

塗工操業性と流動性改質剤「ソマレックス」の効果

ソマール株式会社 FC 部 ○常川 謙二、新井 修一、須ヶ崎 かおり

Effects of Rheology Modifier “SOMAREX” in Coating Runnability

Kenji Tsunekawa, Shuichi Arai, Kaori Sugasaki

FC Department, Somar Corporation

The importance of good understanding for rheological behavior of coating colors is increasing more and more in connection with the runnability in paper-coating processes in order to accomplish further increased coating speed and improvement of the productivity of the process. We reported earlier¹⁾ of our finding that the coating runnability was deeply correlated to the viscoelastic behavior of the coating color or, in particular, the elastic force acting therein. Further, the “solidity” of the coating color under the blade was discussed in terms of the viscoelasticity resulting in another report²⁾ of which the subject matter was that “a coating color having a high elastic force still retains a good flowability”. These considerations have led to a finding that, in order to accomplish an improvement in the coating runnability, studies are essential not only on the water retention and viscoelastic behavior of the coating color but also, in conjunction therewith, on the permeation behavior of the coating color to the base paper and the stability of pigment particles in the coating color.

This report is for our finding from the standpoint of coating runnability that rheology modifier have an advantageous effect not only on the water retention and viscoelasticity of coating color but also on the permeation behavior of the coating color to the base paper and stability of pigment particles in the coating color under storage.

1. はじめに

塗工操業性において、塗工カラーの流動挙動を把握することは、塗工の高速化や生産性の向上のためにますます重要になってきている。我々は塗工カラーの粘弾性的挙動、特に弾性力が塗工操業性と相関していることを見出し報告してきた¹⁾。また、ブレード下での塗工カラーの「固さ」の程度を粘弾性から考察し、「弾性力は高いが流動性を帯びている」ことを報告した²⁾。これらの考察から、塗工操業性向上のためには塗工カラーの保水力や粘弾性挙動ばかりではなく、塗工カラーの原紙への浸透、塗工カラー中の顔料の安定性等を合わせて検討することが重要である知見を得た。

従来、塗工カラーの操業性を評価する方法として B 型粘度、保水力、ハイシェアー粘度などが測定されてきた。しかし、我々は流動性改質剤「ソマレックス」を拡販していく過程で、塗工操業性が塗工カラーの流動性（LS 粘度 HS 粘度、粘弾性）、保水力のみではなく塗工カラーの水相の粘弾性挙動、顔料の安定性などを合わせて検討することにより、広いせん断力に曝される塗工カラーの状態と原紙への急激な脱水をも考慮する必要があることを実感した。

今回、我々は塗工操業性の観点から、流動性改質剤が塗工カラーの保水力、粘弾性ばかりでなく、原紙への浸透、経時による顔料の安定性に効果が有ることを見出したので、それらの知見を紹介する。

2. 流動性改質剤とは

従来、塗工カラーの粘度調整及び保水性調整剤として CMC(カルボキシメチルセルロース)が用いられ、バインダー機能と高保水力を併せ持つ澱粉とともに長年に渡って使用されてきた。しかし、塗工の高速化や塗工紙の品質のさらなる向上、作業環境改善等の要求が高まるにつれて、これらの薬剤を使用することによる弊害が指摘され始めてきた。これらの薬剤は天然多糖類系であるため、乾燥時に分子収縮を起し塗工層表面の平滑性を乱すため白紙光沢を低下させる。さらに、その剛直な高分子構造により塗工カラーの弾性力を高めるため塗工操業性を悪化させ塗工速度の向上を阻害させる傾向にある。

流動性改質剤は従来合成保水剤として、塗工カラーの粘度調整、保水力向上のために使用されてきたが、さらに、近年の生産性向上や塗工操業性、品質向上を達成させるために、塗工カラーのレオロジーを改善させる必要に迫られてきている。流動性改質剤は、従来の合成保水剤にこのレオロジーの機能を付加させたものとして我々は定義している。

