

塗工紙の塗工層断面観察とバインダー用ラテックス性能



日本エイアンドエル株式会社 研究開発センター
岡本 夏希

はじめに

1. 概要

「塗工紙」とは聞きなれない言葉かもしれないが、カレンダーや折り込み広告、また本稿紙面といった「テカテカした白い紙」といえば多くの読者になじみ深いかと想像する。塗工紙とは紙に「テカテカ（光沢性）」や「白さ（白色度）」などを付与した紙であり、セルロース繊維を抄造して作られる原紙に炭酸カルシウムなど白色顔料を塗工して作られる。塗工紙を用いた印刷物は美しい仕上がりが得られるために雑誌・包装など多くの場面で活躍する。しかし白色顔料はそれ自身に接着力を持たず、塗工後に紙面上から剥離しないためには顔料同士および顔料と紙とを接着するバインダーが必要となる。国内では主としてデンプンと合成ゴムラテックスがバインダーとして使用されている。

合成ゴムラテックスとしては、スチレン、ブタジエンおよびその他モノマーを共重合して得られる数十～数百nmの粒子が水中に分散した水分散体（ラテックス）が一般に使用されている。塗工紙の製造工程は、①白色顔料とバインダーを含有する水性塗料を原紙表面に塗工する工程、②塗工された塗料を乾燥する工程、③加温されたロール間に通紙し塗工層を押しつぶして表面をより平滑にするカレンダー処理と呼ばれる工程の大きく3つに分けられる。当社は紙塗工用バインダーとしてのラテックスの国内シェア約50%のトップメーカーとして日々研究開発に励んでいる。紙塗工用ラテックスの開発において、各工程におけるラテックスの挙動や塗工層の状態の研究が従前から行われてきたが、塗工層の解析はラテックスの性質と塗工紙の性能の因果関係を知るための重要な手掛かりになる。当社では長年、種々の分析手法で塗工層や塗工層中のラテックスの解析を行ってきた。SEM（走査型電子顕微鏡）による塗工層断面観察もその一つである。

※本稿は「紙パ技協誌 第74巻 第4号 p. 396-405（2020年、紙パルプ技術協会発行）」掲載分に加筆したものです。

塗工層の断面観察において、最もシンプルな手法である塗工層断面をマイクロームで切断したサンプルを陰極にタンゲステンフィラメントを用いた熱電子型のSEM（W-SEM）で観察する方法では、高倍率での観察において不明瞭な画像しか得られなかった（Fig. 1）。しかしながら、樹脂包埋処理を施したサンプルをイオンビームにより塗工層断面の研磨を行い、電界放出型のFE-SEMを用いて観察すると高倍率でもFig. 2に示す鮮明な塗工層断面画像が得られる。

そこで、我々はラテックス種や塗工条件を変えて作製した塗工紙の塗工層について塗工層断面を観察した。塗工層中におけるラテックスの挙動や、ラテックス

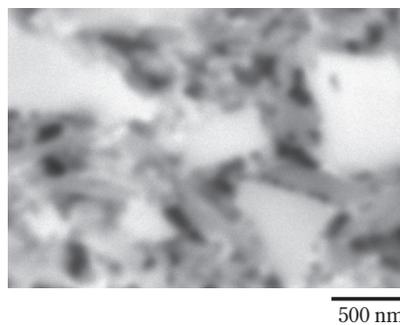


Fig. 1 The coating layer image with W-SEM

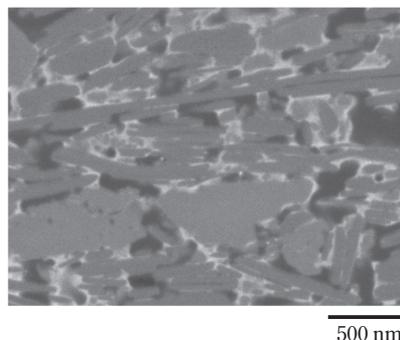


Fig. 2 The coating layer with FE-SEM
The sample was embedded in resin and polished by an ion beam.

特性と塗工層の状態の関係について解析を行った結果をここに報告する。

2. 検討内容

塗工層断面をFE-SEMで観察し、ラテックス性状・塗工条件と塗工層内のラテックスの挙動とを比較・観察した。具体的には、「塗料乾燥時の水の移動とラテックスの分布状態」、「ラテックスの粒子径と塗工紙のDry pick強度の関係」、「高機能性ラテックスを用いた塗工層の状態」について、塗工層の断面観察から検討を行った。

