

PSAの塗工用顔料としての基本的性質

— PSA塗工紙の印刷光沢発現機構に関する考察 —

製紙スタッフ 深沢博之 齊藤将人

Properties of PSA as a coating pigment -Study of printing gloss 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 the mechanism of development of printing gloss, were studied with comparative examinations for coated paper using PSA and ground calcium carbonate(GCC). It was found that the micro cracks were appeared in the surface of PSA and GCC coated paper in case of using smaller particle size of pigments, e.g., 0.6 μ m of PSA or 0.5 μ m of GCC. The origins of these micro cracks are not the discontent of binder but the increase in capillary force occasioned for small particle size of pigments. These micro cracks influence on the ink surface roughness of printings and are a cause of the reduction of printing gloss.

1. はじめに

製紙産業から廃棄物として発生するペーパースラッジ（以下PS）は、焼却により有機分が除去され、焼却灰として残った無機分はセメント原料などに再利用されるものもあるが、埋め立て処分されるものも多い。我々は、PSを再利用することを目的とした焼成により得られたPSA（再利用するために焼成したPS焼却灰のことをPSAと呼ぶ）を、塗工紙の顔料として再利用した製品開発に成功した^{1),2)}。

これらの製品化検討の中で、PSAを顔料に用いた塗工紙は、PSAの粒子径を変化させると印刷光沢とインキセット速度が変化し、インキセット速度が速いほど印刷光沢が高いことがわかった。印刷光沢は、塗工紙の品質の中でも、もっとも重要な項目の一つであり様々な要因が影響するが³⁾、インキセット速度と密接な関係があることも知られている。鈴木ら⁴⁾はインキセット速度が速いほど印刷光沢が低くなるとしているが、PSA塗工紙においては、1 μ m以上の粒子径では粒子径を小さくするとインキセット速度が速くなり、同時に印刷光沢も高くなっ

た。粒子径を1 μ m以下までさらに小さくすると、インキセット速度は速くなり、印刷光沢は低下した。これらの原因を追究するために、印刷表面の電子顕微鏡観察を行なったところ、粒子径が1 μ m以下のPSA塗工紙の印刷表面には、特徴的なひび割れ状の孔があることがわかった^{5),6)}。

そこで、本研究では、印刷表面に観察されたひび割れ状の孔の原因を追究すると共に、PSA塗工紙の印刷光沢発現機構について考察した。

2. 実験

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。重質炭酸カルシウム（以下GCC）は、三共精粉(株)製エスカロン#200を用いた。PSA、GCC共に、三井鉱山(株)製湿式粉碎機SC50で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。粉碎した顔料の粒子径は、(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、メジアン径を平均粒子径とした。

2.2 手塗り塗工紙と印刷

(1) 手塗り塗工

PSAは0.7、1.8 μm に、GCCは0.5、1.0、1.6、2.5 μm に粉碎した顔料を用いた。PSAはそれぞれの顔料に対して市販のラテックスを3～21部と耐水化剤0.3部、GCCは各顔料に対して市販のラテックス12部と耐水化剤0.3部配合し、いずれも固形分47wt%となるように塗工用カラーを調製した。これらのカラーを、手塗り用ロッドバーを用いて塗工量が20～22g/m²程度となるように王子特殊紙(株)製塗工原紙(坪量96.4g/m²)に塗工した。乾燥は110 $^{\circ}\text{C}$ 、30秒で行なった。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 $^{\circ}\text{C}$ 、線圧50kN/mで2回通紙したものを試料とした。

(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 $^{\circ}$ 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0.2m/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

顔料と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。顔料は、粉碎後の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→エタノール→アセトンの順に置換して繰り返し、最後に50 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥したものを観察した。

