

塗工層中の顔料 / バインダー間の接着面積の測定と表面強度に及ぼす影響^{*1}
Influence of adhesive area between pigment and binder in coating on surface strength

東京大学大学院農学生命科学研究科
吉沢純^{*2}、江前敏晴、尾鍋史彦

Jun Yoshizawa, Toshiharu Enomae and Fumihiko Onabe

Department of Biomaterial Science, Graduate School of Agricultural and Life Science
The University of Tokyo

Abstract

The frequency of picking occurrence in off-set printing depends on surface strength, namely, resistance of coated paper to ink tack. In this study, the surface strength was assumed to be determined by the adhesive area of pigment/binder interface. Thus, a new method of the adhesive area measurement was proposed. The method follows the steps: SB-latex of a dry coating is hardened with osmium oxide, a network structure of only the latex film is preserved by dissolving the pigment, and the adhesive area is calculated from the specific surface areas of the residual latex film and of the pure pigment powder. It was found that no picking occurred on a RI printability tester above an adhesive area of 3.5 g/m² both for coated papers with different SB-latex contents and for those dried at different temperatures. On the other hand, there was no threshold regarding the pore volume of the dry coatings. This concluded that the adhesive area between pigment and binder better explained the surface strength than the pore volume of a dry coating.

Keywords: adhesive area, binder, coating, picking, pigment, pore volume, surface strength

1. 緒言

現在版式印刷の中で最もよく使用されるオフセット印刷時に発生しやすいトラブルの中で、主要なものの1つがピッキングである。これは版画の画線部に着肉したインキがゴム製のブランケットに写し取られてから用紙に転移する際に、インキの粘着性によって用紙の一部が引き剥がされてブランケットを汚すことを指す。ピッキングの発生のしやすさはインキのタック、印刷速度などと深い関係がある¹⁾が、塗工紙の立場から考えると、インキのタックに対する抵抗性を表す、“表面強度”に依存することになる。塗工紙の表面強度を向上させることができればさらに印刷の高速化が期待でき、また少ないバインダー量で同じ表面強度が達成できれば、低コスト化が期待できる。

ピッキングの発生様式はいくつかに分類できる。インキと接触する際の紙の

^{*1} 本報告の一部は、第43回日本木材学会大会(1993年, 盛岡)及び繊維学会秋季研究発表会(1997年, 大阪)で発表した。

^{*2} 現在の所属は大日本印刷(株)市ヶ谷工場

状態から見ると、1色目のインキによって乾燥した塗工紙表面で起こるドライピックと、2色目以降に湿し水によって濡れた塗工紙表面で起こるウェットピックとがある。また塗工紙の破壊形態という観点からすれば塗工層と原紙層で起こるものとに大別でき、前者には顔料粒子だけが引き剥がされる顔料ピック(pigment pick)、塗工層が塊で引き剥がされる塗工塊ピック(coating pick)があり、また後者にはラプチャーピック(rupture pick)、ベッセルピック(vessel pick)といった種類がある。しかし、問題になるのは主に塗工層で起こる顔料ピックや塗工塊ピックである。

表面強度の評価、測定法として古くから行われてきたのは、粘着テープ法(Scotch tape adhesion test)やデニソンワックス法(Dennison wax number)²⁾であった。簡便さはあるが評価としては厳密ではない上に、後者の場合は、ラテックスのように熱可塑性のあるバインダーには適用できない。現在では、IGT印刷適性試験機³⁾やRI試験機などの試験印刷機を用いて種々の印刷速度で印刷を行い、ピックアップの起こる度合いを目視で判定する方法が一般的となっている。

また表面強度の概念とは多少異なるものの、塗工層全体の面方向の引張強さなども測定されている。McLaughlin⁴⁾はバインダーと原紙の接着の因子を除くため原紙のない無支持塗工層を試料とし、バインダー量、顔料の種類などを変化させてその引張強さを測定した。その結果、塗工層の引張強度は顔料の粒径だけでなく粒子形状にも依存していた。またデニソンワックス法により得られた表面(ピック)強度試験結果と同様の傾向を示し、塗工層強度が印刷時の表面強度を支配すると結論し、無支持塗工層だけを評価することで、表面強度を十分評価できることを示した。Parpaillon⁵⁾も、同様に塗工層の引張強度を測定し、ラテックスのガラス転移温度(T_g)依存性が大きいことを示した。

塗工紙、特に塗工層の表面強度を決定する因子を考察する上で、従来の研究のよりどころとされてきたのは、臨界顔料容積濃度(CPVC=Critical Pigment Volume Concentration)の理論を基にした空隙構造による評価であった。顔料容積濃度PVC(Pigment Volume Concentration)は以下の式で表される。

$$PVC(\%) = \frac{V_p}{V_p + V_b} \times 100$$

ここで、 V_p :顔料の容積 V_b :バインダーの容積

塗工層内では破壊の起きないような一定のピック強度を与えるのに必要な接着剤の量は顔料の種類に依存するが、その量は顔料の比表面積に固有の値であると考えられていた時期もあった⁶⁾。しかし、空隙構造とPVCの研究に関して、Cobb⁷⁾は、様々な顔料を用いて、その比表面積、空隙量(CPVC)などの関係を調べた。空隙量は、顔料間の空隙を(過剰ではなく)すべて埋めるのに必要な水の量と考え、CPVCの前後ではスラリーの粘度が大きく変化することを利用して測定した。また、塗工カラーに配合するカゼインの量を増やしていったときに、原紙層で破壊が起こるようになった時点でのカゼイン量をその顔料に固有の接着剤必要量(Adhesive demand)と定義した。その結果、溶液系バインダーで

あるカゼインの場合は、接着剤必要量は顔料の比表面積に関係なく、顔料だけの粉体の空隙量に依存するという結論を得た。

ラテックスバインダーの場合は、顔料粒子と比べて無視できない粒径を持つので、乾燥時にラテックス粒子がどの程度溶融し、流動するかによって接着強度が大きく変化する。

その後、顔料の形状と空隙の関係がさらに研究され、Hagemeyer⁸⁾は、空隙量と空隙以外の量の合計である相対沈降体積(Relative sediment volume)を用いて、異なる形状の顔料を混ぜ合わせた場合の空隙構造の変化についての研究を行い、その形状と空隙構造には大きな関係があると考えた。また、最近では、粒子径の小さい顔料と大きい顔料の混合比を変えた場合の理論的な充填状態と実際の空隙構造との関係に一致が見られるとする研究⁹⁾もある。LePoutre¹⁰⁾は、インキのタックが顔料をむしり取るのに要するエネルギーを測定し、初めて厚さ方向の塗工層強度を定量的に評価した。炭酸カルシウムに比べて、平板状の縁端部にバインダーが集中するクレーの場合は、応力が面方向に伝わるため破壊が浅い領域で起こることを示した。また、この破壊エネルギーはおおよそ塗工層の空隙率によって決まることを示した。

