表面サイジングによるサイズ紙の 製造に関する研究 (第1報)

サイズプレスによるサイジングについて

静岡県製紙工業試験場

中 田 幸 次 郎

Studies on the Papermaking by Use of Surface Sizing Techniques (I)

On Sizing at the Size Press

Kōjirō Nakata

(Shizuoka Prefecture Pulp and Paper Industrial Research Institute, Fuji, Shizuoka, Japan)

In this paper were discussed the properties of sized paper made by surface sizing at the size press of a paper machine after removal of rosin and alum from the wet end.

Oxidized starch and certain synthetic polymers were used for the surface sizing to impart water and ink resistance to paper. A waterleaf sheet was surface-sized at the size press, and the properties of the surface-sized paper were evaluated at our laboratory and pilot plant scale experiments.

By the surface sizing techniques, the surface sizing solution penetrated deeply into the waterleaf sheet and showed its performance satisfactorily. In other words, the surface-sized paper showed a better writing quality, greater bursting strength and higher pick resistance than the internally sized paper. It was also found that the surface sizing techniques made it possible to use calcium carbonate as a filler of an excellent optical property.

I 緒 言

従来より上質紙の表面サイズは主として紙の表面強度、表裏差の改善および印刷適性の改善などを目的に行われている⁽¹⁻⁵⁾。表面サイズ剤としては一部の合成高分子物質を除き澱粉、即ち酸化澱粉が中心である。しかし、澱粉単独では紙の耐水性および耐インキ性は得られないため、一般にはロジン／アラムによる内面サイズが行われている。この内面サイズはサイズ剤の樹脂分を100%紙に定着できず、用水の温度および塩類(特に、硫酸カルシウム)⁽⁶⁾などにも影響されるため、合理的でないと考えられる。また、ロジンサイズされた紙は、繊維間結合を減少するため、Schwalbeらによると破裂強度がサイズされない紙と比較して10~20%の低下を示すと述べている⁽⁷⁾。更に、ロジンサイズされた紙は酸性のため経時変化による劣化が早いということもよく知られている⁽⁸⁾。これらの内面サイズによる問題点を考慮して、ウェットエンドでロジン／アラムを使用せず、中性およびアルカリ性で未サイズ紙を調製し、これに対して表面サイズを行い、紙に耐水、耐インキ性を付与する検討が最近になり報告されている⁽⁹⁻¹¹⁾。これによると従来の酸性の紙に比較して、中性またはアルカリ性で調製された表面サイズ紙

は耐久性が著しく向上し、強度的にはウェットエンドでロジン／アラムを使用しないため繊維間同志の水素結合を増し、紙の強度を向上するなどの利点が期待される。

本報においては、内添サイズされない未サイズ紙に対してサイズプレスで表面サイズを行ってサイズ紙(筆記適性のある紙)を製造し、従来から行われているロジン／アラムによる内面サイズとの製造工程上の問題点およびサイズ効果について検討した。

II 実験室的な検討

II-1 耐水・耐インキ性の付与を目的とした表面サイズ剤の効果

II-1-1 表面サイズ液の調製

澱粉は低粘度酸化澱粉を使用し、常法に従って20%溶液に調製した。耐水・耐インキ性を付与する表面サイズ剤としては、第1表に示した2種類の合成ポリマーを使用した。ポリマーAはカチオン系の水性分散液であるため澱粉溶液と直接に混合した。ポリマーSはアルカリ可溶性の粉末であり、次の方法で5~10%溶液に調製した。即ち、ビーカーに所定量の冷水を入れ、攪拌しながらポリマーSの粉末を徐々に加え、65~70°Cに加熱して26° Be. NH_4OH ($\text{NH}_3=28\%$ 以上アン

Table I. Commercial synthetic polymers used for surface sizing to impart water and ink resistance to paper

Properties	Polymer S ⁽¹²⁾	Polymer A ⁽¹³⁾
Appearance	White, free-flowing fine powder	Milky-white liquid (40% emulsion)
Type of material	Modified styrene maleic anhydride copolymer	Acrylic copolymer
Viscosity, Brookfield, at 20°C	29cps. (4% sol.)*	100~1,000cps.
pH	9.2*	3.5
Ionic type	Slightly anionic	Cationic

* Dry powder was solubilized with ammonium hydroxide.

