セルロースナノファイバーによる地域産業の活性化

― CNF塗工紙の透気抵抗度、耐油性及び印刷特性の評価 ―

製紙・CNF科　白井 圭*　齊藤将人*　山口智久**

Activation of regional industry by utilizing cellulose nanofiber

－ Evaluation of air resistance, oil resistance and printability on CNF coated papers－

Kei SHIRAI, Masato SAITO and Tomohisa YAMAGUCHI

Cellulose nanofiber （CNF） is made from cellulosic material such as wood pulp, and it is biomass materials with a fiber width of several tens nanometer or less. CNF has the specific properties such as high strength and low thermal expansion, and it is expected as one of new materials.

In order to provide technical information on CNF, we investigated the characteristics of utilizing CNF for coated papers. Oil resistance and print density were improved by coating CNF. And applicating to inkjet printing paper, drying time and bleeding of ink were improved with silica and ink fixing agent.

Keywords : cellulose nanofiber, coated paper, air resistance, oil resistance, printability, inkjet printing paper
キーワード：セルロースナノファイバー、塗工紙、透気抵抗度、耐油性、印刷適性、インクジェット印刷用紙

1　はじめに

静岡県の紙・パルプ産業の製品出荷額は全国１位であり、本県の主要産業の一つである[1)]。しかし、紙の出荷額は近年減少傾向にあり、新製品の開発や高付加価値化など競争力を高める必要がある。こうした状況の中、主に製紙用パルプを原料とするセルロースナノファイバー（以下、「CNF」と記載する。）が注目を集め、紙・パルプ産業の新たな起爆剤として期待されている。

CNFは木材などの植物繊維から得られるバイオマス素材で幅が数nmから数十nm程度で繊維長が直径の100倍以上の繊維状物質で高い強度や低線熱膨張率という特性を持つ新素材として期待されている[2)]。一方で、CNFは新素材であることからその性質や製品へ応用するための技術情報が不足している。また、紙への応用に関する特許[3)]は多く報告されているが、詳細な実験データを記載した論文[4)]は多くない。このためCNFを県内の地域企業に普及させるためには必要な技術情報と用途開発につながる基礎データを県が提供する必要がある。

そこで、当センターではCNFの基礎的な特性の把握とともにCNFの紙への応用に向けた研究を進めることとした。本報告ではCNFを紙へ塗工した際の特性と印刷用紙にCNFを利用した際の特徴について報告する。

2　方法

2.1　塗工紙の作製方法

（１）試料

微細セルロース試料は第一工業製薬㈱のレオクリスタ®（以下、「CNF-A」と記載する。）及び㈱スギノマシンのBiNFi-s®WMa（以下、「CNF-B」と記載する。）の２種類のCNFとミクロフィブリルセルロースであるダイセルファインケム㈱のセリッシュ®KY100G （以下、「MFC」と記載する。）の合計３種類を用いた。使用したCNF及びMFCの粘度等の基礎物性を表１に示す。

また、添加剤としてシリカ及びインク定着剤を使用した。シリカには東ソー・シリカ㈱製NIPGEL AZ-6A0を、インク定着剤には星光PMC㈱製のポリアミン樹脂のIJ耐水化剤DK6854（以下、「定着剤」と記載する。）を用いた。

（２）塗工カラーの調製

・CNF塗工紙

２％(w/w)（CNF-B及びMFC） 若しくは0.5％(w/w)（CNF-A）に調製した微細セルロース試料を自転公転

*）現　CNF科　　**）現　製紙科

式撹拌機Hi-Merger HM-200WD（共立精機㈱製）で撹拌（1,800rpm、10分間）・脱気（2,200rpm 、10分間）することで、塗工カラーを調製した。

・CNF/添加剤塗工紙

CNF塗工紙で調製した各塗工カラーに20%(w/w)シリカ水分散液若しくは定着剤を添加剤として所定量添加した。これを自転公転式撹拌機で撹拌（1,800rpm、10分間）・脱気（2,200rpm、10分間）することで、塗工カラーを調製した。なお、20%(w/w)シリカ水分散液は回転式分散機（㈱島崎エンジニアリング製）を用いて、十分撹拌している蒸留水にシリカを少しずつ添加することで調製した。各CNF/添加剤塗工紙の水準を表２に示す。

