

新規カルサイト型球状炭酸カルシウムの用途開発

—光拡散用途のための光学特性評価—

谷口 秀樹・江田 善昭・安友 政登
工業化学担当

Light diffuser plates using novel calcite-type spherical calcium carbonate

Hideki TANIGUCHI・Yoshiaki EDA・Masato YASUTOMO
Industrial Chemistry Section

要 旨

県内石灰企業が開発した新規カルサイト型球状炭酸カルシウムの新用途として LED 照明カバーやディスプレイなどに使用される光拡散板を試作した。ポリカーボネートに粒子径の異なる球状炭酸カルシウムをそれぞれ混練した後にシート状に成形しヘーズ度（曇り度）や分散度を評価した。その結果、粒子径は小さいものが全光線透過率は高くヘーズ度も大きくなることがわかった。しかしながら市販の光学機能グレードとは性能差があるので、引き続き検討を行う。

1. はじめに

1.1 本県の石灰製造産業

多くの鉱物資源を輸入する我が国であるが、石灰石は自給可能な数少ない鉱物資源の一つであり、全国で産出される。石灰石の主な用途はセメント、コンクリート骨材、鉄鋼などである。生産量は142,211千トン(平成30年)であり、このうち大分県が生産量は27,040千トン(同年)で全国の19%を占めて全国一であり、津久見市を中心に石灰石、生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、漆喰、石灰乾燥剤などの石灰製造産業・セメント産業が集積している。

1.2 炭酸カルシウムの用途

炭酸カルシウムは産業に不可欠の材料であり、道路舗装材、ガラス、鉄鋼、冶金、排煙脱硫黄・中和、土壌改良、ゴム・プラスチック用フィラー、食品添加物、製菓など多くの産業に用いられている。

炭酸カルシウムを製造方法で大きく分類すると、石灰石を機械粉砕した天然炭酸カルシウムと化学反応によって合成した合成炭酸カルシウムとに分けられる。前者を重質炭酸カルシウム、後者を軽質炭酸カルシウムと呼んでいる。

合成炭酸カルシウムは軽微質炭酸カルシウムとコロイド状炭酸カルシウムとに分けられ、例えばゴム用途では、前者は未加硫ゴムの増容充填材（増量剤）として用いられ、ゴムに適度な可塑性を与え、加工性に優れ、縮みや型崩れが小さく、仕上がり表面が良好なゴム製品が得ら

れる。一方、後者は表面を脂肪酸などで改質し補強充填材として用いられ、表面処理によってゴムへの分散性が良好で加硫ゴムの引張強さや引裂強さ、耐摩耗性などの補強性を持ちつつ、多く配合しても伸びの大きいゴム製品が得られる。

プラスチック用途では、機能性向上や加工性改善、コスト削減の目的でポリ塩化ビニル (PVC) やポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) などの汎用樹脂に多く使用され、PVC では加工性やコスト削減のために重質炭酸カルシウムが広く利用されている一方、合成炭酸カルシウムはゴム用途同様に表面改質によって、耐衝撃性の向上や揺変性付与効果などの特性が発現されるため、機能性フィラーとして使用されている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

最近では表面処理によって表面を中性化した中性化炭酸カルシウムによってポリエステル系樹脂の加水分解抑制効果や、樹脂成型品の白色度向上効果、平滑性向上効果、摺動特性向上効果が見いだされ炭酸カルシウムの新しい用途が広がっている⁽⁴⁾。

1.3 新規カルサイト型球状炭酸カルシウム⁽⁵⁾

県内 N 社では化粧品原料用として安定なカルサイト結晶構造でありながら球状形状した炭酸カルシウムを開発して上市している。球状炭酸カルシウム NL-QC シリーズは医薬部外品原料グレードとしてファンデーションと使用されている。また工業用グレードのカルグレインシリーズは艶消し、アンチブロッキング、感触改良、研磨な

どに使用されている⁽⁶⁾。

本研究ではこの炭酸カルシウムの新しい用途開発として球状形状から期待できる光拡散性に着目し液晶ディスプレイやLED照明カバーを構成する光拡散板用フィラーとして用いることを目的に研究を行った。

光拡散板はマトリックスとなる透明樹脂に光拡散剤と呼ばれる微粒子を添加することによってあるいは表面に塗布することによって光拡散性が発現する。この光拡散性はマトリックス樹脂と光拡散剤の屈折率差と光拡散剤の粒子径に大きく依存する⁽⁷⁾。

2. 実験方法

2.1 試料

光拡散用フィラーとして県内N社製カルサイト型球状炭酸カルシウムCG10と開発品のCG5, CG3, CG2を用いた。中心粒子径はそれぞれ10 μm と5 μm , 3 μm , 2 μm