モニア水)をポリマーSに対して67%添加し、約30分間攪拌しながら放置して溶液とした。

表面サイズ液の配合は澱粉溶液の中に各ポリマー液を添加して、所定の濃度に調製した。

II-1-2 使用原紙

本実験に使用した原紙は、填料としてクレーおよび炭酸カルシウムが充填された2種類の未サイズ紙で、いずれも下記条件により抄紙されたものである。

〔抄紙条件〕

パルプ; L-BKP: N-BKP=75: 25, フリーネス; 300ml, 坪量; 73g/m², サイズ度; 0秒

- ┌ A原紙; 10%クレー充填
- └ B原紙; 12%炭酸カルシウム充填

II-1-3 表面サイズ処理方法

表面サイズ実験は第1図に示した実験用サイズプレス装置を使用した。本装置は枚葉式であり、原紙をガイドプレートにセロテープで貼り付けて、ガイドロールにセットし、水平式プレスロール間にサイズ液を所定量流し込み、このニップ間に均一な分布をしたところで駆動ロールを動かして原紙の両面にサイズ処理を行うのである。本装置の仕様は次のようなものとなっている。

ロール長; 340mm, 原動ロール径; 180mm, 従動ロール径; 170mm, 加圧方式; エアーシリンダー, 最高速度; 85m/分, 最大線圧; 25kg/cm。本実験を通してはすべて下記一定条件で行なった。

サイズプレス速度; 50m/分, 線圧; 10kg/cm
なお、原紙の水分はサイズ液のピックアップ量およびサイズ液がシート中に浸透する度合などに影響するた

Fig. 1 Laboratory size press

め、7~8%の範囲に保持するよう注意した。

表面サイズ処理後のサイズ紙の乾燥はドラムドライヤーを使用して、105°C・3分間乾燥した。

II-1-4 紙質試験

サイズ紙の紙質試験は主として JIS 規格に準じて、次のような項目について行なった。

一般紙質; 裂断長, 力比, 耐折度, 平滑度, 透気度, 吸油度, IGT-ピック, 白度, 不透明度, 剛度等
サイズ効果; ステキヒトサイズ度, コップサイズ度, ペン書きサイズ度

印刷試験; RI-テスターによるベタ刷試験……印刷光沢, 裏抜け

サイズ効果試験は、ステキヒト法が一般によく利用されているが、この方法は紙の厚さ方向における紙全体のサイズ度を測定するのであり、紙の厚さの程度とか、また、測定範囲が狭いなどの欠点を示す。一方、コップ法は紙の重量に関係なく、広い面積について試験するので紙の中の目に見えないキズなどには影響されず、紙の表面だけの水の浸透度合を測定することができる。また、最近になり規格化されたペン書きサイズ度 (J. Tappi 紙パルプ標準試験法 No. 12) は、紙

の実際の筆記適性を判定する上には最も良い方法と考えられる。

II-1-5 結果および考察

印刷用紙について、従来のサイズ処理では澱粉単独の表面サイズは内添サイズされた紙について意味があったのに対して、澱粉と耐水・耐インキ性を付与するポリマーを併用した表面サイズ法では内添サイズは行わないのである。これはポリマーのサイズ作用と澱粉

の強化作用とが組合わさるのである。この方法は、原理的にはサイズプレスで適用されるサイズ液の未サイズ紙中への良好な浸透作用にある。この方法では用水の温度、硬度などに関係なく、必要に応じて紙のpHを中性に保つことや、例えば、炭酸カルシウムのような酸に敏感な填料も使用することが可能である。

澱粉とポリマー配合によるサイズ液の性質

表面サイズ液の濃度は80g/lであり、澱粉とポリマーを組合せて調製した。第2図は各種ポリマーと澱粉配合によるサイズ液の粘度およびpHを示す。サイズ液の粘度はサイズプレスでのピックアップ量などに関係して、サイズ紙の各種の性質に影響する。ポリマーSの場合は、ポリマーの配合量を増すと粘度はほぼ直線的に上昇する。ポリマーAの場合は、ポリマー配合量のいかにかわらず全体的に粘度が低い傾向を示した。

澱粉とポリマー配合によるサイズ効果

原紙としては、内添サイズされていない10%クレ-充填紙および12%炭酸カルシウム充填紙を使用して表面サイズ処理を行った。この時のサイズ剤のピックアップ量は2.3~2.5% (対パルプ) の範囲であった。

第3図および第4図は各種ポリマー配合比とサイズ度の関係を示す。図より明らかなように、いずれのポリマーも配合比が増加するに従ってサイズ度も増大することを示している。コップ法は紙の表面からの吸水

Fig. 2 Effect of polymer ratio on viscosity and pH of surface sizing solutions

○ Polymer-S, viscosity ● Polymer-S, pH
× Polymer-A, viscosity ⊗ Polymer-A, pH

Fig. 3 Sizing effect of polymer S ratio on sized paper

○ Precipitated calcium carbonate-filled paper } Cobb
× Clay-filled paper }
● Precipitated calcium carbonate-filled paper } Stockigt
□ Clay-filled paper }

Fig. 4 Sizing effect of polymer A ratio on sized paper

○ Precipitated calcium carbonate-filled paper } Cobb
× Clay-filled paper }
● Precipitated calcium carbonate-filled paper } Stockigt
□ Clay-filled paper }

度を測定するのであるから、ポリマー配合比が5~10%の低配合量においても急激に吸水量が減少し、25%以上の高配合量になってもほぼ一定の吸水量を保持している。しかし、紙の厚さ方向のサイズ度を判定するステキヒト法は、ポリマー配合比が25%以上の高配合量になるに従って、更にサイズ度は増大する傾向を示している。

