

白紙光沢に関する考察

日本エイアンドエル(株) ラテックス研究所
北村典子

A Study of Sheet Gloss

Nippon A&L INC.
Latex Research Center
Noriko KITAMURA

The tendency to improve the quality of coated paper becomes more and more marked in these years. In connection with this, the demand of increasing sheet gloss of coated paper is also rising.

In our previous paper, we studied sheet gloss and surface roughness of coated paper and found the good relation between sheet gloss and roughness-width larger than pigment size.

In this paper, we focus on the effect of volume change of coating color and constriction of base paper during drying process on surface roughness. To study the properties of coating color and the constrictions of base substance, coating colors are prepared changing in total solids, pigments and water retention agents and are coated on base paper and polyester film.

The result shows that sheet gloss of coated paper depends strongly on volume change of coating color during drying process ; the smaller the volume change of coating color during drying process, the higher the sheet gloss of coated paper. This tendency is same in case of coating on base paper and coating on polyester film. Namely, the coating color, the volume change of which is small during drying process, gives high sheet gloss to the coated paper and such influence is superior to that of the constrictions of base paper which arise from the poor water retention of coating color.

はじめに

我々の身の回りにある多くのカラー印刷物には、塗工紙が使用されている。塗工紙は紙（原紙）表面にカオリン（クレー）や炭酸カルシウム等の白色顔料とバインダーを主成分とした塗料を塗布した、白さ、平滑性、インキ受理性等の印刷適性に優れる紙である。

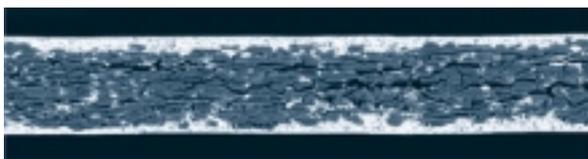


Fig. 1 Cross Section of Coated Paper (SEM Image)

る。Fig.1 に市販塗工紙の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した像を示すが、原紙の表面に塗工層が形成されている様子がよく分かる。

日本エイアンドエルでは、塗工紙の塗料用バインダーとして使用されるSBR ラテックスを製造している。SBR ラテックスはスチレン（S）、ブタジエン（B）を主な成分とした合成ゴムラテックス（ゴム成分がサブミクロンのオーダーでコロイド状に分散した水性分散液）で、塗工紙の塗料用バインダーとしてデンブン等と共に最も一般的に用いられている。SBR ラテックスは単に接着剤として塗工層の強度に寄与するだけでなく、塗工層の構造に対しても影響を持ち、塗工紙の品質上最も重要な外観や印刷適性と深く関係する。日本エイアンドエルでは、より優れた塗工紙用SBR ラテックスを開発するため、従来よりラテックス自身

の研究と同時に塗工層と塗工紙物性についても種々の研究、解析を行ってきた。今回はそれらの研究、解析の中から塗工紙の白紙光沢に関する研究結果を紹介したい。

序論

近年、塗工紙の高品質化への傾向はますます顕著になっており、それに伴い塗工紙の白紙光沢への要求も高まる一方である。

塗工紙の白紙光沢は、塗工層に用いられる顔料の形状やサイズに大きく影響される。このため従来より塗工紙の白紙光沢は、顔料のサイズである1~2 μ mスケールの表面平滑性と関係があると云われていた。

一方、我々はテーブルで作成したモデル塗工紙を用いて、塗工紙の白紙光沢は、顔料のサイズよりも大きな表面粗さ (S_m : 凹凸の平均間隔) と良い相関があることを見だし、顔料のサイズよりも大きな表面平滑性もまた塗工紙の白紙光沢を左右する大きな要因であることを示した¹⁾。

今回は前報の結果を踏まえ、このような顔料のサイズよりも大きな表面平滑性へ影響を及ぼす要因についてさらに追求し、それらの要因と白紙光沢の関係について解析することにした。今回の検討では、塗工層が形成される乾燥工程での塗料の体積変化と塗料の保水性に起因する原紙の収縮性に着目した。これらについて解析するため、塗料固形分、顔料種、保水剤種を変えた塗料を準備した。また原紙への浸透性の影響を比較するため、塗工原紙の他にポリエステルフィルムにも塗工した。

