

有機白色顔料を含む塗工層の構造解析

日本ゼオン株式会社

斉藤陽子 任田英樹 葛西潤二

東京大学大学院農学生命科学研究科

濱田仁美 江前敏晴 尾鍋史彦

Structural Analysis of Coating Layer Containing Plastic Pigments

Yoko Saito, Hideki Touda, Junji Kasai

ZEON Corporation

Hitomi Hamada, Toshiharu Enomae, Fumihiko Onabe

The University of Tokyo

Recently, the amount of plastic pigment used for coated paper has been increasing because the requirement of coated paper has been changed to have high sheet gloss, high brightness, and good opacity. The effect of plastic pigments existing in coating layer on the properties of coated paper was investigated by analyzing the structure of coating layer. According to the results of the measurement of porosity, SEM image of cross-section surface and analysis of its photographic image, it is found that the coated paper including plastic pigment shows the excellent smoothness and has a lot of pore in the coating layer and the orientation of inorganic pigment are disordered compared with that formulated by inorganic pigment only. This tendency is stronger in case of using hollow sphere. Following 2 reasons were considered, the existence of void due to the hollow sphere itself and disordered orientation of inorganic pigment by hollow sphere which has large particle size. Plastic pigment would play an important role in order to manufacture the coated paper of bulky and excellent optical properties. In this report we describe these examination results.

1 はじめに

近年、塗工紙への要求の多様化に伴い、白紙光沢、白色度、不透明度(光学的特性)は特徴を持たせた高級塗工紙や、軽量化に対応した高々紙、環境にやさしいリサイクル紙など特徴ある塗工紙が次々と開発されている。そして、これらの紙は光学的特性を向上させるために、有機顔料の使用が増えてきている。今回、有機顔料の存在がどのように塗工紙の性能向上に寄与するのか、有機顔料を用いた塗工紙の塗工層構造解析を行い、考察を行った。その中で、有機顔料の存在により、塗工層の空隙率、および無機顔料の配向性に違いが生じてくるといふ結果が得られたので報告する。

2 実験

2-1 塗工紙の作成

塗料の配合は表1に示すように、一級カオリンクレイ50重量部、二級カオリンクレイ50重量部に分散剤、pH調整剤を加えた顔料スラリーに、バインダーラテックスとして、SBラテックスを12部添加して調製した。また、この塗料に、有機白色顔料として、密実粒子と中空粒子をそれぞれ10部添加した塗料を作成した。用いた中空粒子の構造を図1に、密実粒子と中空粒子の物性を表2に示す。

各塗料は、枚葉式自動塗工機（PM9040MC：株式会社エスエムテー）を用い、市販上質紙（81g/m²）にブレード塗工（60m/min）後、140℃の熱風で10秒間乾燥し塗工紙を得た。さらにCLC塗工（1200m/min、赤外乾燥 30秒）を行い、高速塗工による塗工紙も作成した。

各塗工紙は調湿（23℃、55%）後、スーパーカレンダー処理を行った。カレンダー処理条件を表3に示す。

作成した塗工紙は、白紙光沢（グロスメーター：村上色彩研究所）、白色度（分光色彩 白度計 PF-10：日本電色工業株式会社）、および不透明度（分光色彩 白度計 PF-10：日本電色工業株式会社）の測定を行った。

表1 塗料配合

		配合1部	配合2	配合3
一級カオリンクレイ		50		
二級カオリンクレイ		50		
分散剤		0.15		
pH調整剤		0.2		
粘度調整剤		0.1		
バインダーラテックス		12	12	12
有機顔料	密実		10	
	中空			10

