印刷適性向上剤 “エピノックス P-593, P-363”

ディック・ハーキュレス㈱研究所 滝沢 智, 河野宏治, 大脇博樹

Printability Aids “Epinox P-593 and P-363”

Satoshi Takizawa, Hiroharu Kawano and Hiroki Ohwaki
DIC-Hercules Chemicals Inc.

This paper reviews on printability aids which are added to pigment coating color for the improvement of printability.

The function and the mechanism are described and newly developed printability aids, “Epinox P-593 and P-363” are also introduced, which are superior to conventional printability aids.

Keywords : Printability aid, Ink receptivity, Wet pick, Wet rub, Mottling, Blistering

1. はじめに

洋紙や板紙のインキ受理性, 耐水性等の印刷適性を改良するために顔料塗工が行われている。

近年, 抄紙の高速化, 原料パルプの品質の変化, 塗工液の高濃度化, 塗工の高速化と広幅化, 印刷の多色化と精密化が急速に進行している。これらの変化に対応し, 更に印刷適性, 塗工紙品質等を向上させるため塗工紙メーカー, 塗工薬品メーカーでは種々の検討が進められている。

印刷適性向上剤は顔料(クレー, 炭カル等), バインダー(ラテックス, 澱粉類等)を主成分とした塗工カラーに添加される助剤であり, 塗工紙の生産操作性, 印刷適性, 印刷作業性等に大きな影響を及ぼす重要な薬品である。

本稿では印刷適性向上剤の一般的な機能, 作用機構について述べると共に, 従来の印刷適性向上剤の性能を大きく上回り, 更に従来の印刷適性向上剤にはなかった機能を有する弊社のポリアミド尿素ホルムアルデヒド系樹脂エピノックス P-593, P-363 に関して述べる。

2. 印刷適性向上剤の歴史

ポリアミド尿素ホルムアルデヒド系樹脂は大日本インキ化学工業㈱が昭和 41 年に日本で初めて開発, 上市した薬品である。当初はオフセット印刷時の湿し水に対する耐水性付与剤として顔料塗工液に添加されていた(現在では顔料塗工紙関連だけではなく, 上質紙や新聞用紙に塗布される澱粉や PVA の耐水化剤(版汚れ防止剤, ねっばり防止剤)としても使用されてい

る)。

しかし, その後, ポリアミド尿素ホルムアルデヒド系樹脂は単に顔料塗工層に耐水性を付与するばかりではなく, インキ受理性, インキセツ性, 耐ブリスト性の向上, モットリング防止などに優れた効果を発揮することが判明し, かつバインダーがラテックスリッチになるに従って, 耐水性よりインキ受理性等の他のニーズが大きくなったため, 現在では「耐水化剤」と言うより「印刷適性向上剤」として広く使用されるようになった。

なお, グリオキサール, 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, ポリグリシジルエーテル, ジアルデヒド澱粉, 硫酸亜鉛, 炭酸アンモニウムジルコニウムや欧米で使用されている環状アミドの縮合物は耐水化剤としての機能はあるが, 他の印刷適性向上効果は低いか又はほとんどない。また, 上記の耐水化剤の種類によっては塗工紙の黄色化やカラーの増粘が問題になる。

総合的な印刷適性向上剤としてはポリアミド尿素ホルムアルデヒド系樹脂が最も優れた製品である。

3. 印刷適性向上剤製品一覧

弊社製品の一覧表を表 1 に示す。種々のコーティングカラー処方, 塗工紙の要求品質等に対応するため各種製品を用意している。この他に特殊なニーズに対応した 1 品番 1 ユーザーという製品もある。

4. 印刷適性向上剤が塗工層に及ぼす影響

塗工層に及ぼす影響をまとめると以下の通りとなる。

①不動化点が低い。

表 1 印刷適性向上剤一覧表

品 番	固形分 (%)	pH	品 番	固形分 (%)	pH
エピノックス P-9007 Y	30	8.0	エピノックス P-363	60	7.0
エピノックス P-9007-Y-LF	30	8.0	S-982	50	5.0
エピノックス P-996	60	7.0	エピノックス P-735	50	5.5
エピノックス P-593	60	7.0	エピノックス P-700 F	50	5.5