実験

1. 塗工原紙

塗工には、坪量61.0g/m²の塗工原紙と坪量138.8g/m²のポリエステルフィルムを用いた。

2. 塗料配合

Table 1に今回の塗料配合を示す。顔料には、1級カオリン(2 μ m > 90~94%)、微粒カオリン(2 μ m > 97%)、デラミネートカオリン(扁平率の高いカオリン: 2 μ m > 90%)、重質炭酸カルシウム(2 μ m > 90%)を用いた。また、保水剤には澱粉とカルボキシメチルセルロース(CMC)を用い比較を行った。ラテックスは、粒子径: 150nmのものを用い、配合部数は10部で一定とした。塗料固形分は基準を60%とし、1級カオリン、重質炭酸カルシウムの単独系では、固形分を3水準変化させた。また塗料のpHはNaOHで約9.5に調整した。

Table 1 Coating Color Recipe

	A	B	C	D	E	F
No.1 Clay (pph)	100	50				50
Fine Clay (pph)			50			
Delaminated Clay (pph)				50		
GCC (pph)		50	50	50	100	50
Starch (pph)	3	3	3	3	3	
CMC (pph)						0.15
Latex* (pph)	10	10	10	10	10	10
Solid Content (%)	64, 60, 56	60	60	60	68, 64, 60	60

GCC: Ground Calcium Carbonate
Latex: 150nm ϕ

3. 塗工・乾燥条件

塗工は、枚葉式のラポコーター MLC-100L を用いた。各条件についてはTable 2に示す。

Table 2 Coating, Drying, Calendering

Coating	Coater	MLC-100L
	Coating Speed	10m/min, 1m/min
	Coat Weight	14g/m ²
Drying	Air Temp.	210
	Airflow	36m/sec
	Oven Temp.	135
	Drying Time	5 sec
Calendering	Non-calendered, 50 × 20kg/cm,	
	50 × 100kg/cm	

4. 評価及び分析方法

(1) 塗料の沈降体積 (顔料やバインダーのインタラクションの評価)

遠心分離機により塗料を液層と固層に分離させ、固層部 (顔料部) の高さを測定した。固層部の高さが高いほど、顔料間の物理的な反発が強い、もしくは顔料とバインダーのインタラクションが強いと解釈した。

(2) 白紙光沢

白紙光沢は、光沢度計 GM-26D (75度、村上色彩技術研究所製) で測定した。

(3) 表面粗さ S_m (凹凸の平均間隔)

表面粗さ S_m は、非接触型の表面形状解析装置 SAS-2010 (明神工機製) を用い、4mm × 2mm の面積で40万ポイントの測定を行った。粗さカットオフの値は、0.5mmを用いた。

(4) 塗料の乾燥前後の体積変化率

アプリケーションにてポリエステルフィルム上に塗膜を作成し、室温乾燥後、塗膜の幅と厚みを測定し、乾

乾燥後の塗膜の断面積 S (mm^2) を計算した。アプリケーションの厚みと幅から理論断面積 S_0 を算出し、下式により体積変化率を計算した。数値が大きいほど、乾燥前後での体積の変化が大きい。

$$\text{体積変化率}(\%) = \{1 - (S/S_0)\} \times 100$$

結果及び考察

1. 市販塗工紙の白紙光沢と表面粗さ（前報の再現）

実験に先立ち、市販塗工紙（キャストコート紙～A3コート紙及びマット紙）の白紙光沢と表面粗さを測定し、前報の結果の確認を行った。Fig. 2 に示すとおり、顔料種、原紙、カレンダー処理条件等製造方法が大きく異なる市販塗工紙においても、白紙光沢と表面粗さ S_m （顔料サイズより大きな $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 粗さ、すなわち波長が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の粗さ）との間には相関係数 R^2 値が 0.97 と非常に良い相関が見られた。

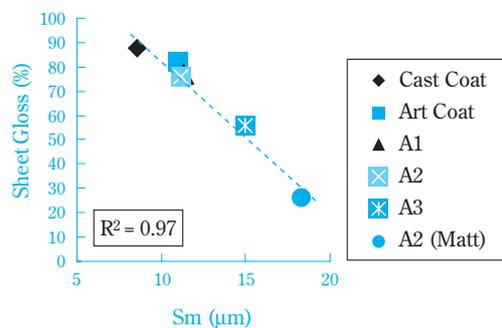


Fig. 2 Surface Roughness (S_m) vs. Sheet Gloss

2. 塗料の物性

Table 3 に今回準備した塗料の、Brookfield 粘度（Low-shear 粘度）、High-shear 粘度、AA-GWR 脱水量（保水性）、沈降体積を示す。

