カオリンの粒子形態が LWC 紙の特性に及ぼす影響

エンゲルハードコーポレーション A. J. クリーランド, R. A. スレップティス

Influence of Kaolin Particle Morphology on LWC Paper Properties

A. J. Cleland and R. A. Slepetyts
Engelhard Corporation

A novel technique has been used to quantitatively characterize the shape of kaolin clay pigments. The technique is based on the divergence of particle size measurements made using two different methods, namely sedimentation and light scattering.

Two sets of kaolin pigments, one delaminated and one non-delaminated, were prepared and characterized using this technique. The shape factors were higher for the delaminated series, indicating that these pigments contained platier particles. Finally, the pigments were evaluated in both LWC rotogravure and offset coating formulations in order to derive quantitative relationships between performance properties, shape factor, and particle size.

Keywords : Aspect ratio, Clay, Coating, Delaminated, Particle size, Particle size distribution, Pigment, Shape factor

1. はじめに

紙塗工用ビグメントとしてもっとも広く使用されているクレーの物理的特性及びパフォーマンス特性は粒子サイズ、粒子形状、粒子サイズ分布の直接的な結果である。グロス、不透明度、印刷適性のような重要なコートッドペーパーの特性、また白色度のようなある程度重要な特性はすべてこれらのパラメータによって大きく影響を受ける。

多くの年月、塗工紙産業は微細なクレーほど優れているという方針の下に操業してきた。一般に従来のコーティングクレーは粒子サイズが $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子が80%含まれており、一方、プレミアムクレーは粒子サイズ $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子が90%あるいはそれ以上含まれていた。今日でもなお、クレーマーカーは相変わらず $2\mu\text{m}$ アンダーの微小粒子の含有量をベースとしてコーティングクレーをクラス分けして価格を決めている。しかし、このことが現在ではクレーの総合的なパフォーマンスよりも加工費を大きく反映

させたものになっている。

現在では粒子サイズだけでビグメントのパフォーマンスを予言するのは不適當であることが分かっている。1960年代のデラミネートッドクレーの開発^{1,2)}により、粒子形状もまた重要な要因であることがはっきりと証明された。これらの機械的にデラミネートされたクレーの顕著なパフォーマンスは、その高いアスペクト比…板状粒子の厚さに対する平板面の直径の比として定義される…で説明された。これまでの年月の間、多数の研究者がビグメントのパフォーマンスに及ぼすその粒子形状の重要性について強調してきた。これらの研究のほとんどはLWCグラビア用紙、及びビグメントの粒子サイズと形状の両方がそのような紙の印刷適性に及ぼす重要な役割に対して焦点が当てられてきた^{3~6)}。

最近になって数人の研究者が、粒子サイズ分布がビグメントのパフォーマンスに劇的な影響を及ぼすことを指摘した。Brociner と Beazley⁷⁾はいくつかの実験用コーティングビグメントの研究の中で、印刷品質は粒子サイズと関係づける必要はないこと、及び狭い粒子サイズ分布を持つコーティングクレーは、そのクレーが従来の基準では非常に粗いものである場合で

本報は '92 PAN-PAC PPTC ('92.9.8~10, 東京) における発表の翻訳である。

えも著しく印刷適性を改善することを見いだした。BaumeisterとKraft⁸⁾は同様な結果を得て、優れたグラビア印刷適性はいわゆるコースクレ（粗いクレ）によって得られることを証明した。しかし“コースクレ”という術語は粒子サイズだけに関連したものではない。優れたグラビア用クレは比較的高い粒子サイズ分布の中央値ばかりでなく、狭い粒子サイズ分布と高いアスペクト比によって特徴づけられる。

粒子サイズは紙の塗工においては明らかに重要であるが、アスペクト比の測定値、及びこのパラメータとコート紙の特性間の量的関係について発表された情報はほとんど見あたらない。

Morrisら¹⁾は透過型電子顕微鏡を使用して撮影した顕微鏡写真からアスペクト比を測定した。各サンプルの数百個の粒子について計算することにより、また内校正標準としてラテックスの球形粒子を使用することによって、サンプル粒子の粒子径と厚さの両方を測定することができた。これらの研究者は、コート紙のいくつかの特性をクレのデラミネーションプロセスに関連づけたけれども、彼らはこれらのコート紙特性とアスペクト比との間の関係を明確に定量化することはしなかった。その後に発表された研究で、Sennetら³⁾はクレの粒子サイズと機械的デラミネーションの両方がコート紙の特性に及ぼす影響を調べるためにこの研究の範囲を広げた。しかしこれもコート紙の特性とアスペクト比との間の関係の定量化の試みはなされなかった。