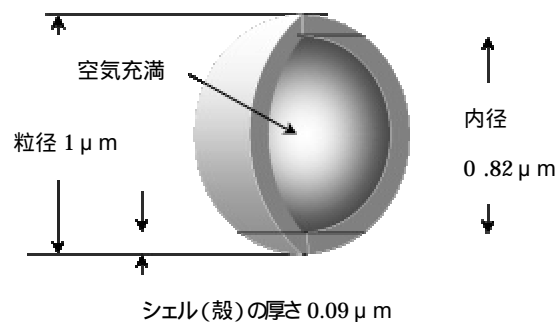


図1 中空粒子の構造

表2 有機顔料の物性

		密実粒子	中空粒子
固形分濃度	%	50	26.5
ガラス転移温度		85	105
粒子径	nm	200	1000
空隙率	%	-	55

表3 カレンダー条件

		条件
温度		70
線圧	MPa	5
速度	m/min	15
回数		2

2-2 塗工層構造の解析 細孔分布測定

塗工紙の細孔分布測定は、水銀ポロシメーター (QUNTA CHROME AUTOSCAN-33) を使用し、塗工紙内に侵入した水銀の体積変化率を測定し、細孔径分布を求めた。測定は熱による影響を排除するため、すべて室温で行った。中空粒子の細孔分布は、粉体状にした中空粒子を用いて塗工紙と同様に測定し、細孔径分布を求めた。また、細孔径分布での各ピークが現れた原因を明らかにするため、各ピークが現れた直後での段階で測定を中断して試料を取り出し、その試料を乾燥した後、形状をFE-SEM (日立製 S-4000) で観察した。

2-3 塗工層構造の解析 塗工層断面観察

観察に用いた断面は、サンプルを液体窒素中で十分に冷却し、液体窒素中で2つに割ることにより作成し、割断面をFE-SEM (日立製 S-4700) にて観察した。観察写真を用いて画像解析を行い、無機顔料の配向度を求めた。

3. 結果と考察

3-1 塗工紙紙質物性

作成した塗工紙のカレンダー処理前後での白紙光沢、白色度、不透明度、および平滑性の測定結果を表4に示す。有機顔料を含む塗工紙は、すべての項目で無機顔料だけの塗工紙よりも優れていた。塗工直度の塗工紙では、中空粒子を含む塗工紙よりも密実粒子を含む塗工紙の方が、白紙光沢は良好であった。この理由として、粒子径の大きい中空粒子の存在により塗工紙表面の無機顔料の配向が乱れ、白紙光沢が発現しにくくなっている可能性を考えた。そこで平滑性 (Ra) を確認したところ、塗工しただけでも、中空粒子を含む塗工紙の平滑性が最も優れている結果が得られ、平滑性 (Ra) と白紙光沢は一概には相関があるとは言えないことがわかった。

表4 塗工紙紙質物性

		カレンダーなし			カレンダー処理 70 5MPa		
		なし	密実 10部	中空 10部	なし	密実 10部	中空 10部
両面塗工量	g/m ²	24.1	24.8	24.0	24.5	24.4	24.1
緊度	g/cm ³	0.98	0.98	0.94	1.19	1.18	1.14
白紙光沢	%	39.2	50.3	45.1	77.4	83.1	86.3
平滑性 R a	μ m	1.13	0.91	0.82	0.45	0.42	0.32
不透明度	%	91.4	92.0	92.9	89.4	89.8	90.6

中空粒子および密実粒子を含む塗工紙の表面 SEM 写真を図2に示す。カレンダー処理前の写真では、中空粒子由来の1 μ mの球状粒子が確認できる。よって、板状の無機顔料であるクレイは、光を正反射し、光の反射量が多くなり、平滑性が同等であるならば光沢値が高いのに対し、球状の粒子は、光を乱反射するために白紙光沢を発現しにくくしていると考えられる。中空粒子を含む塗工紙は、中空粒子自体の粒子径が大きいことによる光の乱反射量の増加、及び密実粒子を含む塗工紙よりも明らかに塗工紙表面に存在する球状粒子の数が多いことから、カレンダー処理前では白紙光沢が発現しにくかったものと考えられる。

カレンダー処理を施すことにより、中空粒子を含む塗工紙が最も白紙光沢が発現しやすくなった。カレンダー処理後の白紙光沢のアップ率が高いことから、塗工紙表面で球形をしていた中空粒子は潰れて平滑になり、さらに中空粒子の存在により塗工紙表面の無機顔料の配向を高め、白紙光沢を発現しやすくしていると考えられる。中空粒子を含む塗工紙は緊度が低く、嵩高性と白紙光沢のアップを両立していた。これらの塗工紙を用いて、以下の塗工層構造解析を行った。