2.1 流動性改質剤の効果

塗工カラーの流動性とは、カラーに含まれる顔料、バインダー、水溶性高分子が物理的、化学的に相互作用をすることで形成される粘弾性体が低せん断速度から高せん断速度まで変化するとき起こる塗工カラーの変形、および水分子との結合力の強さ（保水力）を塗工工程にあてはめた時の性質である。特に、水溶性高分子である流動性改質剤は塗工カラー中の水分子を保持する力（保水力）を有し、かつ、カラーの 3 次元構造を変化させ、保水力や粘弾性を大きく変化させることができる。また、塗工カラー中の水相の粘弾性挙動、顔料粒子の安定性にも効果を発揮する。この塗工カラーのレオロジーは、ブレード下における高せん断速度状態での塗工の操業性および塗工後に構成されていく塗膜の構造に大きく影響を及

保水力の効果



ぼす。

塗工カラーのレオロジーに問題があると次のような作業上のトラブルが発生する。

- (1) 急激な原紙への脱水作用により、原紙に塗布された塗工カラーの粘度上昇による塗工性能の低下（ブレード塗工においては表面物性の低下とストリークやスクラッチ）
- (2) 原紙への過度の水の浸透による原紙強度の低下（紙切れの発生）
- (3) 戻りカラーの濃度（粘度）上昇と顔料の不安定化（循環不良の発生、固形分変化、塗工紙物性・印刷適性の変化）
- (4) 弾性力の増加によるブレード塗工下での急激な弾性体への移行（ブリーディングの発生）
- (5) 塗工カラーの水相粘度が低いことによるバインダーマイグレーションの発生（印刷適性の低下、カレンダーの汚れ）

これらの作業上のトラブルを改善させる方法として、塗工カラーの保水力、粘弾性、水相の粘弾性、顔料の安定性に注目し、以下に具体的な考え方と流動性改質剤の効果について紹介する。

3. 塗工カラーの保水力

塗工カラーでの保水力の発現方法には大きく分けて4種あると考えている。

3.1 粒子表面上の性質による違い

顔料やラテックスの表面は一般的に帯電しており、この電荷の表面への吸着または構成する元素の欠損、イオン性モノマーの導入などによる吸着点に水分子が水素結合により吸着し、表面上を水分子が取り巻いている。これらの表面電荷の違いにより顔料・ラテックス自体の保水力が変わってくる。

カオリン

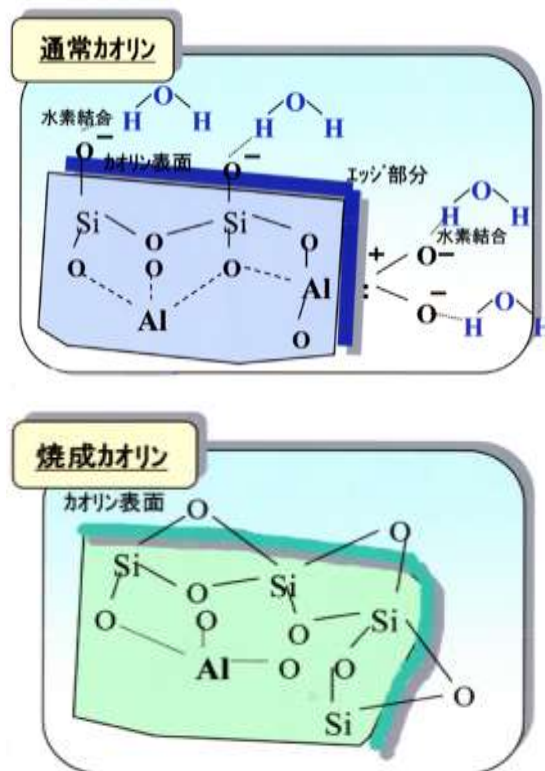
カオリンは六角板状構造をしており、その平面部分はシラノールのOH基によりマイナスに帯電しており、エッジ部分はアルミの格子欠損により強いプラスに帯電している。一般的にこの強いプラスの帯電部分に分散剤や水分子が吸着しているためカオリンは高濃度で分散でき、保水力も高い。

