

コーティングカラーの変遷

70年代後半からのカラーとラテックス

J S R株式会社 高分子研究所

松井 尚

	頁
1. はじめに	2
2. 1970年代前半までの概要	2
3. ブレード塗工におけるカラー	3
3.1 高固形分化のカラー	3
3.2 高速塗工のカラー	6
3.3 オフ輪用のカラー	9
3.4 グラ輪用のカラー	10
3.5 その他の動き	11
4. フィilmトランスファー塗工におけるカラー	13
5. ダブル塗工におけるカラー	14
6. 非接触塗工におけるカラー	16
7. おわりに	17
8. 質問	17

この資料は、平成18年10月10日に開催された紙パルプ技術協会年次大会前日講演会「製紙産業技術30年の変遷」での講演記録を基にまとめたものである。資料中のすべての図の著作権は講演者に属し、無断使用・複製等をご遠慮ください。

講師略歴

1970年3月 名古屋大学工学部合成化学科卒業
1972年3月 名古屋大学工学部研究科修士課程終了
1972年4月 日本合成ゴム株式会社（現JSR株式会社）入社
1972年5月 研究開発関係に従事（化成品関係）
1978年3月 研究開発関係に従事（ラテックス関係）
1994年2月 企画関係に従事（ラテックス関係）
1998年6月 研究開発関係に従事（ラテックス関係）
現在に至る

1. はじめに

カラーの変遷を初期から詳しく述べることは、大変難しく思います。私が塗工紙にかかわるようになったのは、ラテックスを通して1978年からです。したがって、1970年代後半から現在までの30年を対象としますが、70年代前半までについても少し触れ、そのあと、塗工方式別にカラーの変遷を述べてまいります。

2. 1970年代前半までの概略

さて、塗工紙の製造は1850年代にブラシコーターにより始まりました。日本での生産開始は、1910年代です。当時のカラーは、顔料として、クレー、サチンホワイト、硫酸バリウム、軽質炭酸カルシウムが使用され、接着剤は、にかわ、ゼラチンの使用から、カゼインに変わっていきました。固形分は25%から35%と低いものでした。例えば、クレー90部、サチンホワイト10部、カゼイン17部というような配合であり、当時サチンホワイトは、光沢と白色度向上の重要なコーティング材料であったようです。1900年代には酸化澱粉が開発されましたが、耐水性の乏しさが問題となりました。

1930年代に、トランスファーロールコーターが稼動しました。最初はマッセイコーターでした。日本では、1950年代に稼動しました。カラーへの要求は、ブラシコーター用と違い、高固形分化が必要で、粘性が問題になりました。そのために、カゼイン代替として、澱粉の利用が積極的に試みられました。そして、澱粉の耐水化剤として、1930年代にメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂などが開発されました。

1930年代後半には、エアナイフコーターが稼動しました。ブラシコーターのカラーがそのまま使用でき、原紙の耐水性が低くてもよいということから拡大していきました。日本では、1955年から1960年に普及しています。

そして、1940年代にブレードコーターが開発され、1960年代に普及しました。日本でも、1960年から稼動しました。ブレードコーターは、高速塗工が可能なために普及しました。しかし、当時はアート紙中心の時代であり、ブレードコーターは一度に多くの塗工量を乗せることが難しいということもあり、他のコーターと

1. はじめに

カラーの変遷を初期から述べることは難しい。

私のラテックスを通しての経験 - 1978年から

→ 1970年代後半から現在までの約30年を対象に述べたい。

1. はじめに

2. 1970年代前半までの概略



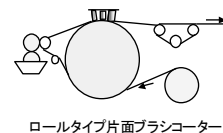
- 3、ブレード塗工におけるカラー
- 4、フィルムトランスファー塗工におけるカラー
- 5、ダブル塗工におけるカラー
- 6、非接触塗工におけるカラー

7. おわりに

2. 1970年代前半までの概略

■ ブラシコーターとカラー

塗工紙の製造
1850年代にブラシコーターより始まる
日本での生産開始は、1910年代



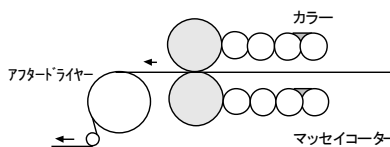
当時のカラー

顔料	クレー、サチンホワイト、硫酸バリウム 軽質炭酸カルシウム	処方例	
接着剤	膠、ゼラチン → カゼイン	クレー	90
固形分	25~35%	サチンホワイト	10
		カゼイン	17
		蠟石酸	1

サチンホワイトは、光沢と白色度向上の重要なコーティング材料
1900年代に酸化澱粉が開発 - 耐水性の乏しさが問題

■ トランスファーロールコーターとカラー

1930年代に、トランスファーロールコーター(オンマシン)稼動
最初はマッセイコーター、日本では1950年代に稼動

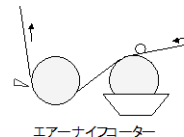


カゼイン代替として、澱粉の利用 (固形分↑)

澱粉の耐水化
→ 1930年代 メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂

■ エアーナイフとカラー

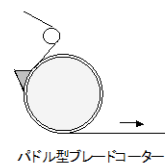
1930年代後半、エアーナイフコーター稼動
ブラシコーターのカラーが使用可
原紙の耐水性能が低くても良い → 拡大
日本では、1955~1960年に普及



■ ブレードコーターとカラー

1940年代に開発され、1960年代に普及
日本も1960年から稼動

高速塗工可能
単独 or 他のコーターと組合わせて使用
単独の場合はコート紙中心



カラーへの要求: 高固形分化、機械的安定性

組み合わせで使用されることも少なくありませんでした。単独の場合はコート紙(アート紙でなく)向けであったようです。カラーへの要求は、高固形分化できること、そして、機械的安定性が求められました。

バインダーについて述べますと、1950年代にラテックスが使用されましたが、最初は塩化ビニリデンでした。SBRラテックスは、1950年代後半から使用されています。そして、1960年代後半にカルボキシ変性ラテックスが開発され、大幅に機械的安定性、接着力が向上しました。因みに、弊社は、1963年にSBRラテックスの販売を開始しています。そして1970年ごろ、カルボキシ変性ラテックスを上市し、1973年にオフ輪用のラテックスを上市しています。澱粉に関しては、1950年代前半に酵素変性澱粉の技術が確立しました。そして、1960年代にリン酸エステル化澱粉が開発されています。

1970年ごろのカラーの処方例を右に示します。ブレード用、エアナイフ用、ロールコーター用とありますが、いずれもクレーが85%-90%と多く、バインダーの使用量も多く、カゼインがかなり重要な位置を占めていました。

ここから1970年代後半の本論に入ります。ここからは、塗工方式別に述べていきます。

3. ブレード塗工におけるカラー

まず、ブレードコーターにおけるカラーの変遷についてです。ブレード塗工は年代を追うごとに、高速化・広幅化して発展していきました。70年(以後1970年を70年と省略して表記)代後半に微粒GCC(重質の炭酸カルシウム)の技術が確立し、高固形分化されていきました。80年代に高速塗工化が進み、その結果、印刷モトルや操業トラブルが多発し、その対策が取られました。また、70年代後半にオフ輪印刷が本格化し、耐ブリストア性向上対策が取られました。そして、同じく70年代後半には、グラビア輪転用紙の専抄化が進み、ミスドットや操業性の向上対策が取られました。

3.1 高固形分化のカラー

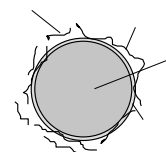
最初に、高固形分化のカラーについて話します。微粒の重質炭酸カルシウム(GCC)の製造技術は、70年代後半に確立し、80年代に中性抄紙化とともに利用が進

■ ラテックス

1950年代に、ラテックスを使用 塩化ビニリデン
SBRラテックスは、1950年代後半から
1960年代後半、カルボキシ変性ラテックスが開発
→ 大幅に機械的安定性、接着力が向上

(JSR)

それまでは輸入ラテックス(DOW)



1963年 SBRラテックス販売開始 JSR0660
1970年頃 カルボキシ変性ラテックス JSR0667を上市
1973年 オフ輪用ラテックス JSR0694を上市

■ 澱粉

1950年代前半に酵素変性澱粉の技術確立
1960年代に磷酸エステル化澱粉の開発

■ 1970年頃のカラー処方例

クレー80部以上、バインダー量多
カゼインが重要

コーター	顔料	バインダー	助剤	固形分
トレーリングブレード	クレー 90部、 炭酸Ca 10部	変性澱粉 10部 ラテックス 8部	ピロ磷酸ソーダ* 0.3部 ステアリン酸Ca 少量 耐水化剤 少量	55~65%
エアナイフ	クレー 85部 炭酸Ca 5部 サチン白 10部	カゼイン 13部 ラテックス 7部	ピロ磷酸ソーダ* 0.3部 アンモニア水 0.05部 炭酸ソーダ 0.1部 消泡剤必要量	35~40%
チャンピオンコーター	クレー 90部 二酸化チタン 10部	カゼイン 5~10部 ラテックス 10部	ピロ磷酸ソーダ 0.3部 アンモニア水 0.05部 炭酸ソーダ 0.1部 消泡剤必要量	40~55%

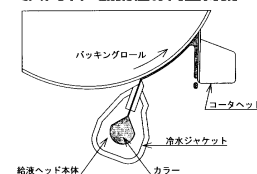
*あるいはヘキサメタ磷酸ソーダ

「仕上げ・化繊紙・合成紙・塗工」紙パルプ技術協会編(1970年刊)

