新規有機顔料の開発と特性について

日本ゼオン株式会社 任田英樹, 前田大晴, 片岡靖男

Development and Characteristic of Novel Plastic Pigments

Hideki Toda, Daiharu Maeda and Yasuo Kataoka
NIPPON ZEON CO., LTD.

We have developed various novel plastic pigments. They are especially for coated paper and paper board. The coated paper and paper board containing plastic pigment instead of inorganic pigment have high gloss, brightness and opacity.

In this report, characteristic of binder-type and hollow sphere plastic pigments which have lately been attracted considerable attention will be discussed.

Binder-pigment type latex has dual functions of a pigment and a binder. Accordingly, it is possible to reduce the amount of the conventional binder latex. It is able to be used for high grade coated paper and paper board. Novel hollow sphere plastic pigment which is prepared by alkali/acid treatments of carboxylated polymer particles has high opacity and sheet gloss of coatings.

It's smaller specific gravity leads to lighter weight coated paper.

1. はじめに

最近の印刷用紙の需要動向としては2極分化現象が起きている。一つは、印刷物の軽量指向であり、もう一方はスーパーアート紙に代表される高級化指向である。

これらの動向に対応し各種塗工原材料の改良開発が進められており、その中で特に開発が著しいものは有機顔料である。それは、有機顔料を使用することにより光学的性質の向上が著しいことと、無機顔料と比較して比重が低い為に印刷適正を保持したまま紙の軽量化が図られることに由来する。

そこで本報告では、有機顔料の中でも注目を集めているバインダーピグメントラテックス・中空粒子等の新規有機顔料の特性について報告する。

2. 有機顔料の設計

2.1 バインダーピグメントラテックス (Nipol LX 407 BP)

有機顔料は優れた特性を付与する顔料であるが、価格が通常は無機顔料より大幅に高い為にその使用が制限されているのが実状である。バインダーピグメントラテックスはこのコスト上の問題を軽減することを狙いとして開発された粒子自身がバインダー機能を併有

する有機顔料である。

日本ゼオンより上市しているバインダーピグメントラテックス (Nipol LX 407 BP) は図1に示した様な2層構造である。核 (コア) 部はポリスチレンで構成され有機顔料の性質を示し、殻 (シェル) 部は通常のバインダーラテックスと同様のスチレン・ブタジエン共重合体から構成されているため接着機能を発現する。この2層構造は透過型電子顕微鏡写真でも容易に観察することができる。写真1の粒子内部の黒く染色された部分が殻部のスチレン・ブタジエン共重合体部分である。また、ガラス転移温度を測定すると0℃と100℃の2つのピークが確認できる。

図1 バインダーピグメントラテックスの粒子構造モデル

表 1 バインダー・ピグメントラテックスの性質

LX 407 BP の性質	
固形分濃度	50%
粒子径	350 nm
pH	7.5
B型粘度	30 cps
ガラス転移温度	0 & 100℃
成膜温度	30℃

写真 1 バインダー・ピグメントラテックスの電子顕微鏡写真

2.2 高空隙型中空粒子 (MH)

乳化重合を応用することにより 2 層構造以外にも様々な形態の粒子を設計することが可能であり、その典型が中空粒子である。我々も独自の技術にて中空粒子を作成し開発を進めてきた。その手法を図 2 に示す。これは粒子内部のカルボキシ変性された分子鎖を塩基・酸 2 段階処理にて移動させることにより中空構造に移行させる技術である。

塩基・酸 2 段階処理により作成した中空粒子の特性は、従来の方法と比較して高空隙率が得られることが特徴である。以下に高空隙型中空粒子の特性について

表 2 機能性中空粒子の性質

		MH
粒子径	nm	500
孔径	nm	410
空隙率	%	55
特徴		高空隙型

写真 2 透過型電子顕微鏡写真

表 2 に示す。

また、その透過型電子顕微鏡写真を写真 2 に示す。

2.3 中空粒子の機能化

塩基・酸 2 段階処理により作成した中空粒子の一つの特性として、水分散状態においても既に中空構造に変化している為、様々な形態に粒子を修飾することが可能となる。

例えば、バインダー・ピグメントの特徴を採り入れた、バインダー機能保有型中空粒子や耐熱性や耐溶剤性を持つ高機能性中空粒子への修飾が可能である。

3. 塗工紙用への展開

3.1 バインダー・ピグメントラテックスの塗工紙への応用

カオリナイトクレイ単独配合(A)、プラスチックピ

図 2 塩基・酸 2 段階処理法

表 3 バインダーピグメントラテックスの配合例

		A	B	C
配 合	1 級クレイ	100	70	70
	プラスチックピグメント	0	30	0
	バインダーピグメントラテックス	0	0	30
	カゼイン	9	9	9
	ラテックス (LX 407 F 8)	13	14	0
	換算バインダー量	22	23	24
評 価 結 果	白紙光沢 (%)	29	62	58
	不透明度 (%)	92.3	93.4	93.8
	白色度 (%)	82.3	84.7	84.8
	ドライ強度 (5 点法)	5.0	5.0	5.0
	吸水着肉性 (5 点法)	2.2	3.4	4.3