Table 3 Property of Coating Color

Coating Color	Solid Content		HSV (mPa-s)	AA-GWR	Sediment Volume (%)
	(%)	(mPa-s)		Dewatering (g/m ²)	
A No.1 Clay 100pph	64	1790	50	53.4	-
A	60	830	25	68.3	58
A	56	400	15	81.6	-
B No.1 Clay 50pph	60	520	23	87.7	58
C Fine Clay 50pph	60	484	19	98.3	59
D Delaminated Clay 50pph	60	576	30	81.2	60
E GCC 100pph	68	1646	45	55.2	-
E	64	680	28	78.8	-
E	60	266	18	97.9	55
F No.1 Clay 50pph (CMC)	60	640	17	115.7	63

BFV: Brookfield Viscosity

HSV: High-shear Viscosity

塗料の脱水量は、AA-GWR を用いて測定した数値で、フィルターを介して塗料から原紙に移動する単位時間当たりの水の量である。塗料の脱水量は $A < D < B < C = E < F$ の順に多くなり、この順で塗料の保水性が低下していることを示している。またカオリン、重質炭酸カルシウム単独系での比較をすると、64%の1級カオリンと68%の重質炭酸カルシウム単独塗料の脱水量がほぼ同じレベルになっていた。

沈降体積を見ると、顔料種違いではデラミネートカオリン 微粒カオリン 1級カオリン > 重質炭酸カルシウムの順に沈降体積が小さくなっており、無定形の炭カルは最密充填しやすくなっていると推測される。またCMCは澱粉に比べて沈降体積が大きく、顔料とのインタラクションが強いと考えられる。

3. 白紙光沢と表面粗さ

各塗工紙における白紙光沢と表面粗さ S_m の結果を Table 4 に示した。白紙光沢が最も高い配合はA（1級

Table 4 Relation of Sheet Gloss, Surface Roughness

Coating Color	Solid Content (%)	Sheet Gloss (%)			Surface Roughness S_m (μm)		
		Calendering			Calendering		
		Non-calendered	20kg/cm	100kg/cm	Non-calendered	20kg/cm	100kg/cm
A No.1 Clay 100pph	64	28.6	61	71.3	23.7	15.5	13
A	60	26.3	58.2	69	23.6	15	13.4
A	56	24.2	57	67.6	24.8	15.4	13.3
B No.1 Clay 50pph	60	20.8	49.9	63.2	26.5	15.5	13.5
C Fine Clay 50pph	60	24	51.8	64.2	24.8	15.8	12.9
D Delaminated Clay 50pph	60	19.4	48.1	61.3	24	15.3	12.7
E GCC 100pph	68	20.6	39.9	52	25.8	15.1	13.2
E	64	17.1	37	49.5	27.9	16.7	14.1
E	60	14.5	34.5	46.7	28.1	16.9	14.1
F No.1 Clay 50pph (CMC)	60	22.3	55.7	69.1	28.7	17.6	14.6

カオリン100部)であった。次いでC > F > B > Dの順に低くなり、最も光沢が低かったのはE(重質炭酸カルシウム100部)であった。

Fig.3に、カレンダー条件と白紙光沢の関係を示す。各塗料配合を比較すると、カレンダー応答性(カレンダー処理による光沢の向上)が最もよかったのはF(CMC)、次いでA(1級カオリン100部)であり、最も応答性が劣っていたのはE(重質炭酸カルシウム100部)であった。ただし、カレンダー応答性に差はあるものの、光沢の発現性の傾向については逆転することなく、塗沫紙(カレンダー未処理の紙)の状態が光沢がほぼ決定されている結果となった。この傾向については、前回の実験¹⁾においても同様の結果が得られている。同じカオリン/重質炭酸カルシウム比で比較すると、顔料種によるカレンダー応答性に差はなかった。

なお、塗沫紙ではA(1級カオリン100部)より白紙光沢が劣っていたF(CMC)は、線圧を100kg/cmまで上げることにより、1級カオリン単独系とほぼ同じ光沢が得られていた。