3. 結果と考察

3.1 粒子径を変化させたGCC塗工紙

昨年度までの実験より、PSAの粒子径を変化させて作製した塗工紙では、図1に示すように粒子径を小さくすると印刷光沢は高くなるが、概ね1 μm 程度より小さくなると印刷光沢が低くなることがわかった。この原因としては、SEM観察より、印刷表面にクラック状の孔が発生することが考えられた^{5),6)}。印刷表面のクラック状の孔は、塗工層の細孔によって発生する毛管力が強くなることで、インキ成分が塗工層に引き寄せられるために発生するのではないかと考えた。PSA粒子は、小さな粒子が凝集した形態となっており、塗工層中では粒子と粒子の間にできる細孔と、粒子そのものが持っている細孔がある。このどちらが影響しているのかを判断するのは非常に困難なため、比較実験として単純な粒子形態であるGCCを用いて実験を行なった。

図2にGCCの粒子径を変化させた顔料を用いて作製した塗工紙の印刷光沢を示した。PSAの場合と同じように、GCCの粒子径を小さくすると1.0 μm までは印刷光沢が高くなるが、0.6 μm では低くなった。

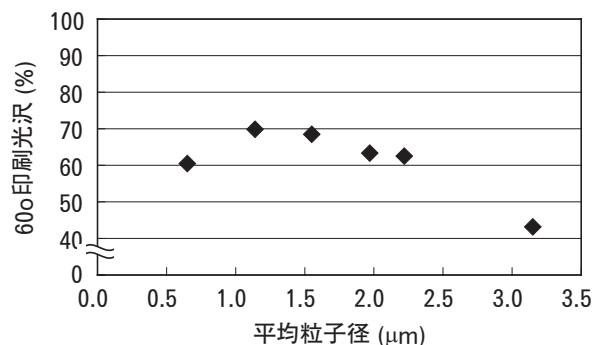


図1 PSAの粒子径を変化させたときの印刷光沢 (バインダー量は12pphで一定)