3、ブレード塗工におけるカラー

ブレード塗工は、年代を負う毎に、高速化、広幅化して発展

- 70年代後半に 微粒GCCの技術確立 → 高固形分化
- 80年代に 高速塗工化 → 印刷モトル、操業トラブル対策
- 70年代後半から オフ輪印刷本格化 → 耐ブリストア性向上対策
- 70年代後半に グラビア輪転用紙の専抄化 → ミスドット/操業性の向上対策
- その他
顔料、ラテックス、PPの各変化発展



みました。GCC は、クレーと比べますと圧倒的にハイシエア粘度が低く（右図）、高固形分化、あるいは高速塗工化を可能にさせました。高固形分化により乾燥エネルギーを低減できる大きな利点があります。79年、それについて Huggerberger 等が発表しました。右図のように、クレーからなる 58% のカラーと微粒の GCC からなる 72% のカラーを比べ、エネルギー所要量がかなり低減できることを示しました。

GCC を使うことの最大の懸念は、白紙光沢、平滑性の低下でした。しかし、カオリンに比較して、固形分を上げると光沢の向上が大きいことが分かり、そのかなりの部分の懸念が払拭されました。右図がよく引用されます。GCC の場合は、例えば 58% から 73% にしますと、かなり光沢が上がります。さらに、白色度が向上し、バインダー所要量を減少させることができます。保水性とインク受理性は低下しますが、種々の工夫から克服されていきました。

80年頃の高固形分化処方、および通常処方の例を右に示します。当時の高固形分化処方、カオリンと GCC が半々程度、そして固形分は 66% - 67% 程度が多かったと思います。また、澱粉の減量も進みました。当時、通常処方でも最も広く用いられていたラテックスは、例えば、JSR0692 でブタジエンとスチレンがおよそ 40 対 60 で、ガラス転移点 (T_g) は低め、粒径は 172 nm と大きめでした。

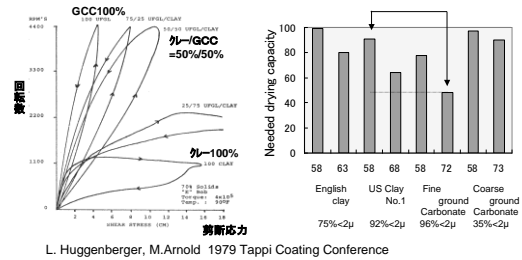
ところが、高固形分化処方になりますと澱粉の使用量が減少し、その結果、紙の剛度が低下することから、剛度の良好なラテックスが求められるようになりました。例えば、T_g が 17°C と高く、粒径を少し小さめにした JSR0646 のようなラテックスが開発されました。今日では強度志向が強くなり、このようなラテックスはもう使用されなくなっています。ラテックスの固形分は、当時は 48% と 50% でしたが、50% が大勢になりました。そして、55% の製品も一時上市したことがあります。

カラーの高固形分化、高速塗工化に伴い、ブリーディングが問題になり、ブリーディングとハイシエア粘度や脱水挙動との関係が種々議論されました。右図は、84年に Engström らが発表した実験ですが、あるハイシエア粘度以上になるとブリーディングが発生することを示しています。また、86年に Hofman 等は、脱水挙動との関係に注目し、脱水が早い順にブリーディング

3.1 高固形分化のカラー

■ 微粒重質炭酸カルシウム (GCC)

70年代後半に製造技術確立、80年代に中性抄紙化と共に利用が進む
HS粘度が低く、高固形分化(乾燥エネルギー低減)・高速塗工化可能



L. Huggerberger, M. Arnold 1979 Tappi Coating Conference

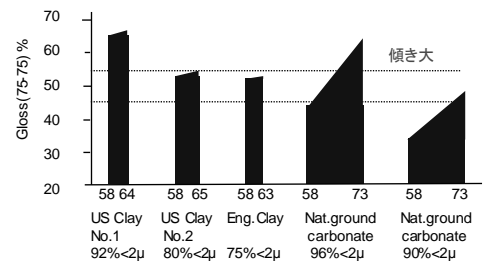
GCC: 白紙光沢と平滑性の低下の懸念

→ カオリンに比較し、固形分アップに対する光沢アップが大

白色度向上、バインダー所要量減。保水性とインク受理性は低下

表面エネルギー:
カオリン 500-600J/cm² Calcite 75-80J/cm²

L. Huggerberger, M. Arnold 1979 Tappi Coating Conference



■ 80年頃の高固形分化の処方例

(高固形分化処方)

1級カオリン/GCC=50/50
澱粉/Latex=2/12
固形分=67%

(通常処方)

1級クレー/粗GCC=80/20
澱粉/Latex=5/12
固形分=62%

澱粉減も進む

当時の典型的な
JSRラ
テックス

	T _g	ゲル含量	粒径
JSR0692	-12°C	83%	172nm

(ブタジエン/スチレン ≒ 40/60)

■ ラテックスへの要求

澱粉減 → 剛度の良好なラテックス
T_g 高め、不均一系等

剛度の良好な
JSRラテ
ックス

	T _g	ゲル含量	粒径
JSR0646	17°C	58%	130nm

ラテックス固形分 → 50%が大勢に、55%の製品も一時上市

■ ブリーディング

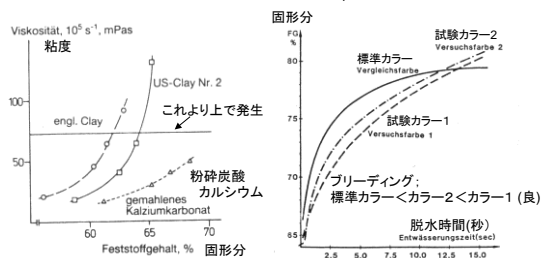
カラーの高固形分化、高速塗工化に伴い問題化

HS粘度、脱水挙動とブリーディングの関係が議論される

ブリーディングは一定以上のHS粘度で発生し、脱水の速い方が発生し易い

G. Engstrom Wochenblatt fur Papierfabrikation Nr6, 184, 1984

H.P. Hofman, A.von Raven Wochenblatt fur Papierfabrikation Nr8, 61, 1986



が発生しやすいと述べています。

カラーの流動性の測定についても、種々の工夫がなされました。ハーキュレス型粘度計は今でも使用されていますが、剪断速度が 10^6 sec^{-1} 以上での測定はできませんので、これ以上でも測定できる SDR や毛細管粘度計での測定が試みられました。弊社が当時考案・試作した SDR を右に紹介します。カラーをスリットの中に通しますが、スリットにはトランスデューサーが埋め込んであり、その 2 地点間の圧力損失を求めることができます。その圧力損失から、右の式に従い粘度を算出しました。これにより 10^6 sec^{-1} 以上の剪断速度下での粘度も測定でき、例えば GCC のカービタル 90 と一級クレーのウルトラホワイト 90 のカラーを測定しますと右のグラフのようになりました。

保水性の測定についても種々の工夫がなされました。それまで最も多く用いられていた方法は、カラーと原紙を接触させ、カラー中の水が原紙の反対側に到達するまでの時間を測定する方法、あるいは、傾斜のある溝にカラーを入れ、そこに原紙を乗せて、一定時間後にどの程度の深さまで固化しているかを調べる方法でした。80年代末になりますと AA-GWR 法が提案されて一般化し、今日に至っております。AA-GWR 法は、図のように原紙にカラーを乗せ、圧力、あるいは時間を変えて、その脱水量を測定します。また、92年には McGanity により、"Tortuosity" の概念が発表されました。それは、図のように保水性は脱水の経路が長いほど良好であり、板状の顔料は粒状の顔料より保水性が良好であるというものでした。

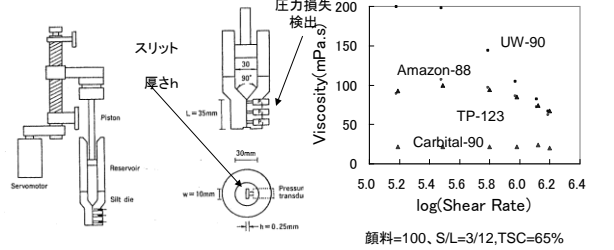
ブリーディングに関する種々の総説も発表されました。96年の Weigl の総説では、ブリーディングに及ぼす種々のパラメーターの影響が述べられました。例えばアスペクト比の大きい顔料はブリーディングにマイナスに働く。澱粉の使用はプラスに働くけれども、多すぎるとマイナスに働く。カラーの温度が高いと脱水が大きいため、マイナスに働く等です。これらをカラーの性質に還元して考えますと、結局のところ、ハイシェア粘度が高すぎないこと、流動挙動として、ダイラタンシーにならないこと、そして、保水性が良好なことに尽きてきます。そして、少量の澱粉使用系は良好ですが、澱粉を使用せず保水剤のみを使用する場合には、分子量の小さな保水剤を多く使用する系が良

■ カラー流動性の測定

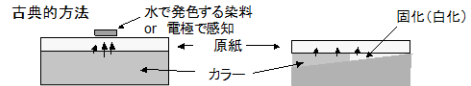
さらに高い剪断速度での測定 **Hercules型 → SDR、毛細管粘度計**
Tsuiji, Nitta, Sasagawa, Nojima 1990 Tappi Coating Conference

体積流量速度 Q スリットの厚さ h 2地点間 L の圧力損失 ΔP
剪断応力 $T = h\Delta P / 2L$ 、見掛けの剪断応力 $Ra = 6Q / wh^2$
真の剪断速度 $R = 1/3[2 + (\log Ra / \log T)] Ra$

$N: N = T/R$



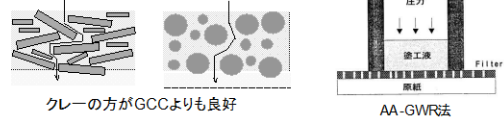
■ 保水性の測定



方法1: 水分が原紙に浸透して反対側に達するまでの時間を測定
方法2: 一定時間後に原紙を剥離し、固化している所までの深さを測定

80年代末に AA-GWR法 が提案・一般化 — 脱水圧力、時間を変えて測定可能

Tortuosity の考え方



S.E.Sandas, P.J.Salminen, D.Eklund 1989 Tappi Coating Conference
P.M.McGanity Paper Technology April 1992.15