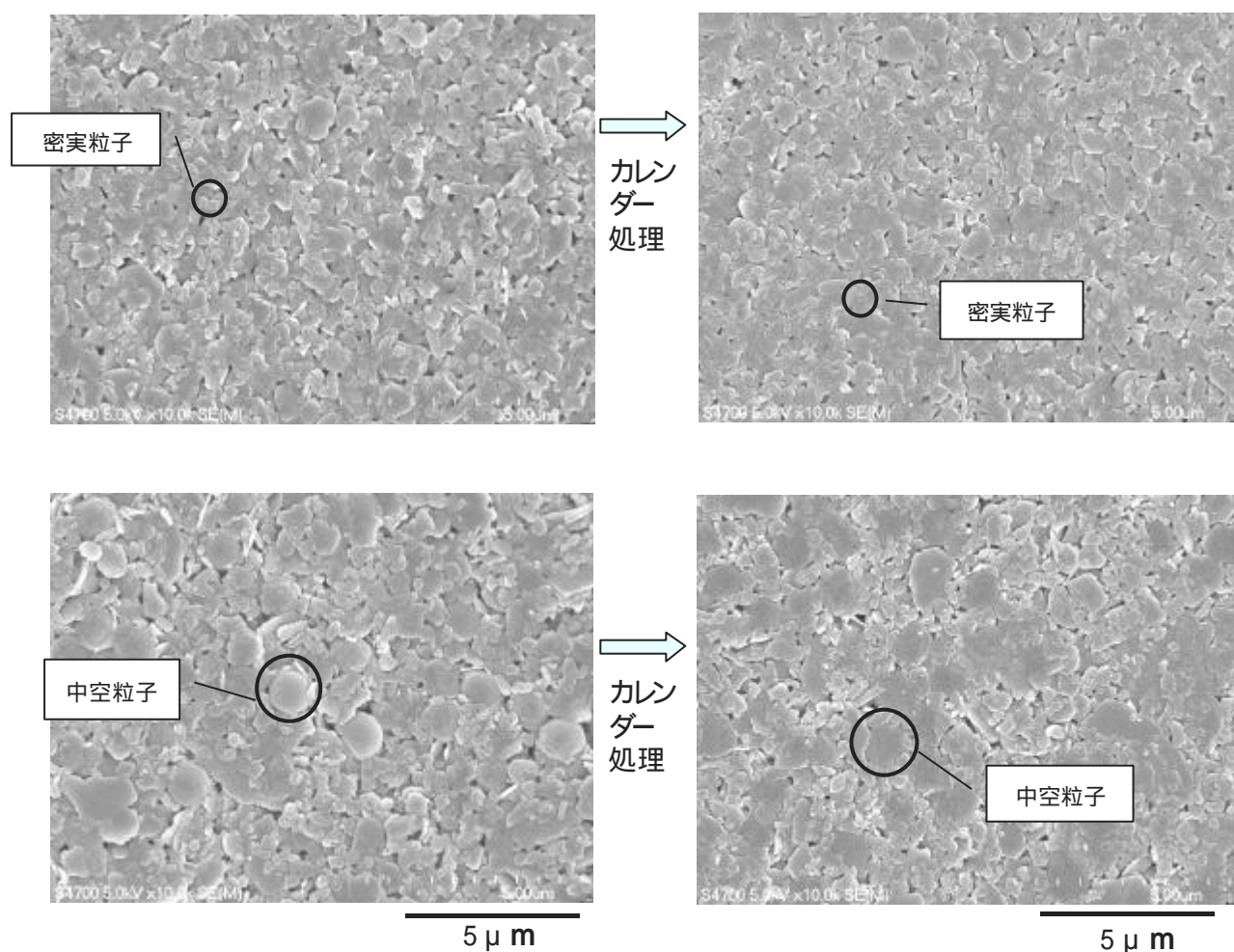


図2 有機顔料を含む塗工紙の表面形状写真

3-2 塗工紙および中空粒子の細孔分布

図3に塗工紙の細孔分布測定結果を示す。細孔径が1～5μmのところを生じるピーク(ピークA)は原紙由来の細孔であり、0.1μm以下のピーク(ピークB)は塗工層由来のピークであると考えられる。塗工層由来のピークに着目すると、無機顔料だけの塗工紙より有機顔料を含む塗工紙の方が、空隙が多いことが確認できた。さらに、中空粒子を含む塗工紙の細孔分布のみ、このピークが2つに分かれている結果が得られた。(ピークB-1、B-2) この2つに分かれたピークが、中空粒子によるものかを確認するために、乾燥させた中空粒子の細孔分布測定を行った。