Bundyら⁹⁾は広範囲のクレ粒子サイズを調査し、前述の研究者らと同様に電子顕微鏡写真からその形状係数を測定した。形状係数は粒子の面の最大直径と最小直径との積の平方根に対する粒子の厚さの比として定義した。従って、この形状係数はMorrisとSennetが定義したアスペクト比の逆数と同じであった。一方、Bundyらは形状係数をコート紙のいくつかの特性と関係づけたが、不運にも彼らは粒子サイズ分布または形状係数のいずれについても数値によるデータを提供しなかった。

最近、WelchとPrice⁵⁾及びHardy⁶⁾はLWCグラビア用紙でデラミネーションの程度とクレのパフォーマンスとの関連づけを行った。デラミネーションの程度は、デラミネーションプロセス前後の2 μ mの粒子サイズにおける差として定義される。この値は粒子サイズとアスペクト比を結び付けて一つのパラメータにするものであるが、著者らはデラミネーションの程度とコート紙のいくつかの特性との間の関係

について論証することができた。彼らはまたデラミネーションの程度とアスペクト比の間の関係についても論証することができた。

本報の目的とするところは、数値的な形状係数のデータを提供し、またこのパラメータが粒子サイズとともに、LWC紙におけるクレのパフォーマンスにどのように影響するかを論証することである。テストを行ったクレは沈降法による測定では、粒子サイズが異なるデラミネート紙及び標準的（非デラミネート紙）クレを慎重に調製したものであった。

ビグメントの形状及びサイズ以外にも、多くの要因がコート紙のパフォーマンスに対して寄与していることは強調しておかなければならない。これらの要因のいくつかを挙げると原紙表面の粗さ、コーティングアプリケーションの型式、コーターの操作条件、バインダーの種類及び添加水準、乾燥、カレンダー条件などがある。本研究では粒子形状と粒子サイズの影響の調査、及び定量化が可能となるようにこれらの条件はできるだけ一定に保つようにした。

2. 実験法

2.1 クレの調製

デラミネート紙クレと非デラミネート紙クレの2組のクレは、中部ジョージア産のただ1種類の粗製クレから調製した。デラミネート品は記号“D”、一方、標準品（非デラミネート品）は記号“S”としてコード化した。一定のシリーズ内のもっとも粗いクレにはナンバー1を割り当て、一方、細かなクレには累進的により大きいナンバーを割り当てた。従ってD1は使用したデラミネート紙クレのなかでもっとも粗いものであり、一方、S5は使用した標準クレのなかでもっとも細かなものである。比較上はクレS4は標準のNo.2グレードのコーティングクレに相当し、一方、クレD3は標準のデラミネート紙コーティングクレに相当する。

標準クレは最初の粗製クレの分散液からつくったが、これはグリットを除去し、連続式遠心分離機によりいろいろな粒子サイズ分布に分別した。デラミネート紙クレは同じようにグリットを除去した粗製クレを機械的にデラミネートしてつくり、次にそのデラミネート紙クレをいろいろな粒子サイズのフラクションに分離した。次にテスト用クレは漂白、ろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行った。

2.2 粒子サイズの測定

この研究のために選んだ粒子サイズの測定技術は、(1) Sedigraph 5100 Particle Size Analyzer を使用す

る液中沈降法 (Micromeritics Corp., ジョージア州, Norcross), 及び(2) Microtrac Small Particle Size Analyzer (Leads & Northrup, ペンシルベニア州, North Wales) であった。

2.3 紙の塗工

各クレーはポリアクリル酸ナトリウムを添加して、ブルックフィールド粘度が最低になるように分散し、pH 調整には水酸化ナトリウムを使用した。次にデンプン/スチレン-ブタジエンラテックスバインダーをベースとした配合により固形分濃度 50% で、グラビア用及びオフセット用コーティングカラーを調製した。グラビア配合では合計のバインダー水準は 11 部, オフセット配合では 16 部であった。

実験室用ベンチブレードコーターを用いて、坪量 36 g/m² の碎木パルプ含有の市販原紙のワイヤサイドに一定塗布量の範囲で塗工した。次に塗工紙は温度 23±1°C, 相対湿度 50±2% で一晩コンディショニングを行った後、全く同じ条件下でスーパーカレンダー処理を行った。再コンディショニング後、Tappi テスト法によりコーテッドペーパーの光学特性を測定した。

