

論文

卵殻カルシウムパウダーを塗工用顔料に利用したインクジェット紙の特性評価*

Evaluation of Ink-Jet Paper Prepared with Eggshell Calcium Carbonate Powder as a Coating Pigment*

青島 駿**・江前敏晴**・磯貝 明**

Shun AOSHIMA**, Toshiharu ENOMAE** and Akira ISOGAI**

**Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8657 JAPAN

Abstract

A large amount of eggshells are discarded by the food industry, and their disposal by incineration or landfill involves considerable costs. In order to utilize this bioresource efficiently, the use of eggshell calcium carbonate (ECC) as a coating pigment for ink-jet paper was investigated. ECC was found to have high adsorption ratio for magenta dye, which suggests that it can be a complementary pigment for silica that has widespread commercial use. A trial ink-jet paper prepared from ECC particles less than $1\ \mu\text{m}$ in diameter exhibited a higher color density than those prepared from particles with a diameter of $5\ \mu\text{m}$. The higher color density is presumably because of slow ink penetration into the paper and higher lateral spread on the paper surface, which result from the packed structure associated with the broad particle size distribution and high dispersibility of the ECC particles. Further, in the printing test, ECC particles less than $1\ \mu\text{m}$ in diameter led to severe bleeding, as implying the same mechanism as for the higher color density. However, the ECC-coated surface exhibited higher hydrophilicity than those coated with precipitated calcium carbonate (PCC); the higher hydrophilicity is a result of a lower contact angle with water. Consequently, the formation of microaggregates of ECC particles would be expected to enhance the color density and lead to low bleeding.

1. 緒言

鶏卵の殻である卵殻は、家庭ゴミになるだけでなく、産業的にも年間約 20 万トンが廃棄物となる。そのうちの 80% は処分費用をかけ、焼却、埋め立て処分にされるのが現状であり、有効に利用する方法が社会的に広く望まれている。卵殻を構成する主成分は炭酸カルシウムであるが、生物が作るバイオミネラルの 1 種であり、タンパク質（アルブミン）の皮膜が付いている。そのような組成のために、卵殻のカルシウムは消化吸収性が良好であり、その他のカルシウム源と比べても骨密度をより高める効果を示すことが骨粗鬆症モデル動物において認められており、医学・栄養学的にみて機能性の高い天然カルシウム素材とも言え

る¹⁾。このような目的をもった食品用の添加剤としての利用の他は土壌改良剤として利用する程度に過ぎないため、バイオマス資源として材料分野への有効利用が期待されている。

一方、先端的印刷メディアの一つであるインクジェット紙は、通常の紙を原紙として、この上に白色の鉱物性顔料を少量のバインダとともに塗布・乾燥して得られる。白色顔料として最もよく使われるのはシリカであるが、シリカは非常に高価で炭酸カルシウムの約 10 倍の価格である。しかし、シリカは家庭用インクジェットプリンタに使用される水性インクに適した特性を示す。高い親水性および一次粒子が凝集した空隙率の高い構造のためにインクを速く吸収させることができ、また大きい比表面積を有しているために、顔料粒子表面に吸着した多くのカチオン性ポリマーがインクに含まれるアニオン性染料と効率よくイオン結合し、インクのにじみを抑える。このシリカを安価な

* 2011 年 2 月 28 日受理

** 東京大学大学院農学生命科学研究科
(〒 113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1)

炭酸カルシウムで代替できるよう、同じ炭酸カルシウムの中でも親水性が高いバテライト形結晶の安定した合成条件の検討とそのインクジェット印刷適性の検討をこれまでに行った^{2,3)}。本研究では、これまでの知見を元に、バイオミネラルとしての卵殻をインクジェット塗工紙用の顔料として活用することを試みた。炭酸カルシウム顔料としての適性が卵殻を粉碎して得られた粒子にあるかどうかを、粒子の表面化学特性、親水性および空隙率の高い凝集体という構造的な観点から検討した。

現状では産業廃棄物となっている卵殻を、インクジェット紙に適した炭酸カルシウムに改質して、高価な顔料であるシリカ等の代わりにインクジェット用紙に活用できれば、紙製品のリサイクル率は非常に高くなる。紙を従来にもましてさらに進歩した環境調和型の材料にすることが本研究の最終的な目標である。