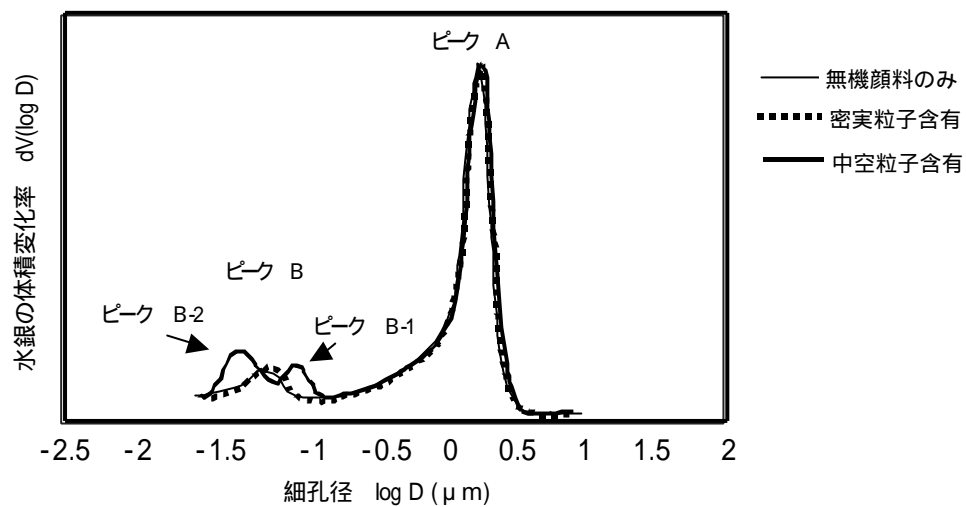


図3．塗工紙の細孔分布

測定に用いた中空粒子は、55 のオープンで3時間乾燥した後、乳鉢で潰して粉末状にしたものを用いた。この中空粒子の粉末状試料をFE-SEM で観察したところ、各粒子は潰れずに球状の構造を保っていることが確認できた。このように調製した粉末状中空粒子を、測定に用いた。測定結果を図4に示す。

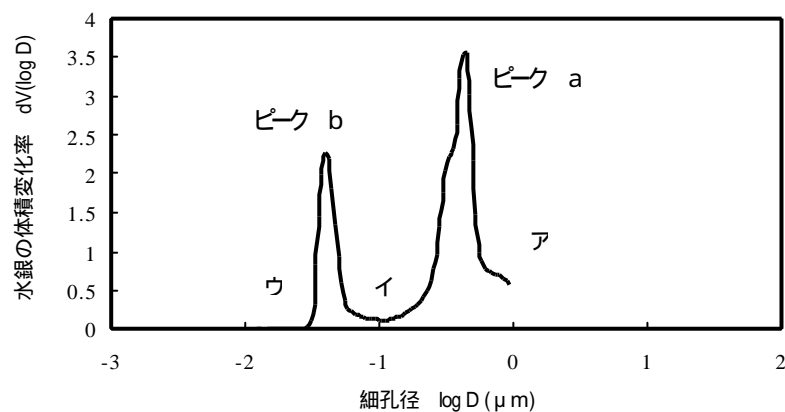


図4 中空粒子の細孔分布

粉末状中空粒子の細孔径のピークは2つ得られた。大きい側のピーク（ピークa）は、中空粒子が最密充填したときの空隙であり、小さい側のピーク（ピークb）は、中空粒子の空隙に由来すると考えられる。この小さい側のピーク（ピークb）における値は、中空粒子の粒子表面に存在する微細孔の値、または中空粒子が潰れたときの圧力下での値と推定される。この現象を明らかにするために、各ピークの現れた直後の圧力での試料の形状をFE-SEM で観察した。

図5に、水銀圧入実験前（ア）、細孔径の大きい側のピーク後（イ）、細孔径の小さい側のピーク後（ウ）の圧力下でのSEM 写真を示す。これらの写真から、細孔径の小さい側のピークは、中空粒子が潰れてお碗状になり、そのくぼみに水銀が圧入されたものとわかった。また、この細孔径の小さい側のピーク（ピークb）は、中空を用いた塗工紙の最も小さい側のピーク（ピークB-2）と一致していた。このことから、塗工層由来の2つのピークのうち、小さい