このように空隙構造から表面強度を評価するという考え方が一般的であるが、本研究では、顔料/バインダー間の接着面積を評価するという新しい視点から表面強度の評価を行った。このような評価を行うのは、本研究に使用したようなラテックスバインダーでは温度依存性があるため、乾燥温度条件の異なる塗工層について検討するには、顔料だけの粉体の空隙量を指標にすることは出来ないことが一つの理由である。また、空隙構造が表面強度を決定するという考え方は、おそらくは、空隙量がその接着面積に比例しているという前提に立って成り立つものと考えられることがもう一つの理由である。従って本研究では顔料とバインダー間の接着面積が、表面強度を決定する直接的な要因であろうという仮説をここで提案したい。厳密に言えば塗工層での破壊であっても、顔料/バインダー界面で起こるか、あるいはバインダー内部で起こるかなどの判別が必要になるが、ここでは主に界面で破壊が起こると仮定し、接着面積がどの程度表面強度に関係があるかを調べた。そこでまず、塗工層中の顔料/バインダーの接着面積測定法の検討を行い、次に接着面積を大きく変化させるバインダー配合量、乾燥温度によってこの接着面積がどのように変化するかを調べ、最後に印刷試験によって判定した表面強度との比較を行った。また、接着面積と塗工層の空隙構造とは、どちらが表面強度を的確に表しているものかを比較検討した。

2. 理論

顔料/バインダー間の接着面積の算出を次のように行った。塗工層中で、顔料とバインダーが図 1 のように分布しているとする。顔料、バインダーの露出表面(空気との界面)の面積をそれぞれ $S_{p,ex}$ 、 $S_{b,ex}$ とすると、次の式が成り立つ。

$$S_a = \frac{S_p + S_b - S_{coat}}{2}$$

$$S_{p,ex} = S_p - S_a$$

$$S_{b,ex} = S_b - S_a$$

ここで、 S_a は顔料/バインダー界面の面積（接着面積）、 S_p 、 S_b は、顔料及びバインダーがそれぞれ塗工層構造中で形成する表面と界面の合計面積、 S_{coat} は塗工層構造の全ての成分が持っている表面積の合計で、塗工層の比表面積として実測される値である。いずれも塗工層の単位重量当たりの面積を考える。この式では顔料とバインダー以外の成分は少量であるので無視し、顔料粒子同士の接触による界面の面積も0であると仮定した。

上記の3式から顔料/バインダー接着面積 S_a を求めるのに必要な S_p 、 S_b 、 S_{coat} のうち、 S_p は顔料として用いる粉体の、 S_{coat} は乾燥固化した塗工層の表面積をそれぞれ実測すればよい。 S_b を直接測定することはできないが、塗工層の顔料を溶解してバインダーだけの網目構造を維持して残し、測定する手法を試みた。この手法はラテックス膜だけを直接観察する手段として用いられた例¹¹⁾もある。顔料が炭酸カルシウムの場合は塩酸を、カオリンの場合はフッ化水素酸を用いた¹²⁾。溶解の条件等、この手法そのものの検討は後の項で述べる。

顔料とバインダーの接着面積を塗工層で計算するには次の式を用いた。

$$\begin{aligned} S_a &= \frac{1}{2} (S_p - S_b - S_{coat}) \frac{W_{p-th}}{W_p} \\ &= \frac{1}{2} \left(S_{p/p} \frac{W_p}{W_{coat}} - S_{b/b} \frac{W_b}{W_{coat}} - S_{coat} \right) \frac{W_{p-th}}{W_p} \quad \dots (1) \end{aligned}$$

ここで、 $S_{p/p}$ 、 $S_{b/b}$ はそれぞれ顔料 1 g 当たりの顔料の比表面積及びバインダー 1 g 当たりのバインダーの表面積であり、 W_p 、 W_{coat} 、 W_b は、それぞれ顔料溶解量(g)、塗工層の重量(g)、バインダー量(g)である。バインダー量は $W_{coat} - W_p$ として計算した。

式(1)で W_{p-th}/W_p をかけであるのは、塗工層中の顔料が一部しか溶解しない場合も、顔料が全て溶解している領域と全く溶解していない領域に分かれていると仮定すれば、塗工層の溶解した部分に関して単位重量当たりの接着面積が求まるからである。ここで W_{p-th} は、配合比から計算される顔料の重量である。

3. 実験

3-1 顔料溶解条件の検討

表 1 に顔料の種類、酸の種類と濃度、溶解条件等を示す。緩衝液は酢酸と酢酸カリウムで調製した。酸の条件が強すぎる（試料 1、4）と発熱のために、また弱い条件（試料 3）でも処理後の乾燥中にラテックスフィルムが一部融着し、元の塗工層構造を維持できず、顔料粒子の跡が潰れてふさがっている様子が観

察された。顔料の溶解が不完全なもの（試料 2）だけは溶け残った顔料がラテックスフィルムに融着を防いでいた。従ってどの条件でもラテックスの網目構造を維持して顔料を溶解することはできなかった。写真 1、2 はそれぞれ試料 2、4 の走査型電子顕微鏡写真である。

そこで新たな方法としてオスミウムで SB ラテックスを硬化する方法を試みた。四酸化オスミウム水溶液を入れたデシケータ中に塗工層を置き、気相中で 48 時間以上反応させ、SB ラテックスの中に存在するブタジエン由来の二重結合部分にオスミウムを付加させた。その後前述の顔料溶解処理を行った。溶解処理条件は、炭酸カルシウムでは 5 %塩酸、カオリンでは 30 %フッ化水素酸を用い、いずれも 24 時間行った。乾燥は 5 で行った。顔料溶解後の走査型電子顕微鏡写真を写真 3、4（それぞれ炭酸カルシウム、クレーの場合）に示す。バインダーの融着は見られず、顔料が粒子形状を残して溶解していることが確認できた。