インクジェット紙への応用に関する研究では、ホモジナイザーで破碎分散することによって卵殻膜を剥離させ、それをフローテーションで分離除去して得た約 $3\mu\text{m}$ 径の炭酸カルシウムだけを利用した研究があり、シアン、マゼンタおよびイエローの色濃度が向上したが、ブラックインクの濃度および光沢度が低下したことを報告している⁴⁾。これに対し、本研究では卵殻膜のタンパク質を染料インクの化学的な吸着サイトとして利用することにより色濃度を高めることを検討するため、卵殻膜を取り除かず用いた。その卵殻カルシウムの基礎的な物性と試作インクジェット紙の印刷適性の関係を調べた。

2. 実験

2.1 試料

微卵殻粉（以下、卵殻カルシウム、Eggshell calcium carbonate = “ECC” と呼ぶ）はタンパク質からなる卵殻膜を取り除かずに調製した粒子で、粒径 11.0 、 $5.0\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m}$ 以下の3種類（提供：キューピー）の試料を用いた。比較のために、合成による軽質炭酸カルシウム（白石工業製 Brilliant-15）を用いた。この炭酸カルシウム（以下、“PCC” と呼ぶ）の粒径は $0.50\mu\text{m}$ である。卵殻膜の効果を見るためには、卵殻膜を取り除いた卵殻カルシウムを比較対象とすべきであるが、卵殻カルシウムのインクジェット印刷適性の水準が不明であるため、本研究では、PCC 塗工紙と市販シリカ塗工インクジェット紙と比較した。

2.2 炭酸カルシウムの粒子特性

各炭酸カルシウムの粒子形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、炭酸カルシウムの結晶形をX線回折パターンから同定した。

2.3 ゼータ電位、電気伝導度および等電点

分散液中での荷電状態を知るため、ゼータ電位を測定した。ゼータ電位測定は、Malvern 製 Zetasizer を使って行った。電気伝導度および等電点の測定は、オートビュレット、pH メータ、電気伝導度計（東亜ディーケーケー製 自動滴定装置 AUT-501）を使って行った。卵殻カルシウム 1.00g を採取し、水 69.00g を加え、 1.43% 分散液を調製した。この分散液に対し、塩酸を使ってpHを下げて酸性側から滴定を行う方法を試みたが、主成分である炭酸カルシウムが酸に溶解するため、タンパク質の解離特性を調べることができなかった。そこで水酸化ナトリウム水溶液によりpH11程度に調整し、攪はんしながら 0.01mol/L の塩酸を 0.5mL/min の速度で滴下し、pHと電気伝導度を30秒ごとに記録した。

2.4 染料の吸着量測定

インクジェット用の染料インクがどの程度炭酸カルシウム粒子表面で定着するかを調べるため、染料吸着試験を行った。マゼンタ（Reactive red） 30ppm 、シアン（Direct blue） 20ppm 、イエロー（Acid yellow） 16ppm のインクジェットインク用染料（クラリアント製）水溶液各 10g に対し、卵殻カルシウムおよびPCC各 0.50g を添加し、攪はんを1時間行い、24時間静置した後遠心分離して得た上澄み液、すなわち非吸着染料溶液の吸光度を、紫外可視分光光度計（島津製作所製 UV-1700）により測定した。各色に対応する吸光度のピークを示す波長は、順に 540nm 、 661nm 、 427nm であり、その吸光度から Lambert-Beer の法則に基づいて各色の濃度を求め、染料吸着率を算出した。

2.5 インクジェット紙の試作と評価

卵殻カルシウム（粒径 $5\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m}$ 以下の2種類）および合成炭酸カルシウム顔料をそれぞれ用いてインクジェット紙を調製し、印刷適性を評価した。卵殻カルシウム顔料にポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウムを、Table 1の組成のとおり配合した塗工カラーをワイヤーバーコーター（YOSHIMITSU SEIKI 社製 YOA-B）を用い、市販の上質コピー用紙（FUJI XEROX Y942）に塗工した（1度および2度塗り）。

Table 1 Coating color composition in preparation for trial ink jet paper

Ingredient	Content, pph
Eggshell calcium with 5 or less than 1 μm in diameter	100.0
Sodium polyacrylate	0.8
Poly- vinylalcohol (PVA)	8.08
Deionized water	436.4
	(solids 15.9 %)