表 2 P-593, P-363 がカラーの保水性に及ぼす影響

印刷適性向上剤	無 添 加	P-593	P-363
保 水 度 (秒)	53.2	74.9	81.3

保水度：カラー中の水分が汙紙を通り抜ける時間を電導度により測定した。値(秒)が大きいほど保水性が高いことを表す。

カラー配合：配合 A (印刷適性向上剤添加率 0.8%)

②塗工層がマイクロポーラスになり、しかも構造が均一になる。

③保水性¹⁾がよい。

保水性が良いとストリーク、スクラッチ、スタラグマイトの発生、紙切れ、カラーの濃度変化が起こりにくく、原紙被覆性も良くなる(表 2)。

5. P-593, P-363 の特長

ポリアミド尿素ホルムアルデヒド系樹脂は分子中にメチロール基を持ち、バインダーの官能基(カルボキシル基、水酸基など)と架橋してバインダーを不溶化、

耐水化する。また微カチオン性を有し、アニオン性の顔料、ラテックスとイオンの相互作用するため、軽度の凝集を起こしコート層をマイクロポーラスにする。

それらから派生して印刷適性(インキ受理性、ウェット・ピック強度、ウェット・ラブ強度、インキセツ性、耐プリスター性、モットリングの防止特性など)を向上させる。また平滑性、光沢度、不透明度等が向上する。

各特長に関してその作用機構も含めて以下に詳細に述べる。

5.1 インキ受理性、インキセツ性の向上

P-593, P-363 は微カチオン性を示す。そのためアニオン性のピグメントやラテックスとイオンの相互作用をし、コーティングカラーを軽度凝集させる。その結果、カラーの不動化点が低下し、コート層がマイクロポーラスでかさ高になる(電顕写真を図 1 に示す)。また塗工層中のバインダー及び顔料のマイグレーションが少なくなるため、塗工層の構造が均一になる。特に塗工層表面へのバインダーマイグレーションが抑えられる。その結果、湿し水が均一に素早く吸収され、インキの塗工層への吸着が均一に起こりやすくなる。また水負けが減少する。インキ受理性評価結果を図 2-1 に示す。

マイクロポーラス構造はインキセツ性も向上させ、同時に棒積み適性も向上させる。

5.2 耐水性の向上

オフセット印刷用塗工紙には湿し水に耐えるだけの表面強度(ウェット・ピック、ウェット・ラブ)が要求される。特にシートオフセットの場合にはインキのタックが高いためウェット・ピックに対する要求が強

無 添 加

P-593 添加

図 1 P-593 添加による塗工層空隙構造の変化
カラー配合：配合 A (P-593 添加率 0.8%)
塗 工 条 件：塗工条件 A

い。またラベル用紙、塗被ボックスボード、荷札、ポスター、壁紙等の場合にも印刷中又は印刷後に耐水性を必要とする。

P-593、P-363 の場合には分子中のメチロール基とバインダーの官能基間の架橋反応により耐水性を向上させる。また微カチオン性を有するためアニオン性の顔料、澱粉及びラテックスとイオ的に相互作用することによっても耐水性が発現すると考えられる(図

図 2-1 インキ受理性 (マクベスインキ濃度計の測定値)

2-2, 図 2-3)。

ウェット・ラブ強度は塗工時にも必要となる。ブレードコーターで塗工する際には、フロークリンドクターでシャワー水を使用してバックアップロールの洗浄を行うのが一般的である。片面(第1塗工面)を塗工し、次にその裏面を塗工する際には、第1塗工面は乾燥初期(生乾き)の状態、湿ったバックアップロールと接触し摩擦を受けることになり耐水性が十分でない場合

図 2-2 ウェット・ピック (マクベスインキ濃度計の測定値)

図 2-3 アダムス・ウェット・ラブ

図 2-4 透気度

カラー配合：配合A (重量部)

ピグメント	クレー	ウルトラホワイト 90	60
	炭酸カルシウム	カービタル 90	40
バインダー	ラテックス	JSR-0697	12
	澱粉	MS-4600	4
分散剤		アロン T-40	0.12
滑剤 (ステアリン酸カルシウム)		カーボミュール S-10	0.6
印刷適性向上剤		図参照	図参照

