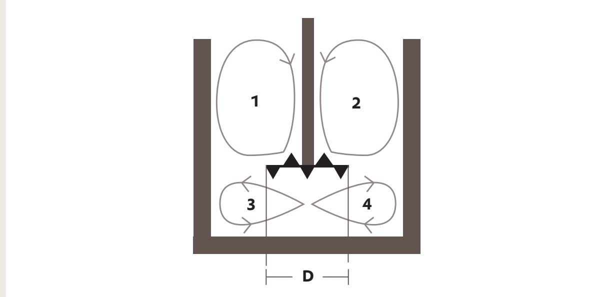
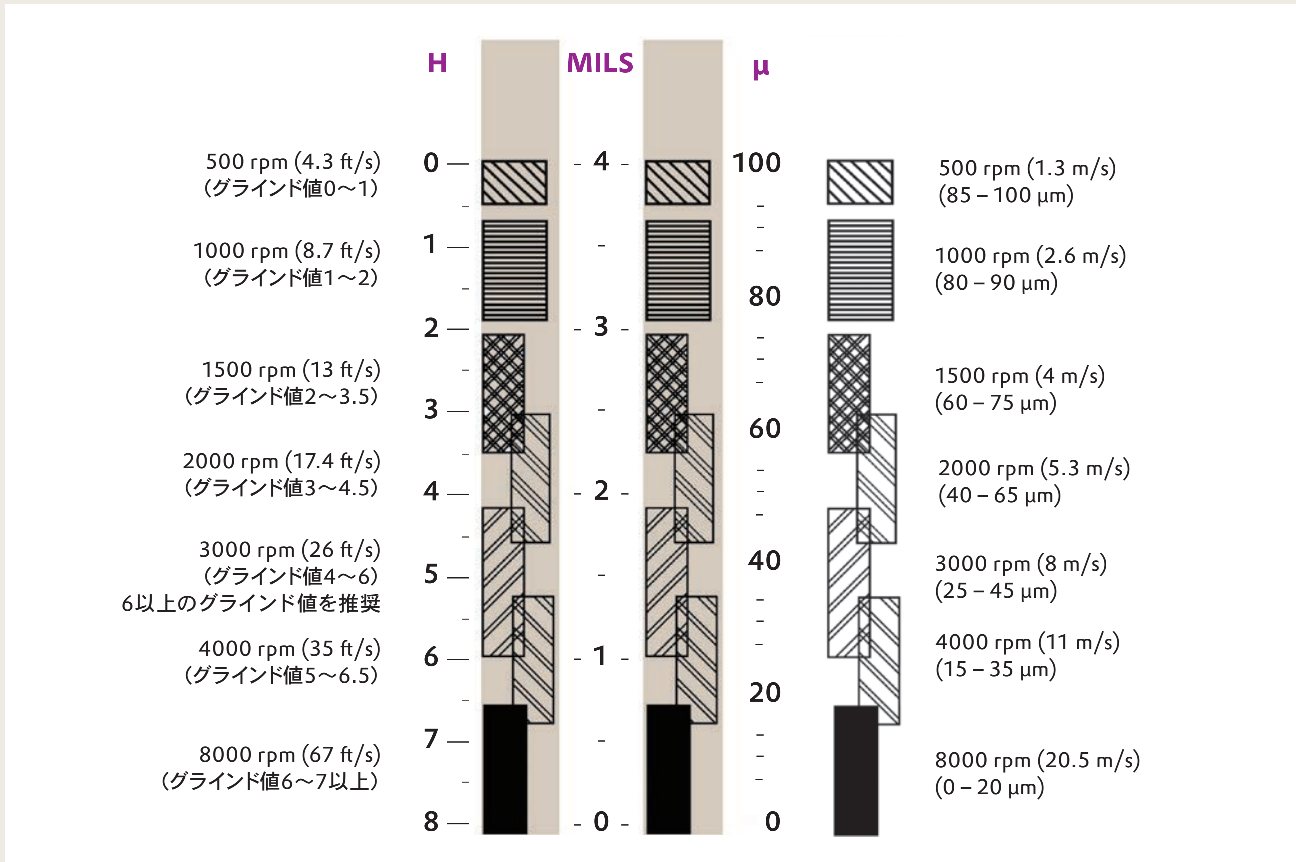


図8 分散（先端）速度に対する一般的なグラインド値。左側の目盛は米国単位（ft/s）とヘグマングラインド値、右側の目盛はメートル単位（m/s）とμmグラインド値を示す。



