

PSA の塗工用顔料としての基本的性質

-PSA 塗工紙の印刷適性について-

製紙スタッフ 深沢博之 齊藤将人

Properties of PSA as a coating pigment

-Printability for PSA coated paper-

Hiroyuki Fukasawa and Masato Saito

PSA is paper sludge ash burned for as a material for paper making and coating. Printability for PSA coated paper, especially relationship between printed gloss and ink setting rate, was investigated. From the estimations of printed gloss and ink setting rate for coated paper made with 3.2 μ m ~ 0.7 μ m PSA particle, it was found that the coated paper showing fast ink setting rate and high printed gloss needs fine particle PSA, but very fine particle causes low printed gloss. From the pore size distribution and SEM micrograph for coated paper and printing paper, it was suggested that the coated paper made with small particle size of PSA showed smooth paper surface and that influenced increasing the print gloss, but the same time the coated layer showed high capillary force and that caused reduction of printed gloss because of growth the pores like crack on the ink film surface.

1. はじめに

主として古紙処理工程から発生するペーパーズラッジ (PS) は、古紙利用率の高まりもあり製紙産業が集中する富士市においても年々排出量が増加している¹⁾。PSの多くは、焼却により有機分を除去し、焼却灰として残った無機分はセメント原料として再利用されるものもあるが、埋立て処分されているものも多い。

我々は、製紙企業と共同で、PS中の無機分を焼成によりPS焼却灰(再利用するために焼成したPS焼却灰のことをPSAと呼ぶ)とし、再び製紙原料として利用するための検討を行い^{2),3)}、2007年6月にPSAを顔料とした微塗工ファンシーペーパーの商品化に成功した。

これらの製品化検討の過程で、粒子径を変化させたPSAを顔料として用いた塗工紙の場合、印刷後のインキセットが早いほど印刷光沢が高くなることがわかった。塗工紙の印刷光沢に影響する因子は多岐に渡るが⁴⁾、インキセット速度と密接な関係があることがわかっており、鈴木ら⁵⁾はインキセット速度が早いほど印刷光沢が低くなることを示している。

PSA塗工紙では、正反対の傾向を示しており、非常に興味深い。

そこで、本研究では粒子径の異なるPSAを用いた塗工紙の印刷光沢、インキセットを評価し、インキセット速度が早く印刷光沢も高い、という特性を発現するメカニズムについて考察した。PSAの特徴として、小さな粒子が凝集した形態となっていることが挙げられる。この凝集形態が印刷適性に影響しているのではないかと想定し、軽質炭酸カルシウムの凝集粒子を用いた実験と比較することとした。

2. 実験方法

2.1 顔料

PSAは、王子特殊紙(株)のPSA焼成炉から得られたものを用いた。比較実験のため、奥多摩工業(株)より提供された、軽質炭酸カルシウム凝集物(凝集PCC)も用いた。蛍光X線分析の結果から推定した、PS中の鉱物組成は表1の通りだった。

PSA、軽質炭酸カルシウム共に、三井鉱山(株)製湿式粉碎機SC50で0.8mmジルコニアビーズを用いて湿式粉碎したものを実験用試料とした。粉碎したもの

の粒子径は、(株)堀場製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置 LA-500 で測定し、メジアン値を平均粒子径とした。

表1 PS中の無機物の鉱物組成

化合物	組成比 / wt%
炭酸カルシウム	71.1
カオリン	21.3
タルク	5.0
酸化チタン	0.5
その他	2.0

2.2 手塗り塗工紙と印刷

(1) 手塗り塗工

手塗り塗工には、PSAを3.2, 2.2, 2.0, 1.6, 1.1, 0.7 μm に、軽質炭酸カルシウムを1.6, 1.3, 1.0 μm に粉碎したものをを用いた。各顔料に対して市販のSBラテックスを12部、耐水化剤を0.3部配合し、固形分47wt%となるように塗工用カラーを調製して手塗り用ロッドバーを用いて塗工した。塗工量は、20~24g/m²程度となるように行った。原紙は、王子特殊紙(株)製の塗工原紙(坪量96.4g/m²)を用いた。塗工後の乾燥は110°Cで30秒とした。いずれの塗工紙も、テスト用スーパーカレンダーでロール温度55°C、線圧50kN/mで2回通紙したものを印刷用試料とした。

