新規表面サイズプレス用澱粉について*

王子コーンスターチ株式会社 技術本部開発研究所 石田 光雄

New Modified Starch for Surface Size Press

Mitsuo Ishida

Research and Development Laboratory, Oji Cornstarch Co., Ltd.

This Paper presents new modified starch for surface size press, which improves vessel pick trouble on newspaper printing. We solved its problem by developing new type oxidized starch with much aldehyde group, which also improved surface tackiness on offset printing.

分類：W₈ 紙力増強剤，S₃ 新聞巻取紙

1. はじめに

新聞用紙への古紙の配合比率は以前から増加しつつあるが、特に、最近では環境問題からの社会的要請もあって、古紙多配合化傾向が一層高まっている。また、古紙配合割合が増えていくのと同時に、新聞紙の軽量化も進んでおり、1990年代には坪量43gであったが、2001年には40gという超軽量化の新聞紙が現れる勢いで変化している。このような厳しい条件の上に、オフセット印刷の普及による印刷の高速化や多色印刷化の増加傾向もあって、新聞紙への品質要求は高まっていく一方である。

以前は、新聞紙に紙力増強を目的とする製紙用薬品は殆ど使用されていなかったが、湿し水を付けるオフセット印刷の普及により内添紙力増強剤が多く使用されるようになった。更に、印刷の高速化に伴い、抄紙の高速化や印刷時の紙粉防止のため、ゲートロールコートにより澱粉系表面サイズプレスを使用することが主流になった。

このゲートロールコート塗工のための表面サイズ用

糊剤も様々に検討されて、オフセット印刷の高速化、多色印刷化という厳しい条件に対応してきたが、新聞紙の古紙多配合化と軽量化によりオフセット印刷時の古紙由来によるベッセル剥離が懸念されるようになり、その対策が必要とされるようになってきている。そこで弊社では表面サイズプレスによってベッセルピックを抑制することを考え、新規の表面サイズプレス用澱粉「乾式酸化澱粉」を開発したので、開発の概要とその効果について述べる。

2. ベッセルピックへの対応

ベッセルは他の繊維に比べて非常に大きく、図1のように表面に存在している場合は紙中の他の繊維上に浮いているような感じである。よって、他の繊維に比べて容易に剥離し易い。このベッセルを表面サイズプレスで固定化させる方法の一つには、表面に留まりやすい糊剤を多く塗工し、ベッセル表面全体を覆うことである（図1-a）。もう一つの方法としては、浸透し易い糊剤を用いてベッセルの根本をしっかりと固めて固定化する方法である（図1-b）。

（図1-a）の方法では表面強度は確かに向上するが、オフセット印刷時の湿し水によるネッパリが新たな問

*平成12年度年次大会講演（講演No.B10）

図 1-a 表面被膜

図 1-b 浸透固定

図 1 ベッセルピック対策

題になる可能性が大きい。

また(図1-b)の方法では、一般に糊剤の粘度を下げる必要はない。糊剤の粘度を下げる方法としては主に分子量を小さくするのが普通であるが、低分子化を行うと表面強度が弱くなるという欠点が生じる。更に低分子化することにより表面サイズ剤として使用した際、水に対して溶出し易くなる。このため、オフセット印刷時の湿し水による表面強度の低下、ネッパリの懸念が生じてくる。

そこで、(図1-a)の方法では塗工量が多くコストが高くなってしまいうため、他の方法として(図1-b)の考えに基づき、塗工量がそれほど多くはなく、低分子化しても表面強度が保持でき、また、水に対しての溶出も抑えられる新たな澱粉を開発した。

3. 新規表面サイズプレス澱粉「乾式酸化澱粉」

表面サイズプレスに用いられる糊剤としてはPAM、PVA、酸化澱粉がよく知られている。これらはどれも表面強度を向上させることができる。しかし、糊剤を浸透させてベッセルピックを抑制するために糊剤の粘度を低下させると、表面強度の低下や水に対する溶出量の増加は避けられない。糊液粘度を低下させてもこれらの欠点を克服できる新規の澱粉「乾式酸化澱粉」を開発した。