グラビア印刷適性は IGT 印刷適性テスター用のヘリオテストアタッチメントを使用し、またバリアブル・ハーフトーン・エリア部でミッシングドットが 20 個となる距離を測定することによって評価した。光学濃度 1.6 のときのオフセット印刷グロスの測定はバンデルクック・プルーフ・プレス及び市販のヒートセットインキを使用して印刷したシートで行った。

すべてのシート特性値は統計学的に解析を行い、塗布量 8 g/m² において報告されている。

2.4 回帰モデル

統計ソフトウェアパッケージを使用して、各測定特性値に対する回帰式を求めた。これらの式を求めるに際して完全 2 次回帰モデルを使用した。

$$\text{特性値} = A_0 + A_1 d_v + A_2 (\text{SF}) + A_{11} d_v^2 + A_{22} A (\text{SF})^2 + A_{12} d_v (\text{SF})$$

ここで、 A = 回帰係数

d_v = 等価容積直径

SF = 形状係数

モデリング過程の中で、このモデルに大きく寄与するこれらの項だけを含ませるために段階的変数選択法を用いた。適合に寄与しない項は使用しなかった。

得られた回帰式を用いて、測定した特性の 2 つの独立変数、すなわち等価容積直径及び形状係数への依存度が表されるように応答表面を描いた。

3. 形状係数の測定

粒子形状の測定はきわめて困難である。クレー及び製紙産業でもっとも一般的な技術は電子顕微鏡の助けを借りてアスペクト比を測定することである。この技術に関係した主な問題点は、(1)装置の入手及び(2)統計学的に重要なデータが適度な時間内に得られることである。2 番目の問題はある程度までは画像解析装置によって、一部克服することが可能である。

Parslow と Jennings^{10,11)} は最近、クレーを含む粒子状物質の形状係数の情報を得る方法について述べた。この方法は、粒子サイズ測定法はすべて関係する物理学的法則に関係なく粒子形状によって影響されるという事実に基づいている。この理由のために、同様な反応を示す球形粒子という術語で実験結果を報告するのが一般的となっている。従って、いろいろな粒子サイズ測定法ではすべて、“等価球形直径 (e. s. d.)” 値で報告している。しかし、異なる粒子サイズ測定法によって得られた e. s. d. 値は、問題の粒子が球形の場合にのみ等しいということに注意することが大切である。板状クレー粒子の場合は e. s. d. 値は異なるであろう。この違いは非真球度 (non-sphericity) を表すだけでなくその大きさとして利用することもできる。故に 2 つの粒子サイズ測定法から得られた実験データの解析は非真球度の定量的測定値、つまり形状を導くことができる。

彼らの研究において、Parslow と Jennings は粒子容積法、粒子の投影面積 (光散乱) 法、ストークス沈降法、並進拡散 (translatory diffusion) 法、回転拡散 (rotary diffusion) 法に基づいていくつかの粒子サイズ測定法を吟味し、2 つの異なる粒子サイズ測定法を慎重に選ぶことによって、もっとも信頼できる粒子形状についての情報が得られることを証明した。本報では沈降法と光散乱法によって測定した粒子サイズのデータから求めた形状係数を使用する。Partlow と Jennings が実施した方法に従って、我々はクレーの形状が偏平な楕円体であることを突き止めた。

本研究で使用したクレーの形状係数を表 1 に示す。これらの値の数理的誘導についての完全な記述は以前に報じられているので、ここでは記述の繰り返しの避けた¹²⁾。デラミネーテッドクレーの方が標準クレー、つまり非デラミネーテッドクレーよりも形状係数が多いことをデータは明白に示している。これは対応するビグメントがほぼ同等の沈降法測定の直径である場合でさえも事実である。このようなデラミネーテッドクレー粒子の形態についての我々の考え方と一致する

Table 1 Shape Factors for Standard and Delaminated Clays

Pigment	Shape Factor	Median diameter, Sedimentation (μm)	Median diameter, Light scattering (μm)
<u>Standard</u>			
S 1	9.2	2.8	4.4
S 2	7.0	1.9	2.9
S 3	18.6	0.8	2.1
S 4	12.0	0.7	1.7
S 5	4.9	0.5	0.9
<u>Delaminated</u>			
D 1	15.9	2.9	6.0
D 2	33.5	1.9	5.2
D 3	20.7	0.9	2.7
D 4	25.4	0.8	2.5