(2) 塗工紙物性と印刷

塗工紙の平滑度はLorentzen & Wettre PPS Tester165を用いて測定した。光沢度は(株)村上色彩技術研究所製GM-26Dを用いて角度60°で測定した。

印刷光沢測定用試料は、熊谷理機工業(株)製万能印刷適性試験機を用い、印刷速度2.0m/s、印刷圧力19.6kN/mで試験印刷を行った。インキは東洋インキ製造(株)製TKハイエコーL墨を用いた。印刷光沢度は、異なるインキ転移量となるように印刷した二点以上の試料から、インキ転移量が1.5g/m²のときの値を計算により求めた。

インキセット評価用試料は、明製作所製RI印刷適性試験機で東洋インキ製造(株)製TKハイエコーL墨を用いてインキ量0.4mlで印刷後、所定時間経過後にA2コート紙にインキを転写し、転写されたインキの濃度をMacbeth RD918を用いて測定した。

2.3 細孔分布

塗工紙の細孔分布は、島津製作所(株)製PoreSizer9310を用いて測定した。いずれの試料においても1.8 μm 付近に大きなピークが認められた。このピークを原紙由来の細孔とみなし、ピーク高さが同じとなるように規格化してそれぞれの結果を比較した。

2.4 電子顕微鏡観察

2.2で作製した手塗り塗工紙及び印刷試料表面を、日本電子(株)製JSM-6400を用いて観察した。また、粉体は、PSAは2.5, 1.2, 0.9, 0.6 μm に、軽質炭酸カルシウムは1.6, 1.3, 1.0 μm に湿式粉碎した後、スラリーを遠心分離→上澄みを除去という操作を、スラリーの分散媒を水→水/エタノール→エタノール→エタノール/アセトン→アセトンの順に置換して繰り返し、最後に50°Cで乾燥したものを観察した。

3. 結果と考察

3.1 顔料と塗工紙物性

図1にPSAを、図2に凝集PCCを粉碎したときの電子顕微鏡像を示す。いずれの場合にも、凝集形態となっている粒子が、粉碎が進むと凝集が壊れていくことがわかる。PSAでは、凝集粒子が壊れるのと同時に、平均粒子径が0.9 μm 、0.6 μm の場合には、凝集粒子を構成していた一次粒子そのものが粉碎により微粒子化していることが確認できた。PCCでは、凝集が壊れても一次粒子の微粒子化は観察されなかった。

粉碎した顔料を用いて作製した手塗り塗工紙のスーパーカレンダー処理後のPPS平滑度を図3に示した。PSA塗工紙では平均粒子径が小さくなるとPPS平滑度が向上する傾向は見られるが、平均粒子径が2 μm 程度より小さくなると顕著な差は見られなかった。PCC塗工紙では、いずれも大きな差は見られなかった。同じ試料の白紙光沢を測定した結果を図4に示した。PPS平滑度では大きな差は見られなかったが、白紙光沢は平均粒子径が小さくなるほど高くなることがわかった。塗工紙の白紙光沢は、表面の平滑度によってほぼ決定される⁴⁾ことから、今回の試料の平滑度は白紙光沢に反映されたが、PPS平滑