である。この他、N社から提供された光拡散用の他社製のアクリル粒子及び炭酸カルシウム粒子も比較用に評価した。

このうちCG10の走査電子顕微鏡像(SEM)をFig.1に示す。

混練する樹脂は汎用グレードのポリカーボネート(PC)を用いた。また比較対照として光学機能グレードPCの高拡散率品と低拡散率品を用いた。PCは混練前に120 $^{\circ}\text{C}$ 6時間の予備乾燥したものを用いた。

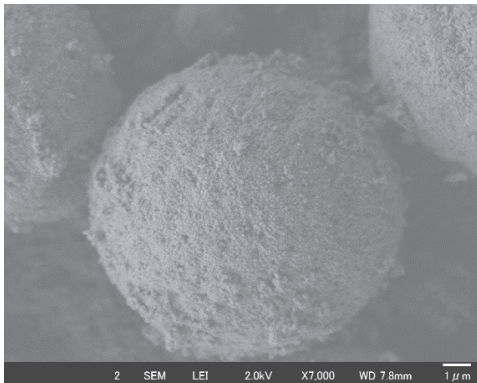


Fig.1 カルサイト型球状炭酸カルシウムCG10

2.2 試験片作製

(1) 混練

PCと炭酸カルシウムの混練には東洋精機製作所製混練性・押出性試験機ラボプラストミル10C100を用い、ミキシング部にはチャンバー容積60mLのR60を用いた。混練条件をTable 1に示す。

Table 1 混練の諸条件

No.	項目	条件
1	混練温度	250~270 $^{\circ}\text{C}$
2	ミキサ回転速度	50~100rpm
3	樹脂予熱時間	1分
5	混練時間	2~5分
6	投入量(CC/PP)	5~20%

(2) t=0.5mm シート作製

得られた混練物を井元製作所製小型加熱プレスIMC-1817によってシートを作製した。

Table 2 シート成形条件

No.	項目	条件
1	成形温度	250~290 $^{\circ}\text{C}$
2	プレス時間	10~30秒
3	スペーサ厚	0.5mm

(3) t=1.0mm, 1.5mm シート作製

得られた混練物をいったん井元製作所製小型射出成形機TMC-18D1によってJISK7139タイプB1試験片を成形した後に前記小型加熱プレスによってt=1.0mmとt=1.5mmのシートを作製した。

Table 3 射出成形およびシート成形条件

No.	項目	条件
1	射出成形温度	280 $^{\circ}\text{C}$
2	金型	JISK7139タイプB1
3	スペーサ厚	1.0mm, 1.5mm

2.3 ヘーズ評価

ヘーズ測定は日本電色工業製濁度計NDH5000を用いた。ヘーズ値は全光線透過率と拡散透過率から次式によって求める⁽⁸⁾。

$$\text{ヘーズ}(\%) = \frac{\text{拡散透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

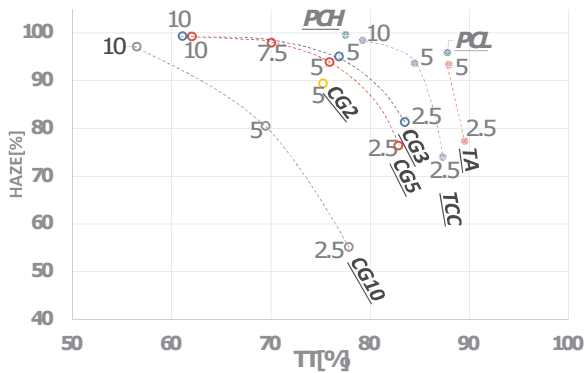
2.4 透過光角度強度分布測定

透過光角度強度分布測定は村上色彩技術研究所製変角光度計(ゴニオフォトメータ)GP-200を用いた。測定は試料ごとに予備測定による感度チェックをして照射光量を調整する方法にした。また、透過光角度強度分布結果から0度における輝度が50%に減少する角度を分散度として全光線透過率と分散度の関係を求めた。

3. 結果と考察

3.1 混合割合と全光線透過率とヘーズ

CG10, CG5, CG3, CG2, 他社炭酸カルシウム(TCC)及び他社アクリル粒子(TA)を2.5%~10%混練したシート



フィラー

CG10, CG5, CG3, CG2 : N 社球状炭カル

TCC : 他社炭酸カルシウム

TA : 他社アクリル粒子

フィラー混合率 : 2.5~10%

(プロットの数字はフィラー混合率(%))

