感圧複写紙用ラテックスバインダー

住友ノーガタック株式会社 内田 明, 石川哲雄, 山崎健一

Latexes for Carbonless Paper

Akira Uchida, Tetsuo Ishikawa and Kenichi Yamazaki
Sumitomo Naugatuck Co., Ltd.

Nowadays, SBR latexes are used as a main binder for color developer and also for micro capsule. (CB and CF paper) They give various effect on the properties of carbonless paper. In this paper, technical trend in this field is reviewed. And, the effects of colloidal and polymer design of SBR latex on the following important performance items of carbonless paper ;

- 1) Picking Strength
 - 2) Density of the developed color
 - 3) Light resistance of the developed color
 - 4) Setting speed of desensitizing ink
 - 5) Smudging
- are discussed.

Keywords : SBR, Latex, Carbonless paper, Color developer,
Micro capsule

1. はじめに

1954 年, 米国の NCR 社によって開発された感圧複写紙は, その後種々の改良を経て, 現在は国内で約 30 万 t¹⁾, 全世界で約 160 万 t/年²⁾ の生産量となり一大分野を形成した。特に最近では事務の合理化, コンピューターの普及に伴い非常に高い成長率を示している。この背景には各メーカーのたゆまぬ研究開発, 品質改良の努力があったためであろう。

ここでは最近の感圧紙に関する技術的な動向を簡単に紹介すると同時に感圧紙用バインダーとしてのラテックスの役割について述べてみたい。

2. 感圧複写紙の機構

感圧複写紙は一般に図 1 に示すような構造になっている。すなわち上用紙及び中用紙の裏面に無色の染料を溶解したオイルをカプセル化したものが塗布されている。エンピツ, タイプライター等で加圧された時にカプセルが破壊され, 中用紙及び下用紙の表面に塗布

されている顕色剤層にカプセルから流れ出たオイルが触れると無色染料と顕色剤が反応して発色する。

また, セルフコンテインドタイプの感圧複写紙に関しても, 同一支持体上にカプセル及び顕色剤が塗布された形態であり, 基本的な発色反応機構は変わらない。

感圧複写紙に要求される重要な品質として以下のものが挙げられる。

図 1 感圧紙の構造

- (1) 瞬時のうちに鮮明な発色像が得られる。
- (2) 得られた発色像が光、熱、湿度、薬品等に対し安定である。
- (3) 顕色能が経時とともに変化しない。
- (4) 減感インクのセット性が優れている。
- (5) 製造工程及び印刷等の加工工程における意図しない圧力やこすれによる発色汚染がない（少ない）。

このような諸要求に対し種々の検討がなされ³⁾、現在に至っているわけであるが、以下この間の動向を簡単に述べる。

3. 下用紙（顕色剤塗布紙）

米国 NCR 社が開発した当時、顕色剤はアタパルジャイトクレイが使われていた。日本では活性白土が実用化された。この顕色剤は顕色能が高く発色スピードも速いという特長がみられたものの逆に得られた発色像の耐光性、耐水性、耐薬品性等が劣っていた。また顕色能の経時変化という問題もみられた。その後改良が重ねられ、現在国内大手 4 社はすべて有機系の顕色剤を採用している。

これらの顕色剤は具体的にはサリチル酸誘導体とフェノールレジン²⁾の 2 タイプとなるが、各々の性能を活性白土と比較すると表 1 のようになる。品質的にはサリチル酸誘導体が優れているということになるが、例えば耐可塑性を取り上げてみても、まだ改良の余地は残されていると思われる。

表 1 顕色剤の性能比較

顕 色 剤	顕色能	耐光性	耐水性	黄変性
サリチル酸系	○	○	○	○
フェノール系	○	○'	○	×
活 性 白 土	△	△	×	○'

ちなみに全世界でみると米国を中心に 5 割以上がフェノール系顕色剤であり、次いでヨーロッパを中心に活性白土が使われている。サリチル酸誘導体は約 1 割でほとんどが国内で採用されている。