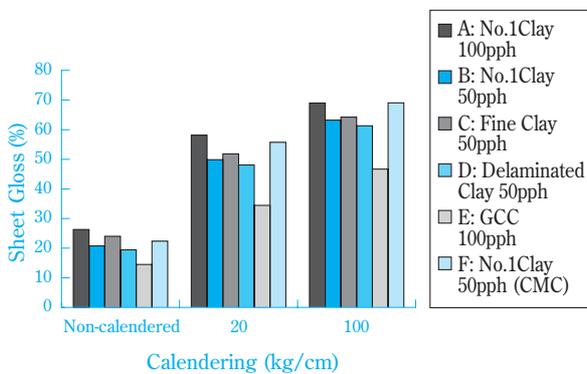


Fig. 3 Relation between Sheet Gloss and Calendaring

また、白紙光沢と表面粗さSmの関係を図4、Fig.5に示した。Fig.4は、カレンダー条件違いも含

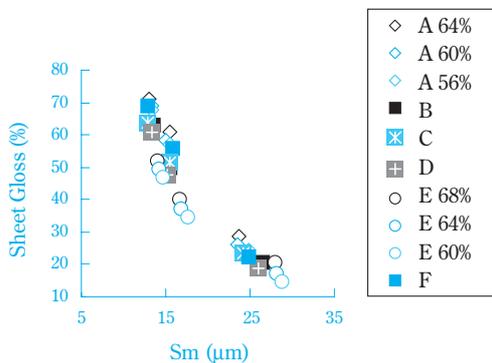


Fig. 4 Surface Roughness (Sm) vs. Sheet Gloss (All Samples)

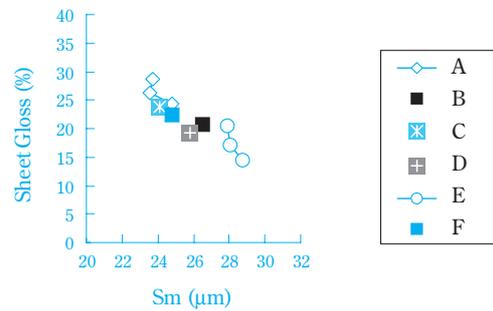


Fig. 5 Surface Roughness (Sm) vs. Sheet Gloss of Non-calendered Sample

め全体の相関、Fig.5はカレンダー応答性の影響を受けない未処理の紙(塗沫紙)の部分のみの相関である。どちらもR²値: 0.89、0.82と良い相関を示した。

4. 塗料の乾燥前後の体積変化

以上の結果は原紙に塗工したサンプルを解析した結果であるが、塗工~乾燥過程での原紙の膨潤収縮の影響がかなり含まれていると思われる。

そこで次に、膨潤収縮性の影響がないポリエステルフィルムに塗工した場合の白紙光沢を測定した。また塗料自身が乾燥前後でどの程度体積が変化するかについて、前述の式より体積変化率を求めた。結果をTable 5に示す。

Table 5 Sheet Gloss of Coated Samples (Paper and Film)

Coating Color	Solid Content (%)	Sheet Gloss of Non-calendered Sample (%)		Volume Change (%)
		Coated Paper	Coated Film	
A No.1 Clay 100pph	64	28.6	49.6	-
A	60	26.3	48.7	31.8
A	56	24.2	47.3	-
B No.1 Clay 50pph	60	20.8	33.9	40.1
C Fine Clay 50pph	60	24.0	42.5	40.4
D Delaminated Clay 50pph	60	19.4	30.4	39.7
E GCC 100pph	68	20.6	35.9	-
E	64	17.1	24.8	43.2
E	60	14.5	24.1	-
F No.1 Clay 50pph (CMC)	60	22.3	41.0	35.8

Fig.6に塗工フィルムの白紙光沢と塗料の乾燥前後の体積変化率との関係を示すが、塗料が乾燥する際の体積変化率が小さいほど、塗工フィルムの白紙光沢が高いという結果であった。乾燥する際に体積の変動が少ない方が、塗工層表面が平滑になり、光沢が高いものと推測される。尚、微粒カオリンを使用したCは他の塗料に比べ体積変化率の割に白紙光沢が高いようであるがこの原因については明らかではなく、