この観測結果は、形状係数を求めるために用いた数理的的手法が実際に有効であることを示唆するものである。

4. 紙の塗工との相関性

粒子形状に関してクレーの定量的特徴づけを可能にすることは、クレー及び製紙産業にとって非常に重要である。例えばいろいろな応用分野におけるクレーのパフォーマンスをクレー粒子サイズ及び形状と関係づけることが可能となる。もはやクレーのパフォーマンスを“より板状の粒子”又は“よりテラミネーションの進んだ”などのような定性的な術語で推測する必要はないのである。

この能力を例証することを目的として、表1に示したクレーを、碎木パルプ含有原紙に塗工するLWCグラビア及びオフセット塗料調製のために使用した。次に段階的回帰解析法を用いてコート紙のいくつかの特性、形状係数、及び等価容積直径の中央値で表した粒子サイズ間の関係について確認した。等価容積直径とは主軸a及び形状係数rをもつ扁平な楕円体の容積に等しい容積の球の直径である。

これらの相関式から得られた応答表面を図1～8に示す。これらの図は同じフォーマットに従っており、問題の特性値は形状係数(x軸)及び等価容積直径(y軸)に垂直な軸(z軸)に沿ってプロットしてある。

LWC紙ではもっとも重要な特性は不透明度である。図1,2に示すように細かな粒子のクレーはコート紙の不透明度を高くし、またクレーの粒子サイズは不透明度に対して形状係数よりも大きな影響を及ぼした。実際にオフセット用コート紙のテ

ストでは形状係数は目立った影響を及ぼさなかった。しかし、グラビア用コート紙ではバインダーレベルが低く、またそれ故にクレーの影響が顕著な場合には、高形状係数は不透明度に対して小さいけれどもプラスの重要な影響を与える。

粒子サイズと形状係数が白色度に及ぼす影響は図3, 4に示す通りである。結果は不透明度に及ぼす影響に似ている。従って、オフセット用及びグラビア用コート紙の両方に対して、細かな粒子サイズは白色度を高くし、一方、形状係数は小さいとはいえやはり重要な役割を果たしていた。オフセット用コート紙では形状係数は粒子サイズとは無関係であった白色度に対してわずかながらプラスの影響を及ぼした。グラビア用コート紙では形状係数の影響はまたもや粒子サイズとは無関係であったが、その全体としての影響はオフセット用コート紙の場合より大きかった。さらに、形状係数の影響の違いはオフセット用とグラビア用塗料配合で用いたバインダーレベルの違いに起因するのかも知れない。

粒子サイズと粒子形状が白紙グロスに及ぼす影響(図5, 6)は多少複雑であり、クレーの粒子サイズと形状係数に関して最適の組み合わせとなるように、慎重にクレーを選択する必要があることを例証している。オフセット用コート紙の白紙グロスの場合には、細かな粒子サイズは大きな影響を与えるが、形状係数が大きいことも重要である。このように粒子サイズにかかわりなく、白紙グロスは形状係数が大きい場合には高かった。

グラビア用コート紙の白紙グロスの場合

Fig. 1 Effect of Particle Size and Shape on Offset Opacity

Fig. 4 Effect of Particle Size and Shape on Rotogravure Brightness

Fig. 2 Effect of Particle Size and Shape on Rotogravure Opacity

Fig. 5 Effect of Particle Size and Shape on Offset Sheet Gloss

Fig. 3 Effect of Particle Size and Shape on Offset Brightness

Fig. 6 Effect of Particle Size and Shape on Rotogravure Gloss

Fig. 7 Effect of Particle Size and Shape on Rotogravure Printability

Fig. 8 Effect of Particle Size and Shape on Offset Print Gloss

には、粒子サイズの影響はこれもまた重要であるが、一方では形状係数の影響は粒子サイズに依存していた。従って、非常に細かな粒子のクレーに関しては、形状係数の白紙グロスへの影響はほとんどないか又は全然なかった。しかし、粗いクレーに関しては、形状係数が大きいと高白紙グロスをもたらすその影響は顕著であった。これは、粗いクレーを使用するグラビア用LWCへの適用において、粒子サイズの大きな薄い板状のクレーによって最高の白紙グロスが得られるという実操業における経験を裏づけるものである⁸⁾。

グラビア用コーテッドペーパーの印刷適性は、グラビア印刷スペckルを測定するヘリオテスト法を使用して評価した。ヘリオテスト値が高いことはスペckルが少ないことであり、従って印刷適性が良いという

