塗工紙におけるルチル型酸化チタンの効果的な利用法*

デュポン株式会社 中央技術研究所 横 川 重 宏

Effective Usage of Rutile TiO_2 Pigment in Coated Paper

Shigehiro Yokokawa

White Pigment & Mineral Products, DuPont K.K.

Rutile TiO_2 is recognized as the most effective TiO_2 pigment to improve the opacity and/or brightness of paper production because it has the highest refractive index in all of the white pigments. However, rutile TiO_2 has not been widely used in the paper industry in Japan because of the image that rutile TiO_2 is much expensive pigment compared with other white pigments.

In North America, approximately 240,000 tons/year of TiO_2 (including anatase TiO_2) has been consumed in the paper market, and about 50% of that has been used for coated paper production. This number means that its total TiO_2 consumption is about 12 times of that in Japan (about 60 times usage in coated paper application). The rate of TiO_2 consumption of North America based on the total paper & board production is about 3.5 times of that in Japan (about 30 times usage in coated paper application).

We understand that there are two reasons why total volume of TiO_2 consumption in North America is much bigger than that in Japan. One reason is the difference of several market trends, and the other is the difference of TiO_2 usage in paper industry. In this opportunity, we focus on the second difference and introduce "Effective Usage of Rutile TiO_2 Pigment in Coated Paper" by showing experimental data.

分類：W₈ 塗料・顔料，S₈ 塗工印刷用紙（微塗工印刷用紙を含む）

1. 白色顔料の光学特性

1.1 白色顔料選択の留意点

一般に，白色顔料の光の散乱に影響を与える因子には，屈折率・粒度分布・分散状態・顔料濃度がある。白色顔料の選択は，これらの因子を適正に分析した上で必要とされる性能とコストに応じて決定されるべきである。

特に，屈折率は物質固有の光学特性であり，白色顔

料が白色度・隠ぺい力・着色力を発現するためには高い屈折率が必要不可欠である。即ち，屈折率の高い顔料ほど紙・板紙製品の品質改善に大きな効果があるといえる。

粒度分布は顔料の製品設計および製造方法によって決定されるため，同じ種類の顔料でもそのタイプ，グレードによって異なる。そのため，適正な分散条件下で十分に比較，検討することにより製品の正当な価値（単位コスト当りの性能）を見極める必要がある。

分散状態・顔料濃度は製紙メーカーでの使用条件（顔料配合・分散条件など）との関係が極めて強い

*平成 11 年度年次大会講演（講演 No. B 15）

表 1 白顔料の基本物性

各種白色顔料	屈折率	密度(g/cc)	モース硬度	比表面積(m ² /g)
ルチル型酸化チタン	2.72	3.8-4.2	6-6.5	7-30
アナターゼ型酸化チタン	2.55	3.7-3.9	5.5-6	10-14
炭酸カルシウム	1.60	2.7-2.9	3	3-25
カオリンクレー	1.57	2.6	1.5-2	8-16

め、顔料性能を最適化する上で最も注意を払う必要がある。そのため、使用条件は顔料メーカーからの製品に関する詳細な情報をもとに設定することが重要である。

1.2 屈折率の比較

製紙向けに使用される代表的な白色顔料の基本物性(屈折率、密度、モース硬度、比表面積)について比較したデータを表1に示す。

ルチル型酸化チタンはすべての白色顔料の中で最も屈折率が高く、それに比例して白色度、隠ぺい力、着色力が最高となる。このため、ルチル型酸化チタンは最も効果の高い白色顔料として、塗料、インキ、プラスチック用途を中心に世界中で広く使用されている。

次に、それぞれの白色顔料を塗工カラー(媒質の屈折率:1.45)に配合した場合の不透明性に貢献する度合いについて比較すると表2ようになる。

相対反射光強度はそれぞれの屈折率から Fresnel の法則によって算出し、ルチル型酸化チタンに対する相対値として表わされている。この比較から、ルチル型酸化チタンが塗膜の不透明性に最も大きく貢献することがわかる。また、空気の相対反射光強度が酸化チタン以外の顔料と比べ高い事は、塗膜中の気泡が白色顔料と同等の粒子径で同数分布した場合、炭酸カルシウムとカオリンクレー以上の効果が得られることを示唆している。