オスミウムを付加したときの表面積への影響を調べた結果、付加する前の塗工層は 5.15 g/m^2 、付加後は 5.23 g/m^2 であり、両者に有意な差は見られなかった。よって付加による表面積への影響は無視できる。また、オスミウムの付加により 3～9 %重量増加が見られたが、表面積の計算に用いる塗工層重量はオスミウム付加前の重量を用いた。

3-2 試料

コーティングカラーの調製は、炭酸カルシウム（白石工業㈱製 Brilliant 15）及びカオリン（EngelHard 社製 UW-90）を顔料として用い、バインダーにはカルボキシ変性 SB ラテックス（三井化学㈱製 TO-64）を単独で用いた。分散剤は、ポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成化学㈱製アロン T-40）を用いた。

バインダー量を変化させたときの接着面積を調べるために表 2 に示す 8 種類のカラーを調製した。これらをアルミホイル上に塗布し、室温で乾燥した後、アルミホイルから剥離した。顔料の違いで比較するときの試料も室温で乾燥した。

乾燥温度による接着面積の変化を知るために、表 3 示す 7 種類の乾燥条件で、表 2 のカラー B15 を乾燥し、無支持塗工層を調製した。5 での乾燥は冷蔵庫内で行った。乾燥後は室温においた。

3-3 比表面積・空隙量測定法

比表面積の測定は窒素吸着法で行った。装置は島津製作所㈱製 Accusorb 2000 を用いた。測定前の気体の脱着は約 10 で 25～33 時間行い、吸着は液体窒素で冷却して行った。BET プロットに必要な定数は、飽和蒸気圧 103.23 kPa (77.5 K) 気体法則からのずれを補正する補正係数 $8.8 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、分子占有断面積 $16.2 \text{ \AA}^2$ とした。

空隙量の測定は水銀圧入法で行った。装置は島津製作所㈱製 Autopore9200 を用いた。

4. 結果と考察

4-1 顔料の種類と顔料 / バインダー接着面積

表 4 に前述の顔料溶解条件を適用して求めた顔料とバインダー間の接着面積及び、その他の表面積の測定値、計算値を示す。顔料だけの比表面積はカオリンの方が、炭酸カルシウムに比べて約 1.5 倍の大きさであるが、接着面積は約 2 倍であった。カオリンは、平板状の粒子が重なり合った間に入り込んだラテックス粒子が、乾燥時に狭い間隙で生じたより強い界面張力に押しつぶされることにより接着面積を大きくしていることが考えられる。

Parpaillon は、塗工層として測定した T_g は、ラテックスポリマーだけの T_g より高くなる事実、及び NMR によるピークの鋭さの比較から顔料とポリマー間の相互作用の大きさを評価している。炭酸カルシウムの方がクレーよりポリマーが粒子全体を取り巻いて接着するため相互作用が大きいとしている。これらのことは本研究の結果と矛盾するが、バインダー配合量が異なると (Parpaillon らは 9 pph、この実験では 15 pph) 充填状態が異なるためと考えられる。

4-2 バインダー配合量と顔料 / バインダー接着面積

図 2 に、顔料 / バインダー接着面積、顔料及び SB ラテックスそれぞれの露出面積を、配合された SB ラテックスの部数に対して示す。バインダーの配合部数が 15 部(pph)程度までは接着面積はほとんど増加しなかったが、15 部から 20 部にかけて急激に増加した。20 部を越えると接着面積の増加は僅かになった。Staniwlawska ら¹³⁾は、ラテックス配合量が 20 部では、乾燥時の塗工層の収縮量が 10 部の場合の 3 倍になるという結果を得たが、10 ~ 20 部を境にラテックスと顔料粒子の間に作用する力が大きく変化することを示す点で、ここでの結果と一致している。これらの塗工カラーから塗工紙を調製し、RI 試験機を用いて表面強度試験を行った。その結果を図 3 に示す。B18 は原紙と塗工層の界面で剥離が起こったために白い部分が観察されたが、塗工層の強度は B15 よりも強いと考えられる。視覚的判断から表面強度の強い順序は $B30 = B25 = B20 > B18 > B15 > B12 > B10 > B5$ であった。この結果は接着面積と非常によく対応していることがわかる。

一方、SB ラテックスの露出面積は、負の値になった。これは顔料を溶解し、バインダーだけの構造にしたときの表面積 S_b が、真の値より小さくなったためではないかと考えられる。オスミウムを付加して SB ラテックスを硬化しても極微細なレベルでは完全にはその形態を維持できないと推測される。

4-3 乾燥温度と顔料 / バインダー接着面積

図 4 に、顔料 / バインダー接着面積、顔料及び SB ラテックスそれぞれの露出面積を、塗工カラーの乾燥温度に対して示す。接着面積は、乾燥温度 35 °C 付近までは徐々に増加していき、その後 70 °C 付近まではほぼ一定となり、100 °C 付近で再び増加に転じる。この SB ラテックスのガラス転移温度は示差熱量計の測定では、25.8 °C であり、この温度前後では温度が高いほどラテックス粒子の融着が起きやすく、大きな変化があると考えられる。100 °C で再び増加するのは、重合されているポリスチレンの T_g である約 85 °C 付近に近づくと、融着時の流動

性がさらに高まるためと考えられる。斉藤ら¹⁴⁾は、塗工紙の乾燥温度が 60 (ラテックスの T_g は 19)では、室温乾燥塗工層に比べてオスミウム酸の浸透(蒸気の拡散)が遅くなることから、この温度では塗工層の収縮が見られることを報告しており、ここで得られた結果と同様の現象であると考えられる。

図 5 に RI 試験機を用いた表面強度試験試料を示す。D5 から D20 までは、塗工層内部での破壊によるピッキングが起きており(白い部分) この温度範囲では乾燥温度が高いほど塗工層の表面強度が高くなる傾向があった。D10 は、D20 よりピッキングの起きた面積が小さく、表面強度が強いが、10 での乾燥は実際には冬季の室内で調製を行ったただけであるので一時的にもっと温度が高くなったためと考えられる。これに対応して接着面積も D10 の方が大きかった。D35 ~ D100 までは塗工層 / 原紙層界面で破壊が起きているため、塗工層の強度の比較はできなかった。乾燥温度が T_g 付近以下では温度が高いほど表面強度が大きくなるのは図 4 でわかるように接着面積の増加によるものと考えられる。