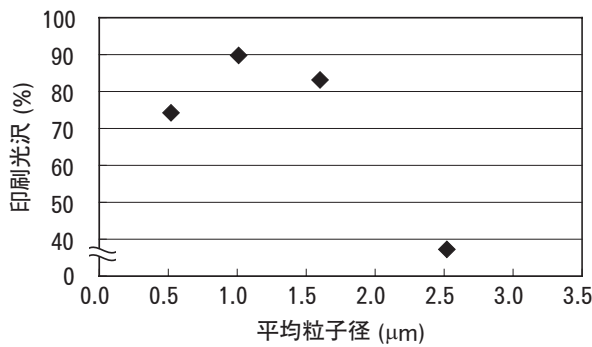


図2 GCCの粒子径を変化させたときの印刷光沢

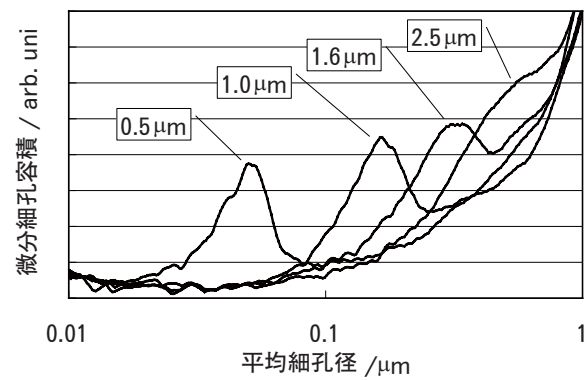


図4 GCC塗工紙の細孔分布

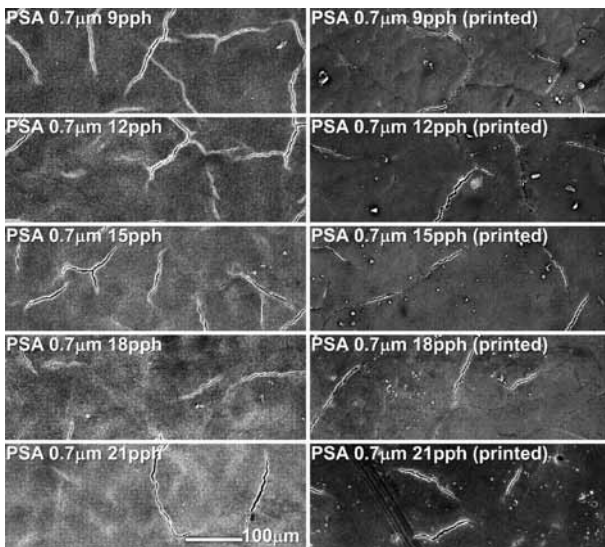


図3 GCC塗工紙の塗工表面(左)とインキ表面(右)のSEM像

図3は、GCC塗工紙表面と印刷後のインキ表面のSEM像である。PSA塗工紙の場合に観察されたものと同様に、GCCの粒子径が0.5 μmでは塗工紙表面、インキ表面共に、クラック状の孔が観察された。PSA塗工紙の場合、クラック状の孔が発生すると白紙光沢は低下せず印刷光沢だけが低下したが、GCC塗工紙でも同様の傾向だった。

図4は、GCC塗工紙の細孔分布測定結果である。粒子径の変化に伴って、細孔径も変化している。PSA塗工紙では、未粉碎の3.2 μmから1.6 μmまで粉碎しても塗工紙の細孔径に大きな変化は見られず、1 μm程度より小さくなると細孔径が急激に小さくなった。GCC塗工紙でも1.0 μmから0.5 μmに粒子径を小さくすると細孔径も大きく変化するが、2.5 μm~1.0 μmの間でも、粒子径の大きさに応じて細孔径も小さくなっていることがわかる。図5に示したように、GCC塗工紙のインキセット速度もPS

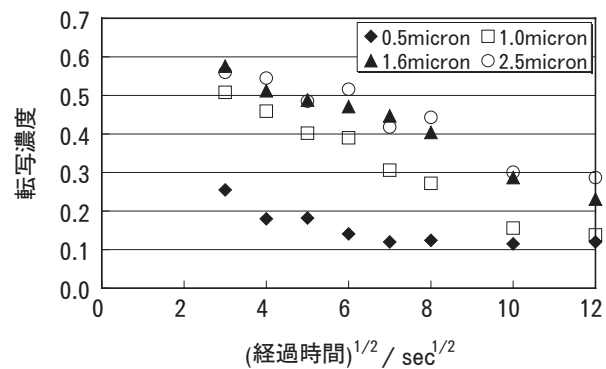


図5 GCC塗工紙の印刷後経過時間と転写濃度の関係

A塗工紙と同様の傾向を示し、粒子径が小さいほどインキセット速度が早く、細孔分布のピークが0.1 μm以下となる、粒子径が0.5 μmのGCC塗工紙は他の塗工紙に比べて非常に速いインキセット速度であった。

前報^{5),6)}で報告したPSA塗工紙、PCC塗工紙と今回のGCC塗工紙におけるインキセットの結果より、寺尾らの報告³⁾とほぼ一致して、細孔径が概ね0.1 μmより小さな細孔が多くなるとインキセット速度が早くなることが確認できた。

以上の結果より、PSA、GCCいずれの場合も、平均粒子径を変化させたときの、インキセット速度や印刷光沢の変化の傾向は同じで、平均粒子径が1 μm程度より小さくなるとインキセット速度は急激に速くなるが、印刷光沢は低下することがわかった。印刷光沢が低下する原因はインキセット速度が速くなることで、印刷後のインキスプリットパターンのレベリングが十分に進行しないことも考えられるが、SEM観察より、インキ表面のクラック状の孔が平滑性を乱すために印刷光沢が低下したことも原因と考えられる。