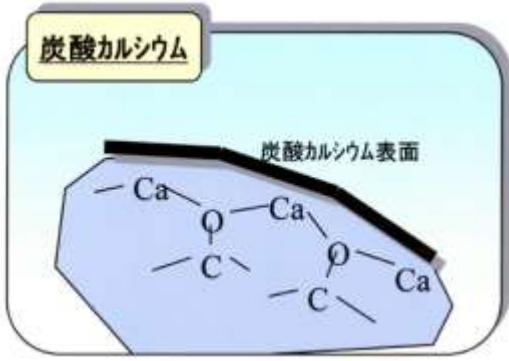
ラテックス

自己乳化型により表面上にカルボキシル基が存在し、水分子との水素結合を行なっている。

焼成クレイ

焼成クレイは通常、カオリンを900~1000°Cで焼くため表面は一部焼結を起こし、かつ表面上のシラノール基は脱水によりオキシラン環になり、水素結





合をおこなう電荷をほとんど持たなくなる。このため焼成クレイ表面上には水分子が結合できず保水力が低くなる。

炭酸カルシウム

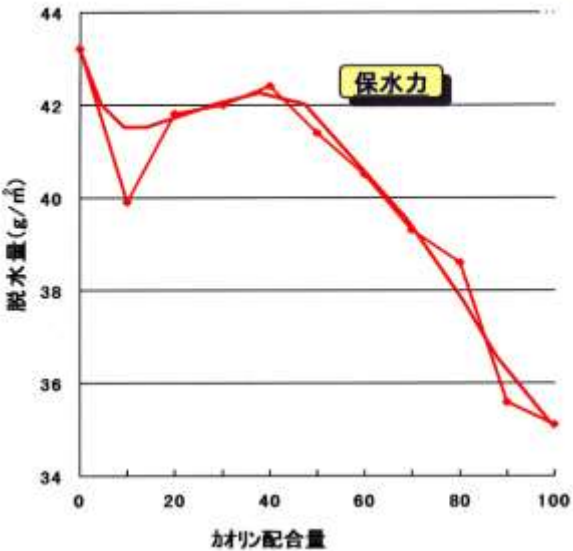
炭酸カルシウムの表面は一般的に疎水性であり、カルシウムのプラス電荷により僅かにプラスに帯電している。塗工カラーでは分散剤の効果により Zeta 電位は - 40mV ぐらいになり安定に存在

しているが表面上の保水力の効果は低い。

図はカオリンと炭酸カルシウムの配合による塗工カラーの保水力、B型粘度、HS粘度の変化を示した。

カオリンが高配合では高い保水力を示し、炭酸カルシウムが多くなるに従い保水力が低下していく。配合比率カオリン/炭酸カルシウム=40/60以降は保水力の低下はおさまり、一定値となっている。これは表面物性上の保水力の低下よりも炭カル形状による保水力の増加が大きくなったためと考えられる。

このように、顔料の種類により流動性改質剤の保水力が必要となってくる。

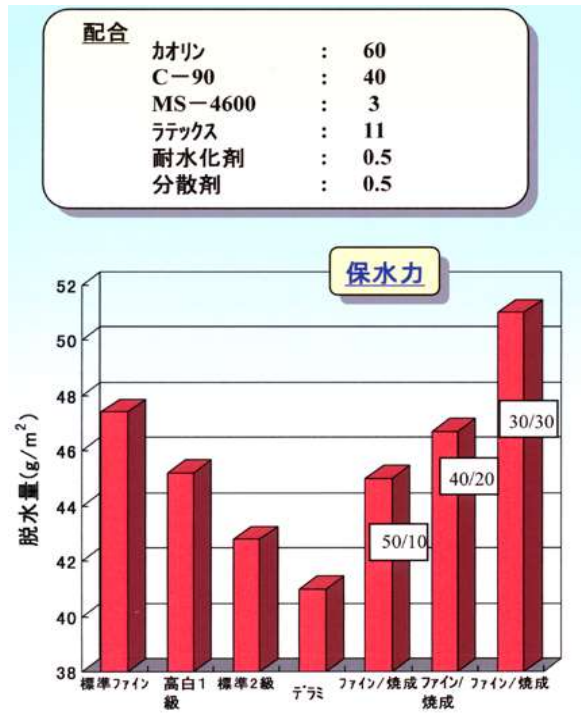


3.2 粒子形状による違い

塗工カラーはアプリケーションされてからドライヤーに入るまで原紙方向にマイグレーション（ペネトレーション）し、乾燥・固化では表面方向にマイグレーションを行う。このマイグレーションは塗工カラー中の水相の移動であり、移動を抑えることによりバインダーのマイグレーションを抑えることができる。この移動の難易も塗工カラーの保水力として示され、顔料の形状にも大きく左右される。つまり、扁平なカオリンでは水の移動距離（トチオンティ）が長くなり保水力が大きくなる。一方、重質炭酸カルシウムなど、粒子径にばらつきがあるものは一般的に保水力が小さい。