固形分：60% カラーpH：9.0

塗工条件：塗工条件A

塗工方法：日本精機(株)製ブレードコーターにて片面塗工

乾燥条件：熱風乾燥 110℃ 5秒, シリンダー乾燥 87℃ 5秒

カレンダー条件：ロール温度 60℃, 線圧 75 kg/cm 2回通し

図 2

表 3 アダムス・ウェット・ラブの評価

サ ン プ ル 名	無添加	P-593	P-363	従来品 A	従来品 B	従来品 C	従来品 D
添 加 率 (%)	—	<----- 0.4 ----->					
カラー粘度 (直 後)	1,530	1,600	1,740	1,650	2,640	1,650	1,700
カラー粘度 (1 日後)	1,800	1,900	2,250	1,850	2,700	1,950	2,150
アダムス・ウェット・ラブ (%)							
生 乾 き 状 態	40.6	77.8	77.5	62.7	68.3	67.6	76.8
完全乾燥状態	87.7	96.2	96.2	93.5	94.5	93.9	91.9
塗 工 量 (g/m ²)	14.9	14.6	14.8	14.6	14.9	14.8	14.7

サ ン プ ル 名	P-593	P-363	従来品 A	従来品 B	従来品 C	従来品 D
添 加 率 (%)	<----- 0.8 ----->					
カラー粘度 (直 後)	1,650	2,040	1,700	2,900	1,820	2,600
カラー粘度 (1 日後)	1,800	2,090	1,910	2,890	1,890	3,320
アダムス・ウェット・ラブ (%)						
生 乾 き 状 態	87.7	88.7	71.4	81.4	79.2	87.5
完全乾燥状態	97.7	97.8	94.5	95.7	95.9	93.2
塗 工 量 (g/m ²)	14.7	14.6	15.2	15.0	15.1	15.1

カラー粘度：cps

従来品 A, B, C：変性ポリアミド尿素ホルムアルデヒド系樹脂

従来品 D：炭酸アンモニウムジルコニウム

カラー配合：配合 A (固形分 63%)

塗工条件、測定条件

塗工方法：ワイヤーバーにて片面塗工

乾燥条件：

生乾き乾燥：塗工 30 秒後に 90℃、40 秒間 熱風乾燥

完全乾燥：生乾き乾燥後に 120℃、20 秒間 熱風乾燥

カレンダー条件：60℃、75 kg/cm² 2 回通し (完全乾燥のみ)

アダムス・ウェット・ラブ条件：300g 200回

カラー粘度測定条件：No. 4 ローター、60 rpm

にはバックングロール汚れ等の問題が発生することがある。コーターが高速になるにつれ乾燥が不十分な状態でバックングロールと接触することになり、耐水強度の早期の立ち上がりが要求される。

P-593, P-363 は従来のポリアミド尿素ホルムアルデヒド系樹脂の印刷適性向上剤では実現できなかった乾燥初期におけるウェット・ラブ強度を向上させる。また完全乾燥時においても従来品より優れた効果を示す。

なお、乾燥初期の耐水性に優れると言われる炭酸アンモニウムジルコニウムと比較すると乾燥初期ではほぼ同等、完全乾燥状態においてはそれを上回る耐水性向上効果を示す (表 3)。

5.3 モットリングの改良

①抄紙の高速化、パルプ事情等による原紙地合むら悪

化

②塗工の高速化によるブレード圧アップ

③急速乾燥によるバインダーマイグレーション

④印刷機の高速化

等を背景として従来よりもモットリングが発生し易い環境条件下にあり、その対策が関心を集めている。

モットリングの発生に関しては多くの原因が考えられるが、バインダーのマイグレーションによる

・吸水性不良と不均一な吸水

・インキセット速度の不均一性

が主因と考えられている²⁾。

P-593, P-363 を添加することにより塗工層の吸水着肉性がレベルアップする。更に P-593, P-363 がピグメントやラテックスと相互作用し、バインダーマイグレーションが抑制されると同時に、均一な塗工層 (空