14

■ ブリーディングに関する種々の影響

Weiglの総説から:

J.Weigl, A.Laber, O.Wittig Wochenblatt fur Papierfabrikation Nr5, 161, 1996

ブリーディングに影響するパラメーター(レンピー)	ブリーディングに影響するパラメーター(カー)
塗工顔料 <input type="checkbox"/> 粒径、高アスペクト比(-) <input type="checkbox"/> より大きな粒径(-) <input type="checkbox"/> 狭い粒径分布(-)	<input type="checkbox"/> より高い固形分(-) <input type="checkbox"/> 高いカラー温度(-) <input type="checkbox"/> 低い保水性(-) <input type="checkbox"/> 遅い脱水(+) <input type="checkbox"/> 高粘度(-)
バインダーとコバインダー <input type="checkbox"/> 合成バインダー(±) レオロジーと保水性次第 (-) <input type="checkbox"/> 顔料に親和性のあるバインダー (+)	<input type="checkbox"/> ダイラタンな流動挙動 <input type="checkbox"/> 繊維の含有(-)
(+) <input type="checkbox"/> 澱粉の使用(+) <input type="checkbox"/> 多過ぎる澱粉の使用(-) <input type="checkbox"/> コバインダー(+) <input type="checkbox"/> 高分子量のコバインダー(-)	

カラーの性質に還元して考えると、
OHS粘度、流動挙動、保水性が重要、
○少量の澱粉使用系は良好
○保水剤を使用する場合は、分子量の小さなものを多く使用する系が良好

好であることを示しました。

一方、常川等は99年にカラーの粘弾性を調べ、貯蔵弾性率 G' が小さく、保水性が良好な場合にブリーディングが少ないことを明らかにしました。因みに、 G' が小さいと、ブレードを押し上げる力は小さくなります。

ところで、ラテックスは、小粒径の方が、流動性、保水性が向上し、強度も向上します。そのために、ラテックスは時代とともにしだいに小さくなっていきました。90年代前半の多くのラテックスの粒径は120 nmから150 nmでした。93年に、私達は、粒径を135 nmから70 nmと小さくした場合にどのような利点を得られるかを発表しました。粒径135 nmのラテックス使用のカラーに比較して70 nmのラテックス使用のカラーは固形分を約2%アップしても、同じハイシェア粘度に留めることができること、また、塗工速度的には、粒径135 nmのラテックスを使用して1,000 m/minで塗工し場合を基準としますと、70 nmのラテックスを使用した場合は、1,400 m/minに塗工速度を上げて、同じ塗工圧で同じ塗工量に制御できることなどを明らかにしました。

3.2 高速塗工のカラー

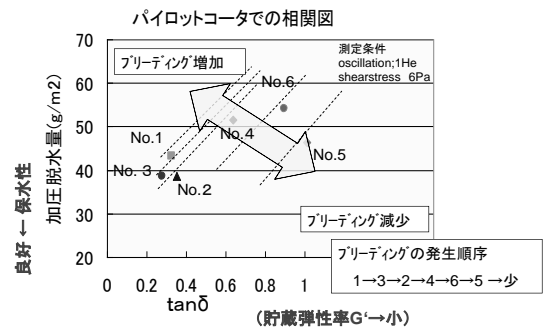
次に高速塗工のカラーについて話します。80年代に入り、印刷モトルの問題が多発しました。それは、マイグレーションとの関係で議論されました。マイグレーションの現象は早くから知られていました。51年に、Dappen等は、強熱乾燥すると澱粉が表層に多く分布し、着肉性やピッキングに悪影響を及ぼすと述べました。65年には、Heiser等が乾燥条件と固形分の影響について検討し発表しています。よく引用されるグラフですが、例えば低固形分で低速の乾燥では、ラテックスは原紙界面と表層にかなり多く分布しますが、高固形分で高速乾燥にするとその割合が少なくなり、均一に近くなることを示しました。当時、モトルのテストはK&Nインクやクロードインクを使用して判定するのが常でした。そして、モトルを防ぐための一般的見解は、表層へのマイグレーションを防ぐことであり、低い蒸発速度で乾燥すべきであるというのが定説でした。

モトルと当時のラテックスとの関係については、多くの場合、吸水着肉性の良好なラテックスが良好な結果を得ました。Tgが低く、ゲル含量が低く、粒径が大

■ カラーの粘弾性

常川、山崎 平成11年度紙パルプ技術協会年次大会(1999)

貯蔵弾性率(G')が小さく、保水性が良好 → ブリーディングが少ない



■ ラテックスの小粒径化

小粒径化 → 流動性、保水性、強度が向上

90年代前半 ラテックスの多くは、粒径120~150nm

松井、住本、宮本、渡邊、熊野 平成5年度紙パルプ技術協会年次大会(1993)

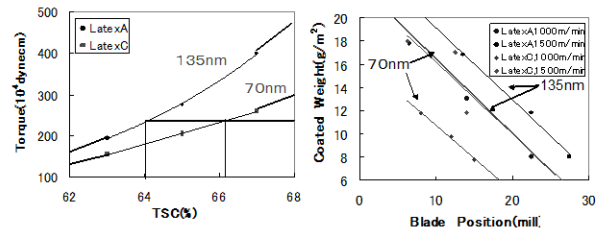
粒径 135nm → 70nm

70年代 200nm弱
現在 80~100nm

固形分を2%アップしても同じHS粘度に留められる。

1000 → 1400m/minにしても同じブレード圧で制御可能(CLC)

US1級カラー/GCC=70/30
澱粉/ラテックス=3/12



3.2 高速塗工のカラー

■ バインダーマイグレーション

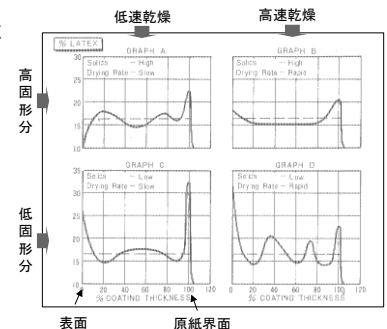
80年代に入り、印刷モトルの問題多発 → マイグレーションを議論

マイグレーションの現象は早くから知られていた。

Dappen Tappi J. 34(7) 24(1951)
強熱乾燥すると、澱粉が表層に多く分布

→ 着肉性、ピッキングに影響

E. J. Heiser
1965 Tappi Coating Conference
乾燥条件と固形分の影響について検討



きめのラテックスか、あるいは、弱カチオン基を導入したラテックスが良好でした。これらは、不動化が早く、マイグレーションしにくい傾向を示しました。例えば、弊社のラテックス JSR0693 は Tg が高くて剛度は高くなりますが、モトルが発生しやすく、Tg とゲル含量が低く、粒径が大きめの JSR0695 に切り替えるとモトルが改善されました。あるいは、弱カチオン基を導入した JSR0854 の使用によりモトルが改善しました。

モトルとマイグレーションの関係については、その後も議論され、Engström 等は、87 年に、蒸発速度及びバインダーマイグレーションの程度を減少するとモトルは悪化すると、それまでの定説を覆すような発表をしました。彼等は、表層のラテックス含有量を ESCA で測定し、表層にマイグレーションするラテックス量が多くなるほどモトルは少なくなると発表しました。均一に分布できないのであれば、表面に多くマイグレートさせて、表層の濃度を高くして、表層の分布差を少なくする方がよいということを主張しました。

一方、Aschan 等は 86 年に、臨界乾燥領域の考えを提唱しました。臨界乾燥領域とは、ウェットな表面に乾燥した部分が島の様に現れ、ついで、すべてがドライの状態になるまでの乾燥状態をいいます。この領域になるまでは強熱してもよいが、臨界乾燥領域に入ったときには強熱してはならないと述べました。

ある時点から、湿し水が不均一に吸収されることから発生する湿し水モトルと、バックトラップが不均一になることから発生するバックトラップモトルを区別して対処するようになりました。右は 80 年代末に弊社がモトル対策としてまとめたものです。モトルの種類を考えて、直接的な方法と対症療法的な方法とに分けて考えました。直接的な方法は、湿し水モトルもバックトラップモトルも、いずれも、バインダーの分布ムラ、あるいは、厚さムラがあるから起きるので、これをなくす、あるいは軽減しようとするものです。不動化を早めて、バインダーが不均一になる前に固定化してしまう。あるいは、Engström 等が考えるように、バインダーを表層に多く分布させ、その分布差を縮小してしまう。厚さのムラに対しては、塗工層をなるべくかさ高にして、厚みの差の影響を縮小する等の手段がとられました。対症療法的には、湿し水のモトルであれば、吸水性を非常に良くしてその差の影響を小さく

■ モトルと着色テスト

モトルに関するテスト K&Nインキ、クローダインキ
 モトルを防ぐための初期の一般の見解
 表層へのマイグレーションを防ぐ→ 低い蒸発速度で乾燥すべき

■ モトルとラテックス

多くの場合、吸水着肉性の良好なラテックスが良好
 → 低Tg、低ゲル含量、大粒径のラテックス が良好
 → 弱カチオン基を導入したラテックス が良好
 不動化が速く、マイグレーションしにくいラテックスが良好な傾向

モトルに関して				
JSR0695は良好、 JSR0693は発生し易い	Tg	ゲル含量	粒径	
	JSR0695	-4°C	35%	162nm
	JSR0693	20°C	65%	132nm
弱カチオン基導入の JSRラテックス	Tg	ゲル含量	粒径	
	JSR0854	-7°C	50%	105nm