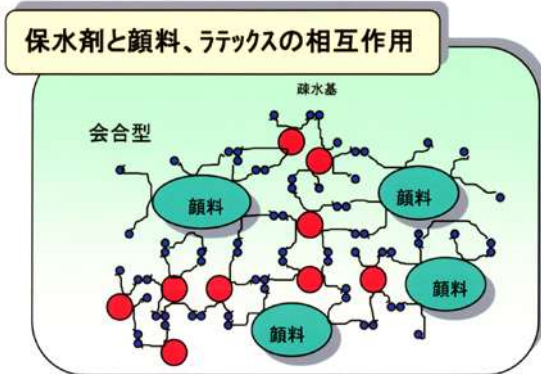
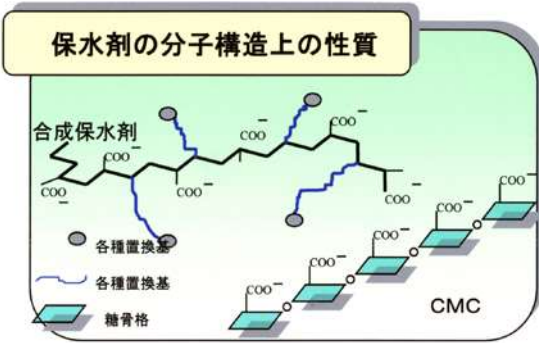
図にカオリンの種類による保水力の違いについて示した。

カオリンの粒径が大きくなるに連れ保水力が



向上し、デラミクレイが最も良い保水力をしめした。これはカオリンの形状により、水の脱水移動距離が変わるためである。すなわち粗いカオリンの方が微粒に比べ移動距離が長くなるため保水性が向上する。

また、焼成クレイの添加により保水力が低くなっていくことが分かる。



3.3 流動性改質剤の分子構造による違い

流動性改質剤は分子主鎖中に多くのカルボキシル基を有し、カルボキシル基と水分子との水素結合が、保水力の基本的な発現機構である。さらに、流動性改質剤はモノマーの選択自由度が高く、種々の保水力効果が得られる。

流動性改質剤にカルボキシル基以外に種々のモノマーを加える事により顔料・ラテックスと相互作用をさせ、その3次元構造内に水分子を物理的に包含する機構により保水力を発現させる。相互作用は高いせん断力で切断させるようなモノマーを加えたり、種々のモノマー添加により高分子に機能を付加させている。

流動性改質剤は天然系の物に比べ高機能化がし易く自由な分子設計が可能であり、我々は「ソマレックス」として種々のタイプの製品を開発している。

3.4 澱粉との比較

右図はソマレックス270と澱粉の保水力を比較したグラフである。

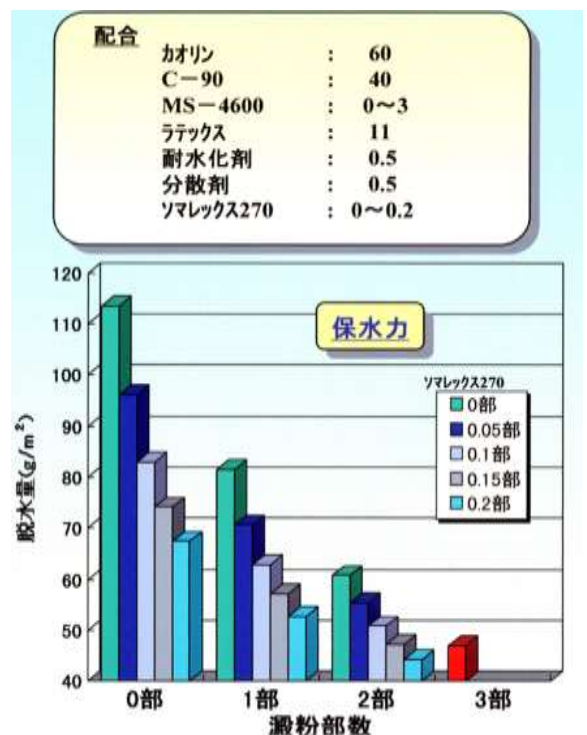
澱粉3部をコントロールとし、澱粉を1部ずつ減らしていき、ソマレックスをそれぞれ添加し、その時の保水力を測定した。