* “pph” stands for “parts per hundred of pigments”

これにインクジェットプリンタ (Canon ip7500) を用いて、ベタ印刷を行った。このプリンタでは全色とも染料インクを使って印刷を行っている。カラーメータ (TOPPAN 製 CS-CM1000) を用いて各色の印刷部分の色 ($L^*a^*b^*$) を測定し、市販のマット調シリカ塗工インクジェット紙 (三菱化学製 HG) の印刷部分との色の差を彩度差 Δc^* と明度差 ΔL^* で表した。なお、 Δc^* と ΔL^* は、試料での L^* 値、 a^* 値および b^* 値に対し、式 (1) および (2) のように表すことができる。ここで、添え字 0 をつけた値が市販インクジェット紙での色である。

$$\Delta c^* = c^* - c_0^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} - \sqrt{a_0^{*2} + b_0^{*2}} \quad (1)$$

$$\Delta L^* = L^* - L_0^* \quad (2)$$

表面の親水性を調べるため、接触角計 (協和界面科学製 DropMaster 700) を使って初期 3 秒間の水の接触角 (水 / 紙 / 空気の接触点における水滴の接線と紙表面がなす、水滴側の角度) 変化を調べた。卵殻カルシウムを塗工した試料では、粒径 $5.0 \mu\text{m}$ の粒子を用いた。

また同一文字の面積を比較し、文字のにじみを評価し

た。文字 “2” を上記インクジェットプリンタで印刷した。背景はイエロー、文字はブラックのインクを使用した。光学顕微鏡 (OLYMPUS 製システム生物顕微鏡 BX50) により拡大し、画像部の撮影は顕微鏡用デジタルカメラ (OLYMPUS 製 DP20) を用いて行った。撮影の際の照明は反射光を用いた。得られた画像は、部分画像分割法によって 2 値化し、その文字部分の面積を数値化し、にじみの程度を比較した。

3. 結果と考察

3.1 卵殻カルシウム粒子の特性

粒子形態の観察では、Fig.1 (a) に示すように卵殻カルシウム粒子表面には、通気の役割を考えると考えられる約 300 nm 径の多数の孔が存在していることがわかった。これは粒子の比表面積が大きいという意味では凝集体構造が示す性質に近く、インク吸収性が高く染料が吸着する面積が大きいと考えられ、インクジェット紙向け顔料としては優れた性質となる可能性がある。炭酸カルシウム粒子の SEM 写真を Fig.1 (b) および (c) に示す。 $1 \mu\text{m}$ 以下に

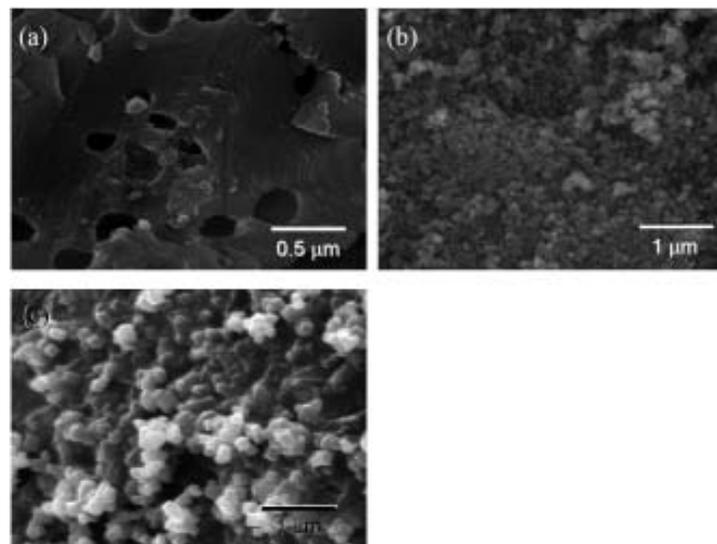


Fig.1 Scanning electron micrographs of (a) $11 \mu\text{m}$ ground eggshell calcium carbonate (ECC), (b) less than $1 \mu\text{m}$ ECC and (c) precipitated calcium carbonate (PCC) particles.