5 点法 (5 優⇒1 劣)

塗工固形分濃度=46%

塗工原紙=上質紙 (坪量 65g/m²)

塗工機=ワイヤーバー使用

乾燥温度=100℃; 20秒

塗工量=約 10g/m² (片面)

調温調湿=温度 20℃・湿度 65%

カレンダー=実験用ミニスーパーカレンダー使用

温度=40℃

線圧=70kgf/cm

スピード=15m/s

回数=2 回

図 3 バランスチャート

.... : 無機配合
-- : プラスチックピグメント配合
— : バインダーピグメント配合

図 4 白紙光沢とX線回折強度

図 5 白色度とガーレー透気度

グメント配合(B), バインダー・ピグメントラテックスの配合を(C)とした時の配合例と物性値を表3に示した。

塗工紙の高級感を出すためにプラスチックピグメントを使用するが、無機顔料のみと比較するとコストアップにつながる。しかし、バインダー・ピグメントラテックスを使用することにより塗工紙物性を維持しバインダーラテックスが減量できる為、コスト上昇を抑えることが可能となる(この場合13部⇒0部)。図3ではこれらの塗工紙のバランスチャートを示した。光学的性質に関してはプラスチックピグメント、バインダー・ピグメントラテックスが共に良くなっている。しかし、塗工紙の全体のコスト性を考慮すると、バインダー・ピグメントの場合、ラテックスバインダーを減量する効果が大いことが分かる。

図4,5にはバインダー・ピグメントラテックスの配合量の影響を確認した。

図4にはバインダー・ピグメントラテックスの配合量と白紙光沢のグラフにX線回折強度のグラフを合わせた。X線回折強度の増加はクレイの配向性を示しており、つまりバインダー・ピグメントラテックスの増量は、X線回折強度より推察するとクレイの配向性を向上させ、それが白紙光沢の向上にも寄与していることが推察できる。図5ではバインダー・ピグメントラテックスの配合量と白色度の関係に、ガーレー透気度の測定結果を合わせた。ガーレー透気度の増加は塗工層の空隙の増大を意味し、白色度に影響していると推察できる。また、この塗工層の空隙の増加はインキ受理性にも影響し着肉性についても向上させている。

3.2 高空隙型中空粒子の微塗工紙への応用

印刷物の軽量化で問題となるのは塗工紙を両面印刷した場合の裏写り性である。これは軽量化の為に不透明度が低下する為である。そこで、酸化チタン等の高隠蔽顔料を多く使用する場合があるが無機顔料では限

図6 配合代替部数と不透明度

図7 配合代替部数と光沢

図8 配合代替部数と白色度

- 注) M①: 空隙率=55%
 粒子径=500 nm
 塩基・酸2段階処理法で作成
 M②: 空隙率=27%
 粒子径=500 nm
 塩基・酸2段階処理法で作成
 M③: 空隙率=0%
 粒子径=500 nm
 未処理粒子

界があり、有機顔料系中空粒子が検討されてきた。

これは中空粒子内部の孔による高い光散乱効果を利用したものである。

ここでの報告は、中質原紙(坪量 48 g/m²)に 3 g/m² 塗工した場合の塗工紙の評価を行ったものである。なお塗工紙作成条件については後記の方法によった。

先ず 3 種類の空隙率の異なる (55%, 27%, 0%) 有機顔料について配合代替部数と不透明度・光沢・白色度に与える効果を測定した。不透明度に関しては、空隙率と相関が最も強く高空隙率のものが高隠蔽性顔料の酸化チタンと同等である。更に光沢に関しても 55% と空隙率が高いものが無機のみ配合と比較すると約 20% の高い値を示している。白色度に関しては、酸化チタンよりやや劣るものの空隙率 55% のものは高い値を示している。図 6~8 に示した■印はモデル配合で 6 g/m² 塗工した場合の塗工紙の評価結果である。これと比較すると塗工量を半減 (3 g/m²) しても、15 部程度高空隙型中空粒子を使用すれば同等の塗工紙物性が得られることが分かる。