4. 上用紙（カプセル塗布紙）

下用紙の場合、顕色剤そのものの要因が品質に大きく影響すると言えるが、上用紙ではカプセルの膜質、オイル、無色染料（ロイコ染料）の種類等の要因が重要である。

4.1 カプセル膜

マイクロカプセルは溶解したロイコ染料をカプセル

に包み込み、長期にわたり顕色剤と染料オイルを隔離しておく必要があり、かつ意図する圧力が加えられた時には、カプセルが破壊されスムーズに発色反応することが要求される。数年前までは米国 NCR 社が開発したゼラチンとアラビアゴムのコアセルベーション法マイクロカプセルが主流であった。しかしコアセルベーションカプセルはカプセル化工程が複雑で低濃度のカプセル液しか得られない、またカプセル自身耐水性やオイル保持性が不十分ということで、このような欠点を補うべく種々の検討が行われた。

その結果、現在は界面重合法ポリウレアカプセル、In-Situ 法ポリウレタンカプセルおよびメラミン-ホルマリン樹脂カプセル等の合成ポリマーカプセルが国内では採用されている。

4.2 カプセルオイル

カプセルオイルとして用いられるためには、安全性が高く、ロイコ染料の溶解性に優れ、さらに発色反応を妨げない、臭気が少ない等の基本的な性能を満たしたものであることが必要である。当初はこれらの特性をほぼ満足していた PCB が使われたが、その後毒性が問題となり代替品の開発が進められた。オイルに関する特許も数多く出願されているが、最終的に現在国内で採用されているオイルはアルキルナフタレン、ジアーリールアルカンの 2 タイプである。前述の如く有機系の顕色剤が採用されていることから、特に発色速度を考慮して顕色剤の溶解速度を速めるオイルを一部併用する工夫もなされている。

4.3 ロイコ染料²⁾

感圧複写紙の初期のものは青発色タイプが主体であった。その後、公式文書やゼロックなどで再複写する用途も考慮し、黒発色タイプの開発が進められた。現在、国内における黒発色タイプの比率は 2~3 割となっている。

青発色タイプに関しては、開発当初から良好な発色速度、鮮明さ、オイルへの溶解性等の理由から CVL（クリスタルバイオレットラクトン）が使われ、現在でも主流となっている。参考までに発色機構を図 2 に示すが、CVL は顕色剤と接触、反応すると分子内に電子の移動が起こり、ラクトン環が開裂してイオン共鳴構造をとり発色する。

一方、黒発色タイプに関しては、当初 3 原色（赤／青／黄）を配合する試みがなされたがうまくいかず、その後も検討が重ねられた。最終的には緑色系の染料が開発されたことにより、赤色系染料との組み合わせの中でかなり安定な黒色を得られるようになった。また黒色の染料も開発され、若干補色染料の併用が必要

図 2 CVL の発色機構

であるものの色相も安定したものが得られている。現在は各種フルオラン系染料が多く使われている。

5. 感圧複写紙用バインダーについて

通常の塗工紙の場合、合成バインダーとしてスチレン／ブタジエン系ラテックスがスターチやカゼイン等の天然バインダーを一部併用する形で使われているのは周知のことである。

同様に感圧複写紙用バインダーとして下用紙の場合、スチレン／ブタジエン系ラテックスが、かなり以前から使われていた。また最近マイクロカプセル膜がゼラチンから合成ポリマーに置き換わったのに伴い、上用紙でも同ラテックスが使われ始めた。

そこで各々のケースに分けてラテックスバインダーの役割について述べると同時にバインダーの技術動向にふれてみたい。

5.1 下用紙用ラテックスバインダーについて

写真 1 に市販の感圧複写下用紙の断面写真を示したが、一般にこのような顕色剤を含んだ塗料が 4~6 g/m² 均一に塗工された状態で発色層が形成されている。具体的な処方内容は各社 know-how になっているため分らないが表 2 に示した如く推定される。すなわち炭酸カルシウムやカオリン等の無機顔料 100 部に対し、

└→50μm←┘

写真 1 B 社 下用紙 断面写真

表 2 各社の下用紙用塗料

	無機顔料	顕色剤	バインダー
A 社	CaCO ₃ 主体	フェノール系	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SB系} \\ \text{ラテックス} \\ \text{デンプン} \\ \text{ポリビニル} \\ \text{アルコール} \\ \text{etc} \end{array} \right.$
B	"	サリチル酸系	
C	kaolin/CaCO ₃	"	
D	"	フェノール系	