粉碎した卵殻カルシウムは凝集が少なく、一次粒子も合成炭酸カルシウムより小さい。Fig.2は、卵殻カルシウムおよびPCCのX線回折パターンを示す。線源はCu-K α 線である。回折角を見ると、 $2\theta = 29.3^\circ$ 付近に強いピークがあり、両者ともカルサイトの結晶形を有することが確認できた。

ゼータ電位は、卵殻カルシウム ($5\mu\text{m}$) が -1.76mV で、PCCが -1.55mV であった。両者は類似した静電的特性を示しており、水中での荷電が示す作用としてはほぼ同等であるが、インク染料に対して特異的な吸着を示せばゼータ電位とは関係なく高画質となる可能性がある。

等電点測定の結果をFig.3に示す。等電点は5.75 mLの0.01 mol/L塩酸を加えた点にあり、 $\text{pH} = 9.32$ であった。またアミノ基量は、塩酸2.14 mLを消費したことから、卵殻カルシウム単位質量当たりの計算では 0.0214mmol/g

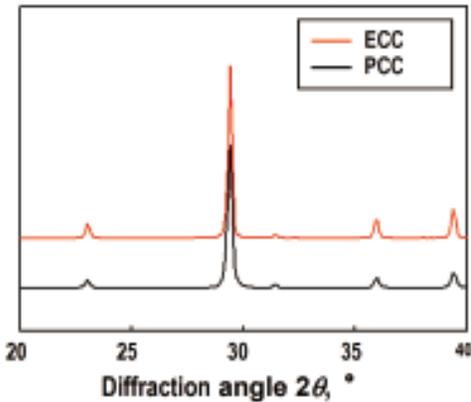


Fig.2 X-ray diffraction patterns of ECC and PCC.

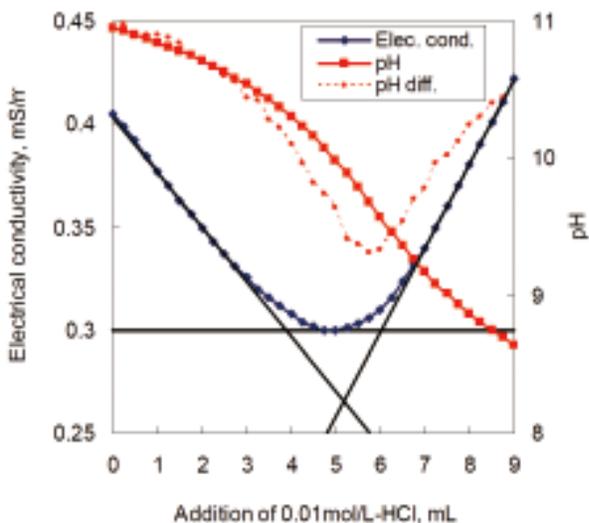


Fig.3 Changes in electrical conductivity, pH, and differential pH of an aqueous dispersion of ECC particles of 1.00 g.

であることになる。卵殻カルシウムのうちの約5%がタンパク質であると仮定すると、タンパク質当たりのアミノ基量は、 0.43mmol/g となる。アミノ基は、水中では一部が解離し、 $-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ の平衡反応となる。卵殻カルシウムをイオン交換水に分散させると炭酸カルシウムが一部溶解し、 pH 約9.4の弱アルカリとなる。これよりもアルカリ側では平衡が左に偏った状態にあるが pH 9.4に近づくと右に動いて正の電荷を持つようになる。しかしさらに pH を下げるとアミノ基はほとんどが $-\text{NH}_3^+$ となり、 H^+ と共存する。卵殻カルシウムの特異性は、この時点で炭酸カルシウムが溶解することにある。 pH が9を下回る頃から卵殻カルシウム粒子が凝集体を作り出し、同じ攪はん力でマグネチックスターラーによる攪はんを続けていても沈殿物が生じる。これは、炭酸カルシウムの溶解により生成した炭酸イオン CO_3^{2-} あるいは炭酸水素イオン HCO_3^- が $-\text{NH}_3^+$ と会合したことにより粒子間の凝集が促進されたからではないかと推測される。もっとも生合成経路として、タンパク質に炭酸イオン CO_3^{2-} あるいは炭酸水素イオン HCO_3^- が会合し、カルシウムイオン Ca_2^+ が供給されることにより卵殻を形成していると考えられ、この経路の逆を進んでいるに過ぎないのかもしれない。いずれにしろ炭酸カルシウム顔料の塗工カラーは通常 pH 10程度のアルカリ側で調製するため、 $-\text{NH}_3^+$ がインク中のアニオン染料を固定する働きを担う可能性を示唆するものであった。