3.1 乾式酸化澱粉とは

ベッセルピックを抑制するために今回弊社が開発し

た澱粉は乾式酸化法による新規の酸化澱粉(以下、乾式酸化澱粉と記載)である。これは従来の酸化澱粉(以下、湿式酸化澱粉と記載)とは全く製法や品質が異なる(表1)。

この乾式酸化法によって製造した乾式酸化澱粉を表面サイズプレスに用いた場合、粘度が低くても表面強度が低下せず、水に対する溶出が少ないという特長を有する。これは乾式酸化澱粉がアルデヒド基を多く有するため、アルデヒドによる架橋化により澱粉被膜が強固なものになるためと推定している。

以下、この新規の乾式酸化澱粉について、従来型の酸化澱粉である湿式酸化澱粉と比較しながら、表面サイズプレス用澱粉としての適性について述べる。

3.2 乾式酸化澱粉と湿式酸化澱粉の比較

3.2.1 乾式酸化澱粉の品質比較

今回新たに開発した乾式酸化澱粉と従来からある湿式酸化澱粉の大きな違いは、酸化反応により生成した官能基が、湿式酸化澱粉は従来から知られているようにカルボキシル基であるのに対して、「乾式酸化澱粉」

表 1 乾式、湿式酸化澱粉の違い

	乾式酸化澱粉	湿式酸化澱粉
反応方式	乾式焙焼反応	水系スラリー反応
主な生成官能基	アルデヒド基	カルボキシル基

表 2 乾式、湿式酸化澱粉の品質比較

	乾式酸化澱粉	湿式酸化澱粉
B型粘度(50℃, 15%)	15 mPa・s	25 mPa・s
アニオン染色(カルボキシル基)	殆どなし	有り
アルデヒド基量	0.31%	0.01%
澱粉フィルム溶出率	30 w/w%	55 w/w%

はアルデヒド基である(表2)。カルボキシル基とカルボニル基の識別をメチレンブルーによるアニオン染色で行ったところ、湿式酸化澱粉は澱粉粒全体が濃青色に染まるが、乾式酸化澱粉は、薄い青色に染まる澱粉粒が僅かに存在するだけであり、酸化反応は殆どアルデヒド生成で終了していると推定された。

3.2.2 澱粉フィルムの水への溶け易さ

オフセット印刷湿し水に対する表面サイズ剤としての効果を想定し、水に対する澱粉フィルムの溶出率を調べた(図2)。これは澱粉糊液を乾燥させてフィルム状にし(以後これを「澱粉フィルムと呼ぶ)、25℃の水中に30分間浸し、溶け出した澱粉の割合を測定

図2 澱粉フィルムの水への溶出率

図3 乾式、酸化澱粉B型粘度

したものである。乾式酸化澱粉は糊液粘度が低いにも関わらず湿式酸化澱粉に比べて澱粉フィルムの溶出率が小さいことが分かる。湿式酸化澱粉はカルボキシル基を多く有するために水に溶け易い。また、乾式酸化澱粉はアルデヒド基を多く有するため、架橋化により水に溶け難くなると考える。このことから、オフセット印刷時に懸念される湿し水に対する強度の低下防止及びネッパリ抑制効果が期待された。

3.2.3 糊液粘度比較

糊液粘度については、湿式酸化澱粉のB型粘度は糊液濃度が高くなるにつれて増粘傾向が大きくなるが、乾式酸化澱粉は増粘傾向が小さいという特長を持つ(図3)。ハイシェア粘度については、乾式酸化澱粉はB型粘度が同程度である湿式酸化澱粉に比べて低いことが分かる(図4)。

3.3 紙中への糊液浸透比較

糊液粘度が紙への浸透に違いとして現れるかを確認した。糊液粘度の低い乾式酸化澱粉と粘度の高い湿式酸化澱粉をメイヤーバーにて塗工し、塗工紙にヨウ素染色を施して紙断面の顕微鏡写真を撮った(図5)。10%濃度の糊液を片面1.7 g/m²塗工したが、粘度の低い乾式酸化澱粉(図5-a)の方が粘度の高い湿式酸化澱粉(図5-b)よりも紙によく浸透していることが分かる。