4-4 顔料 / バインダー接着面積と空隙構造

図 6 に SB ラテックス配合部数を変えた塗工層試料 (B5 ~ B30) の、水銀圧入法によって測定した空隙率とポア半径のピーク値を示す。空隙率は、配合部数が 12 部付近まではほとんど変化がないが、それ以上配合すると、減少した。またポア半径は 12 部で極大値をとる。これは、12 部付近までは顔料粒子同士の接点付近にラテックス粒子が凝集して融着し、顔料の接着を強化していくと考えられる。それ以上の配合は既にできあがっている顔料 - ラテックスのマトリクス中の空隙を埋める役割をするものであると推測される。図 7 に、乾燥温度を変えた塗工層試料の空隙率とポア半径のピーク値を示す。空隙率、ポア半径とも、70 付近までは増加したが、これがなぜかは不明である。乾燥温度 100 の時は再び減少した。これはスチレンの T_g 付近ではラテックス粒子が軟化して塗工層が収縮したためではないかと考えられる。

顔料 / バインダーの接着面積と空隙率との関係を図 8 に、ポア半径のピーク値との関係を図 9 に示す。ラテックス配合量を変えた試料 B5 ~ B30 では、空隙率またはポア半径が大きい(配合量が少ない)ものほど接着面積は小さくなり、両者に直線的な関係があることがわかった。乾燥温度を変えた試料 D5 ~ D100 では、はっきりした相関がなかった。RI 試験機による印刷試験から判断した表面強度は、D10 > D20 > D5 の順で大きかったが、これは接着面積の大きい順に相当する。空隙率、ポア半径ともこの順で大きく、乾燥後の塗工層の空隙率が小さいものほど表面強度が大きくなるという傾向はここでは見られなかった。

4-5 表面強度を評価する指標

RI 試験機による試験でピッキングが発生した試料のプロットを白抜き記号で表した(図 8、9)。接着面積が約 3.5 m^2/g 以下の時にピッキングが発生していることが示されたが、乾燥後の塗工層の空隙率やポア半径で判断しようとしても、このような閾値は存在しなかった。このように考えると、表面強度を支配する直接の因子は顔料とバインダーの接着面積であり、塗工層の空隙率から判断することはできないということになる。

塗工層の空隙構造や顔料／バインダー間の接着面積は乾燥時にラテックスが融着する段階で決定され、その後のカレンダーリング処理では空隙量は減少するが、表面強度はほとんど影響を受けない¹⁵⁾。このことも、乾燥固化した塗工層の空隙構造だけでは表面強度の評価はできないことを意味する。しかし、ここでの結果は、一定の表面強度を得るための溶液系バインダー（カゼイン、デンプンなど）必要量は顔料だけの粉体の空隙量に依存するという Cobb⁷⁾の結論と矛盾するものではない。

4-6 顔料／バインダー接着面積測定法の問題点

本研究で提案した顔料／バインダー間接着面積測定法は完全なものではない。塗工層中でバインダーが露出している面積が、計算上負の値になった。この原因として、四酸化オスミウムをSBラテックスに付加させてもラテックスの網目構造を完全には保持できないか、あるいは塗工層内部にあるラテックスは十分オスミウムの付加反応が起きていなかったことなどが考えられる。また、顔料粒子同士が接触し、窒素分子が入り込めず、窒素吸着法では測れないような顔料粒子表面があるとも考えられる。分散剤と炭酸カルシウムだけのスラリーを乾燥して比表面積を測定したところ、粉末状の炭酸カルシウムを測定したときに比べて7.7%減少した。したがって、塗工層中にも顔料粒子同士が作る接触面がこの程度は存在すると考えられるが、これを考慮してもバインダーが空気と接している表面積が負の値になることには変わりがないことから顔料同士の接触面積は、負の値となる理由ではないと考えられる。

このような問題が含まれているものの、構造の保持状態などはどの試料も同程度であると考え、計算された接触面積は相対的には比較できるものと考えた。

また、ここで測定される接着面積は塗工層全体の平均値であるが、ピックアップは塗工層中の最も強度の小さい箇所（マイクグレッションで生じたバインダー量の少ない箇所など）で起こりやすい¹⁶⁾ため、実際にはバインダーの不均一な分布も考慮に入れる必要がある。

5. 結論

塗工紙の表面強度、すなわち印刷インキのタックに対する耐性を決定する塗工層構造の特性として、顔料／バインダー間の接着面積を仮定した。塗工層中のSBラテックスを四酸化オスミウムを用いて硬化させ、希薄塩酸で顔料（炭酸カルシウムの場合）を溶解することによってラテックスの網目構造だけを残し、比表面積を測定することによって接着面積を算出する手法を新しく提案した。RI試験機による印刷試験で、SBラテックス配合量を変えた塗工紙、及び乾燥温度を変えた塗工紙についてピックアップの程度を調べた結果、接着面積が 3.5 g/m^2 以上（炭酸カルシウムの場合であり、顔料やバインダーの種類に依存する）ではピックアップが起きないことがわかった。一方、乾燥した塗工層の空隙量については、ピックアップを起こさなくなる閾値は存在しなかった。したがって、顔料／バインダー間の接着面積が表面強度を支配する因子であると考えられる。

引用文献

- 1) 宮本栄, 印刷と用紙, 紙業タイムス社, 348-365(1996)
- 2) Tappi Test Method, T459 om-93, “Surface strength of paper (wax pick test)”
- 3) Tappi Test Method, T499, “Surface strength of coated paper”及び Tappi Test Method, T514 cm-92, “Surface strength of coated paperboard”
- 4) McLaughlin, P. J., Tappi 38(5); 309-312(1955)
- 5) Parpaillon, M., Engstrom, G., Petterson, I., Fineman, I., Svanson, S. E., Dellenfalk, B. and Rigdahl, M., J. Appl. Polym. Sci., 30, 581-592(1985)
- 6) Landes, C. G., Tech. Assoc. Papers 23:326-334(1940)
- 7) Cobb, R. M. K., Tappi 41(10); 581-600(1958)
- 8) Hagemeyer, R. W., Tappi 47(2); 74-77(1964)
- 9) Leskinen, A.M., Tappi J. 70(12); 101-106(1987)
- 10) LePoutre, P. and Hiraharu, T., J. Appl. Polym. Sci., 37, 2077-2084(1989)
- 11) 中西一男, 新田順一郎, 伊藤敬, 紙パ技協誌, 46(10); 1285-1294(1992)
- 12) 浜田忠平, 東京大学博士論文, 41-45(1980)
- 13) Staniwlawska, A. and LePoutre, P., Tappi J. 79(5); 117-125(1996)
- 14) Saito, Y., Matsubayashi, H., Takagishi, Y., Miyamoto, K. and Kataoka, Y., 1992 Pan-Pacific Conference Proceedings (part B), 45-52(1992)
- 15) Yasuda, H. and Stannett, V., Tappi 44(2); 96-102(1961)
- 16) 平春晃男, 紙パ技協誌, 43(9); 19-30(1989)