クラック状の孔は、塗工紙表面にも観察された。白紙光沢は塗工紙表面の平滑性を反映していると考えられるが、PSA塗工紙、GCC塗工紙いずれの場合にも、クラック状の孔が発生しても白紙光沢は低下せずに、今回の実験の範囲内では粒子径が小さければ小さいほど白紙光沢は高かった。これは、今回の塗工紙における白紙光沢の値が10~40%程度であるのに対し印刷光沢の値は40~90%であることから、塗工紙表面はインキ表面に比べて平滑性が低く、そのため粒子径を小さくすることで全体の平滑性が高くなる要因の影響が強くなり、クラック状の孔によって平滑性が乱される要因の影響が比較的小さいためと考えられる。インキ表面では、非常に平滑性が高い表面にクラック状の孔が発生するため、光沢度の値に影響が出やすいと考えられる。

PSA塗工紙とGCC塗工紙で違いがあるのは、粒子径を変化させたときの細孔分布の変化である。PSA塗工紙では $3.2\mu\text{m}$ から $1.6\mu\text{m}$ まで粉碎しても細孔径に大きな変化が見られない。これは、PSAが小さな粒子が凝集した凝集粒子となっているためと考えられる。PSAは、見かけの粒子径が大きくても、凝集粒子を構成している個々の粒子は一度、粉碎処理工程などを経て紙製品に使われた填・顔料なので、塗工層中の、少なくとも一つの凝集粒子内のような局所的なところでは粉碎された顔料を使った場合と同様の効果を示すと思われる。実際、図1からわかるように、平均粒子径を $2\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ 程度まで粉碎しても、印刷光沢が顕著に高くなることはない。 $1\mu\text{m}$ 程度より小さく粉碎すると、凝集粒子を構成していた個々の粒子そのものを粉碎することになり、塗工紙の印刷適性も大きく変化する。粒子径は小さければ小さいほど印刷光沢は高くなる傾向があると言えるが、粒子径を $1\mu\text{m}$ 程度より小さくすると、塗工層の細孔径が $0.1\mu\text{m}$ より小さな細孔が増えるためインキセット速度が速くなると同時に、塗工紙表面にクラック状の孔が発生し、それが原因でインキ表面にもクラック状の孔が発生するため、結果的に、塗工紙の印刷光沢は低下する。しかし、クラック状の孔が発生する原因が明らかとなっていない。