図4 乾式、湿式酸化澱粉ハイシェア粘度

図5-a 乾式酸化澱粉

図5-b 湿式酸化澱粉

図5 ヨウ素染色の紙断面

4. メイヤーバー塗工による 表面サイズプレス試験

表面サイズプレスの評価を行った。初めにベッセルの根本まで糊剤が浸透し易い条件を考慮し、希薄濃度の糊液を用いたメイヤーバー塗工を行い、塗工紙の評価を行った(表3)。

2～4%の薄糊液をメイヤーバーで片面塗工した新聞紙試料を調製し、RI印刷機を用いてドライ、ウェット強度、ベッセルピック(白ムケ)評価、また、乾燥糊剤のベタツキを見るネッパリ性の評価を試験し

表 3 メイヤーバー塗工条件

原 紙	43 g/m ² 無サイズ新聞原紙
片面塗工量	0.2, 0.4 g/m ²
糊液濃度	2～4%
乾燥条件	回転式ドラムドライヤー(80℃)
カレンダー後の緊度	0.64 g/cm ³

RI印刷評価: 1(不良) < 3(湿式高粘) < 5(良)

図 6 メイヤーバー塗工紙 RI印刷表面強度

図 8 メイヤーバー塗工紙
ベッセルピックと糊液粘度の関係

た。

4.1 メイヤーバー塗工紙の RI 印刷評価

ドライ、ウェット強度(図6)については、乾式酸化澱粉は湿式酸化澱粉(高粘度)には僅かに劣るが、同程度の糊液粘度である湿式酸化澱粉(低粘度)よりも良い結果であった。

また、ベッセルピック(白ムケ)評価においても、乾式酸化澱粉が最もベッセルピック(白ムケ)が少なく、ベッセルピック抑制に効果があるものと考えられる(図7)。

図8は糊液粘度とベッセルピック(白ムケ)発生の関係を示したもののだが、糊液粘度が低いとベッセルピック(白ムケ)発生が減る傾向にある。この結果は、ベッセルのような大きな塊に対しては、糊液粘度が低くてバインダー能力が若干低下した糊剤でも、紙中に浸透してベッセルの根本全体を覆って固定化させる効果により、ベッセルピックを抑制できることを示していると考えられる。

4.2 糊剤のネッパリ性評価

澱粉を塗工した紙がオフセット印刷時の湿し水によ

図 7 メイヤーバー塗工紙
RI印刷ベッセルピック評価

ネッパリ性評価: 1(不良) < 3(湿式高粘) < 5(良)

図 9 糊剤のネッパリ性評価

って、ネッパリ性がどの程度生じ易いかを比較するために、各種澱粉フィルムが水によってどの程度ネッパリ性を生じるか、ベタツキ（ネッパリ性）の程度を相対的に試験した（図9）。最もベタツキ（ネッパリ性）の小さかった澱粉糊剤は乾式酸化澱粉であった。ネッパリ発生の一因としては、乾燥糊剤が水を吸収したときの再ゾル化によって粘着性が生じるために起こると考えられる。よって、糊剤の粘度が高いとネッパリが起り易いと言える。

また、乾燥糊剤の水に対する溶出が多いと再ゾル化が促進され、ネッパリの一因となる。乾式酸化澱粉が同程度の糊液粘度である湿式酸化澱粉（低粘度）よりも更に良かったのは、乾燥糊剤の水への溶出が少ないためと考えられる。

5. 実験用ゲートロール塗工による 表面サイズプレス試験

ゲートロール塗工はメイヤーバー塗工に比べて濃度が高い糊液を塗工するため、塗工した糊剤があまり浸透せず紙表面に多く留まり易いと考えられる。そのため、表面強度は強くなるが浸透しやすい糊剤に較べるとベッセルピック抑制には不利になると考えられる。

表 4 実験用ゲートロール塗工条件

原 紙	43 g/m ² 無サイズ新聞原紙
片面塗工量	0.2, 0.3, 0.4 g/m ²
塗工速度	200 m/min
糊液濃度	8 ~ 15%
乾燥条件	回転式ドラムドライヤー (80℃)
カレンダー後の緊度	0.62 g/cm ³

RI印刷評価: 1 (不良) < 3 (湿式高粘) < 5 (良)