（３）塗工紙の作製

上記の手順に従い調製した塗工カラーを用いて、塗工原紙（日本製紙㈱製上質紙しらおい［坪量：104.7 g/㎡］）にバー塗工を行った。塗工後、105℃の送風定温乾燥機FC-610（アドバンテック東洋㈱製）内で５分間（耐油性・サイズ性評価用塗工紙では５～10分間）乾燥させた後、３段テストスーパーカレンダ（由利ロール機械㈱製）にて平滑化処理（50℃、49kN/m、１回）を行うことで、CNF塗工紙若しくはCNF/添加剤塗工紙を作製した。塗工器具にはワイヤーバーとアプリケーターバー（耐油性・サイズ性評価用

表１　使用した微細セルロース試料

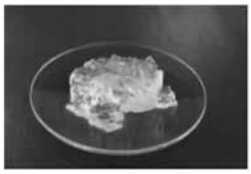
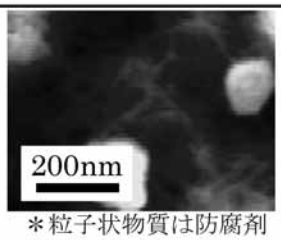
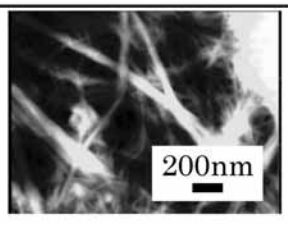
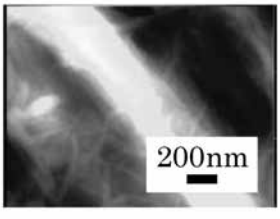
	CNF-A	CNF-B	MFC
サンプル画像			
（固形分濃度）	（２%(w/w)）	（２%(w/w)）	（10%(w/w)）
製品名（製造会社）	レオクリスタ®（第一工業製薬㈱）	BiNFi-s® WMa（㈱スギノマシン）	セリッシュ®（ダイセルファインケム㈱）
種類	化学的解繊CNF	機械的解繊CNF	ミクロフィブリルセルロース
解繊方法	TEMPO酸化反応	ウォータージェット	高圧ホモジナイザー
繊維幅	３～10nm	数nm～80nm	数十nm～数μm
重合度	360	550	980
原子間力顕微鏡観察画像			
＊粒子状物質は防腐剤			

表２　CNF/添加剤塗工紙の水準

	CNF/シリカ塗工紙	CNF/定着剤塗工紙
CNF＊：添加剤混合比率＊＊	１：０、５：１、１：１、１：５	１：０、５：１、２：１、１：１

＊　CNF-A、CNF-B、MFCの３種使用。
＊＊乾燥重量での混合比率。

塗工紙のみに使用）を用いた。

2.2　塗工紙の評価方法

（１）物性評価

・透気抵抗度

JIS P 8117[2009]の王研式透気抵抗度の操作手順に従い、CNF塗工紙の透気抵抗度を測定した。

・プリント・サーフ（PS）表面粗さ

JIS P 8151[2004]の操作手順に従い、CNF塗工紙のPS表面粗さを測定した。

・引張強さ及び伸び

JIS P 8113[2006]の操作手順に従い、CNF塗工紙の引張強さ及び伸びを測定した。

・白紙光沢

JIS P 8142[2005]の操作手順に従い、CNF塗工紙の白紙光沢を測定した。

・耐油性

簡易試験法としてマイクロシリンジ用いてCNF塗工紙の塗工面へサラダ油を１滴滴下し、サラダ油の浸透の有無（油シミの発生の有無）から耐油性を評価した。

その後、耐油性を有するCNF塗工紙について更に、JAPAN TAPPI No.41[1984]の操作手順に従い、CNF塗工紙のはつ油度を測定した。

・サイズ度

JIS P 8122[2004]の操作手順に従い、CNF塗工紙のサイズ度を測定した。今回試験では塗工面（CNF側）を上にして試験を行ったものを表、塗工面を下にして試験を行ったものを裏として各５枚ずつ評価した。

（２）印刷適性評価

・印刷濃度（オフセット印刷）

万能印刷試験機MPT8000（熊谷理機工業㈱製）を用いて、CNF塗工紙に版上インク量2.2g/㎡及び4.7g/㎡で東洋インク㈱製TOYO KING® NEX NV 墨を墨ベタ展色し、24時間乾燥後の色濃度をマクベス濃度計RD-918（㈱阪田商会製）でそれぞれ測定した。印刷前に予め測定した白紙時の色濃度を印刷後の色濃度から減算することで、各版上インク量での印刷濃度を算出し、展色時に測定した各版上インク量でのインク転移量から、インク転移量1.5g/㎡相当時の印刷濃度を算出し、これをCNF塗工紙の印刷濃度とした。