染料の吸着率測定結果をFig.4に示す。粒径 11.0 および $5.0\mu\text{m}$ の卵殻カルシウムを浸漬した吸着試験では、80%近い染料吸着率を示した。合成炭酸カルシウム(粒径 $0.5\mu\text{m}$)が30%程度であるの比べ、はるかに吸着量が多く、卵殻カルシウムを用いるインクジェット紙では高い定着性、耐水性が期待された。シアン染料の吸着率は、卵殻カルシウム試料も合成炭酸カルシウム試料も80~90%であり、イエロー染料は逆に卵殻カルシウムの方が低い吸着率を示す傾向にあった。一般にシリカはマゼンタ染料の吸着率が低いことを考えると、相補的に使用できると言える。

PCCと比較したときの卵殻カルシウムの特徴は、分散性がよく、粉碎によって $1\mu\text{m}$ 以下の微粒の顔料が得られるということである。分散性のよい微粒は、スラリー粘度を低くすることができるため、高濃度で塗工ができ、乾燥コストを低減できるという操業上の大きな利点がある。しかし、 $11\mu\text{m}$ 粒径および $5\mu\text{m}$ 粒径の卵殻カルシウム試料のイエロー染料吸着率は、合成炭酸カルシウムの半分以下であった。染料吸着には選択性があり、表面にあるタン

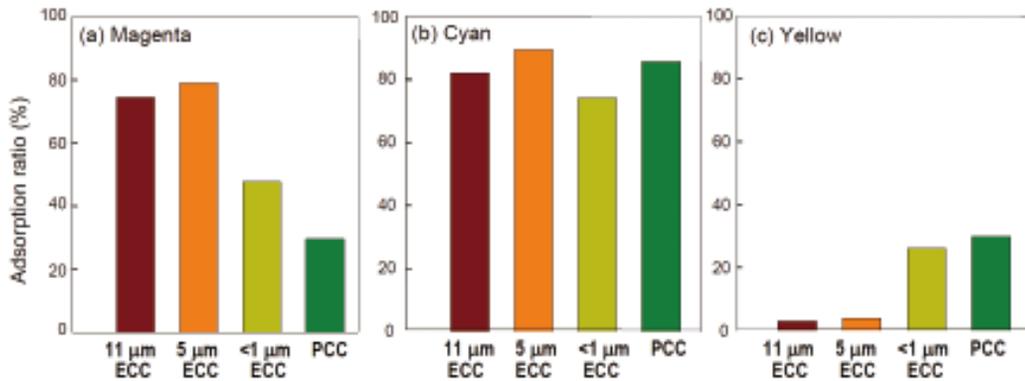


Fig.4 Ratios of absorption of (a) magenta, (b) cyan, and (c) yellow dyes on ECC and PCC particles surfaces.

パク質だけでは十分にイエロー染料を吸着することができないため、カチオン性の定着剤の助けが必要と考えられる。

3.2 試作インクジェット紙の印刷適性

試作インクジェット紙表面のSEM写真をFig.5に示す。粒径1 μm 以下の卵殻カルシウムを用いた塗工紙は、粒子間空隙が小さく、インクを吸収する空隙を毛管と考え、その半径が非常に小さいことを意味している。通常炭酸カルシウム顔料は水に対する分散性が低く、大きい凝集体を作る傾向にあるが、卵殻カルシウムは、分散性がよいことが特徴の一つと言える。一方、シリカを用いた市販紙は、凝集体が5 μm 程度の大きさであることがわかる。シリカを用いた市販紙と比較した色濃度を、明度差と色彩差を両軸にとって示したのがFig.6である。ベタ印刷箇所の彩度差 Δc^* が高い方(各系列の右下にある点)から順に、卵殻カルシウム粒子の粒径1 μm 以下の2度塗り、1度塗り、同じく粒径5 μm の2度塗り、1度塗りの各塗工紙および原紙への印刷による色を示す。粒子径が細くなるほど、また塗工量の多いほど、色濃度が高くなり、発色に優れることがわかった。その効果は、塗工量より粒子径の影響の方が大きかった。