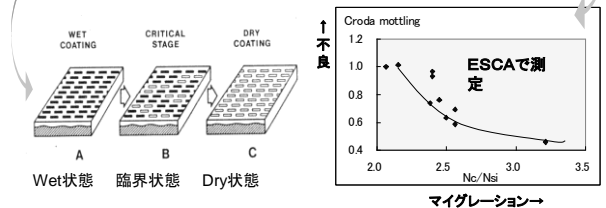
■ モトルとマイグレーション(Engstrom らの検討)

G.Engstrom, P.Nordahl, G.Strom 1987 Tappi Coating Conference
 蒸発速度、バインダーマイグレーションの程度を減少すると、モトルは悪化
 → マイグレートさせて、表層の濃度を高くし、分布の差を縮小する方がよい

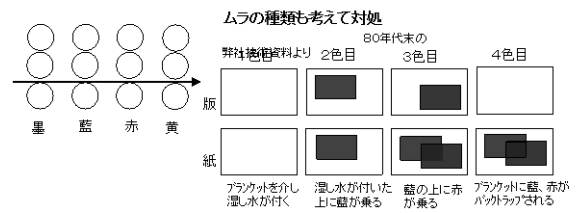
■ 臨界乾燥領域

Per-Johan Aschan, 1986 Tappi Coating Conference

ウェットな表面に乾燥した表面が島の様に現れ、全てがドライの状態になる領域
 この領域以前では強熱してもよいが、この領域で強熱してはならない



■ 湿し水モトルとバックトラップモトル



	考えられる手段	塗工層
直接的	バインダー分布ムラの軽減 厚さ(重量)ムラの軽減	不動化を速め、マイグレーション↓ バインダーを表層に多く分布、分布差縮小 塗工層を高くして厚みムラ縮小
対症療法的	吸水性を向上させ吸水ムラ↓ インキセリ性向上させバックトラップムラ↓ インキセリ性低下させバックトラップムラ↓	ホロシティ、平滑性、親水性の向上 ホロシティ、平滑性、親油性の向上 ホロシティ、親油性の低下

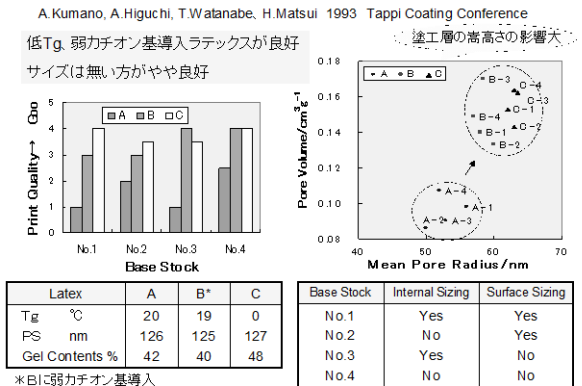
する。あるいは、バックトラップモトルであれば、インキセットを非常に遅くして、その差の影響を小さくする等の手段がとられました。

また、右図は、モトルとラテックスの種類、原紙のサイズ条件との関連について、私達が発表したものです。ラテックスは、Tgの高いもの、Tgは高いけれども弱カチオン基を導入したもの、そして、Tgが低めのものを用いました。原紙は、表面サイズ、内添サイズの有無を組み合わせた4通りです。これらの原紙とラテックスを組み合わせで印刷モトルを評価しました。その結果は、ラテックスでは低Tgと弱カチオン基を導入したラテックスが良好でした。これらを使用したカラーは不動化が早く、塗工層がかさ高になる傾向にありました。そして、原紙はサイズを施さないほうが良好で、やはりカラーの不動化が早く、塗工層がかさ高になる傾向を示しました。

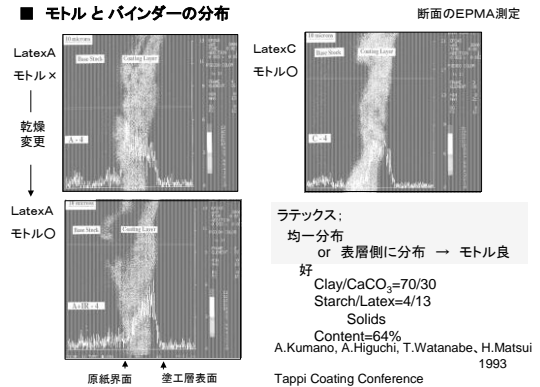
モトルとバインダーの分布についても調べました。ラテックス A 使用の場合はモトルは悪く、原紙界面に多く分布し、ラテックス C 使用の場合は、モトルは良好で、均一に近い分布をしていました。しかし、ラテックス A 使用の場合でも、乾燥条件を変えて表層付近に多く分布させますと、モトルがよくなったという経緯がありました。このように、モトルに関しては、非常に多くの検討がなされました。しかしながら、90年代に入るとモトルは処方以外からの対策も進み、しだいに沈静化していきました。

高速化のもう一つの大きな問題が、バックキングロール汚れでした。高速化に伴い乾燥条件が過酷になったためと考えられます。塗工面が粘着しやすく、洗浄されにくい場合に発生し易いことから、ラテックスの粘着性の改良、あるいは、再分散性の改良に努めました。右図はその当時の技術資料からです。粒径を大きくする、全体のTgを高くすることで改善されますが、強度との関係上、それは難しいことでした。強度を維持し、バックキングロール汚れを改良するために、粒子表面の親水性を高めるとか、保護層のポリマーのTgを高くするといった方策も採りましたが、最も効果があったのは、粒子モルフォロジー制御による方法でした。すなわち、コアシェル構造にすることでした。ピッキングが発生する場合、高速変形を受けます。高速変形を受けた場合に、Tgの高いポリマーは、その粘性が変形

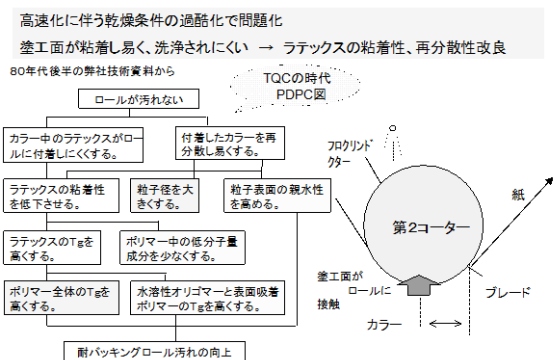
■ モトルとラテックスの種類、原紙のサイズ条件



■ モトルとバインダーの分布



■ バックキングロール汚れ



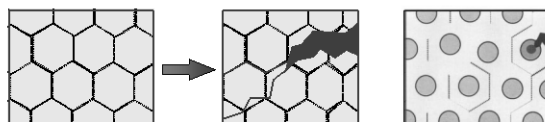
に追従できないためクラックが入り破壊されます。丁度、ガラスに力を加えた場合に似ています。これがゴムのように変形に追従できる、つまり耐衝撃があれば、破壊を免れることができます。一方、汚れには、表面のTgを高くして粘着性を低下させることが必要です。従って、粒子内部のTgを低く、外部のTgを高くしたラテックスを作りますと、Tgの低い部分で耐衝撃性が働き、強度とバックグロール汚れのバランスを向上させることができました。現在でも、この方法による高性能化の検討は続けています。最初は図のように単純なコアシェル化でしたが、最近は多段にしたり、外側に向かってTgをだいに高くするような手段を用いるようになりました。因みに、DSCの測定チャートを見ますと、均一組成型の場合はTgのピークは1本ですが、単純コアシェル型では2本、そして連続型にしますと高原状のピークになり、明瞭なピークは表れなくなりました。

3.3 オフ輪用のカラー

次に、オフ輪用のカラーについて話します。70年代にオフ輪印刷が本格化し、耐ブリスター性が問題になってきました。当初は、ラテックスポリマーを硬くして粒径を大きくして、顔料粒子間の間隙を拡大するという方策が採られましたが、ラテックスの熱的性質に着目した改良がなされるようになりました。この図もよく引用されますが、紙の上にスチレン・ブタジエンラテックス(SBR)をクリアコートしてオイルバスにつけますと、ブリスターが発生しますが、酢酸ビニルラテックスの場合は発生しません。架橋のないSBRは、酢酸ビニルに似た性質を有するということがわかり、ゲル含量を調整することにより、耐ブリスター性の向上が図られました。弊社の当時のオフ輪用ラテックス(JSR0697)は、ゲル含量が52%、粒径は少し大きめの170nmでした。国内では、最初MBRも使われたこともありましたが、コスト的に高く、臭気もあったことから、SBRでの改良が進み、今日に至っています。カラー処方の一例を示しますが、平判用の処方と大きく変わってはいませんでした。ゲル含量を低くすると、強度が低下するため、強度と耐ブリスター性の balan

■ バックグロール汚れとラテックス強度改良

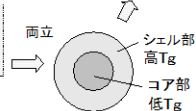
粒子モルフロジー制御による両立化 - 低Tgコア/高Tgシェル



高速変形時
高Tgポリマーは、その粘性が変形速度に追従できない、
→ 脆くなり、割れが発生する。

低Tgコア部分で
クラックが止まり、割れ
(ピック)を防ぐ。

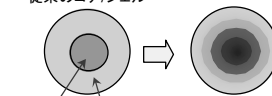
ピック強度↑ - 高速で変形させようとする力を
緩和できる耐衝撃性付与が必要
耐B/R汚れ↑ - 粘着性低下(高Tg)が必要



特開平7-324112(1995)