PCH, PCL : 光拡散グレード PC (高・低拡散)

シート厚さ : 0.5mm

Fig. 2 フィラー混合率と全光線透過率 (TT) [%] とヘーズ [%] の関係

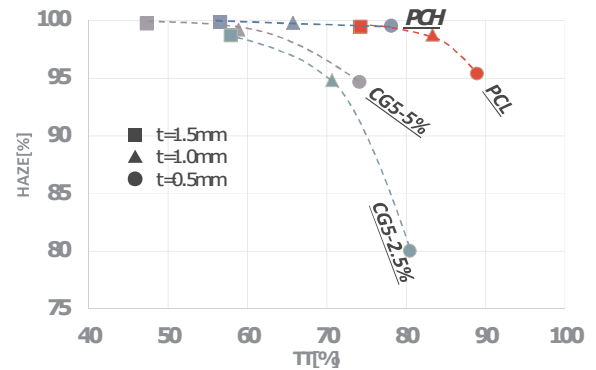
及び比較のための光学機能グレードの高拡散率品 (PCH) と低拡散率品 (PCL) をシートにしたものの全光線透過率 (TT) とヘーズの関係を図. 2 に示す。このプロットでは TT が高くヘーズの高い右上の位置が光拡散材として性能がよい。

いずれのフィラーも混合率を上げるとヘーズ高くなるが TT は下がる。光学機能グレードの PCH, PCL はアクリルなどの有機マイクロ粒子が混合されているもので、PCH は TT 77.5%/ヘーズ 99.6%, PCL は TT 87.8%/ヘーズ 95.6% だった。

CG シリーズでは CG3 と CG5 はほぼ同じ TT/ヘーズでありわずかに CG3 が CG5 よりも光拡散材として優れているのは粒子径によるものと考えられる。粒子径の大きな CG10 は CG3, CG5 に比べて光拡散性能は一段下がる。これら CG のうち PCH に近い位置にあるものは CG3-5% 混合品で TT 76.9%/ヘーズ 95.0% であり、次が CG5-5% 混合品で TT 75.9%/ヘーズ 93.9% だった。次に PCL に最も近い位置には CG はなく、CG 以外では PCH, PCL と同じアクリル粒子の TA-5% であり TT 87.9%/ヘーズ 93.4% だった。CG と同じ炭酸カルシウムである TCC は CG3 よりも優れている。

3.2 シート厚とヘーズ

CG5 について 5% と 2.5% 混合品についてシートの厚さを 0.5mm から 1.0mm, 1.5mm に増加させたときの TT/ヘー



フィラー : N 社球状炭カル CG5

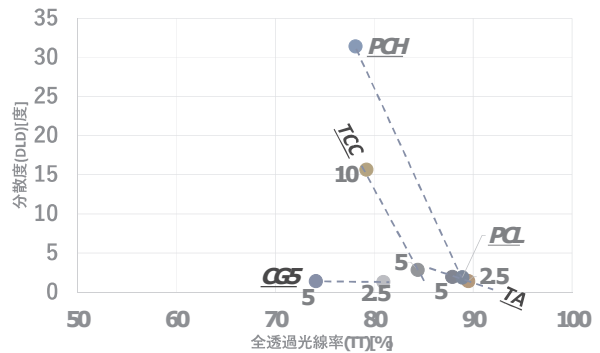
混合率 : 2.5%, 5%

PCH, PCL : 光拡散グレード PC (高・低拡散)

シート厚さ : 0.5mm, 1.0mm, 1.5mm

Fig. 3 シート厚さと全光線透過率 (TT) [%] とヘーズ [%] の関係

ズを評価した結果を図. 3 に示す。比較として PCH, PCL についてもシート厚を変化させてプロットした。いずれもシート厚を増加させるとヘーズは高くなるが TT は下がる。PCH は t=0.5mm が 99.6% であるためにヘーズは高止まりのまま変化せずに TT のみ下がる。PCH の t=1.5mm は CG5-2.5% の t=1.5mm とほぼ同じ位置になる。ただし PCL を用いれば同じ 1.5mm でヘーズは高いまま TT が高い製



フィラー

CG10, CG5, CG3, CG2 : N 社球状炭カル

TCC : 他社炭酸カルシウム

TA : 他社アクリル粒子

フィラー混合率 : 2.5~10%

(プロットの数字はフィラー混合率(%))

PCH, PCL : 光拡散グレード PC (高・低拡散)