Table 1 Conditions of pigment dissolution and appearance of residual latex film

Condition of dissolution	1	2	3	4
Pigment	CaCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	Kaolin
SB-latex, pph	15	15	15	15
Acid (wt.%)	HCl (1.0)	HCl (0.1)	Buffer (pH 3.5)	HF (30.0)
Dissolution time, hour	24	48	24	2
Drying temperature,	15	5	15	5
Dissolved pigment ratio, %	100	61	100	100
Appearance of residual	Considerably coalescent with large cavities	Slightly coalescent with some cavities	Completely coalescent with no cavities	Completely coalescent with no cavities

Table 2 Coating colors with different amounts of latex formulated

Key of coating	B5	B10	B12	B15	B18	B20	B25	B30
Calcium carbonate, pph	100	100	100	100	100	100	100	100
SB-latex, pph	5	10	12	15	18	20	25	30
Sodium polyacrylate, pph	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

Table 3 Coatings under different drying conditions

Key of coating	D5	D10	D20	D35	D57	D70	D100
Temperature,	5	10	20	35	57	70	100
Time, hour	48	24	24	24	24	24	24

Table 4 Calculation table for adhesive area between pigment and binder

Value	Symbol	Pigment	
		Calcium carbonate	Kaolin
Binder content, pph		14.9	14.9
Coat weight, g	W_{coat}	3.662	1.546
Coat weight after Os addition, g		3.762	1.678
Weight of Os added, g		0.100	0.132
Coat weight after pigment dissolution (Binder + Os), g		0.761	0.473
Binder weight, g	W_b	0.661	0.340
Dissolved pigment weight, g	W_p	3.001	1.206
Pigment weight in formulation, g	W_{p-th}	3.185	1.346
Surface area of only pigment, m^2/g -pigment	$S_{p/p}$	11.46	17.13
Surface and interface area of pigment in coating, m^2/g -coating	S_p	9.39	13.36
Surface area of binder after pigment dissolution, m^2/g -Os.binder	$S_{b/b}$	11.57	17.23
Surface area of binder after pigment dissolution, m^2/g -coating	S_b	2.09	3.79
Surface area of whole coating, m^2/g -coating	S_{coat}	5.23	4.15
Pigment/binder adhesive area, m^2/g -coating	S_a	3.31	6.48
Exposed surface area of pigment, m^2/g -coating	$S_{p,ex}$	6.27	6.86
Exposed surface area of binder, m^2/g -coating	$S_{b,ex}$	-1.04	-2.71

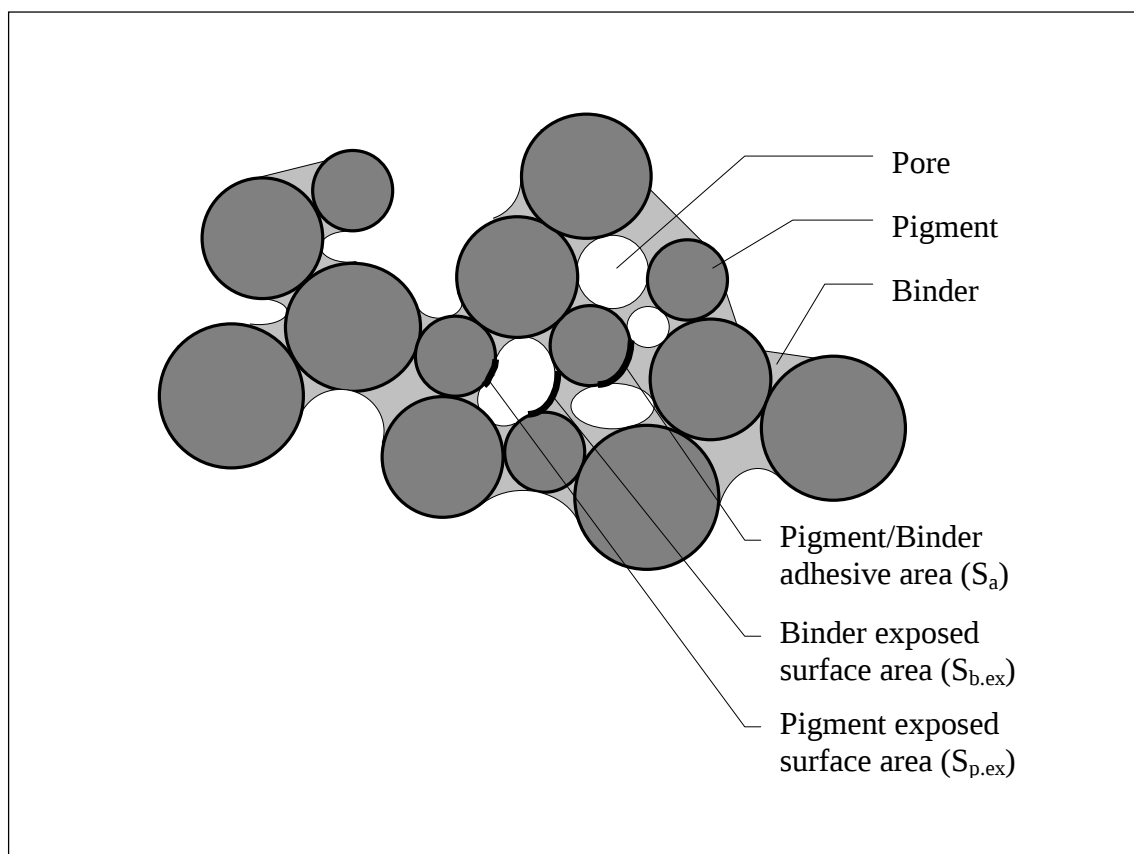


Fig. 1 Schematic diagram of coating matrix consisting of pigment and binder.