隙, バインダー, 顔料の分布が均一) が形成されるためモットリングが顕著に改善される。

5.4 耐ブリスター性の向上

ブリスターはオフ輪印刷された塗工紙が高温で乾燥されたとき, 紙中水分が水蒸気になり, 外部へ逃げきれなくなった結果として発生する。

最近, 枚葉オフセットに比べ生産性の高いオフ輪が急速に伸びて来ている。また使用するオフ輪塗工紙の坪量範囲も拡大しており, 耐ブリスター性のレベルアップの要求はますます高まっている。

P-593, P-363 は耐ブリスター性を著しく向上させる (表 4)。

一般的にゲル含量の少ない高流動性のラテックスを用いることで耐ブリスター性は改良されるが, 反面, ゲル含量を下げるとドライ・ピック強度, 印刷光沢が低下するという欠点も生じる。P-593, P-363 を使用すると, ラテックスのゲル含量を下げなくても耐ブリスター性を改善することが可能となる。

P-593, P-363 の添加により, ミクロポーラスな塗工層が形成され発生する水蒸気が容易に塗工層を通過するため, 耐ブリスター性が改善されると考えられる (通気性向上のデータを図 2-4 に示す) が, 「塗工紙の通気性は必ずしも耐ブリスター性の指標とはならない。耐ブリスター性は原紙近傍に偏って存在するラテックス,

顔料及び原紙そのものとの間の何らかの相互作用に大きく依存していると考えられる。」という報告³⁾もあり, P-593, P-363 が通気性だけではなくラテックス, 顔料, 及び原紙の相互作用に影響している可能性もある。

5.5 カラーの低発泡性

従来, 印刷適性向上剤の中には塗工カラーを発泡させ易いものがあったが, P-593, P-363 の場合はほとんど発泡せず操作性の向上が期待できる。

5.6 不透明度, 白色度の向上

不透明度及び白色度は塗工層の原紙被覆性が高い (塗工層が厚い) ほど, また塗工層がミクロポーラスであるほど高くなる。P-593, P-363 はかさ高でミクロポーラスな塗工層を形成させるため不透明度, 白色度を向上させる。

5.7 平滑性の向上

塗工紙表面の平滑性は光沢と同時にグラビア印刷における網点再現性に大きな影響を与える。

P-593, P-363 を添加すると不動化点が低下し表面被覆性が向上する。また塗工層がかさ高になるため, カレンダーがけにより顔料が配向し易くなる。その結果, 塗工紙表面の平滑性が向上する。

5.8 光沢の向上

実機で塗工した紙を評価すると P-593, P-363 は従来のポリアミド尿素ホルムアルデヒド系樹脂に比べ高光沢になるという結果が出ることがある。その理由は従来品に比べ不動化点が低くなるためと推測される。不動化点が低くなると, カラーの原紙への浸透が抑えられるため塗工面の陥没が少なくなり, 特に低塗工量の場合には光沢が出易くなると思われる。

また従来の印刷適性向上剤の中にはインキセット速度は速くなるが印刷光沢を低下させるものがあった (ビヒクル全体が塗工層に浸透し易いためと思われる) が, P-593, P-363 ではそのようなことはない。このことは P-593, P-363 の場合には塗工層の空隙がミクロになり, インキ中の溶剤は浸透し易いが樹脂は浸透し難くなっているためと考えられる。

5.9 グラビア印刷適性向上効果

グラビア用紙で問題となる網点再現性 (スペックル) を改善するための重要因子は塗工層のクッション性, 平滑性 (原紙被覆性)⁴⁾, 吸油性である。

またグラビア用の塗料配合はオフセット配合に比べ, バインダーレベルが低く, かつガラス転移点の低いラテックスを使用することもあり, スーパーカレンダー汚れやバックングロール汚れ等の操作性が問題になるケースが多い。

表 4 耐ブリスター性の評価

サンプル	無添加	従来品 A	従来品 B	P-593	P-363
190℃	4	5	5	5	5
217℃	2	4	4	5	5
223℃	2	3	4	4	5
230℃	1	2	3	4	4

耐ブリスター性: 5 <-----> 1
優 劣
5 はブリスターの発生無し

カラー配合 (配合 B) (重量部)