無機顔料 100 部

顕色剤 15~25

バインダー 15~25

15~20 部の顕色剤及びバインダーとしてラテックスやデンプン、ポリビニルアルコール等で構成されている。

写真 2~5 に各社の下用紙表面レプリカ写真を示した。これらの写真は塗工層表面に存在するラテックス粒子を OsO₄ で染色処理をした後、シャドーイング処理し、レプリカを作成、透過型顕微鏡で観察したものである。黒く丸い点がラテックス粒子であり、各社使用しているラテックスの粒子径の差や塗工紙表面のラテックス分布状態の差が認められる。また無機顔料の輪郭から使用している顔料の種類も推定できる。

このように各社の品質設計や塗工設備等の条件により処方内容は様々である。例えば中用紙表面にも下用紙と基本的には同一の塗料が適応される。但し中／下用紙間では塗工後の乾燥工程も異り、相対的に強度の出易い中用紙では若干バインダーの配合量を減らすこともある。あるいは多数枚重ねて複写する場合、筆圧やタイプ圧が下用紙に十分伝わらないために鮮明な発色像が得にくいことがある。その場合には、処方の中で顕色剤の配合比を高める等の対応がとられることもある。当然ながら中／下用紙間で塗工機のタイプが異なる場合には各々の塗工機に適する処方が組まれる。

写真 2 A 社 下用紙 レプリカ写真

写真 3 B 社 下用紙 レプリカ写真

写真 4 C 社 下用紙 レプリカ写真

写真 5 D 社 下用紙 レプリカ写真

このような背景の中で各メーカーは、主たるバインダーとしてスチレン/ブタジエン系ラテックスを採用している。下用紙のバインダーとしては以下の性能を満足させることが要求される。

- (1) バインダー本来の役割である接着強度が十分発揮され、印刷時のトラブルが無い。
- (2) 発色性に対する阻害の程度が小さい。
- (3) 耐光性、耐熱性、耐湿性等への影響が小さい。
- (4) 減感インクセット性にマイナスとならない。

1) 接着強度

顕色剤塗料中のラテックス配合量を増やすと当然塗工層の強度は向上する。反面ラテックス比率が高まれば発色性に寄与する顕色剤表面積は減少し、かつ塗工層に存在する Pore をラテックスポリマーで埋めることになり、発色時にカプセルから流れ出たオイルの顕色剤層への浸透を阻害することになる。その結果、発

色性はもちろんのこと他の物性にもマイナスの影響をもたらす。結局、ラテックスは強度の非常に優れるものを少量使用することが好ましい。

ラテックスの接着強度は基本的にポリマー中のブタジエン量、ポリマー分子量(ゲル含有量)、粒子径等の要因が影響することから、他物性を考慮した形で各々の要因を最適化する必要がある。図3~5に各要因と強度の関係を示す。

2) 発色性

ラテックスは本質的に発色性に対しマイナスとなるため、その低下幅を極力抑える工夫がなされてきた。例えば顔料/顔料間を点で接着するようにし、顕色剤層に形成される Void を多くする方向にもっていくことにより、カプセルオイルの浸透を促進し良好な発色性を得ることができる。

またラテックスポリマーに特殊なモノマーとして、

図3 ブタジエン量と Pick 強度

図4 ゲル含有量と Pick 強度

図5 ラテックス粒子径と Pick 強度

アクリロニトリルを共重合させることにより、発色性を改善することができる⁴⁾。この現象はポリマーフィルムとカプセルオイルとの相溶性という観点で説明できる。すなわち極性の強いモノマーを共重合させることによりポリマーに耐溶剤性を付与し、その結果カプセルオイルはポリマーに吸収されることなく顕色剤層に拡散し、発色性が向上することになる(図6参照)。その他アニオン性官能基とカチオン性官能基の両性を併有させる方法⁵⁾、特定のポリマー粒子径とトルエンに対するポリマー不溶分を調整する方法⁶⁾、さらには特定のモノマー組成の中でカルボン酸の比率を高める方法⁷⁾等ラテックス面から発色性を改良する試みが行われている。