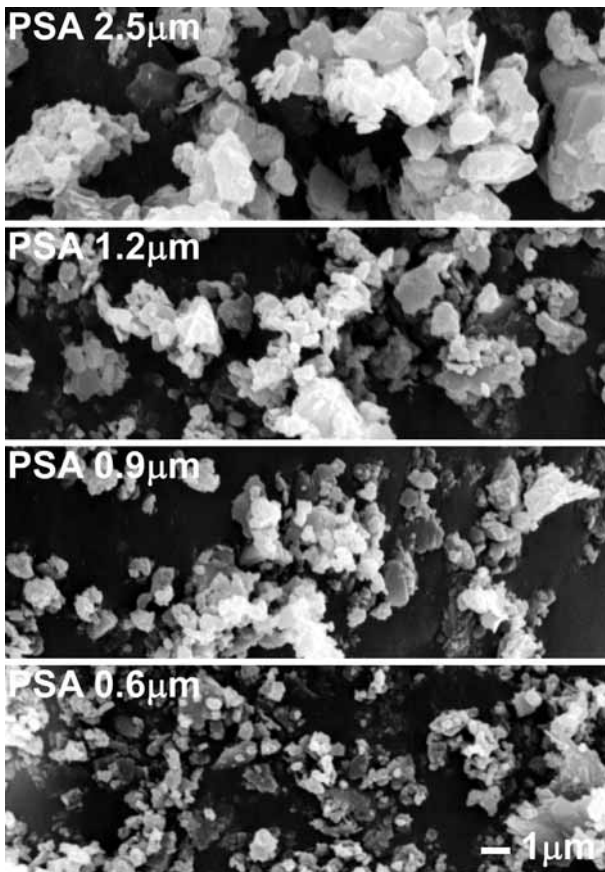


図1. PSAの電子顕微鏡像

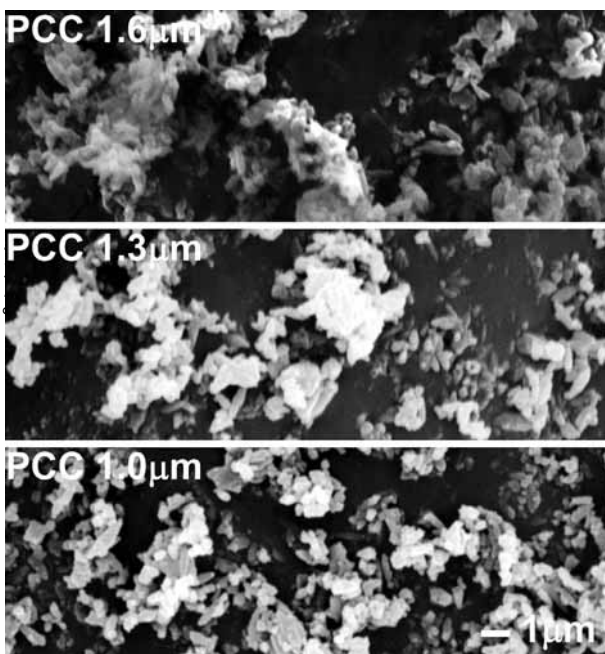


図2. 凝集PCCの電子顕微鏡像

度計には反映されなかったと考えられる。

3.2 塗工紙の印刷適性

印刷試料を用いて、印刷光沢とインキセットの関

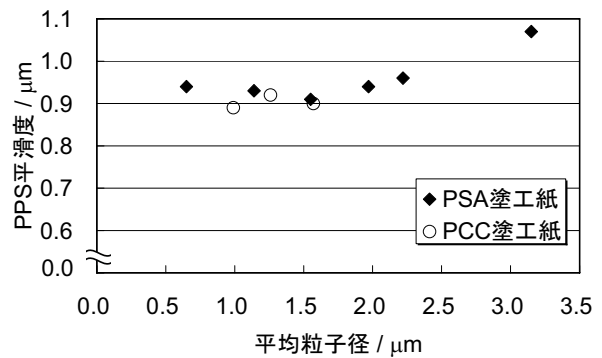


図3. 各塗工紙の平均粒子径とPPS平滑度の関係

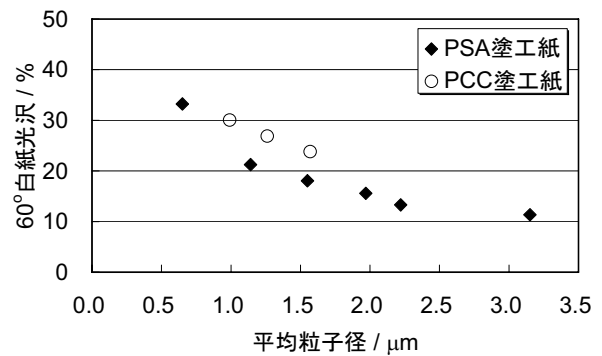


図4. 各塗工紙の平均粒子径と白紙光沢の関係

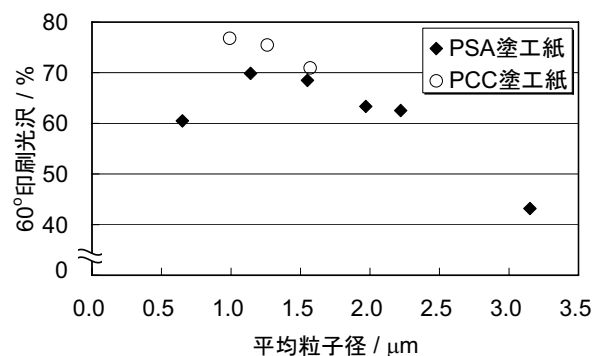


図5. 各塗工紙の平均粒子径と印刷光沢の関係

係を考察した。図5に印刷光沢の測定結果を示した。PSAを用いた塗工紙では、平均粒子径が小さくなると印刷光沢の値は高くなったが、平均粒子径が1.1μmの場合が最大で、0.7μmになると低下した。PCCを用いた塗工紙では平均粒子径が小さくなると印刷光沢は高くなった。

印刷光沢は、印刷表面の平滑性を反映しており、印刷前の塗工紙表面の平滑性が大きく影響する。図6には、印刷前の白紙光沢の値と、印刷後の印刷光沢の値の差をΔGとして示した。図5、6より、PSA塗工紙では平均粒子径が3.2μmから2.2μmになると白紙光沢の増分以上に印刷光沢が高くなるが、2.2μmから1.1μmまではほぼ白紙光沢の増分に相当するだ