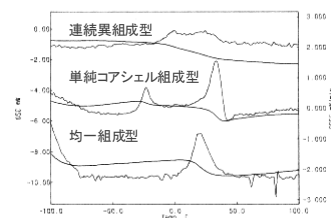
粒子モルフロジーの更なる改良

従来のコアシェル



低Tgコア 高Tgシェル 連続異組成Tgコア等

DSC測定図



3.3 オフ輪用のカラー

70年代にオフ輪印刷が本格化 → 耐ブリスター性が問題に

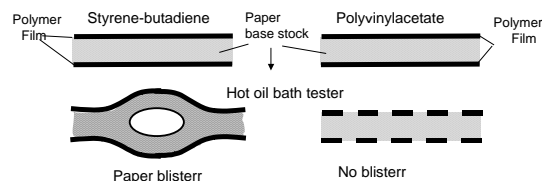
当初の対策:ラテックスポリマーを硬くし、粒径を大 → 顔料粒子間の間隙を拡大

■ 耐ブリスター性とラテックスの熱的性質

J. Hagymassy 1978 Tappi Coating Conference

SBRと酢酸ビニルを比較 → SBRはBTが発生、酢酸ビニルは発生しない。

架橋のないSBRは酢ビに似た性質を有する → ゲル含量の調整



■ 70年代後半のオフ輪用カラーとラテックス

ラテックス

国内では、当初 MBRも使用

SBRで改良 → ゲル含量低下、(MMA使用)

JSRの代表的
オフ輪用ラテ
ックス

	Tg	ゲル含量	粒径
JSR0697	4°C	52%	172nm

(MMA30部前後使用)

耐ブリスター/強度のバランスアップが問題化

処方例

US1級クレール/US2級クレール/GCC/PCC

= 35/40/10/15
酸化澱粉/ラテックス = 5/10
固形分: 63%

スアツプが大きな課題となりました。これに対しては、強度は室温付近で要求され、耐ブリスター性は高温で要求されるので、室温付近では平判用のラテックスポリマーのように流動しにくく、高温で流動しやすいポリマーにすればバランスアップするのではと考えました。つまり、ポリマーに感温特性を付与することを考えました。右図の B が平判用に近いラテックスで、A が当時の典型的なオフ輪用のラテックスです。そして改良品は、A のように高温で流れがよくなるようにし、低温ではなるべく B に近いような流動挙動をとらせるようにしました。これにより、強度と耐ブリスター性のバランスアップしたラテックスが得られました。具体的な改良手段としては、低架橋高分子量化、カルボン酸基の均一分布化といった手段を取りました。

低架橋高分子量化の手法は平判用ラテックスの強度改良にも適用していますので、ここで詳しく述べます。分子量調整剤を少なくしますと、図のように非常に架橋の多い構造ができてしまい、単純に分子量調整剤を多くしますと、短いポリマーになってしまいます。それを、架橋は少ないけれども高分子量のポリマーになるよう工夫しました。架橋がかかっているポリマー分をゲル分と呼びますが、そのゲル分に関しては架橋を少なくします。そうしますと、粒子間の癒着が促進され、フィルムの強度、靱性が向上します。そして、メルトフローが向上して耐ブリスター性がよくなります。一方、架橋のないポリマー部分をゾル分といいます。こちらは、文字どおり、高分子量化させる。そうしますと、ポリマー間の絡み合いが増加し、凝集力が向上して強度が向上します。因みに、右の GPC 図から、新規処方がある程度のラテックスポリマーですが、意図したようなポリマーができていることが分かりました。

3.4 グラ輪用のカラー

次に、グラビア輪転用のカラーに移ります。グラビア用紙の専抄化は 70 年代末に行われました。ミスドットの減少、これが何よりも求められました。そのために、澱粉の減量が進められ、また、ソールバインダーの開発を要請されました。当時の処方例を右に示しますが、非常にカオリンを多く使用して、ラテックス量は 8 部と、少量でした。(今考えれば多いのです

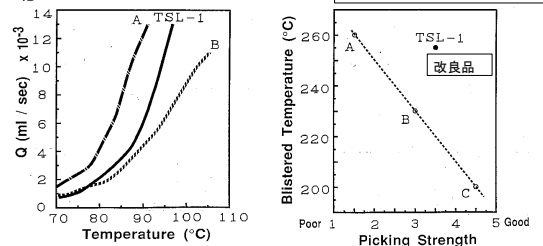
■ 強度/耐BTのバランスアップ

K. Yamazaki, Y. Sasagawa, A Tsuji 1991 Tappi Coating Conference

ドライ強度 - 室温付近で問題、ポリマー流動性が小が良(高ゲルの様に)
耐BT性 - 高温で問題、ポリマー流動性の大が良

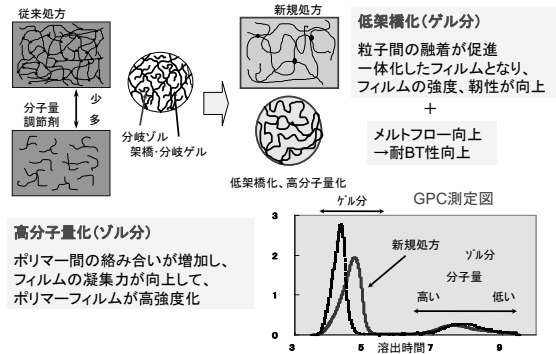
ポリマーに感温特性を付与

→ 低架橋高分子量型(架橋点間分子量)、カルボン酸基の均一分布



■ ポリマー構造、分子量の制御による強度改良

本手法は、平判用の強度改良にも適用



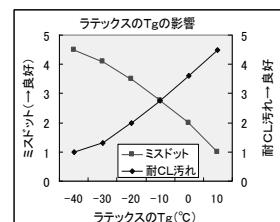
3.4 グラ輪用のカラー

■ グラビア専抄化 70年代末

ミスドット減 → 澱粉減量
→ ソールバインダー
→ 顔料に、カオリンを多く使用

当時の処方例
2級カオリン/PCC = 90/10
ラテックス = 8
固形分 64%

■ グラビア用ラテックス 低Tg化 → 耐カレンダージャー汚れが問題



JSRIは80年頃、専用ラテックスを上市
JSRIの代表的グラビア用ラテックス
(アルカリ増粘型)

	Tg	ゲル含量	粒径
JSR0628	-30°C	76%	155nm

さらにカチオン修飾

	Tg	ゲル含量	粒径
JSR0861	-30°C	84%	145nm

が。) グラビア用ラテックスには、アルカリ増粘にすることと、T_gを低くしてミスドットを減少することが求められました。しかし、T_gを低くするとカレンダー汚れが発生しやすくなり、グラビア印刷適性とカレンダー汚れのバランスアップを求められました。当時、弊社のグラビア用ラテックス (JSR0682) はT_gが-30℃と低いものでした。そして上記のバランスアップのために、カチオン修飾したグレード (JSR0861) を開発しました。

ミスドットと顔料の大きさ・形状については、82年、Sennet が発表しました。顔料は粗いほどミスドットは少なく、アスペクト比の大きいデラミネート系のクレールがよいとの結果を示しました。グラビアへのタルクの使用は、84年に Korpela 等によって発表されました。例えば、カオリンで塗布量 9.6 g/m²の場合と同程度のミスドットを得るには、タルクの場合は塗布量 6.8 g/m²でよいことを示しました。さらにグラビアへの中空顔料の使用については、98年に井澤等が発表しました。中空顔料の、例えば2部とか3部の添加でも、スペックルの減少にはかなり効果があることを明らかにしました。

3.5 その他の動き

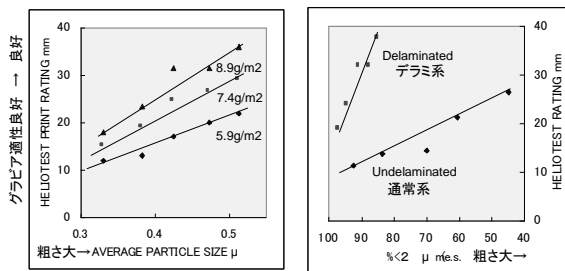
ブレード塗工で、そのほかの動きについても見ておきます。まずUSクレール以外のクレールですが、70年代後半には、まだ国産クレールも使われていました。例えば、勝光山のようなろう石クレールやジークライトといったセリサイトを含んだもの等です。しかし、ブレードコーターの普及とともに、主に流動性がよくないことからと思いますが、輸入クレールに切り替えられました。そして、ブラジル産のクレール (アマゾン 88 のように小粒径のクレール) が80年代前半から使われ始めました。そして、95年ごろから、センチュリーとかカピンのような、アスペクト比の大きなブラジル産クレールも使われるようになりました。一方、豪州産のクレール (コマルコクレール) も、86年ごろから使われるようになりましたが、96年ごろ生産が中止されてしまいました。90年代になりますと、カオリン及び炭酸カルシウムの微粒化が進み、今日のように微粒の顔料が多く使用されるようになりました。一方、サチンホワイトは、エアナイフ処方では一般的でしたが、ブレード

■ ミスドットと顔料の大きさ、形状

Paul Sennett, H. Lynn Massey, H.H.Morris, Tappi 65(5), 95(1982)

ミスドット: Heliotestで評価

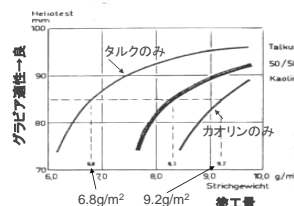
粗いカオリン、アスペクト比大が良好



■ グラビアへのタルクの使用

M.S.Korpela, J.Palsanen Wochenblatt für Papierfabrikation Nr.6 197(1984)

同じミスドット率の水準であれば、塗工量を大幅に減少できる。

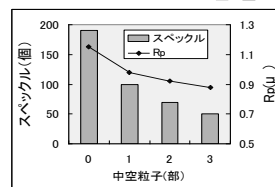


■ グラビアへの中空顔料の使用

井澤、齊藤、葛西 紙パルプ平成10年度年次大会(1998)