側のピークは中空粒子に起因していることがわかった。つまり、塗工層内に存在する中空粒子は、塗工、カレンダー処理後も、粉末状の中空粒子と同じ形状を保っている可能性が高いと考えられる。この中空粒子が潰れた圧力は、13MPa付近であった。このことから、中空粒子は、13MPa以上の圧力を加え続けなければ、中空構造は壊れないということがわかった。

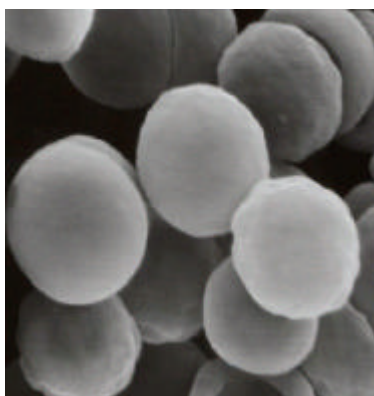


図5 - ア

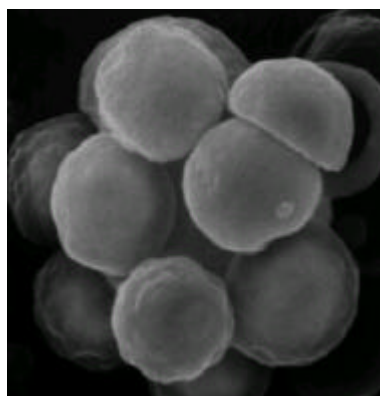


図5 - イ



図5 - ウ

図5 各圧力下での中空粒子形状写真
(ア、イ、ウは図4中のア、イ、ウに対応)

3-3 塗工層断面観察及び解析

図6にそれぞれの塗工紙のカレンダー処理前後での断面のSEM写真を示す。カレンダー処理前の塗工紙でも、塗工層中の無機顔料はある程度配向しているが、カレンダー処理によりさらに配向がよくなっていることが観察された。無機顔料のみの塗工紙は、クレイがきれいに配向している状態が観察された。一方、密実有機顔料を含む塗工紙は、若干、クレイの配向に乱れが生じており、中空粒子を含む塗工紙は、クレイの配向がかなり乱れていることが確認された。これらの写真を用いて、無機顔料の配向度合いを求めるために、画像解析を行った。画像中から、板状クレイを抽出し、それぞれのクレイが水平方向に対し何度傾いているか計算、分類し、ヒストグラムにした。無機顔料のみの塗工紙、および中空粒子を含む塗工紙の画像解析の結果を図7に示す。この結果から、中空粒子を含む塗工紙は、明らかに無機顔料の配向が乱れていることがわかる。