ポリマーSを配合すると、コップ吸水度はクレール充填紙よりも炭酸カルシウム充填紙が明らかに優れていた。しかし、ポリマーAの場合には、使用原紙による差異はほとんど認められなかった。これらのことは、サイズ液の性質と使用原紙表面との適応性の関係により、原紙へのサイズ液の浸透および紙表面への耐水性皮膜の形成状態などの影響により起る差異と推定され

る。

サイズ紙のインキにじみによる筆記適性の判定はペン書きサイズ度試験法により評価した。第5図はインキにじみ状態の顕微鏡写真である。これによると、ポリマーSの配合比が5%以上で炭酸カルシウム充填およびクレール充填の未サイズに対して十分な筆記性を示すことが明らかとなった。これに対し、ポリマーAの配合比は20%以上が必要であることが認められた。

一般に吸油度ならびに透気度の高い紙質は印刷光沢がよい場合が多く、印刷光沢に対してはこの両者は関連性が強いと思われる。第6図はポリマー配合と透気度および破裂強度の関係を示した。透気度はポリマーSの配合比が増すと増大し、50%配合比にピークが現われて、澱粉皮膜の改良が行なわれていることがわ

Fig. 5 Photomicrographs of feathering or spreading by the "pen and ink" test of offset papers. (4×7)
a ; Precipitated calcium carbonate-filled paper b ; Clay-filled paper

かる。しかし、ポリマーAの場合は配合比が増加しても透気度の変化は認められない。破裂強度はポリマー配合比の増加とともに増大し、いずれのポリマーも澱粉皮膜よりわずかに強い傾向を示した。

II-2 L材-N材混合紙への表面サイジング

現在のように広葉樹パルプの紙への配合量が増加してくると、広葉樹パルプのベセル(導管)は印刷紙では重大な欠陥となる。このことはパルプ繊維の網状構造の中では簡単に結合せず、これがシートの表面にあると印刷時にピッキングを起す原因となる。

そこで、本項では実験的に L-BKP と N-BKP を各種の比率で配合し、従来から行われているロジン/アラムで内面サイズを施したサイズ紙と、そうでない未サイズ紙を手抄きにより調製した。次に内面サイズ紙には澱粉単独、内面サイズされない未サイズ紙には澱粉とポリマーSを併用して表面サイズを行ない、サイズ紙の耐水・耐インキ性および強度特性について比較検討した。

II-2-1 実験

本実験に使用した手抄紙の調製条件および表面サイズ処理条件は次の如くである。

(手抄紙調製条件)

パルプ; N-BKP 350ml (CSf) } テスト用ナイヤガラビーター使用
L-BKP 300ml (CSf) }

パルプ; 配合	No.	1	2	3	4	5
	N-BKP	100	75	50	25	0
L-BKP	0	25	50	75	100	

内添サイズ処理;

ロジンサイズ剤 1.0%, アラム 1.2%, クレー 20%, pH=4.5

内添サイズ処理なし;

(1) クレー 20%, pH=6.8

(2) アラム 1.2%, クレー 20%, pH=4.3

Fig. 6 Polymer ratio vs. porosity and burst strength of sized paper.

(A) Precipitated calcium carbonate-filled paper.

(B) Clay-filled paper.

(3) 炭酸カルシウム 20%, pH=8.0

手抄紙; 角型シートマシン (250×250mm), 65g/m²
(表面サイズ処理条件)

内面サイズ紙→100g/l 酸化澱粉

内面サイズされない未サイズ紙→100g/l 酸化澱粉
+ 8g/l ポリマーS

II-2-2 結果および考察

第7図は、パルプ配合比とサイズ剤のピックアップ量の関係を示している。これによると、内面サイズ原紙よりも内面サイズされない未サイズ原紙の方がサイズ剤のピックアップ量は本質的に多い。広葉樹パルプ配合の増加に伴うサイズ剤のピックアップ量はわずかに増加する傾向を示した。

第8図は、パルプ配合比とサイズ処理法に対するサイズ効果を示した。サイズ効果は内面サイズ紙が最も優れていた。しかし、未サイズ原紙に炭酸カルシウムおよび硫酸バンドのような塩類を含有していても、ポリマーS添加の表面サイズ処理によれば、サイズ効果にはほとんど影響されないことが判明した。

次に、パルプ配合比の影響が最も顕著に現われる因子としては紙の強度特性が挙げられる。一般紙力とし

Fig. 7 Effect of rosin/starch sizing and polymer-S/starch sizing. Size pickup vs. hardwood content.

- 100g/l. starch+8g/l. polymer-S
- △ 1.2% Alum
- calcium carbonate filler
- × 1.0% rosin+100g/l. starch

Fig. 8 Effect of rosin/starch sizing and polymer-S/starch sizing. Sizing effect vs. hardwood content.