(1) 水の移動とラテックス

塗料中の水分は、塗工後の原紙方向への浸透や乾燥時の蒸発により移動する。塗料中の水溶性成分（デンプン）は水の移動に従って塗工層内を移動することが知られている。しかし、ラテックスは水溶性成分ではなく水分分散体であることから、以前の検討ではデンプンほどの移動は起こらないと推測していた¹⁾。今回、塗工層断面のFE-SEM観察により塗工層の垂直方向におけるラテックスの存在比率を算出して、塗料乾燥時の塗工層内のラテックスの移動について解析した。

(2) Dry pick強度とラテックスの粒子径

塗工紙は印刷用紙として使用されるため、印刷物の仕上がりや印刷作業性の観点から、印刷の際に塗工層の剥脱が起こらないことが重要である。塗工層の剥脱のしやすさの指標にDry pick強度という評価がある。高粘度の試験用インクで塗工紙を印刷し、塗工層の剥脱の量を比較評価する方法である。

ラテックスを小粒子径化することでDry pick強度が向上することが経験的に判明しており、顔料に対するラテックス配合量が少ない場合にこの傾向は顕著である。この現象は同体積当たりのラテックス粒子数が、ラテックスの粒子径の逆数の3乗に比例するという数学的理論から説明ができる。この理論からラテックスの小粒子径化によってラテックス粒子数、すなわち、塗工層内での接着点が増えDry pick強度が強くなると考察している。そこで、ラテックスの配合量とラテックスの粒子径をそれぞれ変更した場合の塗工紙の性能と塗工層中のラテックス分布の関係を考察した。

(3) 高機能性ラテックスと塗工層

当社独自のラテックスである「高機能性ラテックス」を用いた塗工層と従来型のラテックスを用いた塗工層に差異があるか否かを観察した。高機能性ラテックスとは、ラテックス粒子の表面に「機能性モノマー」を導入したラテックスである。機能性モノマー導入により、顔料-ラテックス間の接着力とラテックス同士の凝集力が向上した。さらに水との相溶性が向上したことから塗料の洗浄性が良好になり、高機能性ラテックスはDry pick強度-操作性バランスに優れたラテックスである²⁾。

実験条件

1. 塗料処方と塗工紙作製条件

塗料処方をTable 1に示す。

塗料を作製し、ラボコーター MLC-100（自社開発品）を用いた市販上質紙（160 g/m²）に塗工後カレンダー処理を行い、塗工紙を作製した。塗工条件は塗工スピード70 m/min、熱風温度210℃、炉内温度160℃、乾燥時間5 s、塗工重量11 g/m²（片面）となるようにワイヤーバーで塗工した。加温されたロール間に通紙し塗工層を押しつぶして表面をより平滑にするカレンダー処理条件は7 m/min、50℃ × 40 kg/cmで行った。

2. ラテックスの種類

本検討に使用したラテックスをTable 2に示す。微小粒子径、小粒子径、中粒子径ラテックスは、ラテッ

Table 1 Coating color formulations

Pigment (pts*)	C1	C2	C3
Clay	50	50	50
Ground calcium carbonate	50	50	50
Starch	1	1	1
Latex	7	4	10

* pts: parts by weight per 100 parts by weight of pigments

Table 2 Latex species and their size

Latex name	Diameter (nm)
Ultra small-size latex	80
Small-size latex	100
Medium-size latex	160
High-performance latex (HPL)	100

クスのモノマーは同一組成で粒子径のみを変更したラテックスである。高機能性ラテックスは小粒子径ラテックスの粒子表面に機能性成分を導入したラテックスである。

なお、ラテックスの粒子径は透過型電子顕微鏡でラテックス粒子を観察し数平均粒子径を求めた。

3. SEM観察条件

作製した塗工層を、四酸化オスミウムで染色し、エポキシ樹脂で包埋処理後に、Cross Section Polisher IB-09010CP（日本電子株式会社製）を用いて、塗工層の断面を研磨した*1。研磨した試料を、走査型電子顕微鏡 JSM-7800F（日本電子株式会社製）および、SU3500（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）で観察した。

*1：Arイオンビームにより塗工層の断面を研磨する手法。

4. 画像解析条件

得られたFE-SEM画像をWinROOF Standard（三谷商事株式会社製）を用いて画像処理、面積率の測定を行い、Jtrimで画像を加工処理した。

水の移動とラテックス

1. 紙質物性

Table 2の小粒子径ラテックスについてTable 1のC1の塗料処方を用い、塗工層中の水分移動を変化させるために塗工から乾燥までのインターバルタイムを変えて塗工紙を作製した。インターバル条件は塗工

Table 3 Properties of coated papers (the effect of moisture on distribution of latex)

Interval time (s)	Picking strength	Ink set
0.5	Not good	Slow
30	Good	Fast

Table 4 The rate of latex, pigments, and voids in respective parts of coating layer

Interval time (s)	0.5			30		
	Latex (%)	Pigment (%)	Void (%)	Latex (%)	Pigment (%)	Void (%)
Top	10	71	19	11	69	19
Middle	12	68	20	14	65	21
Bottom	11	68	21	18	60	22