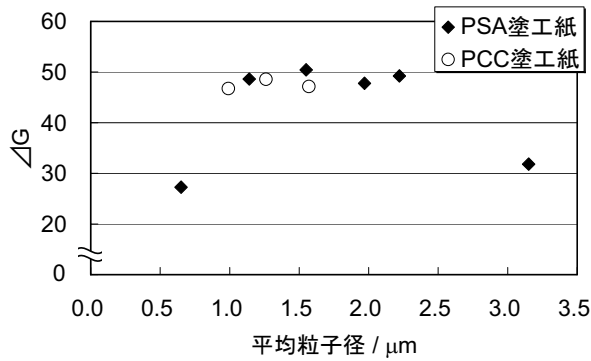


図 6. 各塗工紙の平均粒子径と白紙光沢と印刷光沢の差(ΔG)関係

け印刷光沢が高くなっている。さらに0.7μmになると白紙光沢は高くなっているが印刷光沢は低下している。PCC塗工紙では、白紙光沢増分に相当するだけ印刷光沢が高くなっていることがわかった。

図7にPSA塗工紙のインキセット評価の結果を示す。図7の縦軸は転写濃度であるから、数値が小さいほどインキセットが早いことを示す。図7より、平均粒子径が3.2μmと2.2μmでは大きな差は見られないが、それより小さくなると、平均粒子径が小さいほどインキセットも早いことがわかる。PCC塗工紙のインキセット評価では、大きな差は見られなかった。

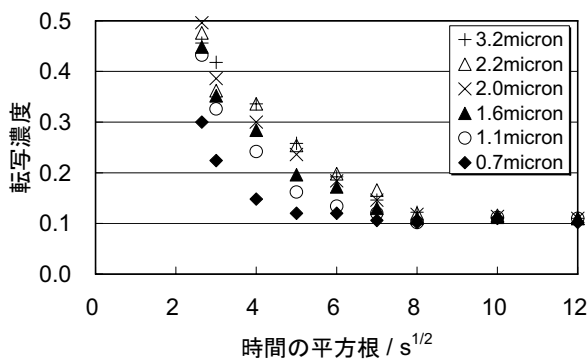


図 7. PSA 塗工紙の時間と転写濃度の関係

以上の結果より、PCC塗工紙では、PCCの平均粒子径を変化させたときの印刷光沢の増加は白紙光沢の増分に相当し、インキセット速度は平均粒子径が変化しても大きな差は見られないことがわかった。PSA塗工紙では、PSAの平均粒子径を変化させたとき、印刷光沢の増分が白紙光沢の増分に相当する領域もあるが、それ以外の要因があることがわかった。また、インキセット速度は平均粒子径が小さいほど早くなっていた。