- 100g/l. starch+8g/l. polymer-S
- △ 1.2% Alum
- calcium carbonate filler
- × 1.0% rosin+100g/l. starch

Fig. 9 Effect of rosin/starch sizing and polymer-S/starch sizing. Breaking strength and burst strength vs. hardwood content.

- 100g/l. starch+8g/l. polymer-S
- △ 1.2% Alum
- calcium carbonate filler
- × 1.0% rosin+100g/l. starch

Fig. 10 Effect of rosin/starch sizing and polymer-S/starch sizing. Fold, IGT-pick and porosity vs. hardwood content.

- 100g/l. starch+8g/l. polymer-S
- △ 1.2% Alum
- calcium carbonate filler
- × 1.0% rosin+100g/l. starch

て代表される裂断長、力比、耐折強度および IGT-ピック値を測定して第9図および第10図に示した。

二次元的な強度特性は広葉樹パルプの増加とともに、サイズ処理法に関係なく、ほぼ直線的に低下する。しかし、未サイズ原紙に表面サイズ処理を行なったサイズ紙が、ロジン/アラムの内面サイズ紙よりも高い強度を示している。例えば、裂断長をみると、内面サイズされた N-BKP: L-BKP=75: 25 のサイズ紙と広葉樹パルプ単独の未サイズ原紙に表面サイズ処理されたサイズ紙とが同等の位置にランクされていることから明らかである。

三次元的な強度特性としての IGT-ピック強度は、パルプ配合比よりもサイズ処理法による影響が最も強く現われている。これは内面サイズされない未サイズ原紙の紙中深くサイズ剤が浸透して、紙の層の強度を増大させることによるものと考えられる。また、一方では、内面サイズ原紙はウェットエンドでロジンアラ

ムを使用するので、ロジンサイズの分子がパルプ繊維を包み、アラムの添加により繊維に沈澱して、繊維同志の水素結合を阻害するため、紙の強度が低下することと考えられる。

Ⅲ 中間工場実験による検討

研究室で得た結果に基づいて、表面サイズ剤として澱粉と耐水・耐インキ性を付与する目的のポリマー S を併用し、表面サイジングによるサイズ紙を中間工場規模により製造することを試みた。これには従来から行われている内面サイズ処理で製造されたサイズ紙と、内面サイズされない未サイズ原紙にサイズプレスで耐水・耐インキ性を付与したサイズ紙との関係について、その製造工程上の問題点およびサイズ効果を検討した。

Ⅲ-1 パルプ調成および抄紙

本実験に使用したパルプ調成および抄紙条件は第2表に示した。パルプはホルンダービーターで離解し、

Table II Conditions of furnish preparation and papermaking used in machine trials.

Machine run No.	V	VI	VII	VIII
Pulp used Refiner Beating degree	L-BKP: N-BKP=75: 25 Deluxfiner 300ml CSf			
Filler ⁽¹⁾ Internal size ⁽¹⁾ Alum ⁽¹⁾ pH Temperature °C	20.4% CaCO ₃ ⁽²⁾ 1.5% petroleum resin neutral size — 8.0 23.5	25.7% CaCO ₃ ⁽²⁾ — — 8.1 23.0	24.5% clay 1.5% fortified rosin 1.4% ⁽³⁾ 4.5 23.5	40% clay — — 7.6 23.5
Paper machine Machine speed	500mm pilot fourdrinier 24m/min			

(1) % based on the weight of pulp

(2) Precipitated calcium carbonate

(3) Al₂(SO₄)₃・16~18 H₂O

L-BKP と N-BKP は最初から混合して、リファイナーにより叩解した。

填料としてはクレーおよび炭酸カルシウムを使用した。各マシン欄において填料の添加量が異っているのは、各紙中の充填量を約 12% に保つため、予備実験

により各填料の添加量を決定したためである。

炭酸カルシウムの存在下では、ロジン/アラムによる内面サイズが行われないことはよく知られている。これは炭酸カルシウムとアラム中の酸による化学反応で炭酸ガスが遊離して、泡立ちが起るためである。そ

Table III Effects of water removing on several papermaking conditions.
Per cent moisture content of wet sheet after second press

Running time (min.)	V	VI	VII	VIII
0 (Start)	51.6% (74)	52.1% (74)	48.6% (72)	51.2% (78)
10	50.5 (74)	53.8 (77)	49.2 (72)	51.8 (77)
20	51.3 (74)	53.7 (74)	49.5 (74)	51.7 (71)
30	51.8 (68)	53.8 (74)	49.8 (70)	52.3 (75)
40 (End)	51.1 (68)	54.5 (70)	50.3 (68)	52.3 (75)

() Basis weight of dry paper.