炭酸カルシウム塗工紙表面での水の接触角を炭酸カルシウムの種類間で比較した水滴投影像をFig.7に示す。液滴

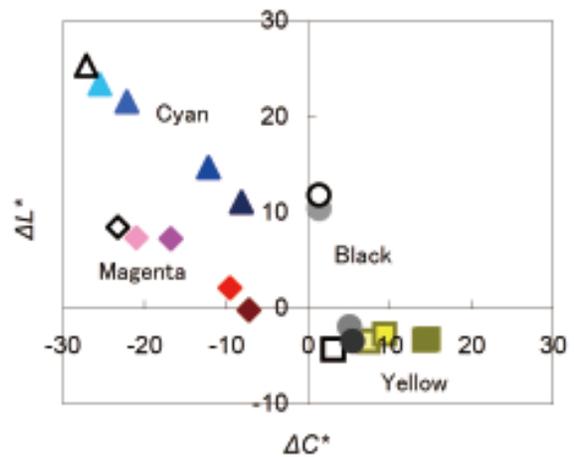


Fig.6 Color parameters increment of solid printed parts of ECC-coated ink jet paper from those of silica-coated paper commercially available. ΔL^* and ΔC^* mean lightness and chroma, respectively. Symbols are \diamond magenta, \triangle cyan, \square yellow, and \circ black. From the bottom-right to top-left, less than 1 μm ECC double coated and single coated, 5 μm ECC double coated and single coated, and basepaper are plotted for each series.

が丸くなるほど接触角が大きくなり疎水性が強いことを示す。Fig.8から分かるように、塗工原紙として用いた市販上質紙では接触角が3秒間約95°を保ち、サイズ剤の効果により疎水性を示した。卵殻カルシウム塗工紙では着滴

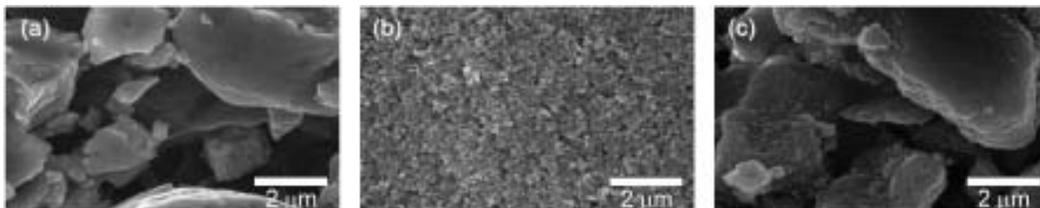


Fig.5 Scanning electron micrographs of trial ink jet papers (a) 5 μm ECC single coated and (b) less than 1 μm ECC single coated, and (c) silica-coated ink jet paper commercially available.

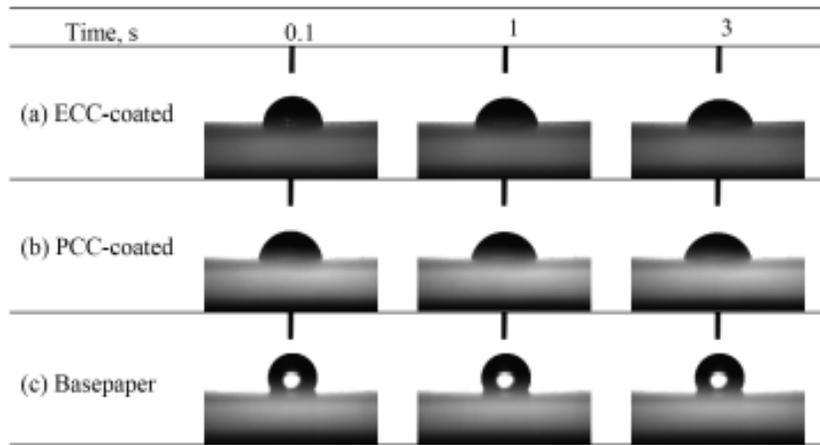


Fig.7 Projected water droplet shapes on ECC-coated paper (a), PCC-coated paper (b), and uncoated basepaper.