・印刷濃度（インクジェット印刷［顔料］）

インクジェットプリンタPX-S740（セイコーエプソン㈱製）（以下、「顔料インク専用プリンタ」と記載する。）を用いて、CNF塗工紙及びCNF/添加剤塗工紙に網点100％の墨ベタ印刷を行い、前項と同様に印刷前後の色濃度から印刷濃度を算出した。

・印刷濃度（インクジェット印刷［染料］）

インクジェットプリンタEP-306（セイコーエプソン㈱製）（以下、「染料インク専用プリンタ」と記載する。）を用いて、CNF塗工紙及びCNF/添加剤塗工紙に網点100％の墨ベタ印刷を行い、前項と同様に印刷前後の色濃度から印刷濃度を算出した。

・印刷光沢（オフセット印刷）

印刷濃度（オフセット印刷）にて墨ベタ展色したCNF塗工紙を24時間乾燥後、デジタル精密光沢度計GM-26D（㈱村上色彩研究所製）を用いて、各版上インク量での光沢度（60度）を測定した。また、印刷前に測定した白紙時の光沢度を印刷後の光沢度から減算することで、印刷光沢（60度）を算出した。また、印刷濃度（オフセット印刷）と同様にインク転移量1.5g/㎡相当時の印刷光沢を算出し、これをCNF塗工紙の印刷光沢とした。

・にじみ（インクジェット印刷［顔料・染料］）

顔料インク専用プリンタ若しくは染料インク専用プリンタを用いて、CNF塗工紙及びCNF/添加剤塗工紙に0.25pt（＝88.2μm）の水平な線を印刷し、光学顕微鏡で線の拡大画像を取得し、画像解析ソフトImageJ[5)]を用いて、画像をグレースケール変換後、二値化を行うことで、インク面積（μ㎡）を算出した。更に、画像の幅（μm）をインク面積から除することで、平均の線の太さ（μm）を算出し、この線の太さからにじみの評価を行った。

・インク乾燥時間（インクジェット印刷［顔料・染料］）

顔料インク専用プリンタ若しくは染料インク専用プリンタを用いて、CNF塗工紙及びCNF/添加剤塗工紙に網点100％の墨ベタ展色行い、印刷後コート紙を貼り付けた金属ロールで加圧（0.49kN）し、コート紙への色移りの有無からインク乾燥時間を評価した。加圧は印刷15秒後から15秒毎に行い、最大で３分間までとした。

（３）観察評価

・走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡S-3400N（㈱日立ハイテクノロジーズ製）（以下、SEMと記載する。）を用いて、作製したCNF塗工紙の塗工面の二次電子観察画像を取得した。観察条件は加速電圧が３若しくは５kV、プローブ電流が60～70mAである。

・光学顕微鏡観察

デジタルマイクロスコープKH-8700（㈱ハイロックス製）を用いて、CNF塗工紙及びCNF/添加材塗工紙

の印刷面の観察画像を取得した。

3　結果及び考察

3.1　CNF塗工紙

（1）物性評価

CNFを塗工することにより透気抵抗度、PS表面粗さ及び白紙光沢の向上効果があった（図１、２）。また、SEMでの原紙及びCNF塗工紙の表面観察を行った結果、塗工によりパルプ繊維間を埋めており、これらの状態が透気抵抗度や平滑度の向上の一因になるものと推察された（写真１）。透気抵抗度では、CNF-Aを2.5g/㎡以上塗工することにより原紙の800倍以上に増加し、PS表面粗さではMFCよりもCNFを塗工する方が表面粗さを低下（平滑度を増加）させる効果が大きかった。白紙光沢は、CNF-Aでは塗工により著しく増加したが、CNF-BではMFCと差が見られなかった。引張強さではMFCの塗工により増加したが、CNFの塗工では低下した。伸びではCNF及びMFCいずれも塗工により低下した（図３）。