少量の中空PPの使用でもミスドット(スペックル)が改良される。

2級クレール/デラミネートクレール=80/20
ラテックス=6、合成保水剤=0.15、
TSC=61%
中空PP: 粒径1μ、空隙率55%



3.5 その他の動き

■ USクレール以外のクレール

○ 国産クレール

品名	主成分	屈折率	比重	粒子形状	大きさ
ろう石クレール	パイロフィライト Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O	1.5	2.6	無定形	2~5μ
ジークライト	セリサイト K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O カオリナイト Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	1.5	2.6	薄片状 六角板状	2~5μ

ブレードコーターの普及と共に、次第に輸入クレールへ(US1級、US2級等)

○ ブラジル産クレール

80年代前半 Amazon 88等 小粒径
95年頃から Century Capim アスベ

○ 豪州産クレール

外比本
86年頃生産 → 96年頃生産中止 Comalco

■ 微粒カオリン、微粒GCC 90年代に増加

■ サチンホワイト

ブレード用サチンの開発
しかし、99年頃、A2コート紙からは姿を消す。

ド処方では高固形分化にできない欠点がありました。そのため、ブレード用サチンホワイトの開発も行われましたが、99年ごろには、A2コート紙からは姿を消し、その使用は非常に少ないものになっていきました。

エンジニアード系のカオリンは95年にChingによって、それからエンジニアード系炭酸カルシウムは、Knappichによって98年に、それぞれ発表されました。エンジニアード系の顔料は、粒径の分布が小さく、かさ高な塗工層を形成して、そして右図のように、例えば白色度を良好にすることができますが、問題は高速流動性です。右図のように、例えば従来処方のハイシアー粘度が58 mPa・sであるのに、エンジニアード系のGCCを従来のように使用しますと90.7 mPa・sになってしまいます。これに対し、Knappichらは、顔料との相互作用の少ないラテックスとの組み合わせを提案しました。

プラスチックピグメントは70年代後半から使用されていますが、使用は非常に限定的でした。板紙の一部に使われていたのが、比較的大きな用途であったと思います。プラスチックピグメントに関しては、73年にHeizerらによって、光散乱性は粒径が500 nm付近で最大となることを見出されました。また、Rossinらによって、光沢発現性は粒径200 nm付近が最大になると発表されました。因みに、弊社は、粒径が240 nmで、良好な光沢発現性をねらったプラスチックピグメント(JSR0640)を上市しました。

中空プラスチックピグメントは、84年にロームアンドハースによって発表されました。その方法は、右図のように、まず、カルボン酸を多く重合し、その周りにシェル部を作って、そのあと、アンモニアで膨潤することによって、中空にするものです。当初、使用された製品は粒径500 nm強、中空率20%台で、使用は限定的でしたが、近年は粒径が1ミクロン、中空率50%以上の高性能品が開発され、A2、A3コート紙などの差別化製品に使用されるようになりました。中空のピグメントでは、大粒径が有利です。1ミクロンで中空率55%のものと、0.5ミクロンで中空率が43%のものを比較すると、光沢や印刷光沢は、前者の方がよいことが2003年に齊藤等によって発表されました。

印刷光沢が重視されるにつれ、ラテックスも改良されました。印刷光沢向上のためには、アクリルニトリ

■ エンジニアード系カオリン、炭酸カルシウム

エンジニアードカオリン: B.Ching, 1995 Tappi Coating Conference

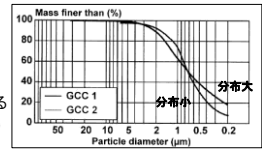
エンジニアード炭酸カルシウム:

R.Knappich P.Burri,S.Sandas, G.Lehmuller
1998 Tappi Coating Conference

粒径分布小 高速流動性が問題

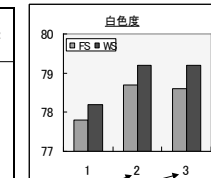
→ ラテックスと組み合わせて解決を図る

ラテックスA→B(顔料との相互作用低下等)



エンジニアード

Formulation	1		2		3	
	GCC1	LtxA	GCC2	LtxA	GCC2	LtxB
Solids content %	66.0		64.5		65.6	
Blade load mm	2.8		5.1		3.3	
Brookfield viscosity mPas	1580		1140		1390	
High shear viscosity mPas (700,000S ⁻¹)	58.8		90.7		66.8	
Dewatering rate g/m ²	138		169		139	
Immobilisation solids %	79		77		78	



■ プラスチックピグメント

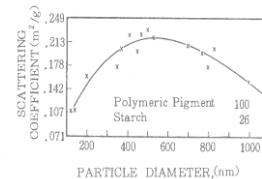
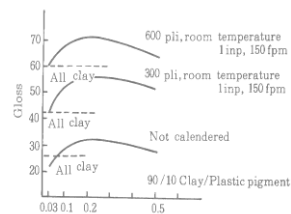
E.H.Rossin Pulp & Paper 1977, June, 139

E.J.Heizer, A.Shand Tappi J.56(1) 70(1973)

70年代後半から

使用は限定的、コート板紙のWET→ドライ仕上げ時の光沢維持のため等

光沢発現性 200nm付近が最大、光散乱性 500nm付近が最大



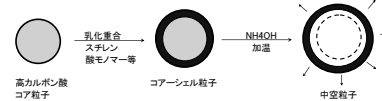
JSRの代表的BP
70年代後半上市

	Tg	ゲル含量	粒径
JSR0640	50°C	36%	240nm

■ 中空プラスチックピグメント

アルカリ膨潤法による製造

C.P.Hemenway, J.J.Latimer, J.E.Young 1984 Tappi Coating Conference



JSR一重合収縮による中空ラテックス

松井、杉江、夢沼 紙パ技協誌 44(11) 1171(1990)

アルカリ膨潤法が優位 - 当初製品は、粒径500nm強、中空率20%台

近年、粒径1μ、中空率50%以上の高性能品が開発

→ A2、A3等の差別化製品に使用され拡大

大粒径中空の有利さ

→ 1μ 中空率55%の方が、0.5μ 中空率43%よりも、光沢、印光等良好
齊藤、任田、葛西 平成15年度紙パルプ技術協会年次大会(2003)

ルを使用しますが、アクリルニトリルを導入したラテックスを初めて上市したのは、弊社では81年になります。表のJSR0624で、アクリルニトリルを12部前後使用していました。その後、印刷光沢の重視に伴い、アクリルニトリルの使用量は増加していきました。例えば、99年と05年のA3コート紙のラテックスを分析しますと、右図のように05年の方がアクリルニトリルの多いラテックスが使用されていることが判りました。

一方、印刷光沢と並んで次第に重視されてきたのが強度です。80年代は、先に述べましたように、剛度、耐ブリスター、あるいはモトルと種々の物性が要求され、また、さまざまな物性バランスが求められました。そのためオーダーメイド化が進み、グレードは細分化して行きました。しかし、90年代になりますと製造コストの重視から、次第に強度志向になり、ラテックスの強度改良による減量が進みました。そして05年頃、ラテックスの生産性も考慮されて、オーダーメイド志向は緩和され、グレード数は減少に転じました。ラテックスの減量の例として、右にA3コート紙のラテックス量の分析結果を示しました。96年と05年を比較するとラテックスの減量が明らかに進んでいることが分かりました。ラテックスの強度改良の方法は随所で述べました。小粒径化と粒子モルフォロジー制御、そして、分子量構造の制御が主なものです。今でもその検討を続けています。

4. フィルムトランスファー塗工におけるカラー

以上で、ブレード塗工に関連するカラーの変遷を終え、フィルムトランスファー塗工におけるカラーの変遷について説明します。フィルムトランスファー塗工は、30年代からオンマシン塗工用として利用されてきましたが、その中でゲートロールコーターが微塗工用、アンダー塗工用として生き残りしました。ゲートロール塗工の発達は、日本特有のものと思います。そして90年代に、メータリングサイズプレスの塗工が広まりました。

70年代後半のゲートロール用のカラー処方を右に示します。顔料は、グロス調、マット調があり、さまざまです。バインダー量は比較的多めで、澱粉の使用が多かったと思います。問題点は、ガムアップ、オレン

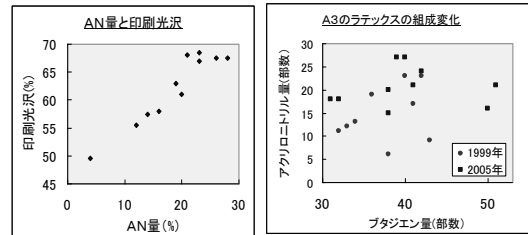
■ 印刷光沢重視のラテックス

印刷光沢重視の傾向 - ANを導入したラテックスを上市

JSRのAN導入の代表的ラテックス 81年上市	Tg	ゲル含量	粒径
JSR0624	-14°C	83	145nm

(AN12部前後使用)

その後、印刷光沢重視に伴い、AN量が増加



■ 強度重視のラテックス

80年代 種々の物性バランス要請 → オーダーメイド化、グレード細分化

90年代 次第に強度志向 ラテックス減配が進む

05年頃 生産性も考慮、オーダーメイド志向緩和、グレード数減少に転じる

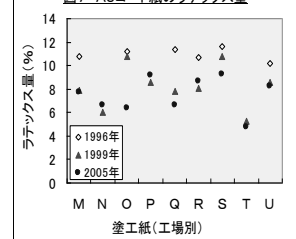
2000年頃から一時的に多くなった輸入ラテックスの影響も

ラテックスの強度改良

- 1、小粒径化
- 2、粒子モルフォロジー制御
- 3、分子量、分子構造制御

A3コート紙のラテックスの減量

図7 A3コート紙のラテックス量



4. フィルムトランスファー塗工におけるカラー

□ 30年代からオンマシン塗工として使用

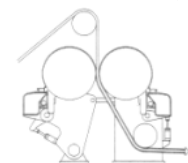
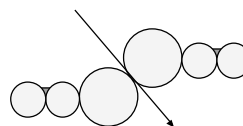
ゲートロールが、微塗工用及びアンダー塗工用として生き残る