ローター/ステーターシステムは、フュームドシリカAEROSIL®の分散に適したタイプの高剪断分散装置です。このタイプの装置には、1つ、または2つの回転ヘッドがあります。回転ヘッドが1つの場合、先端速度はインナーローターの直径から計算されます（図9）。

ローターが2つあるシステム（図10）では、各ローターの直径および回転速度に基づいて、内側と外側の2つの「先端速度」があります。先端速度の計算は両方とも行ってください。計算方法は鋸歯形ブレードシステム（ディソルバー）の場合と同じです。大規模な工程で、ローター/ステーターシステムは連続生産を可能にします。

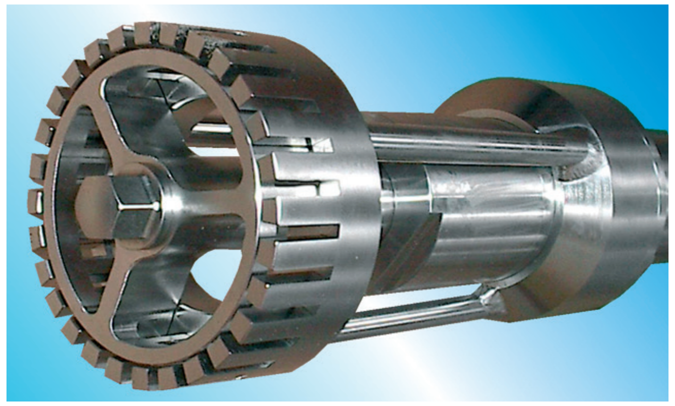
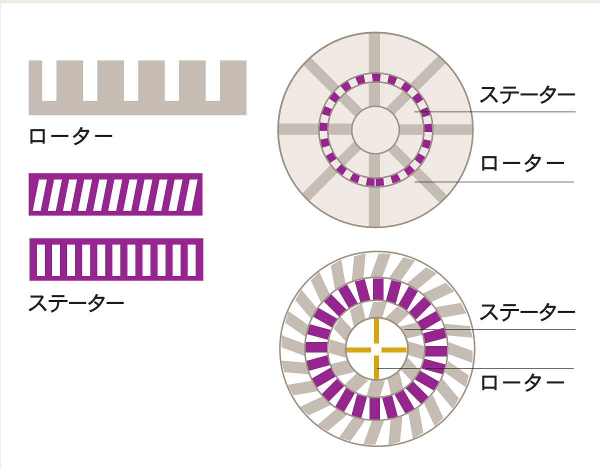


図9 シングルローター/ステーターミキシングヘッド

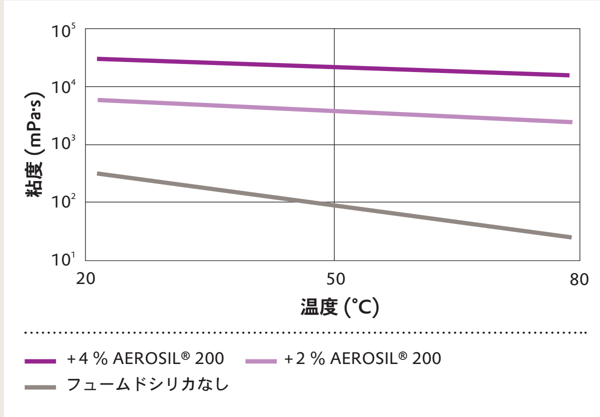
図10
ローター/ステーターミキサーの内側および外側回転部と静止ステーターを示す模式図。ステーターのスリット形状とローターの先端形状はメーカーごとに異なる。



いくつかの装置は、フュームドシリカAEROSIL®を包装から直接抜き出しミキサーの中に投入することができ、粉塵が最小限に抑えられます（図11）。詳細については装置メーカーにお問い合わせください。

図11
連続式ローター/ステーターミキサーのAEROSIL®投入口（**A**）、液体投入口（**B**）、製品排出口（**C**）。このシステムではほとんど粉塵が発生しない。

図12
AEROSIL® 200により増粘されたパラフィン油の粘度に対する温度の影響（温度以外の分散条件は同一）



分散時間

過度の温度上昇を防ぐため、分散時間は最小限に抑えてください。分散時間が長くなると混合時の温度が高くなるため、混合粘度は下がります。高温で混合を続けることは、多くの系において良くない結果をもたらします。ただし、系によっては、分散温度の負の影響を受けないものもあります（図12）。