3.3 細孔分布と電子顕微鏡観察

図8に各塗工紙の細孔分布測定の結果を示した。いずれの塗工紙においても、0.1~1μm程度に観察されたピークは塗工紙由来の細孔と考えた。PCC塗工紙では、平均粒子径が小さくなると塗工層の細孔もわずかに小さくなる傾向が認められた。PSA塗工紙では、平均粒子径が3.2~2.0μmでは塗工層の細孔の大きさに顕著な変化は見られなかったが、1.6~0.7μmでは細孔も小さくなり、特に0.7μmでは急激に細孔が小さくなっていることがわかった。

塗工層の細孔分布はインキセット速度に大きく影

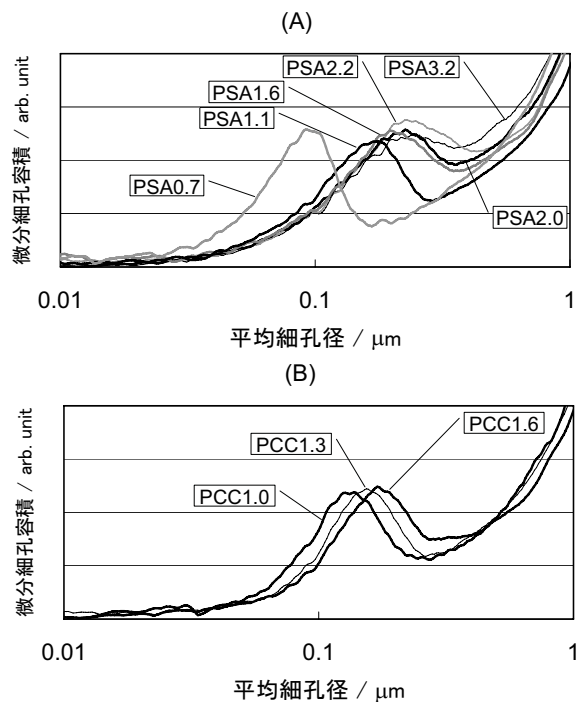


図 8. 各塗工紙の細孔分布

(A)PSA 塗工紙 (B)PCC 塗工紙

響し、寺尾ら⁶⁾は0.12~0.15μmより小さな細孔が多いほどインキセット速度が早くなると報告している。今回の試料を考えると、PCC塗工紙では細孔径に大きな変化が認められなかったため、インキセット速度にも変化がなかったと思われる。PSA塗工紙では、2.0μm程度まで細孔径はあまり変化せず、それ以下で大きく変化していることと、インキセット速度の変化が対応している。従って、寺尾らの結果と矛盾しなかった。

PCCとPSAで、同じ凝集粒子を粉砕したのにもかかわらず細孔分布の変化に差が生じたのは、一次粒子径の変化の差だと考えた。すなわち、図1、2から

【報告】

わかるように、PCC では粉砕が進んでも一次粒子の大きさに変化は見られないが、PSA では粉砕が進むに従って明らかに一次粒子が小さくなっているのがわかる。顔料は塗工層中ではバインダーが存在するものの、ある程度凝集したような状態を取っていると考えられ、PCC の場合のように単純に凝集状態を壊すだけでは、塗工層中では再び凝集することで大きな差にならないと考えられる。一方、PSA のように一次粒子の大きさが変化すると、塗工層中で顔料が凝集状態となったとき細孔径に差が生じると考えられる。

図9、10にPSA塗工紙及びPCC塗工紙の印刷前の塗工紙表面と印刷後のインキ表面の電子顕微鏡像を示す。PSA塗工紙でもPCC塗工紙でも、顔料の平均粒子径が小さくなると塗工紙表面が緻密になってい