ことである。図7は最高のグラビア印刷適性が粗いクレーによって得られ、また一般にデラミネーションによって得られる高形状係数は粒子サイズに関係なく重要なものであった。しかし、これらの印刷適性の良いクレーは、最良の光学特性を示していなかった(図2, 4, 6)ということに注意しなければならない。従って、印刷と光学特性の両方で最良のパフォーマンスを提供するようなクレーのサイズと形状を慎重に選択しなければならない。ヨーロッパではこの要求を満足するために設計されたクレーが、高品質のグラビア用LWC紙をつくるために広く使用されている。

図8に示すオフセット用コーテッドペーパーの印刷グロス、粒子サイズと形状係数の両方に強く依存している。予想通り細かなクレーは最高の印刷グロスを示し、またこのグループ内では最大形状係数のものが明らかに優れていた。しかし、クレーの粒子サイズが大きくなるに従って形状係数の影響が大きく変化した。このように非常に粗いクレーについては、形状係数は事実上印刷グロスに影響しなかった。形状係数の影響におけるこの変化はインキ保持性と関係があるのかも知れない。

図7, 8を比較した場合、全く同一のクレーをオフセット用及びグラビア用LWCの両方に使用すべきでない理由がはっきりする。最良のグラビア印刷適性を示す粗い、形状係数の大きいクレーは最低のオフセット印刷グロスを示すクレーである。

5. 結 論

一連の実験的なクレーの形状係数が、沈降法及び光散乱法を使用して測定した粒子サイズ測定値の違いから得られた。一般にデラミネーテッドクレーは非デラミネーテッドクレーより大きな形状係数を有する。

次にグラビア用及びオフセット用LWCの両方におけるこれらのクレーのパフォーマンス特性は粒子サイズと形状係数に関係があった。このようにクレーの粒子サイズと形状の影響を分離する能力は全体的な塗工パフォーマンスの評価において強力な手段となる。

オフセット用LWC紙では比較的大きな形状係数をもつ細かな粒子のクレーを使用する場合に最良のパフォーマンスが得られた。グラビア用LWC紙では細かな粒子のクレーが概して最良の光学特性を示したが、印刷適性は良くなかった。実操業における経験と同じく、最良のグラビア印刷適性が形状係数の大きな粗い粒子のクレーによって得られた。

本研究の結果はクレーの形状の影響に関して広い範囲で考えられてきた多くの見解を裏づけるものとなり、

またコートドペーパーで最高のパフォーマンスを提供するクレーの粒子サイズと形状を慎重に選択することの必要性を明確に論証した。

ここで報告した結果は、使用した9種類のクレーによって限定される実験範囲においてのみ有効であることを留意すべきである。現在我々は市販クレーのサイズと形状の効果を調査するため、及びいろいろな塗工方式におけるピグメントのパフォーマンスを評価するために本法に述べた方法を使用している。

参考文献

- 1) Morris, H. H., Sennett, P., and Drexel, R. J. Jr., Tappi 48 (12) : 92 A (1965).
- 2) Sennett, P., Drexel, R. J. Jr., and Morris, H. H., Tappi 50 (11) : 560 (1967).
- 3) Sennett, P., Massey, H. L., and Morris, H. H., Tappi 65 (5) : 95 (1982).
- 4) Sennett, P., Massey, H. L., and Morris, H. H., Tappi Coating Conference Proceedings, 17 (1983).
- 5) Welch, L. J. and Price, C. R., Tappi 67 (12) : 66 (1984).
- 6) Hardy, R. E., Welch, L. J., and Jones, M. M., Tappi Coating Conference Proceedings, 251 (1990).
- 7) Brociner, R. E. and Beazley, K. M., Tappi 63 (5) : 55 (1980).
- 8) Baumeister, M. and Kraft, K., Tappi 64 (1) : 85 (1981).
- 9) Bundy, W. M., Johns, W. D., and Murray, H. H., Tappi 48 (12) : 688 (1965).
- 10) Parslow, K. and Jennings, B. R., J. Phys. D : Appl. Phys. 19 : 1233 (1986).
- 11) Jennings, B. R. and Parslow, K., Proc. R. Soc. Lond. A 419 : 137 (1988).
- 12) Slepetyts, R. A. and Cleland, A. J., Clay Minerals, submitted for publication.

お問い合わせ先

米国エンゲルハードコーポレーション
製紙顔料・化学品部門 日本駐在事務所
Tel. 03 (3436) 5630