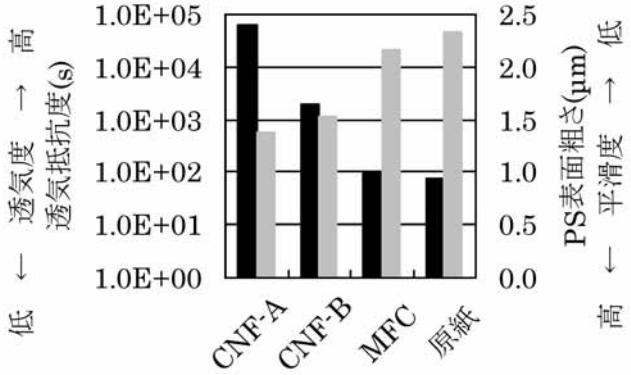


図１　CNF塗工紙の透気抵抗度及びPS表面粗さ

塗工量は約2.5g/m²。
■：透気抵抗度、■：PS表面粗さ。

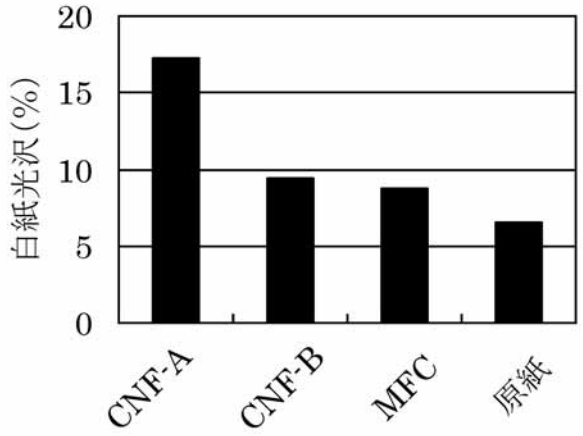


図２　CNF塗工紙の白紙光沢

塗工量は約2.5g/m²。

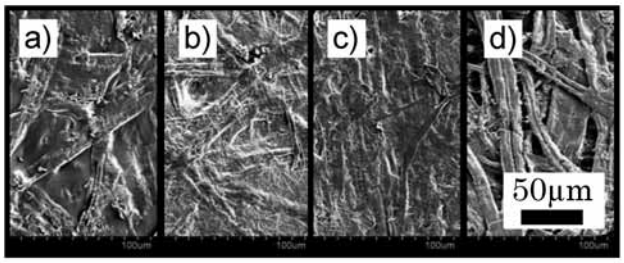


写真１　CNF塗工紙SEM表面観察画像

a)CNF-A、b)CNF-B、c)MFC、d)原紙。
a～cの塗工量はいずれも約３g/m²。

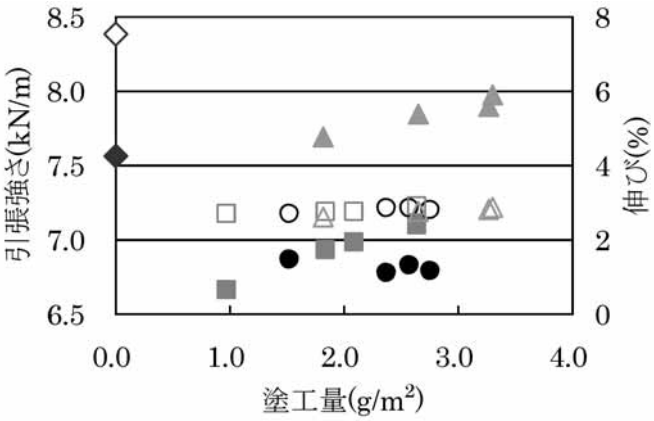


図３　CNF塗工紙の引張強さ及び伸び

●：CNF-A(引張強さ)、■：CNF-B(引張強さ)、
▲：MFC(引張強さ)、◆：原紙(引張強さ)、
○：CNF-A(伸び)、□：CNF-B(伸び)、
△：MFC(伸び)、◇：原紙(伸び)。

耐油性ではサラダ油による簡易的な評価からCNF-A及びCNF-Bの塗工により油滴下後24時間経過しても油の浸透を抑制し、MFCの塗工では滴下十数秒で油が浸透した。このことからナノレベルまで解繊したCNFを用いることで耐油性を付与できることがわかった。以上のことからCNF塗工紙は耐油紙として応用できる可能性があることがわかった。

そこで、より詳細な評価を行うため、キット法による耐油性の評価を行った。図４にキット法での耐油性評価結果を示す。CNFの塗工量の増加に伴い、はつ油度（耐油性）が増加し、CNFを３g/㎡以上塗工することで一般的な耐油紙（はつ油度：４～７）以上の耐油性を示した。以上の結果からCNF塗工紙は耐油紙として応用できる可能性が高いことがわかった。

サイズ度ではCNF塗工紙の表裏で異なる結果が得られた（図５）。CNF塗工紙を表にした場合では塗工量の増加に伴い、サイズ度が減少した。一方、CNF塗工紙を裏にした場合では塗工量の増加に伴い、サイズ度は増加傾向にあった。以上の結果から、CNF塗工