図13a ポリエステル樹脂1の分散時間に対する粘度。Tは貯蔵期間。

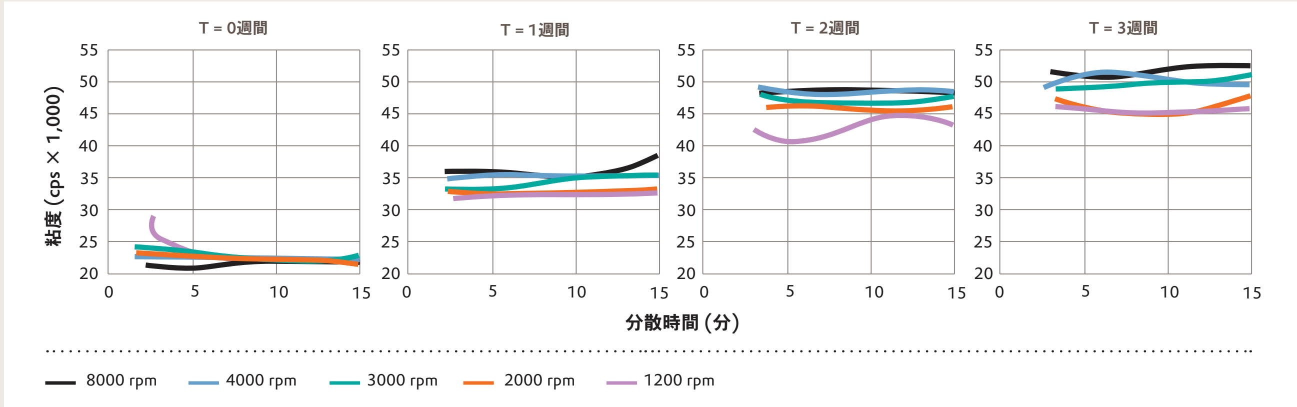
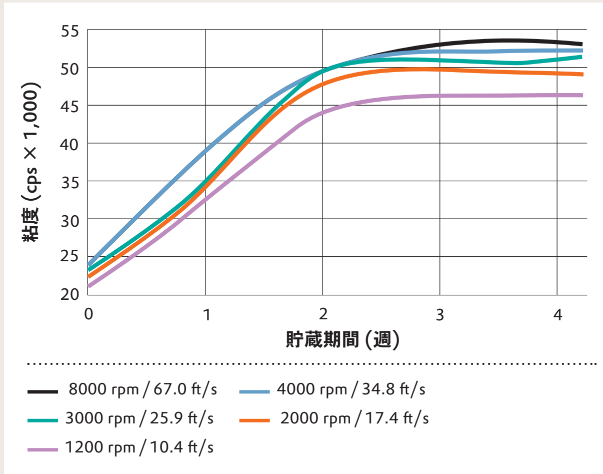


図13b ポリエステル樹脂2の分散に対する粘度安定性



最適な混合時間および温度は系によって異なるため、それぞれの処方について実証的に決定する必要があります。試験結果によると、系に十分なエネルギー（回転数、先端速度）をかけると、処理時間が及ぼす影響は小さくなります（2種類の不飽和イソフタル酸系ポリエステルを使用している例として**図13**および**図14**を参照）。また、分散が最適化されると、工程手順またはパラメータのわずかな変更があっても、最終製品の一貫性への影響は小さくなります。