ゲートロールの発達は、日本特有

□ 90年代に、MSP塗工が広がる

ゲートロールコーター

メータリングサイズプレス(MSP)



■ 70年代後半のゲートロール処方例と問題点

処方例	顔料	バインダー	固形分	問題点
例1	2級カオリン	澱粉 6 ラテックス 12	55	ガムアップ → 機械的、化学的安定性 オレンジビール → 流動性、保水性 塗工筋 → 粘度
例2	重質CaCO ₃ 100	澱粉 10 ラテックス 15	55	ポイリング → 表面張力、MSV粘度 シリンダードライヤー汚れ → 粘着性、水離れ

■ ゲートロール用ラテックス

機械的、化学的安定性 → 高ゲル含量、COOHモノマー多目
場合によりOH基、CONH₂基を導入

JSRの代表的GR用ラテックス	Tg	ゲル含量	粒径
JSR0619	-4°C	80%	155nm

(OH基導入)

■ 微塗工紙の生産

70年代末から生産、85年に微塗工紙を片面6g/m²以下として定義

ジピール、塗工筋、ボイリング、シリンダー及びドライヤー汚れとさまざまにありましたが、一つ一つ解決が図られていきました。

ゲートロール用のラテックスとしては、最初は、何よりも機械的・化学的安定性のよさが求められました。そのために、ゲル含量が高く、あるいは、カルボン酸モノマーが多めに使用され、場合によっては、水酸基やアミド基を導入したものが使われました。弊社の代表的なゲートロール用ラテックス（JSR0619）は、 T_g が少し高めで、水酸基を導入しており、そしてゲル含量が高めでした。因みに、微塗工紙は、70年代末から生産が始まりましたが、微塗工紙として定義されたのは85年で、統計に表れるのは87年からです。

一方、メータリングサイズプレスが90年代に入ると使用されるようになってきました。当初はロッドの磨耗等が問題で、澱粉やバインダーを多く使用し、固形分の低い処方でしたが、これらの問題は装置の改良から次第に克服されていきました。メータリングサイズプレス塗工は高速塗工が可能です。その場合に問題になるのがミスティングです。Salminenらは、図のモデルを考えました。Iは脱水領域、IIはフィルム開裂領域、IIIはレベリング領域です。領域Iで不動化速度を速くするとフィラメントの生成が抑えられ、ミスティングが少なくなります。しかし、領域IIのカラーのレオロジーも重要で、統計的な解析から、ハイシェア粘度が高く、保水性が低く、 G' （貯蔵弾性率）が低いカラーが、ミスティングの減少に有利であると結論づけました。また、メータリングサイズプレス塗工で、塗工量が多い場合、オレンジピールが問題になります。これについては、98年にRoper等が、ミスティングとオレンジピールの間には正の相関があり、固形分を高く、ハイシェア粘度を高くした方が有利であり、さらに、アフターシアリング時に粘度の回復が遅い増粘剤を用いるほうがよいと指摘しました。

5. ダブル塗工におけるカラー

次に、ダブル塗工におけるカラーの変遷についてふれます。ダブル塗工は非常に早い時期から実施されてきました。80年頃は、アート紙用にブレード+エアナイフ、コート紙用にゲートロール+ブレード、ロールコーター+ブレード、あるいは、ロールコーター+ロ

■ メータリングサイズプレス(MSP)の稼動

90年代

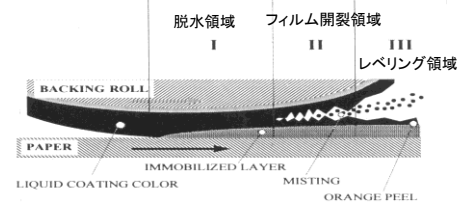
当初は、ロッドの磨耗が問題 → 澱粉やバインダーを多使用 or 低固形分

■ MSP塗工と高速化でのミスティング

Salminenら: I-脱水領域、II-フィルム開裂領域、III-レベリング領域

領域Iの不動化速度、領域IIのカラーレオロジーが重要

HS粘度を高く、保水性を低く、 G' を低くする → ミスティング減少



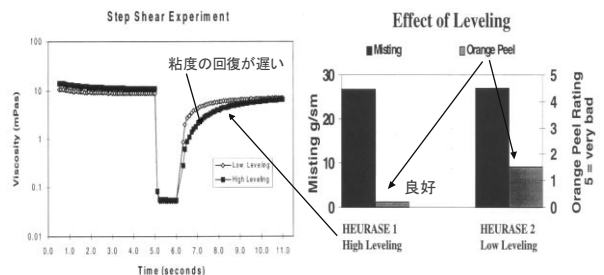
■ MSP塗工とオレンジピール

J. A. Roper, P. Salminen, R. Urschler 1998 Rappi Coating Conference

ミスティングとオレンジピールの間には、正の相関

固形分↑、高HS粘度 → オレンジピール軽減

After shearing 時に粘度の回復が遅い増粘剤を用いると改善



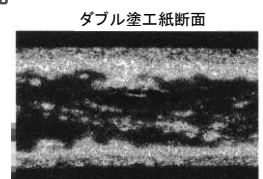
5 ダブル塗工におけるカラー

- ダブル塗工は非常に早い時期から実施
- 80年頃のダブル塗工
 - A1 ブレード + エアーナイフ
 - A2 ゲートロール + ブレード、ロールコーター + ブレード

- 90年代 ブレード+ブレード方式が本格化

A2以上のほとんどがダブル塗工化
ブレード + ブレード あるいは
ゲートロール + ブレード

ロールコーター Champion Machine Coater
ロッドコーター Champlex type Rod Coater



Caでマッピング

ッドコーターが使用されていました。ブレード+ブレードの2段塗工は、当時国内にはまだなかったと思います。90年代になりますと、ブレード+ブレード方式での塗工が導入され本格化してきました。その結果、A2以上のコート紙のほとんどがダブル塗工化され、ブレード+ブレード、あるいはゲートロール+ブレードで塗工されるようになりました。

80年頃のダブル塗工の処方例を右に示します。アート紙をブレード+エアナイフで塗工しています。アンダーはブレードですが、重質炭酸カルシウムの使用は今日ほど多くはありませんでした。そして、トップはエアナイフでサチンホワイトを使用し、これによって白色度や光沢の向上を図っていました。

ダブル塗工において、アンダーとトップにどのような種類のラテックスを使ったらよいか興味あるところです。右表は、84年に私達が発表したものです。JSR0696は標準的なラテックスで、JSR0691Aは着肉性、JSR0697はウェット強度が優れています。試作品はドライ強度に特徴を持っています。これらを上下に組み合わせますと、合計16通りの組み合わせができますので、2元配置して分散分析しました。その結果、ドライ強度には、4対6ぐらいの割合でトップとアンダーのラテックスが影響する。ウェットピック、吸水着肉性には、圧倒的にトップのラテックスが影響する結果が得られました。白紙光沢や印刷光沢も、トップの影響が大きかったのですが、誤差変動が大きく、トップ、アンダーの影響度を算出するには至りませんでした。

オフ輪のダブル塗工では、86年に三菱製紙から右のような特許が出願されました。アンダー塗工にゲル含量の低いラテックスを使い、トップ塗工にゲル含量の高いラテックスを使用するものです。このとき組み合わせでなく、単にアンダーに低ゲル含量のラテックスを使用するという第一項から特許として成立したため、影響を受けた製紙会社も多かったのではないかと思います。原紙近傍のラテックスの性質が耐ブリスター性には大きく影響します。このことについて、91年に松林らが詳細に検討した結果を発表しました。その報告では、例えば右に示しましたが、アンダーで6 g/m²、トップで24 g/m²塗工した場合、アンダーに2%、トップに80%のゲル含量のものを使用すると耐ブリスター性は良好ですが、アンダー、トップともにゲル含量が

■ 1980年頃のダブル塗工例

アート紙 ブレード+エアナイフ

(アンダー ブレード)
Pigment : US2級クレール/GCC
= 40/60
Binder : 酸化澱粉/JSR0696=8/9
固形分 60%

欧州でも多い方式
但し、ブレード2段方式へ

(トップ エアナイフ)
US1級クレール/2級クレール/GCC/サチン白
= 40/40/10/10
酸化澱粉/JSR0696=5/13
45%

■ ダブル塗工の利点

- 塗工紙物性の向上
micron 単位の均一性による物性は向上 — 白紙光沢、平滑度、印刷光沢、sub-millimeter 単位の均一性による物性は、常に向上するとは限らない。
— モトル、塗工量の分布等
H.Fujiwara, C.Kaga 1992 Tappi Coating Conference
- カラー処方でのトータルコストを低減できる(アンダーのコスト低減)

■ ダブル塗工とラテックスの組合せ

松井、浜口 紙パ技術タイムズ S59(2), 30(1984)

Dry強度、Wet強度等に特徴のあるラテックス4種類を上下に組合せて検討
Dry強度:アンダー、トップが影響、Wet強度、着肉性:トップが圧倒的に影響

	Dry強度	Wet強度	着肉性	白紙光沢	印刷光沢	透気度
JSR0696	3.3	3.4	3.9	27.1	61.0	3950
JSR0691A	3.0	2.6	4.3	27.5	62.4	3450
JSR0697	2.7	3.7	4.1	30.0	64.7	3570
試作品	3.7	3.2	3.5	28.5	63.4	4400

二元配置分散分析	寄与率	Dry Pick	Wet Pick	吸水着肉	透気度
トップ	38.9	96.9	94.7	42.9	
アンダー	57.2	0.9	2.4	32.5	
誤差	3.9	2.2	2.9	24.6	