Fresnel の法則

一般的に顔料と媒質の屈折率の差が大きいほど境界面の反射が増え、不透明度を増す。

Fresnel の法則は、境界面の反射率と顔料・媒質の屈折率との関係を次式で表わしている。

$$F = \{(n_p - n_v) / (n_p + n_v)\}^2 = \{(m - 1) / (m + 1)\}^2$$

F: 境界面の反射率 (Fresnel 反射率)

n_p : 顔料の屈折率

n_v : 媒質の屈折率 (=1.45)

$$m = n_p / n_v$$

1.3 粒度分布の影響

粒度分布は顔料性能(隠ぺい力、白色度、底色など)に大きく影響を与えるため、顔料製品にとって最も重

表 2 各種白色顔料の不透明性への貢献度

各種白色顔料	屈折率	相対反射光強度
ルチル型酸化チタン	2.72	100%
アナターゼ型酸化チタン	2.55	82%
炭酸カルシウム	1.60	3%
カオリンクレー	1.57	2%
(空気)	(1.00)	(36%)

要な特性の一つであり、製品設計上重要な要素となる。実際、同じ屈折率の顔料であっても粒度分布によってその性能は大きく異なるため、顔料メーカー各社は製品の品質向上および他社との差別化のために粒度分布の研究・改善に取り組んでいる。

一般に、隠ぺい力が最高になる平均粒子径は酸化チタンの場合 0.20~0.25 μm といわれており、これは人間の目に最も明るく感じる緑~黄色の波長 (0.50~0.55 μm) の約 40% に相当する。そのため、顔料の一次粒子をこの範囲に設定する事が理想的な白色顔料の必要条件となる。

そのことに関連した資料を図1、図2に示した。図1は2種類の酸化チタン(ルチル型とアナターゼ型)について粒度分布を比較した例であり、図2は粒度分布の幅と光散乱力との関係について調べた試験結果の一例である。

特に、図2では同じ屈折率を持つルチル型酸化チタンであっても、粒度分布の幅が狭い製品(改良品)は幅の広い製品(旧タイプ)よりも光散乱力が高いことを示している。

1.4 分散状態の評価

白色顔料が光散乱率を最大に発揮するためには、塗膜中で白色顔料が均一に一次粒子に分散していることが理想である。したがって、塗膜中の分散状態は顔料製品の持つ本来の性能(隠ぺい力、白色度、底色など)を発揮させる上で重要な要素であり、適正な分散条件の設定は、顔料製品の性能の最適化に直接寄与する。

塗膜中の分散状態を確認する有効な評価方法の一つとして SEM (Scanning Electron Microscopy) による

図 1 TiO₂ の粒度分布

図 2 粒度分布と光散乱力

図 3 Elemental Mapping の評価例

Elemental Mapping がある。この分析方法の特徴は、配合されている複数の顔料の分布状況（分散状態）が別々に把握できることと、異なる顔料間の相互作用について目視によって確認できることなどである。

Elemental Mapping での評価の一例を図 3 に示した。右下から時計回りに、塗工紙断面の電子顕微鏡写真

(500 倍)、カオリンクレーの分布、炭酸カルシウムの分布、酸化チタンの分布となる。この結果から両面の塗工層には 3 種類の顔料すべてが含まれており、分散状態は良好である。一方、原紙には炭酸カルシウムだけが使用されており、パルプ繊維の間に固まって分布していることがわかる。

1.5 顔料濃度の影響

品質向上とコスト低減を両立するためには、顔料濃度を最適化しなくてはならない。そのため、顔料濃度の増加に伴い顔料の光散乱効率が減少する傾向があることを十分に把握しておく必要がある。

塗膜中で光の波長より小さい顔料の一次粒子が均一に分散している場合、顔料粒子に接触する光は勿論、粒子表面の近くを通る光も散乱する。即ち、このような顔料粒子は粒子の外側に光散乱を起こす領域を持っている。そのため、顔料濃度が希薄で粒子間距離が十分に大きい場合には本来の光散乱を発揮するが、粒子間距離が小さい高顔料濃度では光散乱を起こす領域が圧縮され、それに伴って光散乱効率は減少する。