図 10 実験用ゲートロール塗工紙
RI印刷表面強度

そこで、実験用ゲートロール塗工による試験を行った。新聞原紙に8~15%濃度の糊液を用いてゲートロール塗工を行い、回転式ドラムドライヤーで乾燥させて新聞紙試料を調製した（表4）。

RI印刷表面強度試験の結果は、乾式酸化澱粉のドライ、ウェット強度は湿式酸化澱粉（高粘度）と同等になった（図10）。メイヤーバー塗工では僅かに湿式酸化澱粉（高粘度）の方に優位性があったが、ゲートロール塗工においては紙表面のカバーリングが良かったため、糊液粘度が低い乾式酸化澱粉でも表面強度が向上した。

次に、ベッセルピック（白ムケ）評価についても、乾式酸化澱粉が最も良い結果であった（図11）。特に塗工量が少ない0.2 g/m²の条件では乾式酸化澱粉と湿式酸化澱粉のベッセルピック発生量の差は大きく、塗工量が増加するとその差が小さくなる傾向であった。

このゲートロール塗工においても湿式酸化澱粉の例を見ると、糊液粘度が低いと表面強度は弱くなるがベッセルピックを抑制する効果がある。但し、乾式酸化澱粉は湿式酸化澱粉（低粘度）と同程度の粘度であるにも関わらず表面強度は強く、更にベッセルピック抑制の効果が非常に大きい。

6. パイロットコータによるゲートロール塗工紙 のオフセット印刷試験

6.1 ゲートロールパイロットコータ塗工

これまでのテーブル試験の結果を踏まえ、次に新聞紙のオフセット印刷を実施し、実際の印刷においても乾式酸化澱粉がベッセルピックを抑制することができるかの評価試験を行った。

オフセット印刷を行うに当たり、ゲートロールパイロットコータを用いて乾式酸化澱粉、湿式酸化澱粉（高粘度）の塗工を行った（表5、表6）。

図 11 実験用ゲートロール塗工紙
RI印刷ベッセルピック評価

表 5 塗工時糊液物性

	乾式酸化澱粉	湿式酸化澱粉 (高粘度)
糊液濃度 (%)	13.2	11.4
B 型粘度 (mPa·s)	43	188
ハイシェア粘度 (mPa·s)	8.4	14.1

表 6 ゲートロールパイロットコータ塗工条件

原 紙	43 g/m ² 無サイズ新聞原紙
片面塗工量	0.5 g/m ²
塗工速度	400 m/min
乾燥条件	125℃ 熱風乾燥
カレンダー後の緊度	0.61 g/cm ³

表 7 RI 印刷評価

	乾式酸化澱粉	湿式酸化澱粉 (高粘度)
ドライ強度	3	3
ウェット強度	3	3
白ムケ発生数(個/456 cm ²)	16	26

RI 印刷評価：1 (不良) < 3 (湿式高粘度) < 5 (良)

6.2 ゲートロールパイロットコータ塗工紙の

RI 印刷評価

塗工した新聞紙を先ず RI 印刷機を用いてドライ、ウェット強度、ベッセルピック（白ムケ）の評価を行った（表7）。これまでのテーブル試験の評価と同じく、「乾式酸化澱粉」と従来型の湿式酸化澱粉とは、ドライ、ウェット強度は同等であるが、ベッセルピック（白ムケ）評価では「乾式酸化澱粉」が湿式酸化澱粉（高粘度）よりも優れていた。

6.3 ゲートロールパイロットコータ塗工紙の

オフセット印刷評価

次に、オフセット印刷評価を行った（表8,9）。印刷部数 4,000 部目における印刷面カスレ評価は両澱粉とも良好であった。また、この時のブランケット非画線部におけるバイリング（繊維ピック）は、「乾式酸化澱粉」の方がやや良好であった。これは糊剤ネッパリ性の評価（図9）の結果と一致している。

最後に、印刷部数 3,000 部目におけるベッセルピック（白ムケ）発生数は「乾式酸化澱粉」の方が湿式

表 8 オフセット印刷評価

ブランケット回転数	300 rpm
ドライヤー温度	104℃
使用インキ	TERAS-N (DIC 製) 単色刷

表 9 オフセット印刷評価

	乾式酸化澱粉	湿式酸化澱粉 (高粘度)
片面塗工量 (g/m ²)	0.5	0.5
印刷部数	4,000	4,000
印刷面カスレ	○	○
ブランケットバイリング (非画線部)	◎	○
ブランケット拭き取り性	○	○
ベッセルピック(白ムケ) (3,000 部目印刷)	◎	○