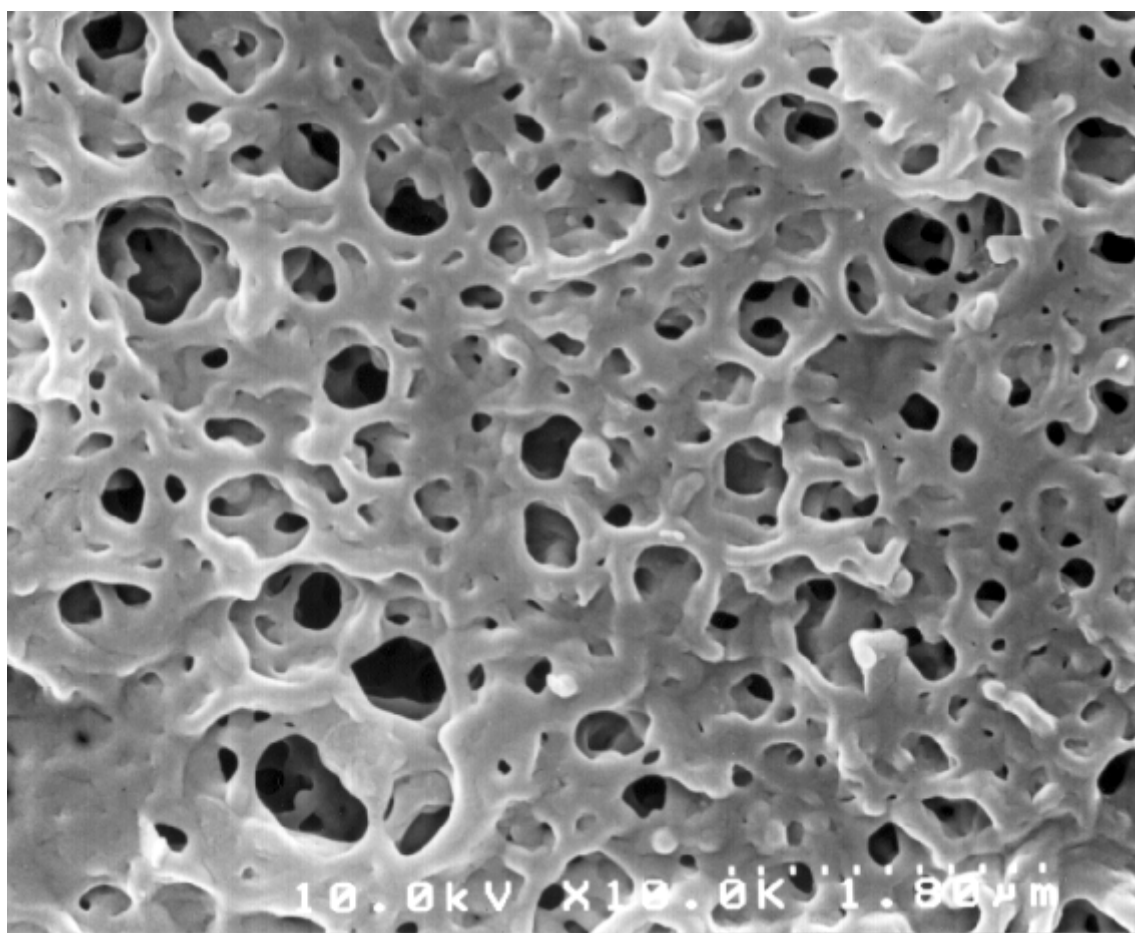


Photo. 1 Scanning electron micrograph of network structure of latex film after pigment dissolution (Sample 2). There are some particles of residual calcium carbonate.

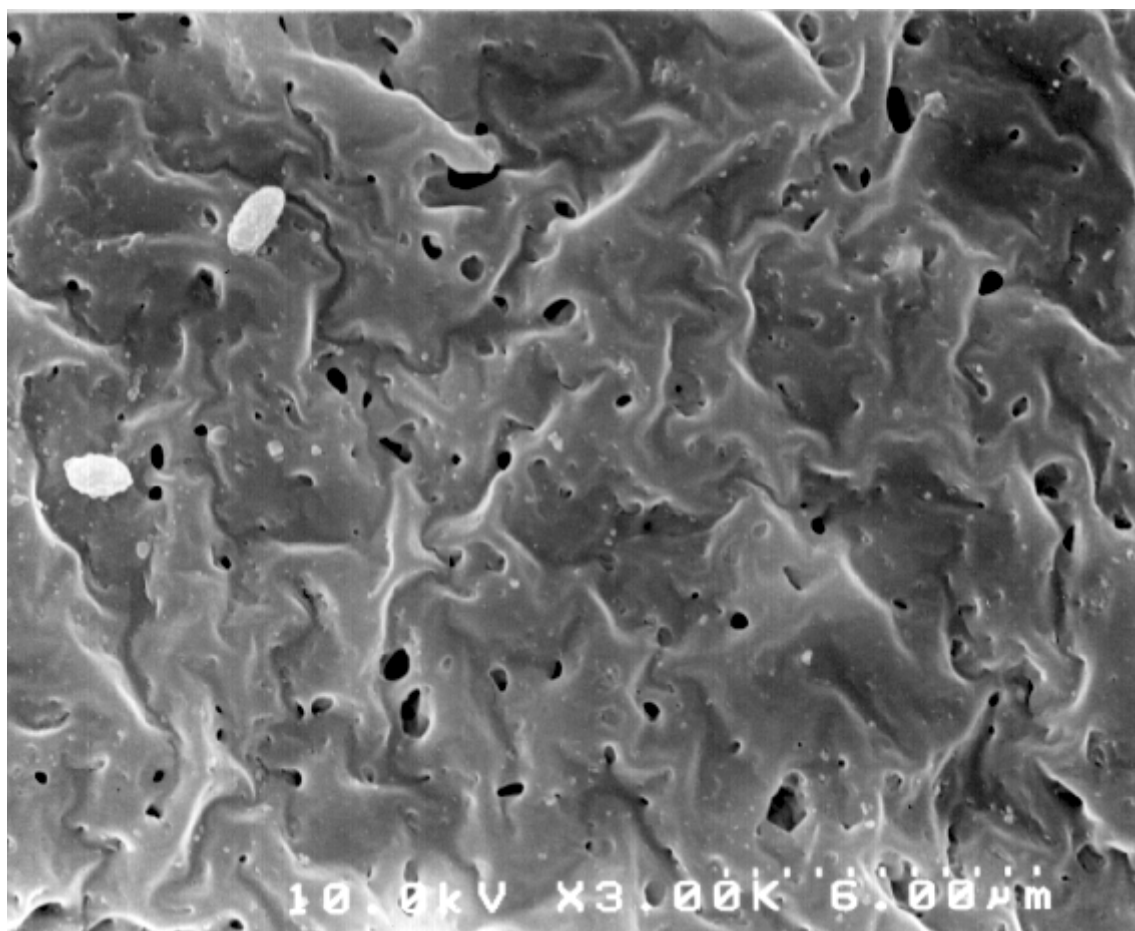


Photo. 2 Scanning electron micrograph of network structure of latex film after pigment dissolution (Sample 4). Pores are collapsed due to coalesced latex.