紙は水の浸透を抑制する効果が小さいことがわかった。

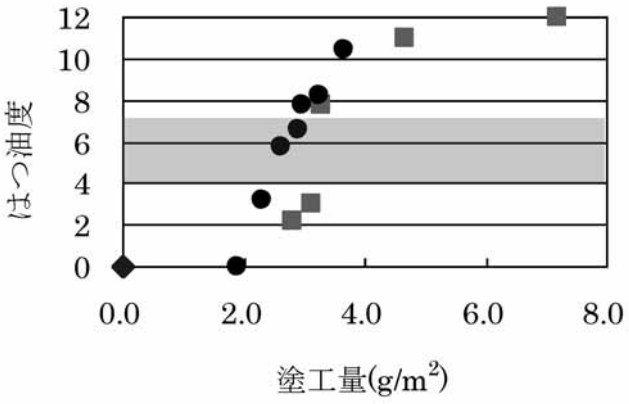


図４　CNF塗工紙のはつ油度

網掛け部は一般的な耐油紙のはつ油度の範囲（はつ油度：４～７）。
●：CNF-A、■：CNF-B、◆：原紙。

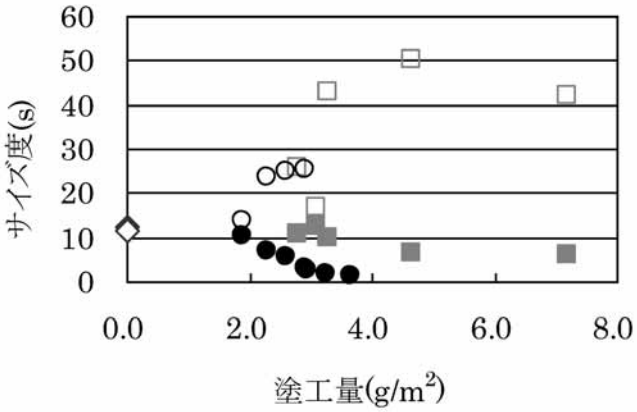


図５　CNF塗工紙のサイズ度

表は塗工面が上側、裏は塗工面が下側で試験。
●：CNF-A（表）、■：CNF-B（表）、
◆：原紙（表）　、○：CNF-A（裏）、
□：CNF-B（裏）、◇：原紙（裏）。

（２）印刷適性評価

・オフセット印刷

図６に印刷濃度及び印刷光沢の測定結果を示す。印刷濃度及び印刷光沢ともにCNFの塗工量の増加に伴い、増加し、特に印刷光沢では、CNF-Aを用いた塗工紙で著しく増加し、CNF-Bとは明らかな違いがあった。一方で、CNF塗工紙では印刷後、４時間経過しても完全に乾燥せず、CNF塗工紙では乾燥時間に課題があることがわかった。

・インクジェット印刷

図７に印刷濃度及びにじみ測定結果を示す。印刷濃度は顔料インク及び染料インクともにCNF塗工量の増加に伴い、増加した。にじみは顔料インクではCNFを塗工しても線の太さはあまり変化しなかったが、染料