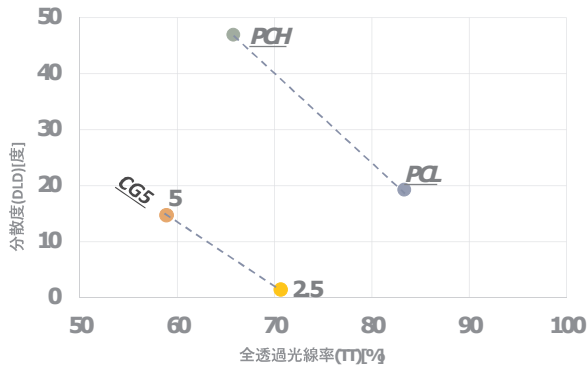
シート厚さ : 0.5mm

Fig. 4 分散度と全光線透過率 (TT) [%] の関係

品が得られるため、CG5-2.5%-t=1.5mmの優位性が限定的と思われる。

3.3 分散度と全光線透過率及び透過光角度分布強度

分散度と全光線透過率の関係を Fig. 4 及び Fig. 5 に示す。分散度は拡散性の簡易的な指標になる⁽⁹⁾。Fig. 2, Fig. 3 と同様にグラフの右上に行くほどが透過性と拡散性に優れていると言える。Fig. 4 (t=0.5mm) では PCH は分散度 31.4/TT 78.1 であり他のフィラー混合物よりも拡散性に優れている。TCC-10% は Fig. 2 では PCH に近い位置であるが分散度は 1/2 であった。厚さが 2 倍の Fig. 5 (t=1.0mm) では PCH は分散度 47.0/TT 65.8 となり Fig. 2 と同じように分散度は上がるものの TT は下がる。



フィラー
CG5 : N 社球状炭カル
 フィラー混合率 : 2.5, 5%
 (プロットの数字はフィラー混合率(%))
PCH, PCL : 光拡散グレード PC (高・低拡散)
 シート厚さ : 1.0mm

Fig. 5 分散度と全光線透過率 (TT) [%] の関係

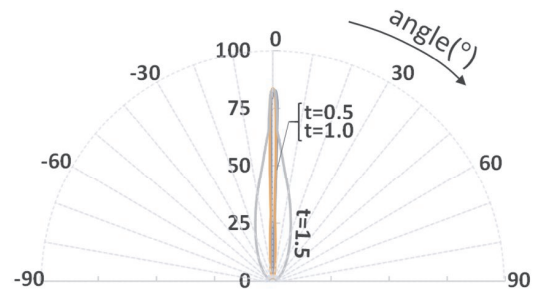
CG5 は t=0.5mm では混合量が 2.5% でも 5% でも分散度は 1.3 と 1.4 であり変化しないが、t=1.0mm では 2.5% では 1.5 であるが、5% では 14.8 に上昇する。

分散度の詳細について検討するために、透過光角度分布強度を測定した。結果を Fig. 6-1~6-4 に示す。

シート前面に幅広い角度に光が拡散されると分布は円形になる。また透過率が大きいと円の大きさが大きくなる。今回の測定方法では 2.4 に記載したとおり、測定試料ごとに照射光量を調整させているので試料間の円の大きさを単純に比較することはできない。なお、照射光量を一定にして比較する測定方法もある。

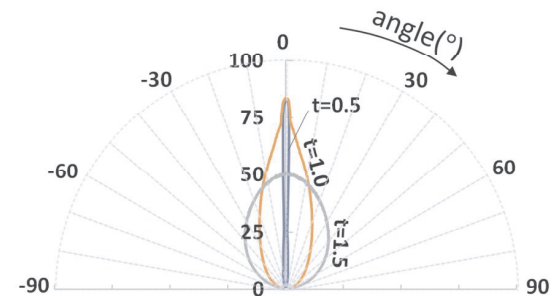
Fig. 6-1 と Fig. 6-2 には CG5 の 2.5% 及び 5% 混合の厚さが 0.5mm, 1.0mm, 1.5mm の透過光角度分布強度を示す。

2.5% 混合では 0.5mm と 1.0mm では 0 度の直進方法にししか光が進んでいないため形状はつぶれた形状となる。1.5mm



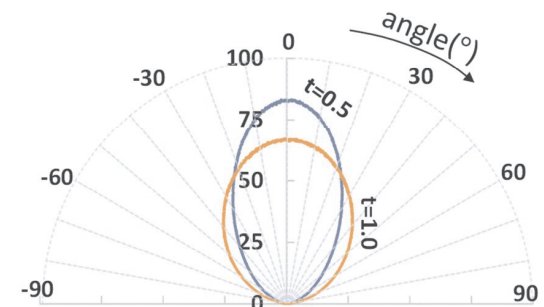
フィラー : CG5 : N 社球状炭カル
 フィラー混合率 : 2.5%
 シート厚さ : t=0.5mm, 1.0mm, 1.5mm