このことを塗工紙において評価した研究では、塗工層の顔料濃度が大き過ぎる場合、塗工層と原紙に顔料を分配することで光散乱効率の減少を防ぐことができると報告している。そして、顔料濃度の適正条件は、塗工紙の種類、塗工カラーの配合などにより変化することが知られている。

2. ルチル型酸化チタンの隠ぺい力

2.1 隠ぺい力の評価

通常、隠ぺい力は顔料が光を散乱または吸収することによって生じる。白色顔料が最高の白色度と隠ぺい力を同時に発現するためには照射光の可視光範囲（波長：380 nm～780 nm）を均等かつ全量乱反射することが必要である。その理由で、高品質の白色顔料は光吸収がほとんどないため、隠ぺい力は光散乱力によって決まり、光散乱係数 S にほぼ比例する（理想的には正比例する）。

隠ぺい力の定量的評価は Kuberka-Munk 理論に基づいて、反射率の測定値から光散乱係数 S を算出し隠ぺい力の指標とするのが一般的であるが、顔料の隠ぺい力は通常、塗工カラーの状態では測定されるため、カラー中の顔料濃度、顔料の分散状態などにより評価が大きく変わるので注意する必要がある。

2.2 DuPont Optical DensitySM

2.2.1 評価方法の概略と特徴

米国デュポン社では隠ぺい力を評価する方法の一つとして、酸化チタンスラリー（酸化チタンを水に分散したもの）または塗工カラーの光散乱力を直接測定する DuPont Optical DensitySM を採用している。この評価方法は、球形の拡散光源の表面に固定された 1 cm 幅の石英セルを通過した光量を検知機で測定することにより、石英セル中の測定サンプルの光散乱力を評価する（図 4 参照）。

図 4 DuPont Optical DensitySM の模式図

その特徴は、1) 測定サンプルの準備が容易である、2) 短時間で評価ができる（測定時間：15 分以内/サンプル）、3) 比較的高い精度で評価ができる（測定誤差：0.5%）、4) 隠ぺい力と底色の評価が同時にできる、などである。

2.2.2 評価結果（例）

実際に、この評価方法で 2 種類の酸化チタンスラリーを測定すると次のようになる。

DuPont Optical DensitySM

ルチル型酸化チタン 1.10

アナターゼ型酸化チタン 0.92

ルチル型酸化チタン（弊社スラリーグレード品）はアナターゼ型酸化チタン（他社スラリーグレード品）よりも 18% 程度光散乱力が高い（隠ぺい力が高い）結果になった。そして、この 2 種類の酸化チタンを上質コート紙向けのカラー配合で評価した結果でも、ルチル型酸化チタンは同程度の優位性があることが確認された。

3. ルチル型酸化チタンの蛍光増白剤との併用

3.1 酸化チタンと蛍光増白剤

蛍光増白剤は塗工紙の白色度の改善に安価で効果的な原材料として比較的幅広く用いられている。その増白効果の原理は、目が感知できない近紫外線を吸収して、目が感知できる可視光線に変換し放出するという蛍光増白剤を構成する物質の特性に起因する。

一般に、酸化チタンと蛍光増白剤を併用した場合、他の顔料と比べ蛍光増白効果が低くなる事が知られている。それは、蛍光増白剤の必要とする（吸収する）近紫外線を酸化チタンが吸収してしまうことが原因であり、この傾向はルチル型酸化チタンの方がアナターゼ型酸化チタンよりも顕著である。（図 5 参照）その

図 5 TiO₂と蛍光増白効果 図 6 TiO₂の蛍光強度

ため、酸化チタンと蛍光増白剤を併用する必要がある場合はアナターゼ型酸化チタンが選択されている。

3.2 ルチル型とアナターゼ型の比較

実際に、ルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタンの蛍光強度について調べた結果を図6に示した。ここでは、隠ぺい力が同等となる酸化チタンの部数(ルチル型:7部, アナターゼ型:9部)での、蛍光増白剤の部数と蛍光強度の関係について比較した。

この条件下で、ルチル型酸化チタンはアナターゼ型酸化チタンの2倍量の蛍光増白剤を添加すると同等の蛍光強度となる。この結果は酸化チタンを選択する際、

図 7 各種顔料の比較

酸化チタンの減量分のコストと蛍光増白剤の増量分のコストを比較する必要があることを意味している。即ち、蛍光増白剤と併用する場合、アナターゼ型酸化チタンの選択が必ずしも正しいとはいえない。