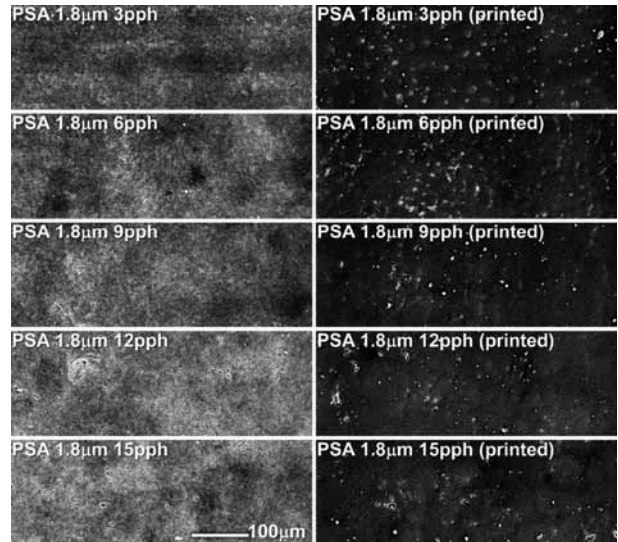


図6 平均粒子径 $1.8\mu\text{m}$ のPSA塗工紙の塗工紙表面(左)とインキ表面(右)のSEM像

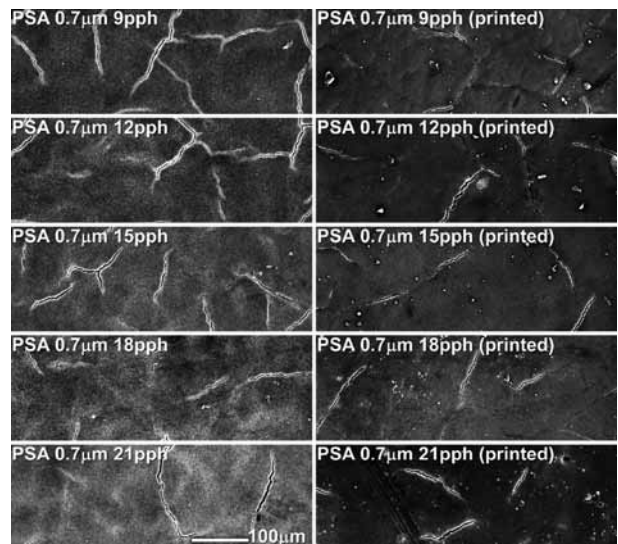


図7 平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ のPSA塗工紙の塗工紙表面(左)とインキ表面(右)のSEM像

3.2 バインダー量を変化させたPSA塗工紙

塗工紙表面に発生するクラック状の孔の発生原因を考察するために、平均粒子径が $1.8\mu\text{m}$ と $0.7\mu\text{m}$ のPSA粒子を使い、バインダー量を変化させて塗工紙を試作し、印刷適性を調べた。平均粒子径が $1.8\mu\text{m}$ のPSAではバインダー量を3、6、9、12、15pphで、 $0.7\mu\text{m}$ のPSAではバインダー量を9、12、15、18、21pphで変化させた。図6、7にそれぞれの塗工紙の塗工紙表面と印刷後のインキ表面のSEM像を示した。

PSA塗工紙やGCC塗工紙で観察されたクラック状の孔は、バインダー量を一定(12pph)にして塗工紙を作製したことで、粒子径を小さくするに従っ

【報告】

て相対的にバインダー量が低くなったことが原因の一つと考えた。しかし、平均粒子径 $1.8\mu\text{m}$ のPSA塗工紙では、バインダー量を3pphまで減少させてもクラック状の孔は観察できず(図6)、平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$ のPSA塗工紙では、バインダー量を21pphまで高くしてもクラック状の孔は数が少なくなるが消滅しなかった(図7)。このことより、クラック状の孔が発生する原因は、バインダー不足によるものではないことがわかった。

図8、8にはそれぞれの塗工紙の細孔分布を示した。図8、9より、PSAの平均粒子径が $1.8\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ いずれの場合も、バインダー量を変化させても細孔径は大きく変化せず、細孔容積だけに変化することがわかる。これらの結果より、塗工紙表面のクラック状の孔は、バインダー不足によるものではなく、局所的な成膜不良によるものと思われる。顔料の粒子径が小さくなると、塗工層の乾燥が進行すると共に発生するであろう細孔の径が小さくなる。細孔径が小さくなることで毛細管力は大きくなり、乾燥工程で残存する水分を急激に引きつけるなど、

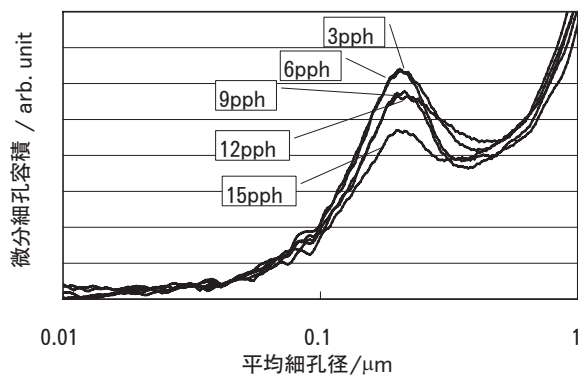


図8 PSA塗工紙の細孔分布
(PSAの平均粒子径は $1.8\mu\text{m}$)