酸化澱粉よりも少なく、これまでのテーブル評価と同じく、「乾式酸化澱粉」はオフセット印刷においてもベッセルピックを抑制することができることが示唆された。

7. ま と め

以上、乾式酸化澱粉の表面サイズプレスに関する試験、評価を述べてきたが、乾式酸化澱粉についての特長をまとめる。

- 1) アルデヒド基を多く有することで澱粉被膜の強度や耐水性が高まる。
- 2) 表面サイズプレスに用いた場合、表面強度の低下がなく、ベッセルピックを抑制する効果がある。
- 3) 表面サイズプレスに用いた場合、水に対する溶出が少なく、更に水を吸収したときの再ゾル化による粘着性が小さいため、オフセット印刷時のブランケットバイリングが減少しネッパリ防止に効果がある。
- 4) 高濃度糊液の粘度が低いため、ゲートロール塗工において高濃度塗工が可能である。

今後は、より一層新聞紙の古紙配合割合が増加することが予想され、同時にベッセルピックの問題も顕在化してくるものと考えられる。その時に、この乾式酸化澱粉が問題解決に役立つことを確信している。

表面サイズ剤による紙の機能制御

ハリマ化成株式会社 製紙用薬品技術開発部 西村 紀彦

製紙業界の動向として古紙使用比率のアップ、軽量化、中性化、インクジェット印刷に対応した各種情報用紙の開発、内添薬品から表面薬品へのシフトが挙げられる。これらは塗工薬品が密接に関係しており、表面塗工薬品の重要性はますます高まっている。表面塗工処理は内添薬品に比べ、歩留まりがほぼ100%であること、紙表面に直接作用することで、内添での操業性の問題（抄紙機の汚れ、発泡、高温抄造でのサイズ低下）がない特徴を持っており、印刷方式の多様化、高速化、高品質化への適性付加が可能である。

本稿では、現状の問題点に対し表面サイズ剤によって紙の機能制御がどのように行われているか、低サイズ紙用、新聞用、インクジェット印刷適性対応用、ネッパリ抑制機能を持った表面サイズ剤を例にその技術動向について述べる。

(本文 1 ページ)

エンジニアードカオリンの光学特性

イメリスピグメントおよびイメリスミネラルズ・ジャパン

R. W. Wygant, R. R. Iyer, D. O. Cummings,
岡川 章夫

近年製紙業界にエンジニアードカオリンと呼ばれる顔料が導入され、広く使用されるようになってきた。この顔料は通常機械的あるいは化学的に粒度分布等を改善したもので、塗工層の構造に変革をもたらすものである。超微粒子分を除去した顔料によって形成された塗工層の細孔はより大きなものとなる。このような大きな細孔は光散乱効果を高め、紙表面での液体の毛細管浸透力を抑制する役割をはたす。更に改良された第2世代のエンジニアードカオリンは特に光沢の発現を改善したものである。これらの特徴は特別に開発された紙表面の特性測定器を使って確認することができる。カオリンの最適化にはこの測定器の開発が大きく寄与した。

(本文 8 ページ)

新規表面サイズプレス用澱粉について

王子コーンスターチ株式会社 技術本部開発研究所 石田 光雄

新聞紙はオフセット印刷の普及による印刷の高速化や多色印刷化が増加傾向にあり、また古紙多配合化や軽量化も進行している。このような厳しい条件にも関わらず、印刷に対する品質要求は益々高まっている。特に古紙多配合化と軽量化による古紙由来のベッセルピックや表面強度を向上させるために多量に塗工した表面サイズ剤によるネッバリがオフセット印刷時に懸念される。

これら新聞紙のオフセット印刷時に懸念されるベッセルピック、ネッパリを抑制させるために新規の澱粉「乾式酸化澱粉」を開発した。この乾式酸化澱粉は表面サイズプレスに広く一般的に使用されてい