くことがわかるが、平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ のPSAを用いた塗工紙では塗工紙表面にクラック状の孔が観察された。印刷後のインキ表面を見ると、PSA塗工紙、PCC塗工紙いずれの場合にも顔料の平均粒子径が大きい場合にはメニスカス状の孔が観察され、平均粒子径が小さくなるにつれて孔の大きさは小さくなり、数も少なくなることがわかった。同時に、平均粒子径が小さくなると、塗工紙表面の緻密さを反映してインキ表面も平滑性が高くなっているように見える。また、PSA塗工紙では平均粒子径が $1.1\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ のPSAを用いた塗工紙では、インキ表面にクラック状の孔が観察された。同様のクラック状の孔はPCC塗工紙の平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ の場合にも観察されたが、PSAの場合に比べてクラックの幅が細かった。

顔料の平均粒子径が小さくなり塗工紙表面が緻密

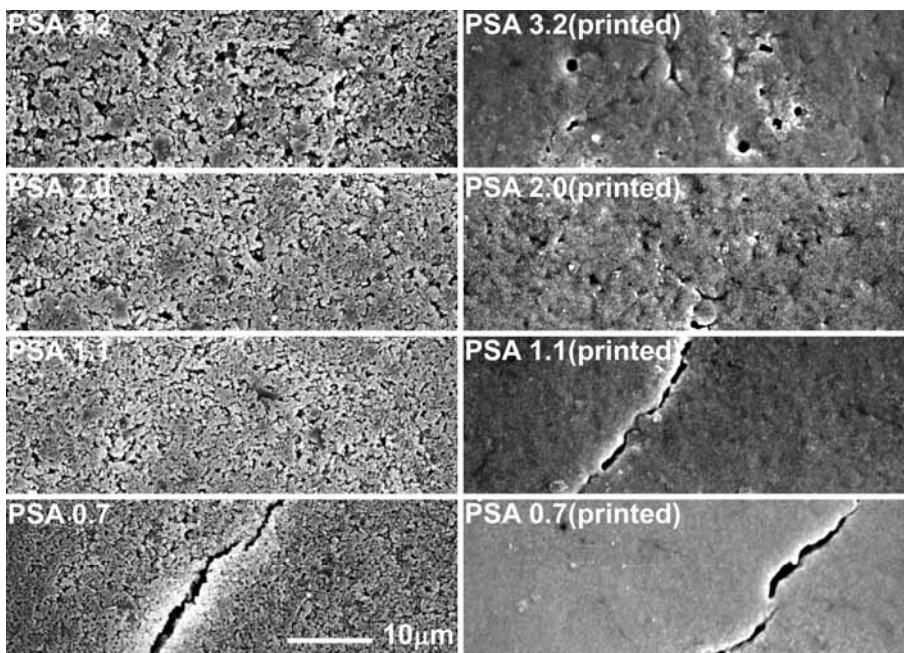


図9. PSA塗工紙表面(左)と印刷表面(右)

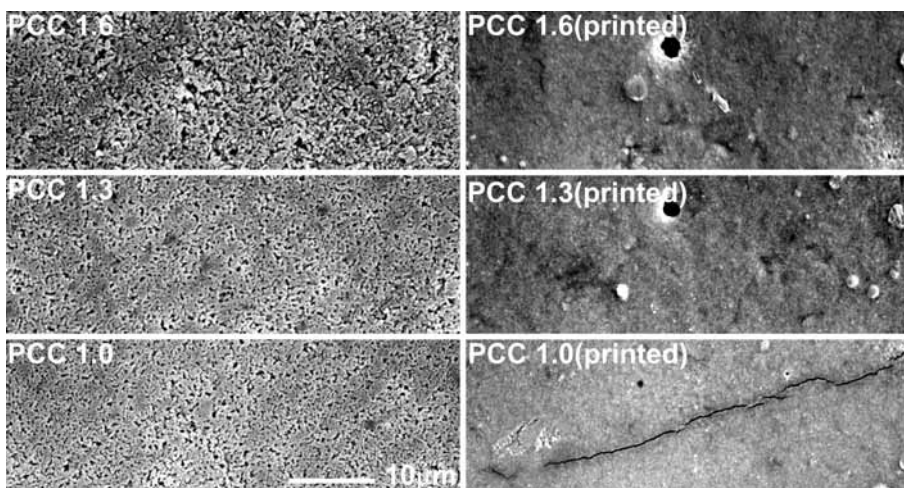


図10. PCC塗工紙表面(左)と印刷表面(右)