から0.5秒後に乾燥する場合と塗工から30秒間室温下で静置後に乾燥する場合である。作製した塗工紙のDry pick強度とインクの乾燥性（Ink Set）の結果をTable 3に示す。

2. FE-SEM観察と画像解析

得られた塗工紙の塗工層断面をFE-SEMで観察し、画像解析処理を行った。塗工層の原紙側からbottom、middle、topとして3視野を3万倍で観察し、各視野でのラテックス、顔料、空隙の存在比率を画像処理により解析した。結果をTable 4に示す。

3. 考察

紙質評価の結果から、塗工後に30秒間静置すると、水の原紙方向への浸透に従ってデンプンが原紙付近に移動し、原紙と塗工層の層間強度が増し、塗工層表面のデンプンの存在量が少なくなるためにインクの吸い込みが速くなることを確認した。さらにTable 4の結果から、同様に塗工後に30秒間静置するとラテックスも原紙付近に多く分布しやすくなることが分かった。この結果から、塗工後の塗料中のラテックスは、水溶性成分と同じく水の移動に伴って塗工層中を移動すると考えられる。

Dry pick強度とラテックスの粒子径

1. Dry pick強度の評価結果

Table 2のラテックスのうち、粒子径の異なる「微小粒子径ラテックス」「小粒子径ラテックス」「中粒子径ラテックス」を用いて実験を行った。Table 1の塗料処方のC1～C3のそれぞれで塗工紙を作製し、Dry pick強度を評価した（Fig. 3）。

ラテックス各配合部数における小粒子径ラテックスのDry pick強度を基準（0%）とし、他のラテックスとのDry pick強度差を百分率で表した。例えば、ラテックス配合部数が4部の場合、小粒子径ラテックス

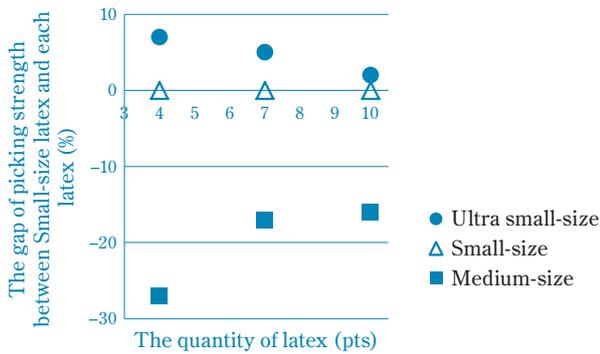


Fig. 3 The effect of particle size on picking strength at each quantity of latex

のDry pick強度に対して微小粒子径ラテックスはDry pick強度が7%強く、中粒子径ラテックスはDry pick強度が27%弱いことを示す。

2. SEM解析

Fig. 4にFE-SEM画像を示す。Fig. 4中の黒色部分は塗工層の空隙（樹脂包埋に使用した樹脂）、灰色は顔料（炭酸カルシウム、カオリン）、白色はラテックスに相当する。Fig. 4(a), (b)は顔料に対するラテックス配合部数が10部の場合、Fig. 4(c), (d)は顔料に対するラテックス配合部数が4部の場合における、それ

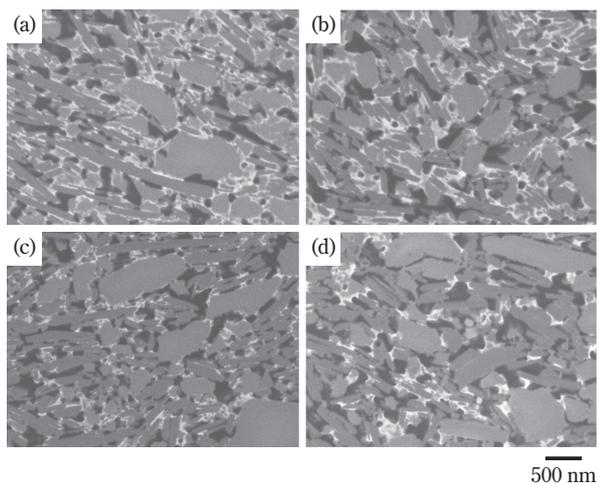


Fig. 4 Cross-section coating layers of FE-SEM images. Coating layers with (a) 10 pts of Ultra small-size latex, (b) 10 pts of Medium-size latex, (c) 4 pts of Ultra small-size latex, (d) 4 pts of Medium-size latex.