Fig. 11 On-machine size press used to obtain functional data on pilot plant scale experiment

ここでこれに対しての内面サイズ剤としては、カチオン性の石油樹脂系サイズ剤を使用した。

抄紙の速度は 24m/分と、営業マシンに比較すると、桁はずれに遅い。しかし、ウェットエンドで内面サイズ処理を行わない処法では、填料や微細繊維の歩留り、ワイヤー上の濾水性およびプレスでの脱水性などに影響して、紙の地合形成の状態が心配される。

湿紙の脱水性を検討するため、第 2 プレス直後の湿紙水分を 10 分間隔で測定し、その結果を第 3 表に示した。これによると、内面サイズされた湿紙よりも内面サイズされない湿紙の水分が多い傾向を示した。このことは、抄紙速度が増大されるとこの差は更に拡大されて、アラムなどの凝集助剤を添加しない湿紙では脱水性が悪いことが認められた。しかし、紙の地合形成の状態は、内面サイズされないクレー充填紙を除けば、いずれの紙も良好であった。この内面サイズされないクレー充填紙の地合の不良原因としては、紙中の灰分を 12% に保つため、クレー添加量を異常に高くしたことによると考えられる。

以上のような点から考えて、内面サイズされない処法では填料および微細繊維などの歩留りの向上に対し

Table IV Preparations of surface sizing solutions

Solution No.	Starch ⁽¹⁾	Polymer-S	pH	Brookfield viscosity, cps. ⁽²⁾
S	100g/l	—	6.5	10
S S	100g/l	8 g/l	9.1	29

(1) Oxidized starch. (2) 60rpm, 25°C.

て、適切な凝集助剤の添加が必要であると考え。この点に関しては次報で検討するつもりである。

表面サイズ処理は第 11 図に示したサイズプレス装置を使用した。この装置は第 1 ドライヤーパートと第 2 ドライヤーパートの間に設置されているホリゾンタルタイプのものである。

サイズプレス条件としては第 4 表に示したように、内面サイズされたサイズ原紙に対しては 100g/l の酸化澱粉単独を適用し、内面サイズされない未サイズ原紙に対しては 100g/l の酸化澱粉と 8 g/l のポリマー S を併用して適用した。

サイズプレスで表面サイズ処理を行う場合の原紙の水分の重要性についての報告は比較的少ない。一般的には、サイズプレス前の原紙の高水分は低水分の原紙よりもサイズ剤をより多くピックアップすることが認められている⁽¹⁾。また、原紙の水分はサイズ剤の紙中への浸透状態にも影響する。本実験では原紙の水分を約 5% 以下になるように、第 1 ドライヤーパートへの蒸気量をコントロールすることにより保った。

各処法で抄紙された原紙に対し、表面サイズ処理を行わないで、内面サイズされた原紙(実験 No. V-0, VII-0)と内面サイズされない原紙(実験 No. VI-0, VIII-0)を調製し、内添サイズ剤の影響についても比較した。

III-2 結果および考察

III-2-1 サイズプレスにおけるサイズ剤のピックアップ

第 5 表は、サイズプレスでの紙匹の水分変化を示し

Table V Changes in moisture content for offset papers.

Machine run No. ⁽¹⁾	Solution No.	Before size press %	After size press %	Difference %
V	S	3.3	32.2	28.9
VI	S S	5.0	40.4	35.4
VII	S	5.6	31.4	25.8
VIII	S S	6.4	39.9	33.5

(1) Surface sizing solutions at a temperature of 30°C, applied to webs at the horizontal size press. The size press nip pressure was 10kg/cm.

(A) Internal sizing (1.5% rosin) and surface sizing (100g/l. starch)

(B) Surface sizing with polymer-S solution (100g/l. starch+8g/l. polymer-S)

Fig. 12 Photomicrographs of iodine-stained cross section of offset paper. ($\times 280$)

Fig. 13 Basis weight, density and filler content of offset papers

○, × Unsupercalendered
●, ⊗ Supercalendered

Fig. 14 Effect of internal sizing and surface sizing on physical properties of offset papers.

○, × Unsupercalendered.
●, ⊗ Supercalendered.

Fig. 15 Effect of internal sizing and surface sizing on physical properties of offset papers.

Fold and tear factor were MD and CD averaged.

○, × Unsupercalendered.
●, ⊗ Supercalendered.