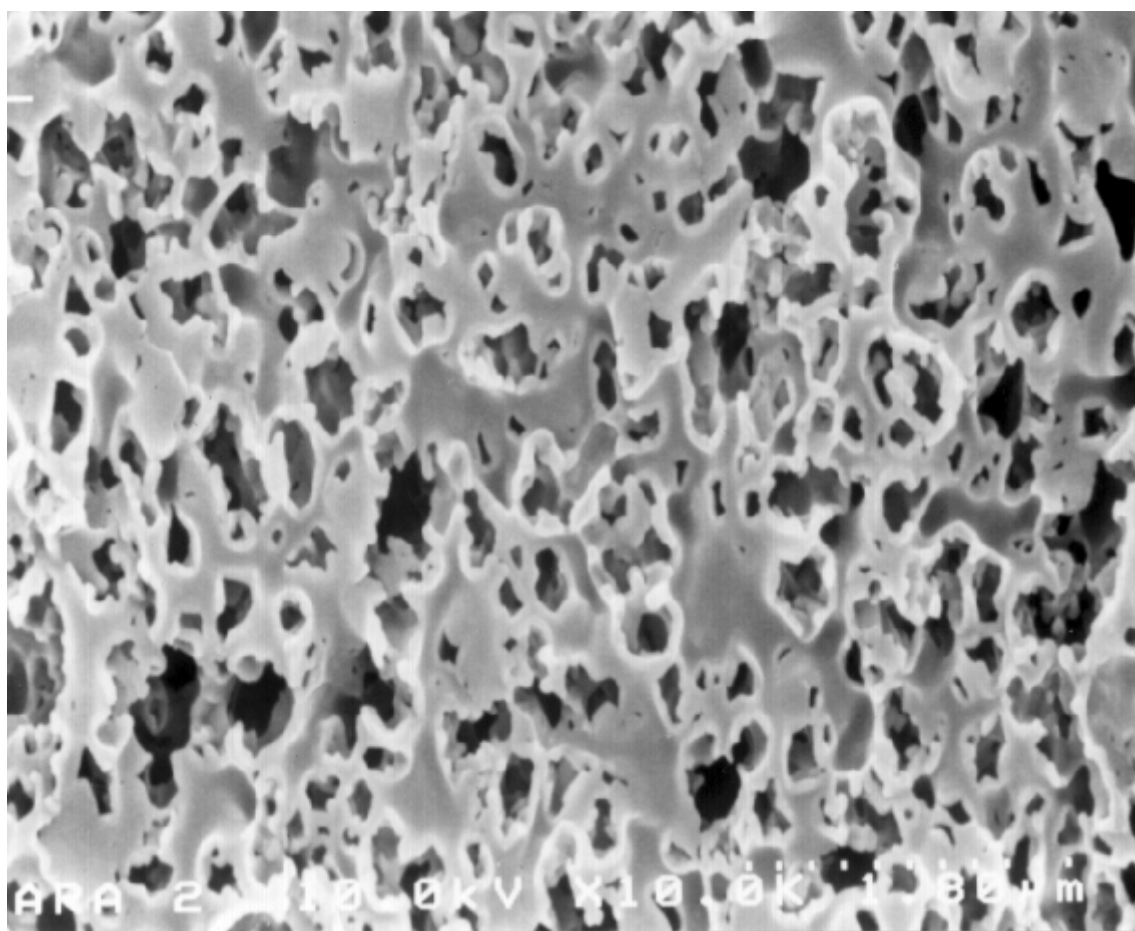


Photo. 3 Scanning electron micrograph of network structure of latex film after dissolution of calcium carbonate.