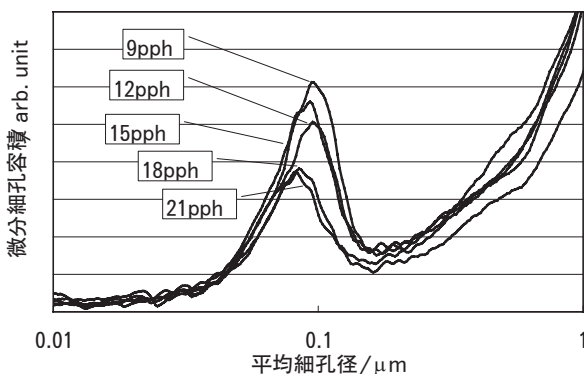


図9 PSA塗工紙の細孔分布
(PSAの平均粒子径は $0.7\mu\text{m}$)

局所的に水の不均一な部分ができることが、塗工層の成膜性に影響を及ぼし、クラック状の孔が発生するのではないかと考えるが、詳細は不明である。

塗工紙表面のクラック状の孔は、明らかにインキ表面に影響を及ぼし、インキ表面のクラック状の孔は、印刷光沢を低くしていることは明らかである。

4. まとめ

PSAを利用した塗工紙の印刷適性について、GC Cの粒子径を変化させた塗工紙との比較や、PSA塗工紙のバインダー量を変化させた結果から考察した。

今回の実験から、塗工紙表面やインキ表面に観察されるクラック状の孔は、バインダー不足ではなく、顔料の粒子径が影響していることがわかった。クラック状の孔が発生するような粒子径では、同時にインキセット速度も速くなるため、インキスプリットパターンのレベリングが不十分になることも併せて、印刷光沢は低下すると考えられる。

これまで我々が行ってきた結果から、PSAを塗工紙に利用する場合の特徴をまとめると以下のようになる。

PSA粒子は小さな粒子が凝集した形態をとっており、粉碎工程で、ある程度の大きさ(今回のPSAの場合には $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度)より小さくなるまでは、凝集粒子が壊れていくだけで、個々の粒子そのものは小さくなっていない。そのため、単純な粒子である重質炭酸カルシウムに比べて、粒子径の変化に対する塗工層の細孔分布の変化は小さい。これは、見かけの粒子径が小さくなくても、塗工紙の印刷適性が大きく変化しないことを意味する。ところが、凝集粒子が壊れて個々の粒子の大きさが変化するまで粉碎を続けると、単純な粒子と同じような振る舞いをするため、急激に塗工紙の印刷適性が変化するように見える。従って、PSAを塗工紙に用いる場合には、粒子径と印刷適性の関係を注意深く検討する必要がある。また、PSの発生場所が変われば、PS中に含まれる顔料の種類や粒子径も大きく変化する。すなわち、PSAの粒子径を変化させたときに印刷適性が急激に変化する粒子径も変わることとなる。さらに、今回の場合、塗工層の細孔径が概ね

1 μm より小さい孔が多くなるとインキセット速度は急激に速くなり、同時に、塗工紙表面およびインキ表面にクラック状の孔が観察された。インキセット速度は、恐らくバインダーの種類や量が変わっても同様の傾向を示すと予想されるが、クラック状の孔については塗工層の成膜性によって変化し、バインダーの種類に大きく影響されることが予想される。従って、バインダーの種類や量を考慮しながら、クラック状の孔が発生する直前の粒子径まで粉碎することで、早いインキセットと高い印刷光沢を両立させる最適条件が見出されると考える。

謝辞

本研究を行なうにあたり、PSAの提供を快く承諾して頂いた王子特殊紙(株)に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 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，富士工業技術センター報告，15，1 (2005).

【報告】

- 2) 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).
- 3) 寺尾学他：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).
- 4) 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).
- 5) 深沢博之他：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-，静岡県工業技術研究所研究報告，1，61(2008).
- 6) 深沢博之他：PSAの塗工用顔料としての性質，紙パルプ技術タイムス，51(7)，13(2008).