グラフより澱粉1部に対してソマレックス270が約0.15部で同等の保水力を維持する事が分かる。

4. バインダーマイグレーションの抑制

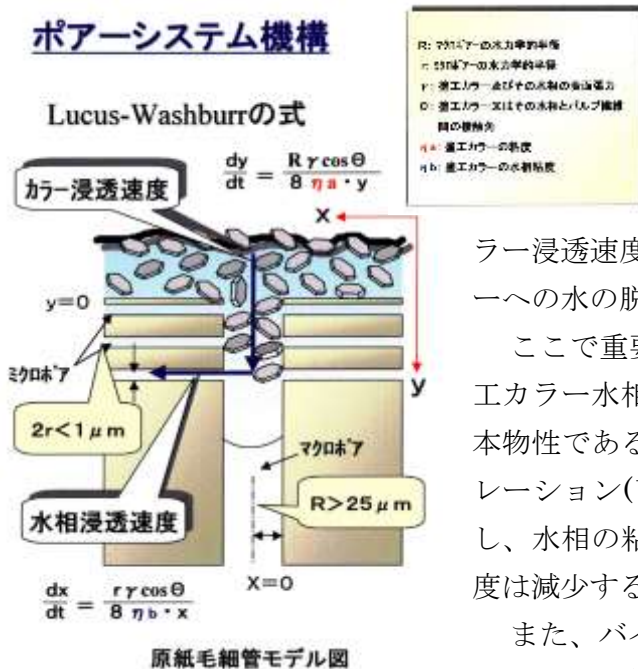
4.1 塗工カラーの水相粘度とマイグレーションの抑制

塗工カラー中のバインダーのマイグレーションは、カレンダー汚れやバックロール汚ればかりでなく、塗工紙の印刷適性、塗工紙物性に大きく影



響を及ぼす。

バインダー成分の原紙への浸透（ペネトレーション）は塗工紙の強度に影響を及ぼし、乾燥時の塗工紙表面への移動（マイグレーション）はロール汚れの原因にもなる。これらの塗工カラーのバインダーのペネトレーション、マイグレーションを流動性改質剤により抑えることが可能である。



ることが可能である。

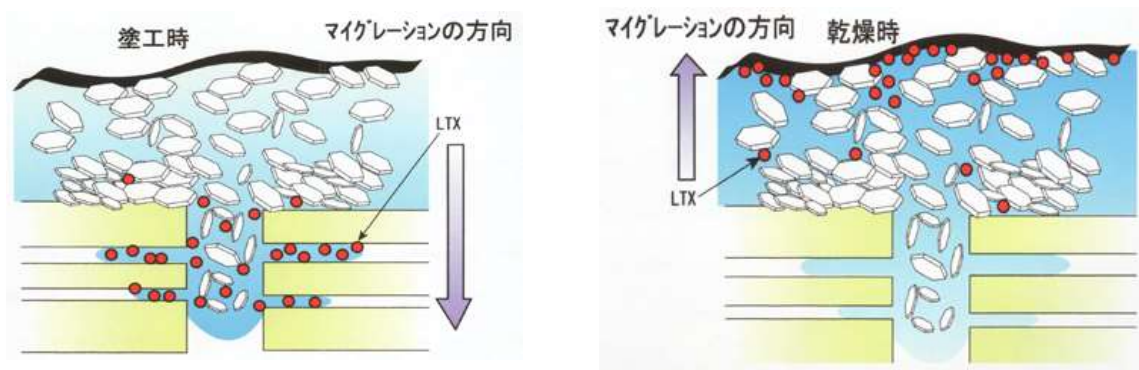
Lucas-Washburn 等は毛細管現象による塗工カラーと塗工カラー中の水の浸透を図中の式で与えている。