4. ま と め

以上のとおり、ルチル型酸化チタンは紙・板紙製品の品質改善において最も効果の高い白色顔料である。しかしながら、他の白色顔料と比べ単価が高いことなどから、現在のところ日本での製紙用途への使用は限定的である。(特に塗工紙向けの使用比率は極端に少ない。)

今回は、この現状を踏まえ「塗工紙におけるルチル型酸化チタンの効果的な利用法」というテーマの下、塗工カラーに使用する白色顔料の選択は顔料製品の正当な価値(単位コスト当りの性能)を厳密に評価した上で決定することが重要であることを強調し(図7参照)、結果としてコスト削減または品質改善につながる可能性を示した。

今後は、製紙メーカー各社が現在直面している、古紙の再生利用、紙の軽量化、印刷適性の向上などの課題に対するルチル型酸化チタンでの対応をいくつかの試験結果を通じて提案することを考えている。

塗工紙におけるルチル型酸化チタンの効果的な利用法

デュボン株式会社 中央技術研究所 横川 重宏

ルチル型酸化チタンは白色顔料中最も高い屈折率をもっており、紙・板紙の不透明性および白色度の改善に最も効果のある顔料として知られている。しかし、他の白色顔料と比べ単価が高いことなどから日本における製紙向けでの使用は極めて限定的である。

一方、北米では製紙向けに酸化チタン（アナターゼ型を含む）を年間約 24 万トン消費しており、そのうち約 50% が塗工紙向けで使用されている。この数字は、日本の使用量の約 12 倍（塗工紙向け：約 60 倍）に相当し、紙・板紙生産量あたりの使用比率でも約 3.5 倍（塗工紙向け：約 30 倍）に達する。

これには、製紙業界におけるいくつかのトレンドの違いと酸化チタンの認識および利用法の違いが大きく影響していると考えられるが、ここでは後者に関係したテーマとなる「塗工紙におけるルチル型酸化チタンの効果的な利用法」について、いくつかの資料を用いて紹介する。

（本文 15 ページ）

新規内添用澱粉について

王子コーンスターチ株式会社 技術本部開発研究所 砂田 美和

澱粉は再生産可能な農産物を原料とする完全生分解性高分子物質であり、製紙用としては主に内添用、表面塗工用、塗工用バインダー、スプレー用に使用され、その内、内添用の澱粉は紙力向上、紙料・填料歩留り向上、濾水性向上、合成サイズ剤の定着等を目的に広く使用され、一つの薬品で数種類の役割を果たす非常に優れた内添薬品である。

一般的に内添用澱粉はコーンスターチ、ポテトスターチ、タピオカスターチ等をベースにカチオン基を導入したカチオン澱粉が使用されているが、さらにアニオン基も導入した両性澱粉も広く使用されるようになってきた。この両性澱粉の特徴はカチオン澱粉が条件によっては濾水性を悪化させることもあるのに比較して幅広い条件で濾水性を向上させることが出来ることである。またアニオン基が導入されていることによりカチオン性薬品（アラム等）と共同して紙料、填料歩留りをさらに向上させることが出来、カチオンとアニオンのバランスが取れている為カチオンリッチに成りずらく、紙料の変動にも対応しやすい等の利点が挙げられるが、従来型の両性澱粉はその性能を 100% 引き出しているとは言い難い。そこで弊社では機能的に優れた両性澱粉をコーンスターチをベースに基本設計から見直し、その性能を最大限発揮出来る新規内添用両性澱粉を開発したので実例とともに報告する。

（本文 20 ページ）

AD システムの製紙排水における処理技術 PART-II

北陽製紙株式会社 水処理事業部 鈴木 真隆
（旧 新日本コア株式会社）

製紙排水における生物処理では、比較的低濃度排水を対象とした装置に生物膜法が採用されている。AD システムは、この生物膜法に含まれるが原水 BOD 濃度 1,000 mg/l 以上の高濃度排水域迄幅広く処理している。また、一般的に生物膜法は閉塞の懸念から、流入 SS 濃度に左右され易いが同システムは 2,000 mg/l 程度の SS 濃度に対応できている。その理由として一つは表面積の多いハニカムチュ