Fig. 6-1 透過光角度分布強度



フィラー : CG5 : N 社球状炭カル
 フィラー混合率 : 5%
 シート厚さ : t=0.5mm, 1.0mm, 1.5mm

Fig. 6-2 透過光角度分布強度



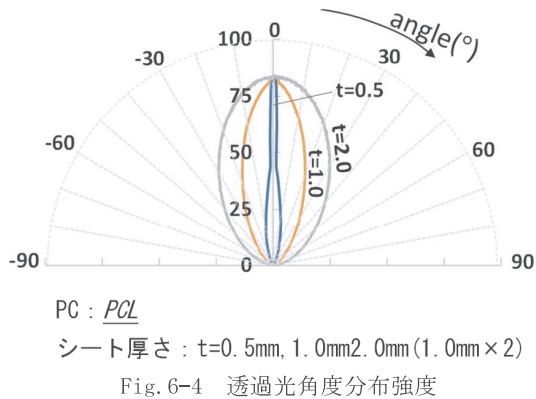
PC : PCH
 シート厚さ : t=0.5mm, 1.0mm

Fig. 6-3 透過光角度分布強度

にすると広い角度に光が分散し出している。5% 混合では 0.5mm では直進のみであるが、1.0mm, 1.5mm では広い角度に拡散していることがわかる。

Fig. 6-3 に PCH の透過光角度分布強度を示す。CG5 に比べて 0.5mm でも広い角度に拡散し、1.0mm ではより広い角度に拡散している。Fig. 6-4 は PCL の透過光角度分布

強度を示す。0.5mm では一部拡散しているものの直進しているが 1.0mm では拡散性が向上している。1.0mm を 2



枚重ねて測定した 2.0mm は 1 枚で 2.0mm とは異なるとは考えられ参考値とであるが拡散性は向上する。

4. まとめと今後の方針

昨年度に引き続き新規カルサイト型球状炭酸カルシウムの用途拡大のために PC に混練し光拡散性能評価した。本年度は比較のために他社製の 2 種類の光拡散粒子を加えて検討した。また、これまでプレス成形では気泡が生じていたことからシート厚さを 0.2~0.5mm 程度の厚さのものしか作製できなかったが、新たに簡易射出成形機を導入して厚さ 4mm の短冊試験片を作製してからプレス成形で 1.0mm や 1.5mm のシートを作製できるようになったので、シート厚とヘーズ、全光線透過率の関係を検討することができた。さらに、変角光度計による分散度及び透過光角度分布測定により新規カルサイト型球状炭酸カルシウムの光拡散性能や光拡散材の適用用途を検討することができた。これまでの検討では、先行する光拡散粒子や光学機能グレード PC の光拡散性能とは性能差があることがわかってきた。今後は、PC と並んで光拡散用途に用いられているアクリル樹脂 (PMMA) との混練品の性能評価、曲げや引張強さなどの力学特性について検討を行い、引き続きカルサイト型球状炭酸カルシウムの用途開発を目指す。

謝辞

本報告で用いた炭酸カルシウムやその他の拡散粒子は株式会社ニューライムから提供を受けた。透過光角度強度分布測定は岡山県工業技術センターの指導を受けて機器を借用した。ここで謝意を表します。

参考文献

(1) 炭酸カルシウム添加によるポリプロピレンの衝撃特

性の改善, 安田篤司ら, 愛知県産業技術センター報告 (2002)

- (2) 炭酸カルシウム添加によるポリプロピレン耐衝撃性の向上—混練方法が衝撃強さに与える影響について—, 今西秀明ら, 高分子論文集, Vol. 58, No. 9, P. 480-485 (2001)
- (3) 自動車用ポリプロピレン複合材料, 森富悟ら, 住友化学技術誌, 2010-I, P. 4-17 (2010)
- (4) 炭酸カルシウムの樹脂用途への新しい展開, 江口健一郎ら, 無機マテリアル学会, 26, 35-40 (2019)
- (5) 日本国特許 6242583
- (6) (株)ニューライムホームページ
<https://www.newlime.jp/>
- (7) 液晶 TV 用光拡散板の開発, 金光昭佳ら, 住友化学技術誌, 2007-I, P. 4-12 (2007)
- (8) JIS K7136 プラスチック—透明材料のヘーズの求め方
- (9) LED 照明用光拡散材の開発, 斉藤直彦, 東亜合成グループ年報 TREND, 第 16 号, P16 (2013)