ている。これによると、内面サイズされた原紙よりも内面サイズされない原紙の方が、サイズプレスでのサイズ剤のピックアップ量が本質的に多いことを示している。また、原紙の水分の増加とともにサイズ剤ピックアップ量は一般に増加するが、原紙の水分が約5%では、その原紙の浸透性の影響によりピックアップ量は決定されると考えられる。

次に、紙のサイズ剤分布は、紙をクロスセクションして、ヨード染色後顕微鏡試験により調べた。紙のクロスセクションは Page らの方法⁽¹⁴⁾に従って、紙をメタアクリル樹脂で包埋し、マイクロームで約10 μ にカットして調製した。

サイズ紙のクロスセクションによる顕微鏡試験の結果によると、内面サイズされた低水分（約5%）の原紙に表面サイズされたサイズ紙では、サイズ剤の浸透は少なく、ほとんど紙の表面に分布していた。しかし、内面サイズされない未サイズ原紙では、約2%の低水分においても、サイズ剤が紙の内面に存在しているのが認められ、紙中深くに浸透していることが明らかとなった。表面サイズ剤の浸透の程度は第12図の顕微鏡写真に見られるごとくである。

III-2-2 サイズ処理法と強度特性

試作紙の一般的な強度特性としては裂断長、力比、耐折度、引裂度および表面強度を測定し、第13、14、15、16図にその結果を示す。

第13図で明らかなように、試作紙の坪量は70~75

Fig. 16 Effect of internal sizing and surface sizing on pick-resistance of offset papers.

g/m²の範囲であった。密度はスーパーカレンダー掛けを行なうことにより、0.64から0.88に増加している。試作紙の填料含有量は10~13%の範囲であり、内添サイズされないクレア充填紙の填料歩留が非常に低いことを示している。

第14、15図より明かなように、試作紙の強度は引裂き強度を除けば、いずれの強度も内面サイズされた原紙（V-0、VII-0）よりも内面サイズされない未

Fig. 17 Effect of internal sizing and surface sizing on moisture content and wet strength of offset papers. Wet tensile strength was measured after the paper had been 5 min. saturated with water.

サイズ原紙(V-0, VII-0)が優れており、表面サイズ処理したサイズ紙も同様な傾向であった。特に、耐折強度は内面サイズされた原紙に表面サイズ処理したサイズ紙(V-S, VII-S)と、内面サイズされない未サイズ原紙とが同等な強度を示していることは注目すべきことである。引裂き強度は表面サイズ処理による改善は行なわない。

また、第16図に示すように、表面強度はIGT-ピックおよびワックスピックにより判定した。この結果は、内面サイズされない未サイズ原紙に対して、表面サイズ処理されたサイズ紙(VI-SS, VIII-SS)が最も優れていた。このことは、広葉樹パルプの高配合への紙に対して、毛羽立ちへの傾向を防ぐであろう。即ち、未サイズ原紙に対しては、紙層へのサイズ液の均一で十分な浸透により、紙の表面の結合を著しく改善する効果を発揮するためと考えられる。

次に、湿潤強度は紙試料を5分間水に浸漬後、一定条件で脱水し、引張り強度を測定した。第17図は各紙試料の湿潤裂断長と引張り時の紙の含有水分の関係を示す。試作紙では湿潤強度はロジン/アラムで内面サイズされた紙が高い値を示しているが、これは引張り強度の測定時の紙の含有水分が少ないためである。しかし、炭酸カルシウム充填の未サイズ原紙に表面サイズ処理したサイズ紙では、ポリマーSの配合比が

Fig. 18 Effect of internal sizing and surface sizing on sizing effect of offset papers.

増すと、直線的に湿潤強度は増加する。ポリマーSを25%配合したサイズ紙は、ロジン/アラムで内面サイズされたサイズ紙よりも、試験時の紙の水分含有量が多いにもかかわらず湿潤強度は高い傾向を示した。

III-2-3 サイズ処理法とサイズ効果

サイズ効果は紙の厚さ方向に対してはステキヒト法で評価し、紙の表面からの吸湿度についてはコップ法により判定した。第18図は試作紙のサイズ効果を示す。ステキヒト法によるサイズ度は内面サイズされたものが高い値を示した。しかし、コップ法によるサイズ度では、内面サイズされない未サイズ原紙に表面サイズ処理したサイズ紙は、内面サイズされたサイズ紙と同程度の結果を示した。

特に、第19図に示すごとく、筆記性は良好であった。炭酸カルシウム充填の表面サイズ処理のサイズ紙は、内面サイズ紙よりも両面性に対して優れていた。

Fig. 19 Photo-micrographs of feathering or spreading by the "pen and ink" test of offset papers. (4×7)

Fig. 20 Effect of internal sizing and surface sizing on optical properties of offset papers.

○, × Unsupercalendered.
●, ⊗ Supercalendered.

Fig. 21 Effect of internal sizing and surface sizing on smoothness and gloss of offset papers.

○, × Unsupercalendered.
●, ⊗ Supercalendered.

Fig. 22 Effect of internal sizing and surface sizing on porosity and oil absorption of offset papers.

○, × Unsupercalendered.
●, ⊗ Supercalendered.

Fig. 23 Effect of internal sizing and surface sizing on printability of offset papers.

●, ⊗ Supercalendered.