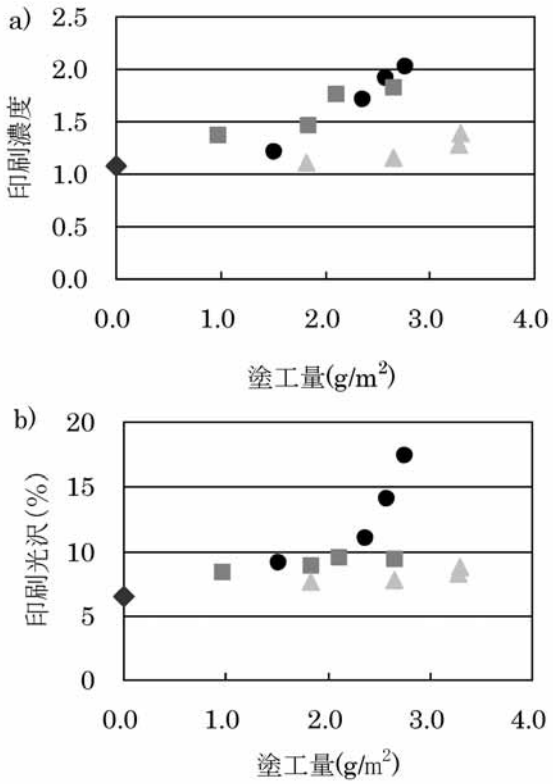


図６　CNF塗工紙のオフセット印刷での印刷濃度及び印刷光沢

a)印刷濃度、b)印刷光沢。
●：CNF-A、■：CNF-B、▲：MFC、◆：原紙。

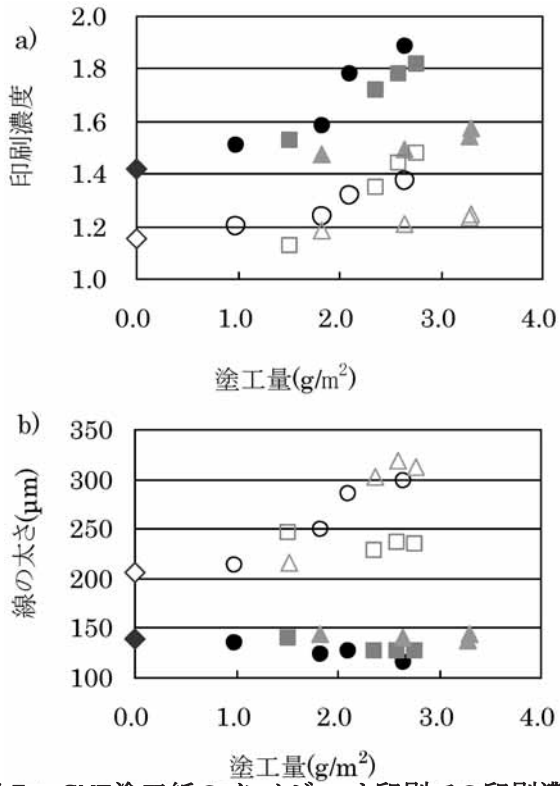


図７　CNF塗工紙のインクジェット印刷での印刷濃度及びにじみ

a)印刷濃度、b)にじみ（線の太さ）。
●：CNF-A（顔料）、　■：CNF-B（顔料）、
▲：MFC（顔料）、　◆：原紙（顔料）、
○：CNF-A（染料）、　□：CNF-B（染料）、
△：MFC（染料）、　◇：原紙（染料）。

インクではCNFの塗工量の増加に伴い、線の太さが拡大した。また、インク乾燥時間はCNFの塗工により顔料インク及び染料インクともに増加し、乾燥時間に課題があることがわかった。

CNF塗工紙の物性評価及び印刷適性評価結果のまとめを表３に示す。以上の結果から、例えば、透気抵抗度の増加からガスバリア性包装用紙、耐油性の向上から耐油紙、オフセット印刷及びインクジェット印刷の印刷濃度の向上から印刷用紙への応用が期待できる。そこで、CNF塗工紙の印刷用紙への応用に向けて、検討を進めることにした。

3.2 印刷用紙への応用の検討

印刷用紙において、塗工（インク受理）層のインクの吸収性は乾燥時間のコントロールやにじみの抑制など重要な要因である。3.1（１）物性評価の耐油性及びサイズ度の評価結果からCNF塗工紙は水を浸透させるが、油は浸透させないことが明らかとなった。また、印刷手法によるインクの違いとして、インクジェット印刷では水性インクが、オフセット印刷では油性インクが主に使用されている。以上のことから、CNFを印刷用紙へ応用する際には水性インクを使用するインクジェット印刷用紙の方が期待できることが示唆された。

一方で、CNF塗工紙の印刷適性評価結果からインクジェット印刷用紙へ応用する際には２点ほど課題があることがわかっている。１つ目がインク乾燥時間の増加、２つ目がにじみの拡大である。これらの解決はCNFのみの塗工では困難であるため、CNFにシリカ等の添加剤を添加することによりこれらの改善を図ることとした。

3.3 CNF/添加剤塗工紙

CNFを利用したインクジェット印刷用紙への応用に向け、CNFに添加剤を添加した際の効果について調査した。

（１）CNF/シリカ塗工紙

インクジェット印刷用紙への応用時の課題であるインク乾燥時間改善のため、CNFに多孔質顔料であるシリカを添加した結果、図８に示すとおり染料インクでの評価ではシリカの添加量の増加に伴い、乾燥時間が減少した。また、顔料インクでも同様に乾燥時間が減少した。