塗工条件

① 配合

顔料/接着剤=100/16

顔料=UW-90/Carbital-90/MH シリーズ
=70/30/0=61/24/15=49/21/30

— : 高空隙中空配合 3g/m²
--- : モデル配合 3g/m²

図 9 塗工紙物性のバランス①

接 着 剤=MS 4600/Nipol LX 407 F 8=3/13

分 散 剤=アロン T-40 0.25% on Pigment

滑 剤=C-104 0.5% on Pigment

pH 調 整 剤=NaOH 0.15% on Pigment

② 塗 工

固形分濃度=46%

塗 工 原 紙=中質紙 (坪量 48 g/m²)

塗 工 機=卓上型手動ブレードコーター (ブレード圧; 2.0 kg)

塗 工 量=約 3 g/m² (片面)/モデル配合のみ約 6 g/m² (片面) も作成

③ 乾 燥

乾 燥 温 度=100℃ ; 20 秒

④ 調温調湿

温度 20℃ ・ 湿度 65%

⑤ カレンダー (実験用ミニスーパーカレンダー使用)

温 度=60℃

線 圧=70 kfg/cm

ス ピ ード=15 m/S

回 数=2 回

ここで、光学的性質以外に要求される塗工紙物性についてバランスチャートを図 9, 10 に示した。図 9 は高空隙型中空配合とモデル配合の比較である。強度以外において全ての点で印刷適性が優った。また図 10 に

— : 高空隙中空配合 3g/m²
--- : モデル配合 6g/m²

図 10 塗工紙物性のバランス②

バランスチャート 設定値		不 透 明 度 %	白 紙 光 沢 %	印 刷 光 沢 %	白色度 %	DRY 強 度 5 点	WET 強 度 5 点	インキ セッ ト 濃 度	吸 水 着 肉 濃 度
下 限 値	円 中 心 値	90.0	20.0	40.0	45.0	1.0	1.0	50	0.5
上 限 値	円 周 値	95.0	80.0	90.0	65.0	5.0	5.0	20	1.5

はモデル配合の塗工量を倍にしても30部、中空粒子を全体で代替した場合は印刷適正に優れることが示された。中空粒子を使用することにより塗工量を半減しても同等以上の印刷適性が発現されることは、塗工紙の軽量化と低コスト化の両方の点で有利であると推察できる。

この様に中空粒子を用いることによる光学的性質、印刷適性が向上する要因であるが、中空粒子の低密度からくる嵩高さによるところが大きい。この実証として塗工後（カレンダー処理前）の塗工層の平滑性及び、カレンダー処理後の塗工層の平滑性がかなり異なることが図11より分かる。嵩高さが原紙の凹凸をカバーし平滑性が増しているため光学的性質、印刷適性が向上すると考えられる。

これは、写真3のカレンダー処理後の塗工層表面の

図 11 カレンダー前後の平滑性

写真 3 塗工層表面の走査型電子顕微鏡 2 次電子像

写真 4 中空粒子の塗工層 Z 軸方向の分布

走査型電子顕微鏡 2 次電子像にも裏付けされる。無機顔料のみのモデル配合では 3g/m^2 塗工しても下部の原紙層が表面に現れているが、同じ 3g/m^2 塗工でも高空隙型中空顔料を使用した場合、原紙を完全に被覆していることが観察できる。

次に中空顔料を用いた場合の塗工層 Z 軸方向の分布について EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) により解析した結果を写真 4 に示す。これは、中空粒子のみを染色し分布を明確にしたものである。

この結果より、中空粒子の場合においては特に塗工層における Z 軸方向の分布は無く、非常に均一な状態で分布していることが観察された。

従って中空粒子を使用した場合の印刷適性及び光学的性質の向上は、中空粒子が特に塗工層表面に多く分布しカレンダー効果を受けやすい為では無く、塗工層の嵩高さによるものと推察できる。

4. ま と め

(1) バインダー・ピグメントラテックスを使用することにより、

- ① 通常は無機顔料やプラスチックピグメントを使用する場合と比較すると通常のバインダーを減量あるいは未使用でも同等の強度が発現される。
- ② バインダーを減量しても、光学的性質及び印刷適性は無機顔料のみと比較すると向上する。またプラスチックピグメントと比較すると同程度である。

(2) 高空隙型中空粒子は塗工紙に使用することにより、

- ① 不透明度、白色度が酸化チタン白に近い性能を有し、従来のプラスチックピグメントや空隙率の

低い中空粒子と比較すると大幅に優れている。

- ② 印刷光沢，吸水着肉などの印刷適性も従来のものと比較すると優れた性能を発現する。

とは明白である。また塗工紙分野以外でも様々な分野で応用され，今後，バインダー型・耐熱型・耐溶剤型に止まらず機能性の中空粒子が開発されるであろう。

5. 今後の動向

高級紙・軽量紙に今後中空粒子の需要が拡大するこ