図6 アクリロニトリル含有量と発色性の関係

3) 耐光性

発色像の安定性は発色剤と顕色剤の性能でほぼ決まると考えられる。開発当初 CVL と活性白土を併用した場合、耐光性が悪く発色像が消色するという問題があり、発色速度は遅いものの光に対し安定な BLMB (ベンゾイルロイコメチレンブルー) を CVL と併用する工夫がなされた。しかし経時とともに濃度や色相が変化するという問題が残った。その後、有機顕色剤が開発され CVL を単独で使用しても比較的良好な耐光性を示すようになった。

一方、ラテックスの影響を考えてみると、やはり耐光性に対しても本質的にマイナス要因となる。しかし、この点についてもラテックス面からの対応は可能である⁸⁾。図7にラテックスポリマーのゲル含有量(架橋度)と発色像の耐光性の関係を示した。この試験は上用紙と下用紙を重ね合わせ、スーパーカレンダーで発色させた後、日光暴露で処理したものである。その結

図 7 Gel 含有量と耐光性の関係

図 8 アルキルナフタレンに対する膨潤度と耐光性の関係

果、ゲル含有量の増加に伴い耐光性が改良され、特に高ゲル領域で、その効果が顕著であることを示している。

さらに図 8 では、ラテックスポリマーフィルムのアシルナフタレン（カプセルオイル）に対する膨潤度と発色像の耐光性の関係について示した。図 7 ではゲル含有量が同じ 100% の値を示したラテックスでも耐光性に差が認められるが、これらのラテックスをオイルに対する膨潤度でプロットすると、ほぼリニアな関係となることが分る。

これらの現象についても、ラテックスポリマーのカプセルオイルに対する耐溶剤性という観点から説明できる。すなわち一般に染料は溶解した状態は不安定である。感圧紙の場合にも同様のことが言え、カプセルオイルに溶解したロイコ染料が、顕色剤と接触し発色反応した後、オイル自身はコート層から短時間で拡散

し無くなるのが好ましい。しかしコート層に存在するラテックスポリマーの耐溶剤性が劣っていると、カプセルオイルをポリマー中に取り込んでしまい、結果的に長時間オイルが残ってしまうことになる。以上の理由から、例えばポリマー分子量を高めることにより耐溶剤性を付与したラテックスは、耐光性改善に有効であると考えられる。

4) 減感インクの設定性

一般塗工紙のインクセツ性は塗工紙表面の物理的、化学的性質で支配される。そのため顔料やラテックスの選択がポイントとなる⁹⁾。感圧複写紙の場合、用いられる減感インクはいわゆる浸透型のインクとなるため、むしろ顕色剤層の物理的性質が主たる要因となる。言い換えれば、無機顔料の選択がポイントとなり、比表面積の大きな細かい顔料がセツ性向上に有効と言える。ラテックスバインダーは前述の如く、Pore を埋める作用があるためマイナス要因となる。そこで細かい顔料を使用した時に問題となるバインダー要求量の上昇をいかに抑えるかという 2 次的な検討がなされている。

5) その他

発色像の耐湿性や耐熱性に関しては、初期発色濃度の高い方が一般に有利となる傾向がみられるため、バインダー面からもそのような対策をとる必要がある。また寒冷地で問題となる低温発色性についても同様のことが言える。

以上、下用紙用ラテックスについて述べてきたが、ラテックスは本来接着剤であり、感圧複写紙として要求される表面強度以外の諸品質に対して、基本的にマイナス要因となる。そのため各々の品質に対し極力悪影響を及ぼさないように、ポリマーを設計する必要がある。最近このような諸物性を同時に満足させるラテックスとしてカルボン酸を使わずに、アミド系モノマーでポリマー粒子表面を変性した全く新規なバインダーが提案¹⁰⁾されているが、こういった検討は現在もなされており、今後も品質向上の手段として、ラテックスへの期待が高まるものと思われる。