になると印刷後のインキ表面も緻密になり、同時に塗工層の細孔の大きさに影響されていると思われるインキ表面のメニスカス状の孔は小さくなっていく。これらは、いずれも印刷光沢を高くする要因と考えられる。一方、PSA 塗工紙のインキ表面に観察されたクラック状の孔は、明らかに印刷光沢を低くする要因である。メニスカス状の孔やクラック状の孔が発生する原因は、塗工層中の細孔による毛管力と考えられる。毛管力は細孔径が小さいほど大きくなり、ある程度細孔径が小さくなるとインキ層を収縮させる効果が大きくなりクラック状の孔が発生するのかもしれない。Donigian ら⁷⁾は0.45~0.19 μm の軽質炭酸カルシウムを用いた実験で、粒子径が小さいほど塗工層中の細孔による毛管力が大きく、印刷光沢も、 $\angle G$ も低くなると報告している。Donigian らの印刷試料では、メニスカス状の孔は観察できるもののクラック状の孔は観察できない。しかし、塗工層の平均細孔径が0.1 μm 以下になると $\angle G$ が小さくなると報告しており、我々の実験結果と一致していた。

4. まとめ

PSA 及び凝集 PCC を粉砕したものを顔料とした手塗り塗工紙を作製し、主に印刷光沢とインキセット速度の関係を調べた。PSA 粒子は凝集形態となっているが、粉砕すると凝集が壊れると共に一次粒子も小さくなることがわかった。凝集 PCC では、粉砕による一次粒子の微細化は認められなかった。PSA 塗工紙では、PSA の粒子径が3.2~1.1 μm では粒子径が小さいほど印刷光沢が高く、0.7 μm になると印刷光沢が低くなった。インキセット速度は粒子径が小さいほど早かった。PCC 塗工紙では粒子径が1.6~1.0 μm では粒子径が小さいほど印刷光沢が高く、インキセット速度に大きな変化は見られなかった。

インキセット速度は、今回の試料では粒子径が小さいほど早くなる傾向が認められた。これは、寺尾らの報告にあるように、インキセット速度に寄与する塗工層中の細孔の量によるものと考えられた。

今回の実験から、印刷光沢に寄与する要因として次のことを考えた。

- ①インキスプリットパターンのレベリング
- ②白紙光沢（塗工層表面の平滑性）の影響

③毛管力によるインキ表面の孔の影響

PSA 塗工紙で粒子径が小さくなる場合を考えると、①はインキセットが早いほどレベリングが進行しないので印刷光沢は低くなる、②は粒子径が小さいほど白紙光沢は高くなるので印刷光沢も高くなる、③は粒子径が小さいほどメニスカス状の孔が小さく少なくなると同時にクラック状の孔が多くなるため印刷光沢が高くなる要因と低くなる要因が混在する、ということになる。PSA の場合には、粉砕により一次粒子径が小さくなると塗工層中の細孔分布が大きく変化することから、塗工層表面の平滑性を考えると同時に細孔分布も評価して、適切な印刷適性を示すように製品設計する必要がある。今後も、PSA の印刷適性については検討を続ける予定である。

謝辞

本研究を行なうにあたり様々ご助言を頂きました、東京大学大学院農学生命科学研究科江前准教授に深く感謝いたします。また、凝集 PCC を提供して頂きました奥多摩工業(株)に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 富士市の工業, 富士市商工農林部工業振興課 (2007).
- 2) 深沢博之他: PSA の製紙用填・顔料としての利用に関する研究, 静岡県富士工業技術センター報告, 15, 1(2005).
- 3) 深沢博之他: PS 灰の製紙用填・顔料への利用, 紙パルプ技術タイムス, 49(4), 13(2006).
- 4) 寺元学他: 印刷光沢の発現メカニズム, 第67回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 136(2000).
- 5) 鈴木英之他: 印刷表面性の印刷光沢に与える影響, 第63回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 82(1996).
- 6) 寺尾知之他: インキセットに対する塗工紙の塗工層構造の影響, 紙パ技協誌, 51(9), 79(1997).
- 7) D. W. Donigian 他: Coating pore structure and offset printed gloss, Tappi J., 80(5), 163(1997).