図14a ポリエステル樹脂2の分散に対する粘度。Tは貯蔵期間。

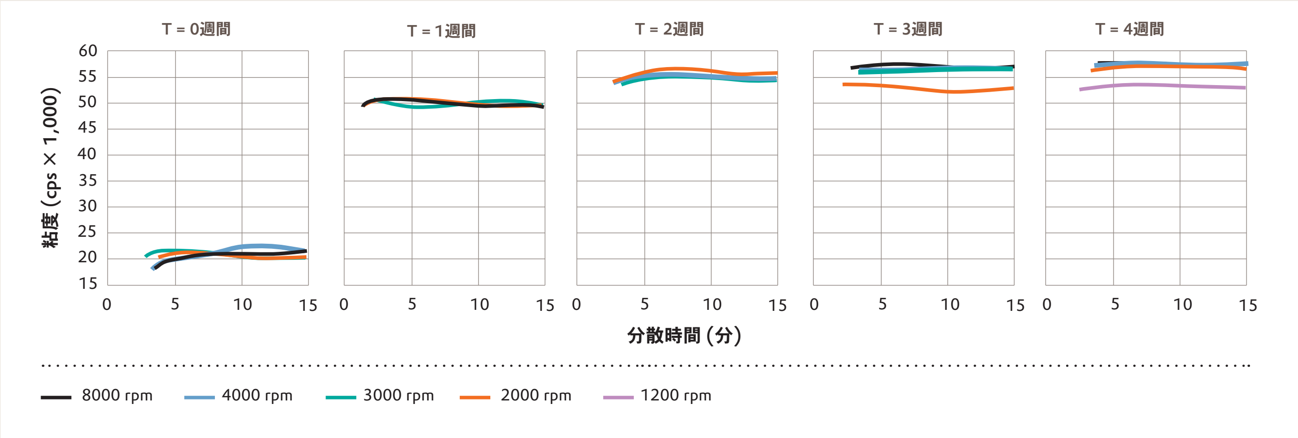
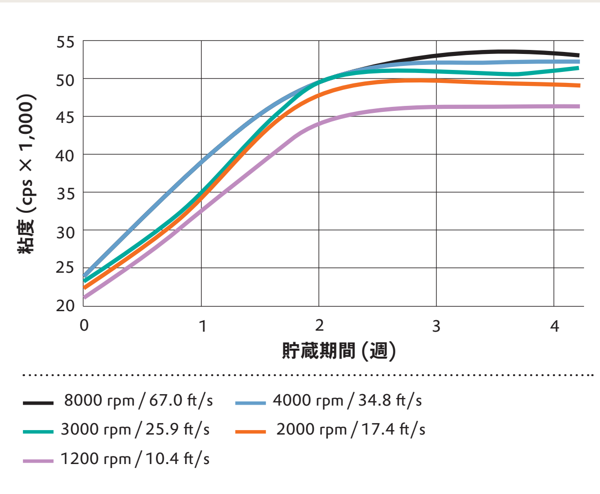


図14b ポリエステル樹脂2の分散に対する粘度安定性



系へ投入されるエネルギー量が不十分な場合、工程のあらゆる変更がフュームドシリカAEROSIL®の効率と最終製品の一貫性に大きな影響を与えることがあります。

特に紙袋包装のフュームドシリカAEROSIL®を工程で使用する場合には、バッチの準備に十分な作業時間を割り当ててください。バッチの準備時間には、完成に必要な紙袋をすべて開封するために要する時間が含まれています。

湿潤化時間とは、すべてのフュームドシリカが媒体や液体媒質により湿潤化されるのに要する時間です。この段階では、低剪断混合が最もよく使用されています。

フュームドシリカがすべて湿潤化されると、混合速度が上昇し、その時点で初めて分散が始まります。紙袋を開封し材料を湿潤化させるのに要する時間は、作業者によって異なることがあります。この時点で、作業者によって所要時間が長く、あるいは短くなります。これらの作業ごとに時間が確保できない場合、バッチによっては、作業者に応じて分散時間が多少異なる可能性があります。フュームドシリカAEROSIL®をホッパーまたはFIBC(Flexible Intermediate Bulk Container:「big bag」とも呼びます)から自動充填する装置もあります。一般に、充填速度(手動・自動のいずれにおいても)は、フュームドシリカに対する分散媒の湿潤化能力に合わせて調節してください。これにより湿潤化時間が最短化されるため、分散を開始することができます。すべてのフュームドシリカAEROSIL®を液体表面に一度に添加すると、湿潤化に要する時間が大幅に延びてしまいます。

添加順序と湿潤化

AEROSIL®の添加順序は多くの工程において大変重要です。試験結果によると、フュームドシリカAEROSIL®は、オイル/樹脂のあとに最初に添加すべき成分の1つです。フュームドシリカAEROSIL®は、最初に溶媒の中で前分散させることはせず、膜形成液体成分に分散させてください。またできるだけ少ない溶媒を使用して、可能な限り粘度が高い状態で湿潤化させてください。いくつかの樹脂やオイルは、フュームドシリカAEROSIL®を選択的に湿潤化する作用を示します。これらの場合、濡れ性の良い媒体にフュームドシリカAEROSIL®を分散させマスターバッチとし、次にこのAEROSIL®濃縮物を湿潤化がそれほど良好ではない他の系の中に入れるのが最良の方法です。

水希釈系では、疎水性AEROSIL®グレードを添加する順序は特に重要です。フュームドシリカAEROSIL®を水で調整するのではなく、まず媒体に添加することを推奨しています。