ロジン/アラムの内面サイズ紙はロジンサイズ剤の添加量が、筆記用紙としては多いためか、部分的にインキを撥く個所がみられた。

III-2-4 サイズ処理法と光学的特性およびその他の性質

試作紙の光学的特性としては白色度、不透明度および光沢度について評価し、第20, 21図に示した。これらの性質はサイズ処理法に影響されるよりも、使用填料の種類に大きく影響している。炭酸カルシウム充填紙はクレール充填紙よりも光学的特性は一般に優れていた。しかし、不透明度は、ロジン/アラムによる内面サイズ紙を除けば、他の試作紙は表面サイズ処理およびスーパーカレンダー掛けにより一般に低下している。このことは、ロジン/アラム内面サイズ紙は、紙中へのサイズ剤の浸透が非常に少ないことが推定される。第21図より明らかなように、光沢度と平滑度はほとんど同様な傾向を示した。

第22図はサイズ処理法と透気度および吸油度の関係を示した。一般に透気度と吸油度とは関連性が強いことが認められている。しかし、内面サイズされないクレール充填の表面サイズ紙は、透気度が低いにもかかわらず、吸油度は高い値を示している。これは、表面サイズ剤として澱粉に併用されているポリマーSの効果が大きく影響しているものと考えられる。

第23図はRI-テスターによるベタ刷り試験の結果である。印刷後の光沢度は吸油度とほぼ同様な結果を示した。しかし、印刷不透明度(裏抜け度)は白紙の不透明度と全く同じ傾向であり、填料の種類に影響される。表面サイズ処理されていない試料(V-0, VI-0, VII-0, VIII-0)は表面強度が低いため、ベタ印刷試験の際、ピッキングが発生するため印刷スピードを最低にしたが、なおかつ、内面サイズされたサイズ原紙(V-0, VII-0)はピッキングが認められた。

紙のこわさはカード用紙、表紙用紙および印刷用紙などの取扱上、適切なこわさを持つことが必要とされている。このこわさの測定法には種々の方法があるが、本実験では、クラークこわさおよびテーパーこわさにより評価した。

第24図はサイズ処理法とこわさの関係を示した。紙のこわさは、測定方法による差異は認められず、表面サイズ処理により増加し、スーパーカレンダー掛けにより低下する。内面サイズされない未サイズ原紙は、填料の種類に関係なく高いこわさを示した。また、内面サイズされないクレール充填の未サイズ原紙と表面サイズ紙は、他の紙とはかなり異った挙動を示している。このことは、紙の地合不良の影響が関係していると推

定される。

Fig. 24 Effect of internal sizing and surface sizing on stiffness of offset papers.

○, × Unsupercalendered.
●, ⊗ Supercalendered.

Fig. 25 Effect of internal sizing and surface sizing on burst strength and fold resistance of offset papers after aging at 105°C.

Ⅲ-2-5 サイズ処理法とエイジングによる安定性

紙のエイジングによる劣化速度は、Barrow ら⁽⁸⁾の結果について多くの人々が確かめているように、紙の pH によることが示されている。紙が酸性になればなる程、劣化の速度は早くなる。また、紙の変色はロジンサイズ剤自体に帰するもので、中性あるいは僅かにアルカリ性でサイズされた紙は、酸性下でロジン/アラムによりサイズされた紙よりも安定性があることは明らかである。Wilson ら⁽¹⁵⁾は填料として炭酸カルシウムを含む紙は、劣化速度が最も遅いことを実証した。

紙のエイジングによる劣化についての加速試験法としては、105°C ± 2°C の乾燥器中で、72 時間熱処理を行い、標準条件下で調湿後、白色度および強度を測定した。105°C で 72 時間の加熱処理による強制劣化は、自然条件下における 25 年間に相当するといわれている。

第 25, 26 図はサイズ処理法とエイジングによる紙の強度および白色度の変化を示した。エイジングによ

および澱粉の黄色化が大きいことが示された (第 26 図)。

しかし、エイジングによる紙の強度および白色度の変化に対しては、内面サイズされない炭酸カルシウム充填紙の安定性が最も良好であることが認められた。

Ⅳ 総 括

表面サイズ剤として、澱粉と耐水・耐インキ性の付与を目的としたポリマーとの組合せにより、内面サイズされない未サイズ原紙に、サイズプレスで表面サイズ処理を行なって、サイズ紙を製造する方法について検討した。

(1) 内面サイズされない未サイズ紙に、サイズプレスで澱粉と耐水・耐インキ性の付与を目的としたポリマー S およびポリマー A を併用して、表面サイズ処理を行なうことにより、十分なサイズ効果を示すサイズ紙を製造し得ることを確かめた。この場合のポリマー処理量は、パルプに対して、ポリマー S は 0.2%、ポリマー A は 0.5% 以上必要である。

(2) 炭酸カルシウム充填の未サイズ原紙に対しても、表面サイズ処理によりサイズ効果は良好な結果を示した。

(3) L 材—N 材混合の未サイズ原紙への表面サイズ処理は、内面サイズ処理のサイズ紙に比較して、紙力の増加が明らかに認められた。特に、IGT—ピック強度が優れていた。このことは、ロジン/アラムをウェットエンドから除去した未サイズ原紙は、繊維間同志の水素結合を増して、紙の強度は増加し、更に、表面サイズ剤が原紙の紙中深く、均一に浸透し、紙の層の強度を増大させることに起因すると考えられる。