5.2 上用紙用ラテックスバインダーについて

上用紙用の塗液は一般にマイクロカプセル、カプセル保護剤、接着剤及びその他の添加剤で構成されている。保護剤はマイクロカプセルが意図しない力で破壊されないように保護する役割を有し、スターチボールの如くカプセルより若干大きい粒子径の有機物や無機物の粒子が使用される。接着剤はカプセルや保護剤を接着し、支持体に固定する機能を有し、従来ポリビニルアルコール、スターチ類、カルボキシメチルセル

ロース、カゼイン等の水溶性高分子化合物が用いられてきた。しかしこれら水溶性バインダーは乾燥すると固い皮膜となるため、弾力性に欠けておりカプセル保護機能が不足し、発色汚れが生じやすいという欠点があった。さらに腐敗しやすい、塗液の粘性が劣る等の問題もみられた。

一方、カプセル膜としてゼラチンとアラビアガムのコアセルベーション法マイクロカプセルが最近まで主流であったが、前述の如く耐水性が悪く、界面活性剤等により容易に内相物質が抽出されてしまうという問題があり、ラテックスをバインダーとして使用できなかった。その後、膜材質の改良が進み、合成ポリマーカプセルが採用されると、これを契機に従来の水溶性バインダーにみられた欠点を補うべく、合成ラテックスがこの分野にも進出することになった。

写真 6~9 に各社の上用紙塗布面の写真を示した。相

対的に粒径の小さい球状のものがマイクロカプセルで、大きい球状のものがスターチボール等の保護剤である。各製品の間でカプセル塗布量、保護剤の粒径、量等に差が認められる。

上用紙として重要な品質は、(1)強度、(2)発色性、(3)発色汚れの3点で、これらのバランスが優れるものが要求される。そのためカプセル面からは膜材質、膜厚、粒径分布等の検討が行われている。

ラテックスに関して言えば、やはり(1)~(3)の各項目を満足させるものが要求されている。例えばカプセル塗液中でラテックスの配合量を増やすと、(1)、(3)項は一般に向上する傾向がみられる。しかし発色性が低下するため十分な改良はできない。現在のところ特許によれば、ポリマー組成やカプセルオイルに対する膨潤度を限定したバインダー等が公開されている^{11~15)}。

例えば、感圧複写紙をファイルして一冊の伝票帳を

写真 6 A 社 上用紙

写真 7 B 社 上用紙

写真 8 C 社 上用紙

写真 9 D 社 上用紙

つくる場合、カプセル塗液にラテックスを配合したケースでは、背ノリの接着性が悪くなる傾向もみられることから、今後はこのような後加工適性を考慮したバインダーの開発も必要となるだろう。

6. ま と め

以上述べてきた如く、感圧複写紙の分野では、バインダーとしてのラテックスは、塗布紙の表面強度の向上という主たる目的と同時に、本質的にマイナス効果をもたらす諸物性（発色性、耐光性、減感インクセツト性等）に対し、いかにしてその影響度合を抑えるかという観点で検討が進められてきた。

今後さらに感圧複写紙の生産量は伸びるものと思われる、同時に複写枚数の増加等に伴い、ラテックスに要求される品質も、より高度化されるものと思われる。特にゼラチン膜から合成樹脂膜に置き換わり、まだ歴史の浅い上用紙分野も含め、ラテックスに対する期待も大きいことから、これから、さらに優れたラテッ

クスの開発が必要と思われる。

参 考 文 献

- 1) 「Future」 第9号 昭和63年3月
- 2) 「情報用紙87年版」紙業タイムス社
- 3) 佐野正次郎：紙パルプ技術タイムス，(12)1987
- 4) 日本特許 1170360 (1983)
- 5) 特開昭 58-155992
- 6) 特開昭 59-55789
- 7) 特開昭 60-24992
- 8) 日本特許 1239549 (1984)
- 9) 内田 明：紙バ技協誌，38 (12) (1984)
- 10) 特開昭 63-15782
- 11) 特開昭 60-97886
- 12) 特開昭 61-151271
- 13) 特開昭 61-211080
- 14) 特開昭 61-202784
- 15) 特開昭 62-202784