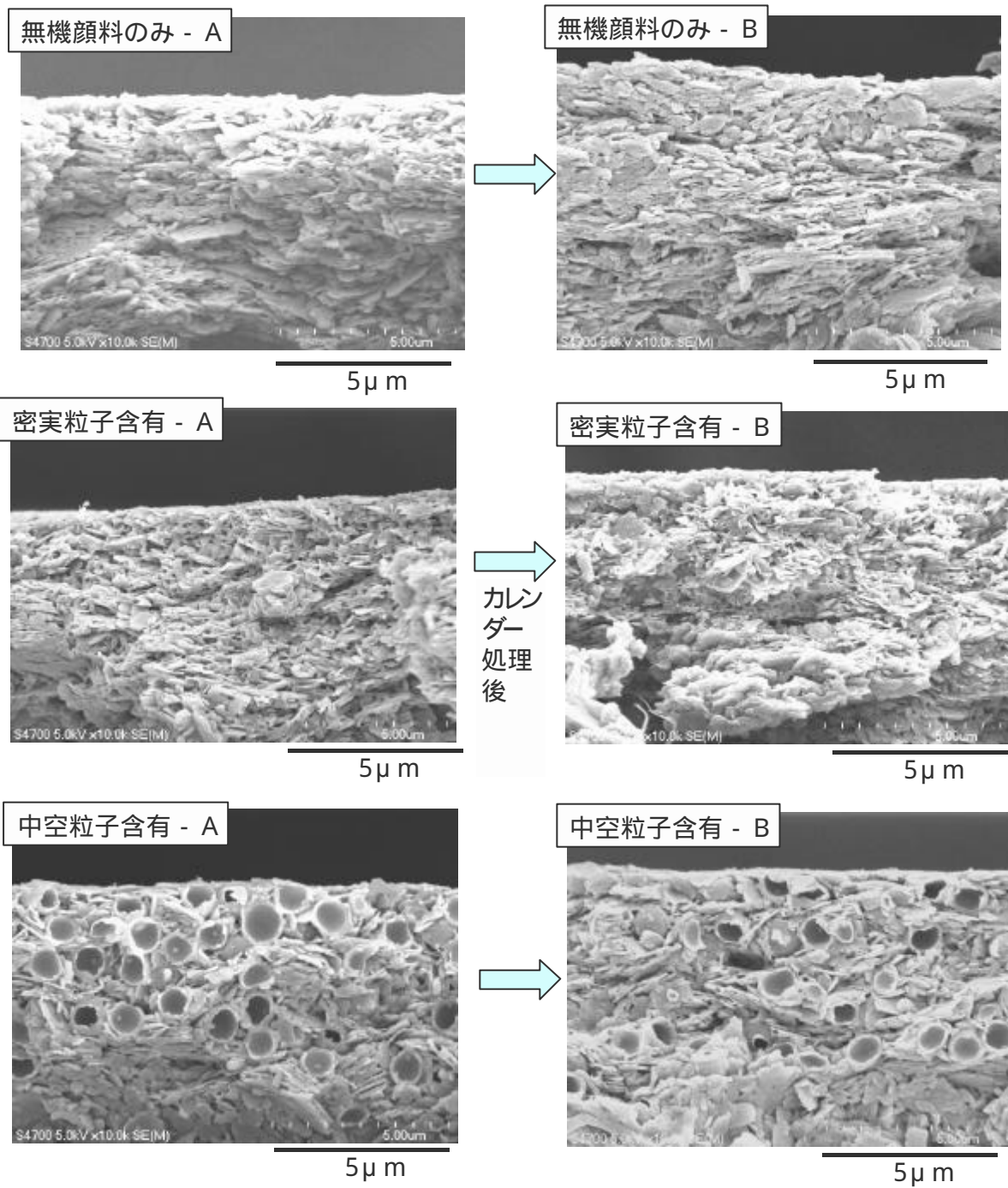


図6 塗工紙断面写真
(A :カレンダー前、B :カレンダー後)

塗工層内の中空粒子は、カレンダー処理により極表面の中空はやや変形しているものの、内部はほぼ中空の形状を保っていることも確認された。中空粒子は、通常のカレンダー処理の圧力では潰れないと考えられることから、塗工層表面の中空粒子は、カレンダーの熱の影響を受けて変形したものと考えられる。