ピグメント クレー ウルトラホワイト 90 60
炭酸カルシウム カービタル 90 28
TP-123 12

バインダー ラテックス JSR-0697 12
澱粉 MS-4600 4

分散剤 アロン T-40 0.2

印刷適性向上剤 表参照 0.8

固形分: 64% カラー pH: 9.0

塗工条件

塗工方法: ワイヤーバーにて両面塗工 44 g/m² (両面)

乾燥条件: 熱風乾燥 110℃, 1分

カレンダー条件: ロール温度 60℃, 線圧 75 kg/cm, 4回通し

即ちスペckル、操作性がグラビア印刷用紙の課題となっている²⁾。

P-593, P-363 を使用すると、それらが顔料、ラテックスと相互作用するため、塗工層の原紙被覆性、平滑性が改良され、その結果として網点再現性が改善される。

また前述の通りバックグロールの汚れ等の操作性が改善される。

顔料と相互作用のあるラテックスを用いると塗工層がかさ高くなり、原紙被覆性が改良されるためグラビア印刷適性が向上するという報告⁵⁾があるが、P-593, P-363 を使用すれば、それらを介して顔料とラテック

スが相互作用し易くなり、グラビア印刷適性が更に改良されると思われる。

5.10 優れたゲートロールコーター適性

実機のゲートロールコーターでP-593を用いて微塗工を行った結果、P-593は従来の印刷適性向上剤に比べて印刷適性向上効果(インキ受理性, 耐ブリスト性, 白紙光沢, 印刷光沢, 通気性等)が非常に優れていることが明らかとなった(表5)。

6. P-593, P-363 使用上の注意

6.1 カラーpH 及び pH 調整剤の影響

(1) カラーpH の影響

カラー pH の低下に伴い P-593, P-363 のカチオ

図 3-1 カラー粘度

図 3-2 インキ受理性 (マクベスインキ濃度計の測定値)

図 3-3 ウェット・ピック (マクベスインキ濃度計の測定値)

図 3-4 ウェット・ラブ

図 3-5 透気度

図 3 カラーpH 及び pH 調整剤の影響

カラー配合: 配合A

塗工条件: 塗工条件A

□=無添加, NH₄OH ; ■=無添加, NaOH

○=P-593, NH₄OH ; ●=P-593, NaOH

△=P-363, NH₄OH ; ▲=P-363, NaOH

表 5 ゲートロール適性の評価

印刷適性向上剤	P-593	従来品
坪 量 (g/m ²)	65.3	65.9
インキ受理性	0.93	0.64
耐ブリスト性*		
215℃	5	5
220℃	4	3
225℃	3	2
230℃	3	1
アダムス・ウェット・ラブ (%)	97.0	96.2
ウェット・ピック	1.31	1.29
白紙光沢度 (75°-75°) (%)	31.2	29.5
印刷光沢度 (60°-60°) (%)	42.5	39.6
透 気 度 (秒/100ml)	3,250	3,980
平 滑 度 (秒/10ml)	470	310

* 耐ブリスト性: 5 <-----> 1

優 劣

(所定温度のシリコンオイル中にサンプル紙を5秒間浸漬し発生したブリストを目視にて5段階評価した)

ン性が高くなるため下記のような影響がある (図 3-1~5)。

カラー粘度: P-593 低 pH = 高 pH

P-363 高 pH < 低 pH
(低粘度) < (高粘度)

インキ受理性: 低 pH > 高 pH

ウェット・ピック: 高 pH ≧ 低 pH

ウェット・ラブ: 低 pH = 高 pH

通 気 性: 低 pH > 高 pH

優 <-----> 劣

(2) pH 調整剤 (NH₄OH, NaOH) の影響

カラー pH 調整剤は水酸化ナトリウムかアンモニア水が一般的である。インキ受理性, ウェット・ピック, ウェット・ラブの点からはアンモニア水の方が好ましいが (図 3-1~5) アンモニア水には臭気等の問題があり, 一概にどちらがよいとは言えない。