直後の 82.7° から3秒後には 70.2° まで低下し、PCC 塗工紙に比べ、初期の接触角が大きかったものの低下の速度が大きかった。

初期は卵殻カルシウム塗工紙の方が疎水性と判断されるが、塗工量が約 $2/3$ であったため疎水性の強い原紙（市販上質紙）表面が一部露出しておりその影響が大きく現れたが、3秒後には逆転したことがわかる。これは卵殻カルシウムが一般の軽質（合成）炭酸カルシウムよりも親水性が高いことを示唆している。卵殻カルシウムは粒子径が大きい割には高い親水性を示すため微粒化によりさらに特性を上げられるはずである。また親水性物質の添加などにより、より高い親水性を付与することも検討した方がよいと考えられた。一般にインクジェット紙用の炭酸カルシウムには微粒子分散型より凝集体型の粒子の方が優れているが、大きい染料吸着表面積を維持しつつ吸収速度を大きくするた

めというのがその理由である。

Fig.9 に示すように、にじみの大きさを示す文字面積は、粒子径の小さい卵殻カルシウム顔料の方が大きく、インクの吸収速度の低下により表面で横に広がったものと考えられた。 $5\ \mu\text{m}$ 粒径の卵殻カルシウムではにじみが少なかったが、濃度が下がる傾向が見られた。多孔質体である紙へ

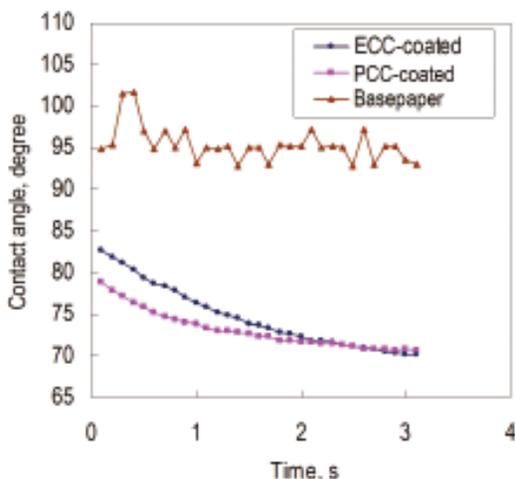


Fig.8 Changes in contact angle between water and three different paper surfaces.

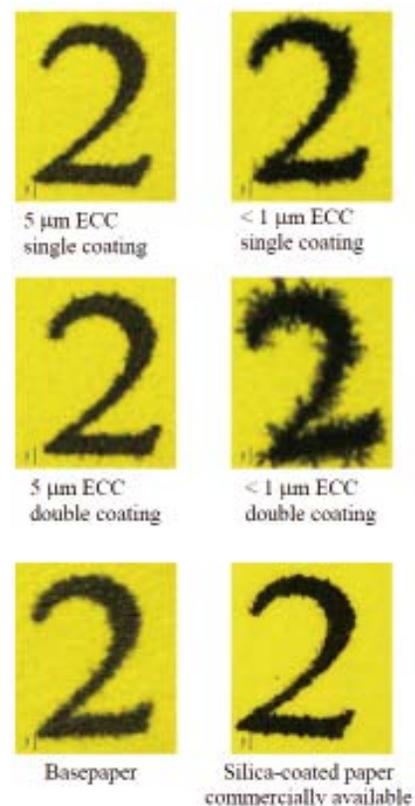


Fig.9 Optical micrographs of character "2" printed on ECC- or PCC- coated ink jet papers as compared to basepaper and silica-coated ink jet paper commercially available.

の液体浸透は毛管浸透であるため、粒径を制御した合成炭酸カルシウム粒子の実験においても、粒径が小さくなると浸透速度が小さくなることがわかっている^{5,6)}。液体の吸収速度は毛管のモデルでは半径の平方根に比例することを示す Lucas-Washburn 式により、毛管半径が小さくなる結果であると説明できる。インクの吸収が遅くなると表面に滞留するインクが多くなり、表面で水平方向に濡れ広がり続けるため、にじみが大きくなることがわかる。1 μm 以下の最も小さい粒径の炭酸カルシウム顔料を使用したインクジェット紙で顕著に見られる。顔料粒子表面の親水性が十分高ければにじみを抑えることも可能である。Fig.10 では Fig.9 に示す文字“2”の面積を比較している。一方、卵殻カルシウムの場合に表面のタンパク質に存在するアミノ基のアニオン性染料吸着能が期待されたが、文字“2”のにじみ面積から判断する限りでは染料の定着状態を示す吸着能は高くないようである。1度塗りより、2度塗り、5 μm の粒子より、1 μm 以下の粒子の方が、にじみが大きいことがわかる。