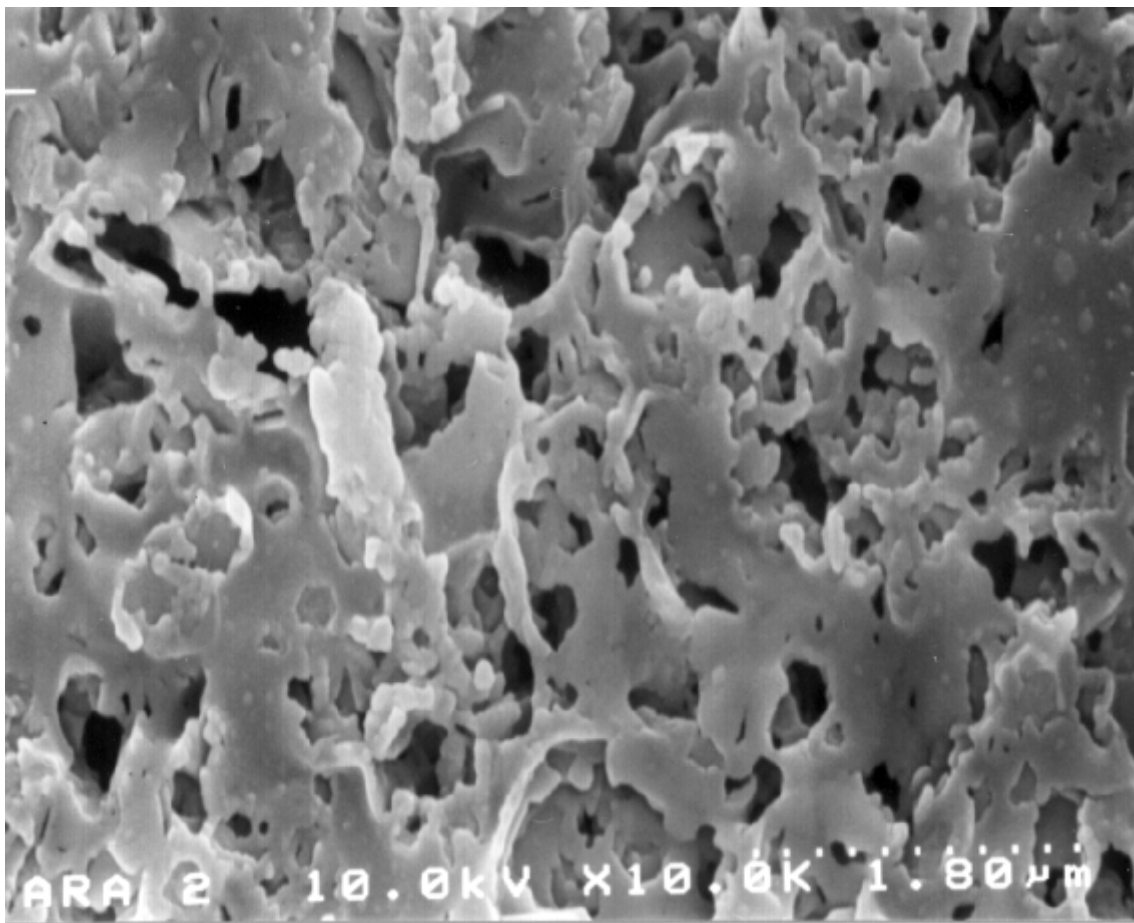


Photo. 4 Scanning electron micrograph of network structure of latex film after dissolution of kaolin.

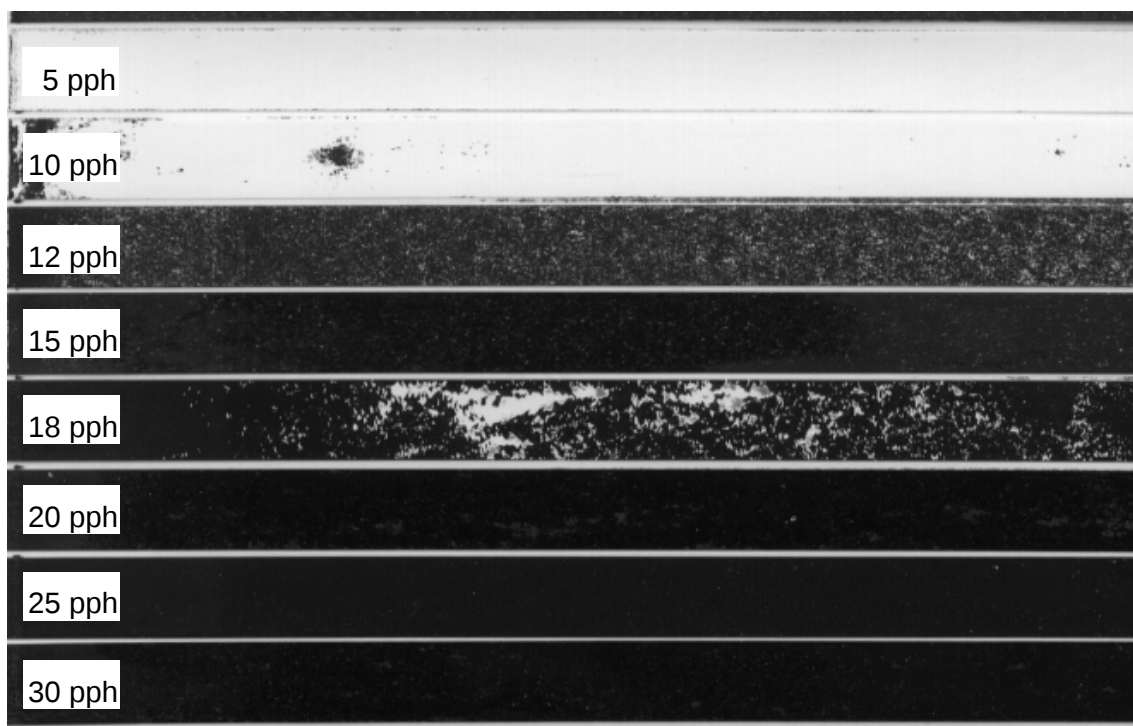


Fig.3 Coated paper samples subjected to printing test by RI tester. Figures designate SB-latex content. White area indicates picking occurrence.

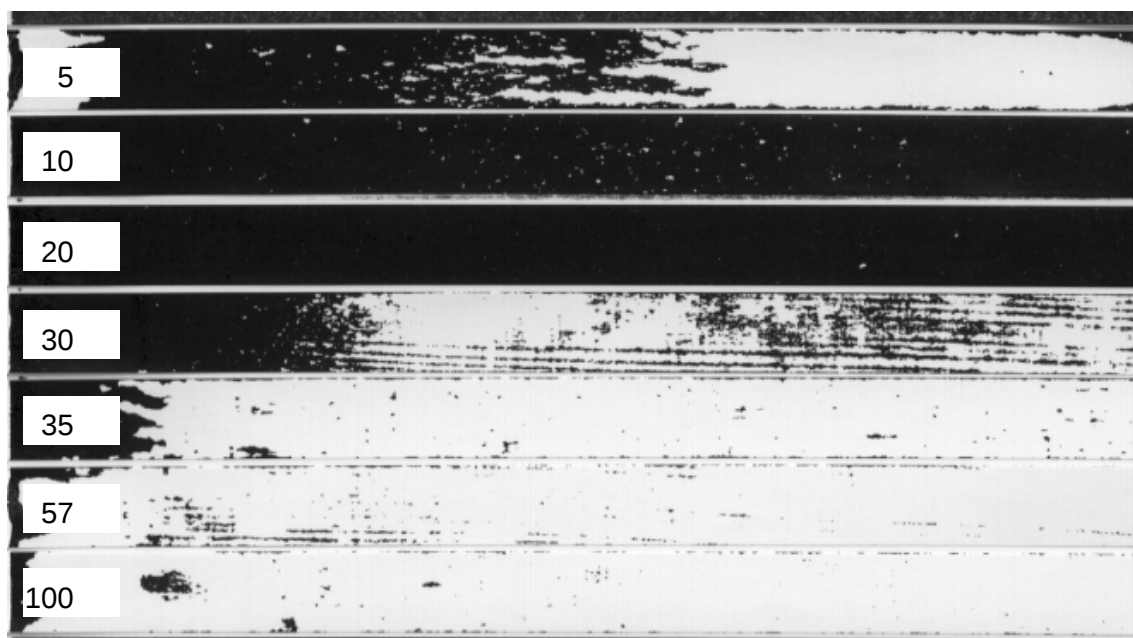


Fig. 5 Coated paper samples subjected to printing test by RI tester. Figures designate drying temperature of coated paper. White area indicates picking occurrence.