式より、原紙のマクロポアへのカラー浸透速度は dy/dt で与えられ、また、ミクロポアへの水の脱水速度は dx/dt で与えられる。

ここで重要なのは η_a （塗工カラー粘度）と η_b （塗工カラー水相粘度）であり、その他の要因は原紙の基本物性である。つまり、原紙へのバインダーのペネトレーション(下左図)は塗工カラーの水相の粘度に依存し、水相の粘度を上げることで、原紙への脱水速度は減少することになる。

また、バインダー特にラテックス粒子が塗工カラー中の水相に存在しているため、乾燥時のバインダーの表面へのマイグレーションは物体の沈降・浮遊に関するストークスの式が利用できる。塗工紙の乾燥時、塗工カラーの水相粘度は極端に低くなり、また、水分の蒸発に伴う水の表面への移動と重なり、さらに激しいマイグレーション(下右図)がおこる。さらに、近年、塗工の高速化と部数減の方向としてラテックス粒子の小粒径化が上げられ、さらなるマイグレーションの促進につながっている。これらのラテックスのマイグレーションを抑える方法の一つとして、媒体の粘度（水相の粘度）を上げることで、ラテックス粒子の浮遊や沈降が抑えられることになる。

流動性改質剤のタイプにより水相粘度を高めることが可能となる。³⁾



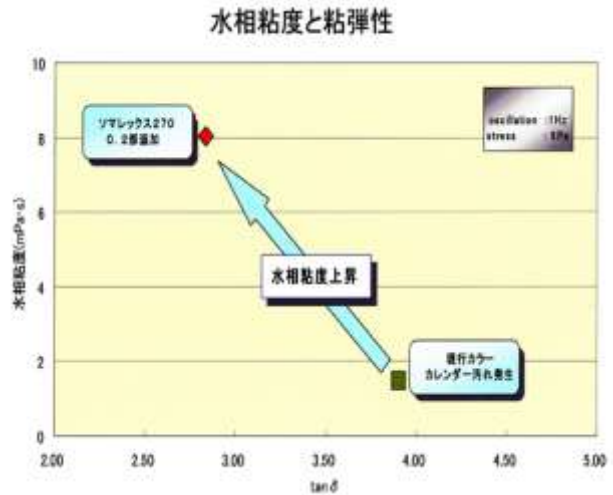
4.2 実機での効果

図に実機での効果を示した。

当初カレンダー汚れが発生していた塗工カラーの水相の粘度が $1.5\text{mPas}\cdot\text{sec}$ であり、かなり低い値を示している。明らかに、乾燥時のバインダーマイグレーションが大きいことが予想される。

この塗工カラーにソマレックス270を0.2部添加することにより、塗工カラーの水相粘度は $8\text{mPas}\cdot\text{sec}$ に上昇している。

この結果、水相粘度を上昇させることにより、乾燥時のマイグレーションが抑えられ、カレンダーの汚れが解消した。この考え方によれば、バックアップロール汚れにも効果があると推察される。