粉碎して調製した卵殻カルシウム粒子は、粒径分布が広いことが測定により確かめられている。粒径分布が広い場合は大粒子間を小粒子が埋めていく性質があり、また良分散性であることから、塗工層内では顔料粒子間の距離が小さく、すなわち空隙を作る毛管半径が小さくなることを意味する。そのため、液体浸透の原理からすれば毛管吸収速度を低下させることになり、その分インク滴がバルクの液体として紙面上に残る時間が長くなり、表面で広がり続け、にじむことになる。微細な凝集構造を作って、粒子間の空隙を大きくするか、界面活性剤などを添加して、接触角を

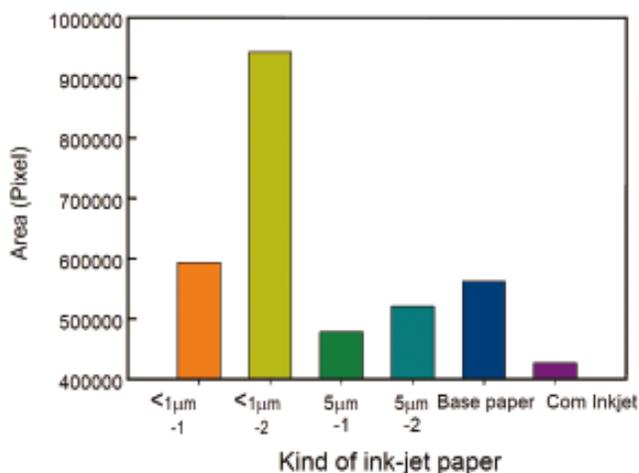


Fig.10 Areas of character “2” printed on ECC-coated ink jet papers, basepaper, and silica coated ink jet paper commercially available. The suffixes “-1” and “-2” mean single and double coatings, respectively.

下げて吸収速度を上げる技術が必要となる。これらは今後の課題である。

4. 結論

卵殻カルシウムは、マゼンタ染料の吸着量が大きい特徴を有することがわかった。シリカ(赤色染料の吸着能低い)の相補的インクジェット用顔料として利用できる可能性が示唆された。また試作したインクジェット紙では、粒径の小さい(1 μm 以下)卵殻カルシウムは色濃度が高く、発色がよいことがわかったが、これは紙の内部へと浸透する速度が小さく、紙表面での横の広がりの方が速くなるため、塗工層に多孔性を付与したり、インクの定着剤を補ったりすることにより、さらに高い印刷適性が期待できると言える。

インクの吸収が遅ければ印刷濃度が高くなる利点はあるが、インクがにじみやすいことが文字印刷試験でも明らかとなった。微凝集体を形成させることによって吸収速度を向上させながらにじみを低減させるような技術の確立が課題となるであろう。

謝辞

本研究について、(財)旗影会の平成18年度および平成20年度研究助成を受けた。卵殻カルシウムを提供して頂いたキューピー株式会社、吸着試験用の染料を提供して頂いたクラリアントジャパン(株)に謝意を表す。

本研究の一部は、2009年(社)日本印刷学会第122回春期研究発表会で報告した。

参考文献

- 1) 増田泰伸, *CLINICAL CALCIUM* **15** (1), 95-100 (2005).
- 2) Y. Mori, T. Enomae, and A. Isogai, *J. Imaging Sci. Tech.*, **54** (2), 1-6 (2010).
- 3) Y. Mori, T. Enomae, and A. Isogai, Proceedings of IS&T's NIP24, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, p.761 (2008).
- 4) S. Yoo, J. S. Hsieh, P. Zou, J. Kokoszka, *Bioresource Technology*, **100**, 6416-6421 (2009).
- 5) 松原 桂, 江前敏晴, 磯貝 明, 田近正彦: “表面化学特性を制御した炭酸カルシウム顔料を用いたインクジェット紙”, 日本印刷学会第120回春期研究発表会 講演要旨集, A-05 (2008).
- 6) K. Matsubara, T. Enomae, A. Isogai, and M. Tajika, Proceedings of IS&T's NIP24, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, p.753 (2008).