現在調査中である (R^2 値は、C を含む場合は0.71、C 除いた場合は0.97 であった)。

また、原紙へ水分が移動し原紙の膨潤収縮した状態の塗工紙の白紙光沢と、膨潤収縮していない塗工フィルムの白紙光沢の比較を行った。結果をFig.7に示すが、塗工フィルムの白紙光沢が高いものは、塗工紙の白紙光沢が高いという非常に良い相関 (R^2 値：0.94) が得られ、光沢の発現性が逆転することはなかった。

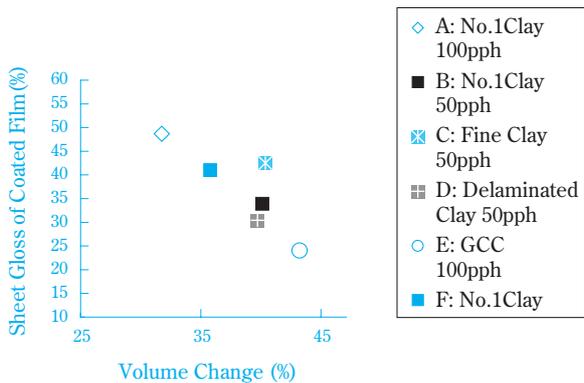


Fig. 6 Volume Change of Coating vs. Sheet Gloss of Coated Film

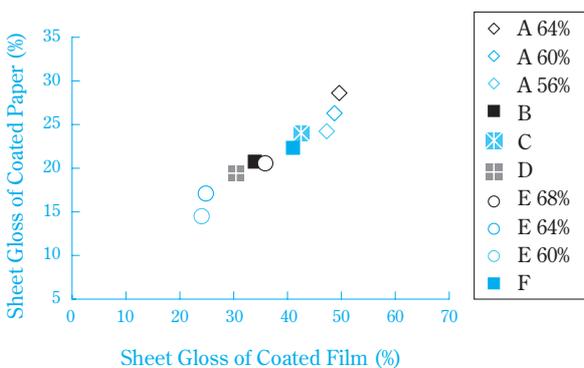


Fig. 7 Sheet Gloss of Coated Film vs. Sheet Gloss of Coated Paper

5. 原紙への水分の移動による膨潤収縮の影響

ここで1級カオリン単独系と重質炭酸カルシウム単独系で塗料固形分を変えた場合について、AA-GWRによる塗料の脱水量と白紙光沢の関係について比較した。結果をFig.8に示す。1級カオリン単独系に比べて、重質炭酸カルシウム単独系は脱水量すなわち原紙への水分移動が多く、最終的な塗工紙の白紙光沢が低下した。ただし、塗料固形分を上げて脱水量を少なくしても、重質炭酸カルシウムは1級カオリンよりも光沢の発現性が劣ることが判った。これは、顔料の形状の差やFig.6に示した塗料の体積変化率による差と考えられる。

重質炭酸カルシウムが1級カオリンよりも光沢の発

現性が低いのは、原紙への水分移動が多く原紙の収縮性が大きいことに加えて、配向しない顔料形状及び塗料の乾燥工程で体積変化が大きいことで塗工紙表面が粗くなったためと推測される。

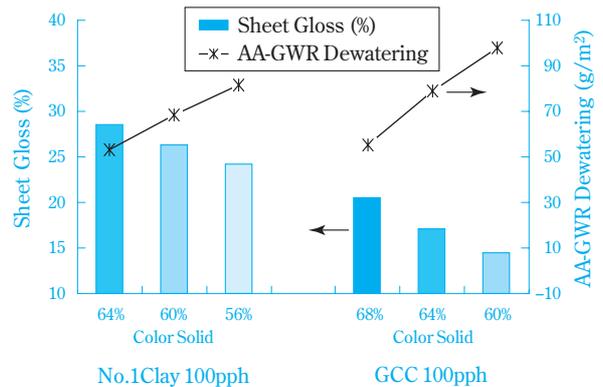


Fig. 8 Sheet Gloss vs. AA-GWR Dewatering

6. 塗料の乾燥前後の体積変化と表面粗さについて

塗料の乾燥前後での体積変化が大きい場合、体積変化が小さい場合に比べて、塗工紙表面が粗くなるという現象を説明するため、塗工原紙の粗さ(凹凸)を考慮したFig.9のようなモデルを考えた。Fig.9(b)のとおり、体積変化が大きい塗料の方が原紙の粗さをひろいやすく、塗工層表面がより粗くなると考えられる。