(4) 中間工場規模的な検討の結果は、実験的な結果とほぼ同様で、サイズプレスでのサイズ剤のピックアップ量は、内面サイズされた原紙よりも未サイズ原紙が本質的に多い。また、表面サイズ処理により製造されたサイズ紙は、填料の種類に関係なく、十分なサイズ効果と強度特性を示した。填料として炭酸カルシウムを使用すると、光学的特性および印刷適性に対して良好な結果を得ることを明らかにした。同時に、これは紙のエイジングによる安定性に対しても有利となることを実証した。

しかし、実際問題としては、内面サイズされない未サイズ原紙の調製において、填料および微細繊維の歩留りと地合形成の向上に対しては、適切な凝集助剤の添加が必要である。また、勿論、高いサイズ剤のピックアップ量に原因する乾燥コストの上昇が、これらの表面サイズ処理方法の各種の利点によって補われるかどうかについても、十分に検討する必要がある。

Fig. 26 Effect of internal sizing and surface sizing on brightness of offset papers after aging at 105°C.

る強度劣化は、内面サイズ紙と内面サイズされない表面サイズ紙との関係は、それぞれの初期強度の差を保持したまま低下している。エイジングの日数が 6 日頃までは、主として表面サイズ剤に使用されている澱粉の劣化による、紙の強度低下が現われているため、ロジン/アラムで内面サイズされたサイズ紙の低下が判然と現われていない (第 25 図)。

エイジングによる白色度の変化は、サイズ処理法による差異がはっきりと現われている。特に、ロジンお

文 献

- (1) Warren, A. C., Donald, J. F.; A. Paper Industry, 48 (3) 81 (1966).
- (2) Solheim, P. F.; Tappi, 49 (4) 82A (1966).
- (3) 田中正次郎, 菊地隆志; 紙パ技協誌, 21 (4) 15 (1967).
- (4) 小杉堯夫, 首藤晴利, 中島正和, 大塚幸子; 紙パ技協誌, 22 (2) 15 (1968).
- (5) Colgan, G. P.; Paper Trade J., 146 (43), 148 (47) (1964).
- (6) 下野健一, 勝地光雄, 勝山敦弘; 紙パルプの技術, 18 (1) 3 (1968).
- (7) Schwalbe, H. C.; Consolidation of the paper web, Ed. F. Bolam (Technical Section, B. P. & B.M.A., London, 1966), 692 (2).
- (8) Barrow, W. J., Church, R. W.; 'Deterioration of book stock-causes and remedies' and 'The manufacture and testing of durable book paper': Virginia State Library Publications No. 10 (1959) and No. 13 (1960), Richmond, Va., U.S.A.,
- (9) Reinbold, I., Wilfinger, H.; Pulp and Paper Mag. Can. 151 (50) 110 (1967).
- (10) Reinbold, I.; Wochenblatt für Papierfabrikation, 94 (16) 589 (1966).
- (11) Christman, R. J.; Paper Trade J., 151 (50) 11 (1967).
- (12) Scripset-520 (Monsant Co.).
- (13) Basoplast-280D (BASF).
- (14) Page, D. H., Sargent, J. W., Nelson, R.; Consolidation of the paper web, Ed. F. Bolam (Technical Section, B.P. & B.M.A., London, 1966), 313 (1).
- (15) Wilson, W. K., Hebert, R. L.; Tappi, 52 (8) 1523 (1969). (原稿受付 昭45.3.3)

増白剤 Fluolite HSP Liquid

これはICI染料部が開発した液状の新しい高濃度増白剤で、ペーパーマシンの湿部または塗料に混入して使用される。溶液調製の容易さ、計量ポンプを容易に添加できるなどの液状製品の持つ利点がある。

新製品の特長は高pHで抜群の効果が得られる。

サイズおよび未サイズ紙のビーター添加白色化に理想的である。

問い合わせは 〒540-91 大阪市東区道修町4-21
神戸銀行大阪ビル6階インベリヤルケミカルインダストリーズ (電 大阪 202-9651) へ

日食MS

は製紙用に変性した
コーンスターチです。

用途 エンジンサイジング、表面サイジング、各種コーティング

種類 #3400
#3600
#3800

特性 ●製品の品質が均一
●使用法が簡単
●最低のコスト
●同一製品を用いて応用面が広い
●損紙の回収が容易

新製品「日食MS #4000」シリーズ
はコーティングカラーの接着剤として革新的特性をもっています。

技術提携先

CPCインターナショナル社

日本食品化工株式会社

東京都千代田区丸の内3-4-1 電話(212)2081(代)
(支店)名古屋・大阪 (工場)半田・富士
(研究所) 半田

※ ※ ※

発売元
三菱商事株式会社