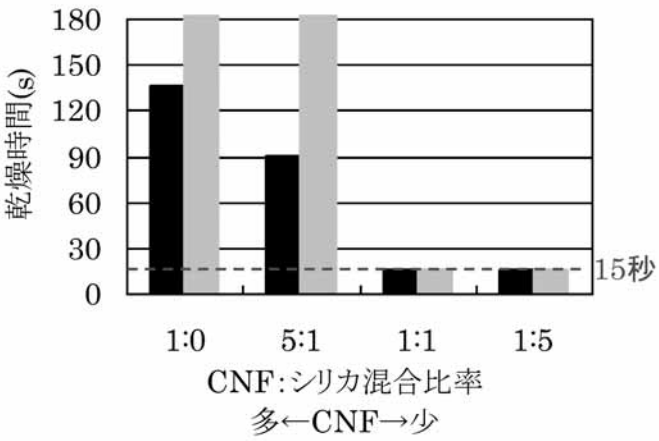


図８　CNF/シリカ塗工紙の乾燥時間（染料インク）

グラフ中の15秒は乾燥時間が15秒以下のことを指す。塗工量は約4g/m^2。
■：CNF-A、■：CNF-B。

表３　CNF塗工紙評価結果まとめ

透気抵抗度	PS表面粗さ	白紙光沢	引張強さ	伸び	耐油性	サイズ度	
						表	裏
↑	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↑

オフセット印刷		インクジェット印刷					
印刷濃度	印刷光沢	印刷濃度		にじみ		乾燥時間	
		顔料	染料	顔料	染料	顔料	染料
↑	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↑

CNFの塗工により測定値が増加した項目は↑、低下した項目は↓。

さらに、シリカの添加はインクのにじみも抑制した（図９）。にじみは顔料インクではシリカの添加量の増加に伴い、線の太さが縮小した。また、染料インクでもシリカを多量添加することで、線の太さが縮小した。

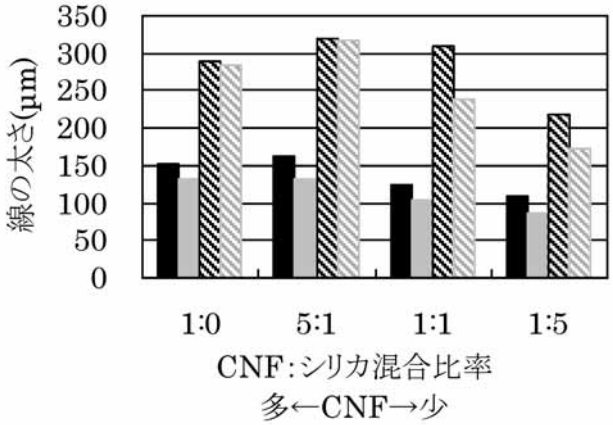


図９　CNF/シリカ塗工紙のにじみ

塗工量は約4g/m²。
■：CNF-A（顔料）、■：CNF-B（顔料）、
▨：CNF-A（染料）、▨：CNF-B（染料）。

図10にシリカを添加した際の印刷濃度を示す。CNF-Aではシリカを添加しても顔料インク・染料インクともに印刷濃度があまり変化しなかった。一方、CNF-Bでは顔料インクではシリカ添加量の増加に伴い、大きく印刷濃度が減少し、染料インクでは添加量増加に伴い、印刷濃度が増加した。

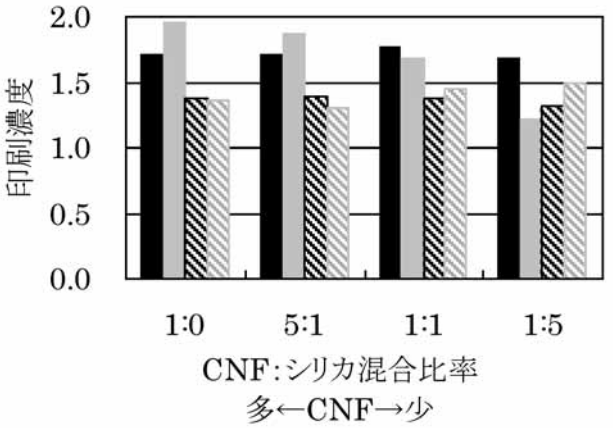


図10　CNF/シリカ塗工紙の印刷濃度

塗工量は約4g/m²。
■：CNF-A（顔料）、■：CNF-B（顔料）、
▨：CNF-A（染料）、▨：CNF-B（染料）。

MFCとシリカを混合した塗工紙では、顔料インクでの印刷により印刷部に色むらが発生した。印刷部の光学顕微鏡画像での観察から、MFC繊維の凝集部によりインクがにじんでいることがわかった（写真２-a)）。