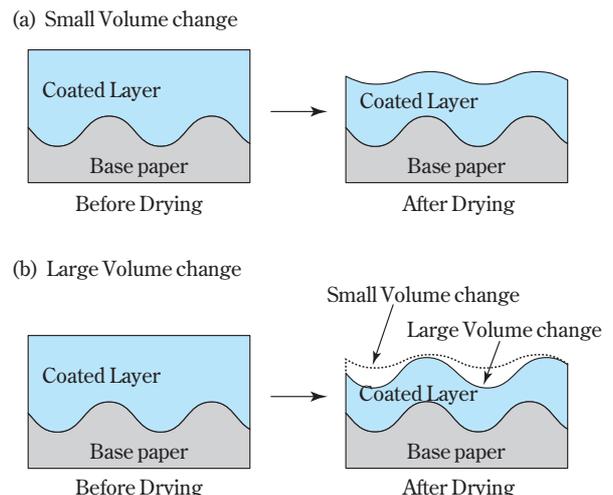


Fig. 9 Volume Change of Coated Layer Before and After Drying

まとめ

塗工紙の白紙光沢は、顔料粒子のサイズよりも大きい表面粗さと良い相関がある。この粗さが発生する要因として、塗料中の水分が原紙へ移動すること

による原紙の膨潤収縮と、塗料の乾燥工程での体積変化が考えられる。

今回の検討では、原紙の膨潤収縮の影響については塗料の保水性という観点から調べた。その結果、塗料の保水性が低下するほど（塗料からの脱水量が大きくなり原紙の膨潤収縮が大きくなるため）白紙光沢も低下するという傾向が見られた。一方、塗料が乾燥する際の体積変化が小さい塗料は、塗工層の表面が平滑であり、たとえ保水性が劣っていても、塗工紙の光沢が高いという結果が得られた。

すなわち、今回の実験では最終的な塗工紙の白紙光沢に対する影響は、塗料の保水性に起因する原紙の収縮性よりも塗料の体積変化率の方が大きいと思われた。

以上のことから、下記のような観点から塗料と原紙の組み合わせを最適化すれば白紙光沢の高い塗工紙を得られると思われる。

- 1) 乾燥前後の体積変化率の小さい塗料を選定する。
（物理的すなわち顔料の形状及び粒度分布の組み合わせで最密充填しにくい顔料を選定する、顔料とのインタラクションが強いバインダーを選定する等）
- 2) 原紙の膨潤収縮性を小さくする。（塗料の保水性をよくする、原紙のバリアー性を上げる等）

おわりに

塗工紙の白紙光沢については顔料の影響が大きいと考えられていたこともあり、SBR ラテックスから白紙

光沢の改良に取り組むことは少なかった。しかし、今回塗料の乾燥時の体積変化率が白紙光沢に影響するということが明らかになったことから、新たにSBR ラテックスでも塗工紙の白紙光沢を改良できる可能性が見えてきた。今回の知見が新たなSBR ラテックスの開発に繋がるよう努めていきたい。

（本報告は、平成15年度紙パルプ技術協会年次大会で発表した内容に加筆したものである。）

引用文献

- 1) 椎山 栄介, 紙パ技術協紙, 57 (6) 70 - 76 (2003)

本検討では直接引用していないが、過去報告されている塗工紙の白紙光沢に関する研究や解説書を参考にまとめた。

- 2) E.J.Heiser and A.Shand, TAPPI, 56 (1) 70 (1973)
- 3) E.J.Heiser and A.Shand, TAPPI, 56 (2) 101 (1973)
- 4) E.H.Rossin, PULP & PAPER, 7, 57 (1974)
- 5) B.Alince and P.Lepoutre, TAPPI, 63 (5) 49 (1980)
- 6) F.Hoshino and S.Fukaya, TAPPI Advanced Coating Fundamentals (1993)
- 7) コーティング, 紙パルプ製造技術シリーズ⑧, 紙パルプ技術協会
- 8) L.F.Gate and K.Leaity, TAPPI Coating Conference Proceeding, p.473 (1991)

PROFILE



北村 典子
Noriko KITAMURA

日本エイアンドエル株式会社
ラテックス研究所
主任研究員