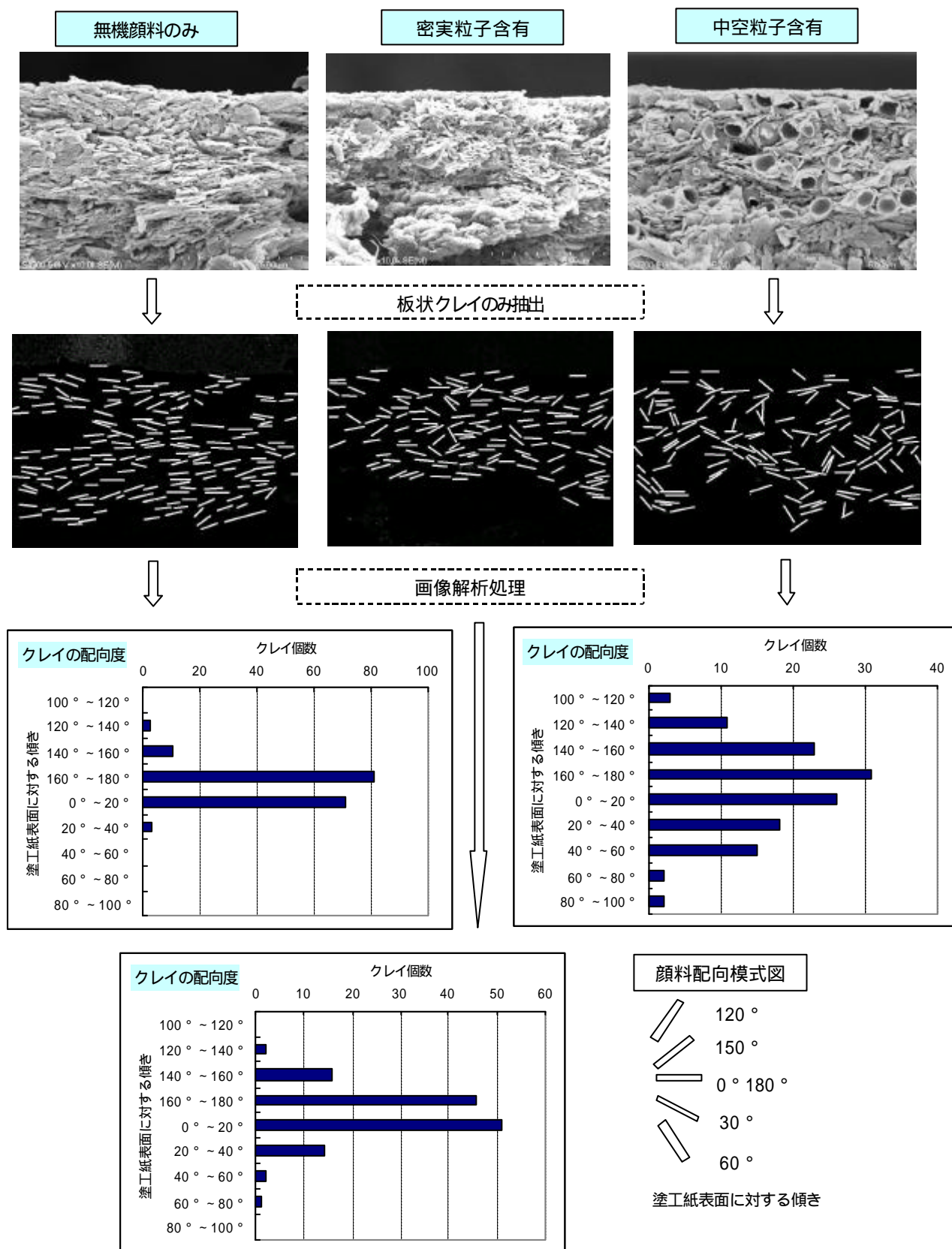


図7 顔料の配向度合い 画像解析結果

4. 確認

これまで述べてきた中空粒子を含む塗工紙の特徴(中空粒子自体は塗工層内部で潰れずに空隙構造を保ち、中空粒子の存在により無機顔料の配向を乱し、嵩高である)が、高速ブレード塗工による塗工紙でも得られるか確認するため、CLC塗工(塗工速度 1200m/min)により塗工紙を作成し、断面観察および画像解析を行った。結果を図8に示す。CLC塗工による塗工紙でも、中空粒子の存在により無機顔料の配向に乱れが生じているということが確認できたため、一般的な実機塗工紙でも、このような塗工層構造を形成していることが推察される。