ぞれ微小粒子径ラテックスと中粒子径ラテックスの塗工層断面図である。ラテックス配合量が10部の場合、粒子径差によらず顔料間にラテックスが均一に分布していた (Fig. 4(a), (b))。しかし、ラテックス配合量が4部の場合には微小粒子径ラテックスを用いた塗工層では顔料間に均一にラテックスが存在したが (Fig. 4(c))、中粒子径ラテックスでは顔料間にラテックスが存在しない箇所が目立った (Fig. 4(d))。

3. 考察

Dry pick強度の結果から、ラテックスを小粒子径化するほど強度が良好となり、かつラテックス配合量が少ない方がラテックスの小粒子径化の効果が顕著であった。また、FE-SEM観察結果から、ラテックス配合量が多いと顔料間にラテックスが十分に存在しラテックス粒子径によらず同様の塗工層を形成するのに対して、ラテックス配合量が少ないとラテックスの粒子径が大きいほど塗工層内の接着点が不足し、粒子径の差を大きく反映することが分かった。

ラテックスを小粒子径化するとラテックス粒子数が増えることにより塗工層内の接着点が増え、Dry pick強度の向上に繋がるという従来の仮説がFE-SEM観察により実証された。また、小粒子径化の効果はラテックス配合量が少ないほど顕著に表れた。

高機能性ラテックスと塗工層

1. 紙質物性

Table 2のすべてのラテックスを用いてTable 1の処方で塗料を作製し、紙質評価を行った。結果をFig. 5に示す。Fig. 3と同様、各ラテックス配合部数における

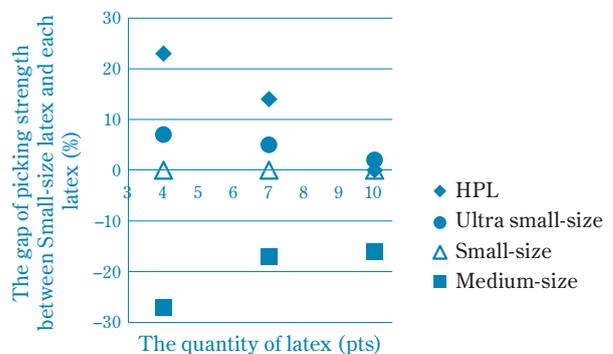


Fig. 5 The effect of particle size on picking strength at each quantity of latex (2)

Table 5 The rate of latex, pigments, and voids in respective parts of a coating layer comparing coating layers with Small-size latex and HPL

Latex	Small-size latex			HPL		
	Latex (%)	Pigment (%)	Void (%)	Latex (%)	Pigment (%)	Void (%)
Top	10	71	19	14	61	25
Middle	12	68	20	10	67	23
Bottom	11	68	21	11	65	24

小粒子径ラテックスのDry pick強度を基準（0%）とし、他のラテックスとのDry pick強度差を百分率で表した。

2. FE-SEM観察と画像解析

得られた塗工紙の塗工層断面をFE-SEMで観察し、画像解析処理を行った。塗工層の原紙側からbottom、middle、topとして3視野を3万倍で観察し、各視野でのラテックス、顔料、空隙の存在比率を解析した。結果をTable 5に示す。

3. 考察

Dry pick強度の結果から高機能性ラテックスは、同じ粒子径である小粒子径ラテックスよりも良好なDry pick強度を示し、微小粒子径ラテックスよりもさらに高強度であることが分かった。高機能性ラテックスはラテックスの乾燥皮膜の引張試験において良好な伸びと応力を示すことと、顔料との強固な相互作用により良好なDry pick強度を示すことが分かっている²⁾。高機能性ラテックスは、特にラテックス配合量が少ない場合にDry pick強度の優位性を発揮しやすくなることも分かった。これは、前章で考察した通り、ラテックス配合量が多いと、顔料間に十分なラテックスが配置されるために、個々のラテックス粒子の性能差が表れ

にくいのに対して、ラテックス配合量が少なくなると、ラテックスの性能差を大きく反映するためだと考えられる。

また、SEM画像解析の結果から、高機能性ラテックスを使用すると塗工層の空隙率が大きくなると示された。高機能性ラテックスは、顔料との相互作用が大きいため疎な塗工層を形成すると推測される。

おわりに

塗工層中のラテックスの分布状態をFE-SEMにより直接的に観察することで、次の3点が分かった。①原紙に塗布直後の塗料中においてラテックスは水の移動に従って移動し、塗工層内で分布する。②ラテックス粒子径が小さくなるほど、塗工層内の接着点が増加する。ラテックスの配合量を減らすと顔料間の接着点が増加するため、ラテックスの小粒子径化がDry pick強度に効果を発揮する。③高機能性ラテックスは強固な接着力を有しながら、疎な塗工層を形成する。

引用文献

- 1) 石川 哲雄, 紙パ技協誌, 46 (1), 74 (1992).
- 2) 河口 拓郎, 加茂 晶也, 紙パ技協誌, 70 (6), 616 (2016).