フュームドシリカAEROSIL®が湿潤化した後に、他の顔料、充填剤および添加剤を添加することができます。水が湿潤化されていない疎水性AEROSIL®を内包すると、さらなる分散は非常に困難になります。エマルション系では顔料懸濁液の改善と垂れ止め効果向上のためにAEROSIL® 200とAEROSIL® R 972が使用されています。混合は最大の樹脂固形分濃度(可能であれば40%以上)において行うことを推奨します。

樹脂固形分濃度が38%以下では、疎水性グレードの混合は非常に困難になります。湿潤化と適切な分散のあとに、水による最終的な希釈を行うことができます。フュームドシリカAEROSIL®を常に顔料のグラインド部に分散するよう推奨しています。フュームドシリカAEROSIL®を希釈体へ直接添加するのに比べ、フュームドシリカAEROSIL®と顔料、充填剤からマスターバッチを作成する場合、最良の長期貯蔵安定性と全体的な高増粘性・高チキソトロピー性が得られます。混合時に低剪断力が使用されるため、フュームドシリカAEROSIL®の希釈体への添加、または「後添加」を推奨していません。

剪断不足と過剰剪断

分散工程におけるエネルギー投入量不足による剪断不足は、過剰剪断より一般的です。ただし分散時間が非常に長い場合、あるいはプロセス中非常に高温になった場合、樹脂に湿潤化特性が付与され、過剰剪断が起こることがあります。これらの条件下では、フュームドシリカAEROSIL®が過剰にランダムに分散されることがあります。

シリカ同士の間隔が広くなると、水素結合では架橋できないことがあります。この場合、レオロジー特性を向上させるために、より多くのフュームドシリカAEROSIL®が必要になります。過剰剪断の兆候は、剪断後に粘度とチキソトロピー性の回復がまったくないことです。剪断不足の兆候は、低いグラインド値、低粘度および不十分な長期安定性です。

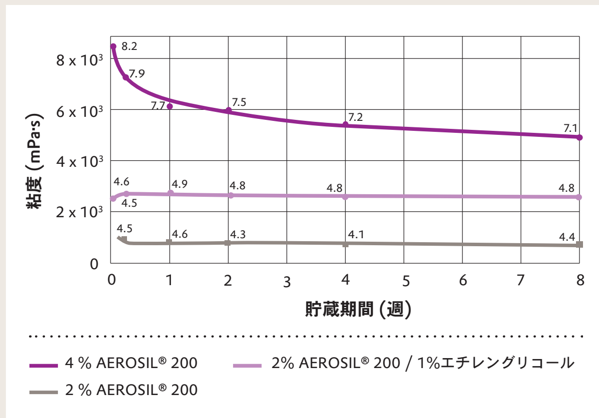
4 配合の完了

分散が完了したら、残りの成分を希釈体の低剪断混合時に添加することができます。この時点で、添加量と分散プロセスが性能要件を満たすのに適切かを確認するために、用途試験を実施する必要があります。適切な分散手順を確立するために、長期安定性試験も必要です。長期安定性が低い場合は、分散、添加量および/または添加順序がまだ最適化されていないことを示している可能性があります。

添加剤の効果

処方の一部となる可能性がある一般的な添加剤(例:アミノアルコール、ポリオール、ポリアミン、界面活性物質)は、フュームドシリカAEROSIL®によって増粘される系のレオロジーに影響することがあります。しかしながらその効果は事前に予測できないため、試行錯誤によって決定する必要があります。添加剤の影響を特定するため、試験プログラムの一環として、系の長期安定性を調べなければなりません。一例として、**図15**を参照してください。一部の添加剤(エチレングリコールなど)は、フュームドシリカAEROSIL®の親水性グレードのみを使用した無極性から半極性までの系で相乗剤として使用されています。

図15
AEROSIL® 200で増粘されたポリブテン(BP Chemicals社のIndopol H-7)のレオロジーおよび貯蔵安定性に対するエチレングリコールの影響



日本アエロジル株式会社

本社
〒163-0913
東京都新宿区西新宿2-3-1
新宿モノリス13階
TEL 03-3342-1789（代）
FAX 03-3342-1761（代）
www.aerosil.jp

四日市工場
〒510-0841
三重県四日市市三田町3番地
（PD/AT GROUP）
TEL 059-345-5270
FAX 059-347-2794

第1版 2020年6月

Leading Beyond Chemistry