16通りの組合せ

白光、印光はトップの影響が大きいが、誤差変動大のため割合

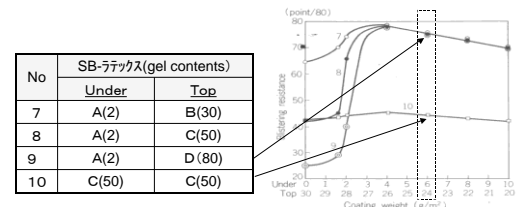
■ オフ輪用ダブル塗工

アンダー塗工にゲル含量5~60%のラテックスを使用
上塗りに60~95%のゲル含量のラテックスを使用
三菱製紙特許 S62-162097(1986年出願)

第1項として特許成立

原紙近傍のラテックスの性質が重要

松林、高岸、宮本、片岡 紙パ技協誌 45(5) 67(1991)



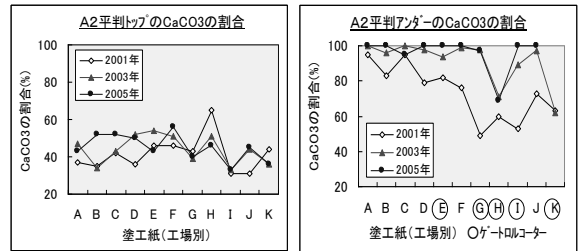
50%のラテックスを使用しますと、耐ブリストア性は上記より悪い結果になることを示しました。

次に、最近のダブル塗工のA2コート紙の顔料組成について、傾向を見てみますと、アンダー塗工は、年を経るにしたがって、炭酸カルシウムのみ配合が多くなってきました。アンダーがゲートロール塗工の場合でも、かなり炭酸カルシウムのみ配合に近くなりました。トップは、カオリンと炭酸カルシウムが60対40ぐらいの製品が多くなっていいますが、やはり炭酸カルシウムが多くなる方向にあります。

■ 最近のA2コート紙の顔料組成

A2平判コート紙における動向

アンダー;炭酸Caのみ、トップ;カオリン/炭酸Ca=60/40程度の配合に
アンダーがゲートロール塗工の場合も、次第に炭酸Caのみに
トップも炭酸カルシウムリッチ化の傾向、各社の差縮小



6. 非接触塗工におけるカラー

- 2000年代に入り、非接触塗工が注目される。
スプレー塗工、カーテン塗工
- 非接触塗工の利点
嵩高で被覆性良好、紙切れが少ない カラーロスが少ない

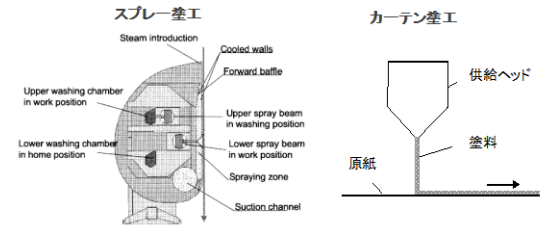
6. 非接触塗工におけるカラー

最後に、非接触塗工におけるカラーについて述べます。2000年代に入り、非接触塗工（スプレー塗工やカーテン塗工）が注目されました。非接触塗工の利点は、かさ高で被覆性が良好である、紙切れが少ない、カラーロスが少ない等です。

スプレー塗工では、カラーの霧化、小滴の原紙への衝突、小滴の広がりとおオーバーラップ、水の吸収固化という過程を経ます。そのため、カラー粘度は一般的に100 mPa・s以下でないと、霧化と小滴形成が難しい。そして、その小滴がオーバーラップするためには、十分な粒子数があり、粒子間距離が小さいことが必要であり、そのために固形分は50%以上が必要と、Hamalainenが02年に発表しました。

カーテン塗工では、Triantafilopoulosらは、1,500 m/min.の塗工が可能で、レイノルズ数Rと塗工速度U、カーテンフローの速度Vの関係を図のように適切にすべきと発表しました。レイノルズ数が小さくなると、カーテンが紙と接触するところで空気を巻き込み易くなり、レイノルズ数が非常に大きいと、ヒールを形成します。また、あまりにも小さい場合は、カーテンが破断してしまうことを明らかにしました。

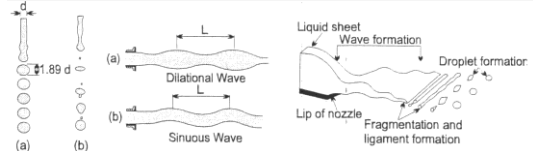
カーテン塗工に関しては、私達も検討をしましたが、原紙の粗さが非常に大きく影響するという結果でした。



■ スプレー塗工

M.Hamalainen, J.Gron, V.Nissinen 2002 Tappi Coating Conference

カラーの霧化→小滴の原紙への衝突→小滴の広がりとおオーバーラップ→水の吸収固化



固形分が高く、霧化と小滴形成が難しい ノズル出口で30~60μ mの小滴

粘度が高いと小滴形成が悪化 → 一般的に100mPa.s以下

小滴がオーバーラップ → 十分な粒子数、粒子間距離が必要 → 固形分50%以上

処方例: GCC (CoverCarb75)=100部、ラテックス(Tg10°C 150nm)=14部
耐水化剤(Bacote)=0.5部、潤滑剤(Ca Stearate)=0.05部、増白剤(Blankopor)=0.5部、固形分 50%

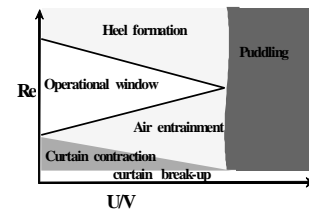
■ カーテン塗工

Triantafilopoulos, J.Gron, I. Lustarinen, P.Paloritta 2001 Tappi Coating Conference

1500m/minで塗工可能

Clay/CaCO₃=20/80、L=20、PVOH=2、Surfactant=0.3 OBA=1、TSC=54%

レイノルズ数Re vs 塗工速度U/カーテンフロー速度V



U=原紙の移動速度、V=カーテンフローの速度

Re=ρVL/μ =密度・特性速度・特性長さ/粘性係数

粗めの原紙 A では、塗工されない部分（塗工欠陥）が非常に多く表れました。そのために、表面張力や粘度を低下させました。それなりに効果はあるのですが、解決にはほど遠いものでした。一方、非常に平滑な原紙 B では、塗工欠陥は全く現れませんでした。そのために、原紙の粗さに関する周波数解析を行いました。右表のように、大きめの凹凸は小さく、微小な凹凸はやや大きい、つまり、マクロ的にスムーズ、ミクロ的にラフである原紙 C を使用すると、2,000 m/min. でもきれいに塗工できました。この経験から、原紙の影響が大きいようですが、今後、カラー、原紙、機械等いろいろな面から改良が進んで、非接触塗工が普及することを期待したいと思います。

7. おわりに

以上、過去 30 年間に焦点を当てて、カラーの変遷についてまとめてみました。30 年前といっても、調べようとしますとかなり資料が失われています。そのため、年代の表現にかなり幅を持たせざるを得ませんでした。

8. 質問

質問 1: コーティングカラーの歴史を詳しく説明していただきありがとうございました。

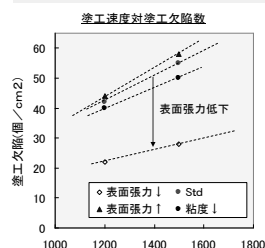
今、ブレードコーターの高速化が進んでいます。ラテックスの立場から、コーティングカラーに対してどのような品質を付与できるのか、また、これからラテックスとしてどのような機能を持たせるべきだとお考えなのか、お聞かせください。

松井: 今、求められているのは、強度と操業性です。操業性では、汚れ、特にバックングロール汚れです。操業性よく塗工でき、使用量を削減できるラテックスを作るというのが第一だと思います。

そのためにもう一つ求められていますのが、印刷光沢発現性です。ラテックス量を少なくしますと、どうしてもインクが沈みがちになり印刷光沢が低下します。どのようにしたら維持できるかです。

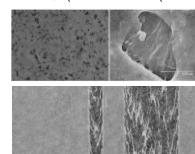
質問 2: 大変興味深い講演を、ありがとうございました。ラテックスは小粒径化、強度志向で、顔料は炭酸カル

我々の検討 - 原紙の粗さの影響



伊藤、松井、樋口 平成15年紙パルプ技術協会年次大会(2003)

塗工欠陥(上)とパドリング(下)



1級クレ-/微粒クレ=50/50、ラテックス=12、増粘剤/湿潤剤=0.45/0.3、固形分=60%

		原紙A	原紙B	原紙C
原紙表面	大きめの凹凸	大	極めて小	小
	微小な凹凸	小	極めて小	やや大
塗工性	塗工欠陥	×	○	○
	パドリング	○	×	○

原紙C→2000m/minで塗工可

7. おわりに

以上、過去30年間に焦点を当てて、カラーの変遷についてまとめてみた。

塗工方式別や課題、材料別に記述したため、時系列的な点は、分りにくかったかと思う。

また、既に資料が少なく、力不足もあって、幅を持った年代の表現にせざるを得なかった。

シウムの高配合化ということでしたが、炭酸カルシウムの高配合化が進むと、白色度アップに伴って不透明度の低下が出てくると思います。ラテックス自身に不透明度を底上げするような機能を持たせることは可能なのでしょうか？ もし可能であれば、私見をお聞かせください。

松井：かさ高にすると不透明度は改善されますので、強度の良好なラテックスを使用して、ラテックス量を減らすことにより、少しはよくなることは期待できるかもしれません。けれども、強度を最大限求めながら、塗工層をかさ高にするというのは、至難の技かと思います。ラテックスはバインダーであり、バインダーとしての機能を最大限に求め、それ以外の機能は他に求めたほうがよいかもしれません。

以上