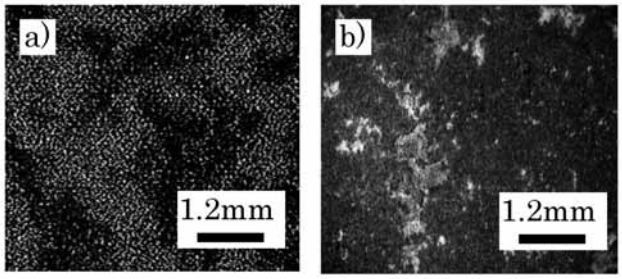


写真２　MNF/添加剤塗工紙の色むら観察画像

a)MFC/シリカ塗工紙（MFC：シリカ=1：5）、
b)MFC/定着剤塗工紙（MFC：定着剤=1：1）。
塗工量はa)3.9g/m²、b)4.7g/m²。

（２）CNF/定着剤塗工紙

にじみ改善のためCNFに定着剤を添加した結果、図11に示すとおりCNF-Bでは定着剤の添加量増加に伴い、顔料インク・染料インクともに線の太さが縮小した。一方、CNF-Aでは定着剤との混合によりゲル状の凝集物が発生し、塗工紙を作製できなかった。CNF-AではセルロースのＣ６位の水酸基がカルボキシ基に置換されているため、アニオン性が高くなっている。そのため、アニオン性の高いCNF-Aとカチオン性の定着剤がイオン的相互作用により凝集したと考えられる。このことからCNF-Aでは特にカチオン性の物質との混合の際には注意が必要であることがわかった。MFCと定着剤を混合した塗工紙では、染料インクにおいて、色むらが発生した。光学顕微鏡による観察からMFCの分散状態が悪いことが原因であることがわかった（写真２-b)）。

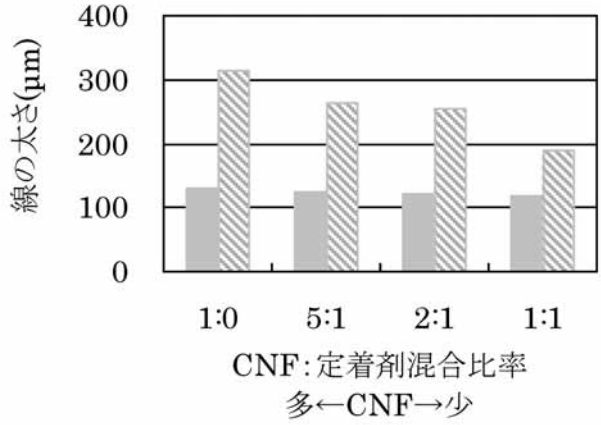


図11　CNF/定着剤塗工紙のにじみ

塗工量は約4.5g/m²。
■：CNF-B（顔料）、▨：CNF-B（染料）。

４　まとめ

CNF塗工紙ではCNFを塗工することで、透気抵抗度、平滑度、白紙光沢、耐油性、印刷濃度及び印刷光沢

が向上した。以上の結果から、透気抵抗度の向上からガスバリア性包装用紙、耐油性の向上から耐油紙、平滑度及び印刷適性の向上から印刷用紙への応用が期待される。

CNF/添加剤塗工紙ではシリカの添加によりインク乾燥時間の減少及びにじみの縮小効果があった。定着剤の添加でもにじみを縮小する効果があった。但し、化学的解繊CNF（CNF-A）では定着剤との混合により凝集が発生し、カチオン性物質の混合時には注意が必要であることがわかった。

以上の結果から、CNFにシリカや定着剤を添加した塗工紙を作製することで良好なインクジェット印刷適性を示す塗工紙の可能性があることがわかった。

謝辞

IJ耐水化剤DK6854を御提供いただいた星光PMC株式会社に深く感謝いたします。

参考文献

1）経済産業省：工業統計調査 平成26年工業統計表 産業編.（2016.３.11公表）

2）ナノセルロースフォーラム：注目素材のナノセルロースと日本の政策展開，「図解よくわかるナノセルロース」，初版（日刊工業新聞社，東京），磯貝明　他編集，pp.20-40（2015）.

3）宮脇正一　他：セルロースナノファイバーを含有する紙. 特開2010-242286（2010.10.28）

4）H. Hamada. Et al. : Nanofibrillated cellulose as a coating agent to improve print quality on synthetic fiber sheet. TAPPI Journal, 9 (11), 25-29(2010).

5）Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Helth, Bethesda, Maryland, USA, http://rsb.info.nih.gov/ij/, 1997-2007.