カ ラ ー 粘 度: NH₄OH = NaOH

インキ受理性: NH₄OH > NaOH

ウェット・ピック: NH₄OH > NaOH

ウェット・ラブ: NH₄OH > NaOH

通 気 性: NH₄OH = NaOH

優 <-----> 劣

6.2 インキ受理性, 耐水性向上効果の立ち上がり

P-593, P-363 の添加効果の立ち上がりは速い。

20℃, 65%相対湿度の環境に保存した塗工紙について, 無添加紙との立ち上がりの比較を行った (図

図 4-1 インキ受理性 (マクベスインキ濃度計の測定値)

図 4-2 ウェット・ピック (マクベスインキ濃度計の測定値)

図 4-3 ウェット・ラブ

図 4 インキ受理性, 耐水性の立ち上がり

カラー配合: 配合 A

塗工条件: 塗工条件 A

4-1~3)。

7. ま と め

エピノックス P-593, P-363 は従来の印刷適性向上剤に比べて以下のような特長を持っている。

- ①インキ受理性, インキセツ性向上効果に優れている。
- ②ウェット・ピック強度, ウェット・ラブ強度に優れている。特に乾燥初期のウェット・ラブ強度の立ち

上がりが従来の印刷適性向上剤に比べてきわめて速く、炭酸アンモニウムジルコニウムに匹敵する。

③耐ブリストリング性に優れている。

④印刷むら改良（モットリング改良）に優れている。

⑤ゲートロールコーター適性が高い。

⑥グラビア印刷適性が高い。

⑦塗工カラーの発泡がほとんどない。

⑧ホルムアルデヒドの発生がきわめて少ない。

8. 終わりに

印刷適性向上剤の歴史、機能、作用機構などについて述べた。またエピノックス P-593, P-363 が塗工の高速化や高濃度化、印刷の高速化等に伴う印刷適性向上剤の高性能化の要求にいかにか合致した製品であるかについて述べた。この事は既に実機の塗工において従来の印刷適性向上剤を置換していることで実証されている。

エピノックス P-593, P-363 をご評価していただく過程で、塗工紙メーカーから種々のご助言、ご協力を

いただいた。紙面を借りて御礼申し上げたい。今後も塗工紙メーカー、塗工薬品メーカー、塗工原料メーカー、塗工装置メーカー等、塗工紙に関わる皆様方のご批判、ご鞭撻をいただいてエピノックス P-593, P-363 の適切な使用方法の検討を更に続けると共に、それらを越える新しい印刷適性向上剤を開発し、微力ながら製紙工業界に貢献したいと考えている。

参考文献

- 1) 坂野正博, 重富紘一郎, 紙パ技協誌, 44 (11), 62
- 2) 浜口千里, 月刊 技術情報誌 ALPHA, 11 月号, p. 49 (1990)
- 3) 松林秀幸, 高岸幸雄, 宮本健三, 片岡靖男, 第 56 回紙パルプ研究発表会要旨集, 紙パルプ技術協会, 124 (1989)
- 4) M. Baumeister, K. Kraft, Tappi, 64(1), 85(1981)
- 5) K. Yamazaki, A. Uchida, K. Toda, K. Takahashi, 1982 TAPPI Coating Conference p.13

実践 自動化機構図解集

熊谷 卓著

B5判 248ページ

定価3,000円(〒40011)

自動化システムの基本設計は、四つの要素群の最適組合せを選び出すことだという。本書はそのいくつかを選んで特性や注意点などをまとめた自動化設計データ集。

日刊工業新聞社 発行

基本システム編

第1章 メカと制御の最適選定のために

第2章 基本システム構成

①構成要素〈メカニズム アクチュエータ 制御回路(コントローラ) センサ FA用補助機構〉 ②メカニズムの動作特性〈シングルメカニズムの動作特性 複合メカニズム〉

応用システム編

第3章 FAのための制御と動特性

FAラインと動特性 システムの停止特性 メカニズムの力特性 メカニカルカムとインフォメーションカム(1) メカニカルカムとインフォメーションカム(2) 自動追従システム

第4章 ワークハンドリングと複合シーケンス制御(簡易ロボットへの応用)

応用1 Z軸モータ駆動によるP&Pロボット/応用2 Z軸シリンダ駆動P&Pロボット/応用3 コンベヤ上のワークの反復移動

第5章 特性データ収集システムとソフトウェア