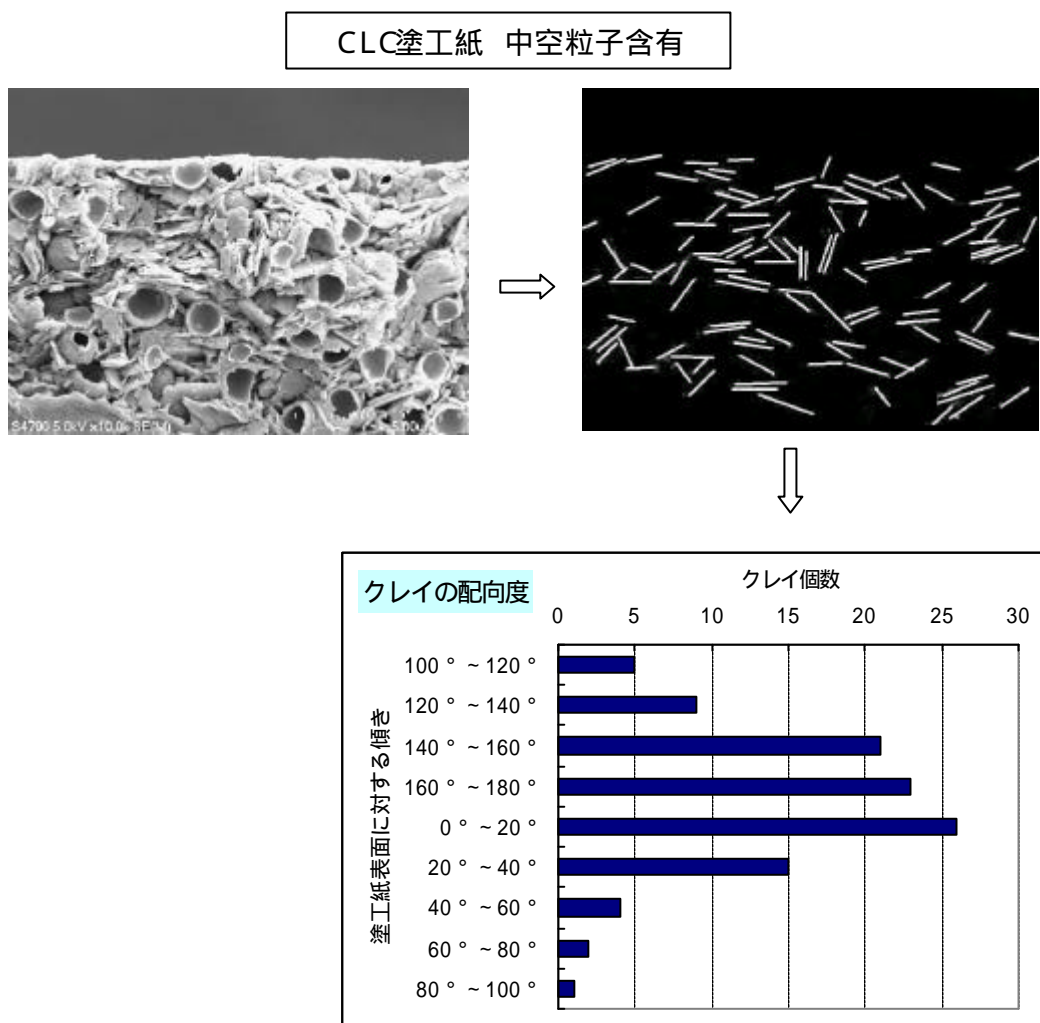


図8 顔料の配向度合い 画像解析結果

5. まとめ

- 有機顔料を含む塗工紙は、無機顔料だけの塗工紙と比較して、塗工紙表面の平滑性は優れるものの、塗工層の空隙が多く、無機顔料の配向に乱れが生じていることがわかった。中空粒子を含む塗工紙はこの傾向が一層強かった。この理由としては、中空粒子自体の持つ空孔の存在と粒子径の大きいことによる無機顔料の配向の乱しやすさの両方が考えられる。

- ・ 白紙光沢は、平滑性 (Ra)の影響をある程度は受けるが、それに加えて塗工紙表面の光の乱反射量の影響も受けることがわかった。このことから、カレンダー処理しない塗工紙や、弱いカレンダー処理のみの塗工紙では、中空粒子を含む塗工紙よりも、密実粒子を含む塗工紙の方が白紙光沢が優れることがあることがわかった。
- ・ 水銀ポロシメーターによる加圧測定から、中空粒子は13 MPa以上の加圧を続けないと中空構造が壊れないことがわかった。この圧力以下であるカレンダー処理では、中空粒子は潰れず、塗工層内で、ほぼ中空の形状を保っていることがSEM観察により確認できた。
- ・ カレンダー処理により、塗工層極表面の中空粒子のみ、変形が観察された。カレンダー処理時の熱の影響であると考えられる。今回は、ラボスーパーカレンダーで実験を行ったが、スーパーカレンダーよりも高温低圧処理であるソフトカレンダー処理を行った場合、より一層嵩高で平滑な塗工紙が容易に製造できると考えられる。

一般的に、嵩高紙を製造するためにはソフトカレンダーが用いられている。しかし、通常のスーパールンダー処理でも塗工層内部の中空粒子は潰れなかったことから、中空粒子をある程度の部数以上使用すると、ソフトカレンダーを使用しなくても嵩高紙の製造が可能であるということが推察される。今後、ソフトカレンダー処理による影響を確認していきたいと考えている。

今回我々は、有機顔料として密実粒子、中空粒子、それぞれ1種類のみで検討を行った。要求される塗工紙品質や、その塗工紙を製造する設備等にあわせて有機顔料を選定することにより、様々な対応が可能であると考えられる。我々は、様々な要求に対応すべく、有機顔料の開発を進めていく所存である。