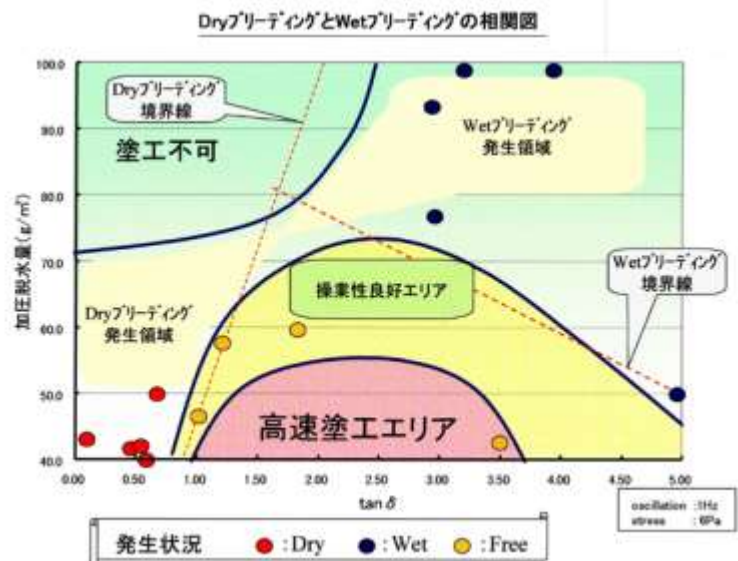
5. 塗工カラーの粘弾性と操業性

5.1 粘弾性と保水力のマッピング図

塗工カラーは塗工時の原紙へのアプリケーション後、ブレード下において急激で、かつ、非常に大きなせん断応力を受ける。これらのせん断応力は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 秒という非常に短い時間間隔で塗工カラーに加わる。我々は、このような状況下での塗工カラーは「流動体というより一種固体的要素を帯びる」という仮定をたて、塗工カラーの弾性力と塗工操業性についての相関を報告した¹⁾。実際、塗工カラーにおける弾性力の効果は、塗工操業性の悪化をもたらすものの必ずしも弊害ばかりではなく、塗工カラーの弾性力が塗工層の嵩高性に影響を及ぼす報告もある。

我々は、ブレード下での塗工カラーのレオロジーを正しく評価し、流動性改質剤等によるレオロジーのコントロールで塗工操業性を改善し、塗工紙物性、印刷適正を向上させることが可能であると考えている。

図に塗工操業性が既知な塗工カラーの粘弾性と保水力の相関図を示した。



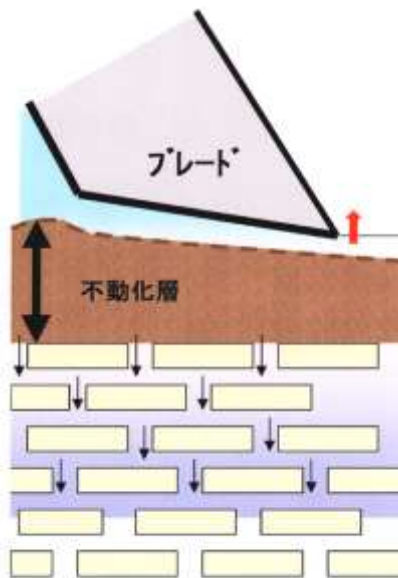
この図は操業性、特に、ブリーディング現象と塗工カラーの粘弾性が相関することをよく表している。弾性力が高い塗工カラーはブリーディング、特に、ドライブリーディングの発生が顕著であり、弾性力が低くなるに従い、塗工操業性が安定している。一般的に保水力が低くなれば操業性は低下する傾向にある。

我々は、ソマレックスを展開して行く中で大凡以下の結論に達している。

- (1) 弾性力の高い塗工カラーは操業性、特に、ドライブリーディングが生じる傾向にある。
- (2) 保水力が低い塗工カラーは操業性が良くない。
- (3) 弾性力が低いからといって必ずしも操業性が良いとは限らない。

また、我々は、ブレード下での塗工カラーの状態が、高いせん断速度が生じているにも関わらず、必ずしも固体状態ではなく、固形分濃度が高い状態であると報告している²⁾。

これらのことから、塗工カラーの弾性力を制御することは必要ではあるが、十分条件ではないということが言える。我々は、さらに、これら操業性に起因する他の要因について考察した。



5.2 塗工カラーの水相の挙動

塗工カラーは顔料やラテックス、水溶性高分子が水中に分散したサスペンションの状態 で存在し、複雑な3次元構造の粘性体を構築している。この3次元構造の程度は塗工カラーのローシェアーでの粘度やハイシェアーでの粘度に大きく影響を及ぼす。この3次元構造は特に、顔料やラテックスの静電的要因によるもののが大きい。水中に溶解または浮遊している高分子群はこの顔料、ラテックスと相互作用し、この構造粘性体の効果を大きくも、小さくもしている。この相互作用により塗工カラーの弾性力が決定される。

しかし、塗工カラーが原紙にアプリーケートされ、ブレード下で高いせん断力（応力）が加わることにより、塗工カラー中の水は原紙へと移行（ペネトレーション）し、原紙界面付近では、高い固形分濃度をしめすため、塗工カラーの3次元構造ばかりでなく、塗工カラーの原紙への水の浸透をも考慮する必要がある。

つまり、いかに塗工カラーの弾性力が低くても原紙への水の浸透が激しければブレード下での塗工カラーの固形分濃度は上がり、カラーの弾性力も大きくなり、結果、操業性のトラブルを引き起こす。

これらを解消させる方法の一つとして、塗工カラーの原紙への脱水を阻害させる方法が挙げられる。この脱水を抑える方法として前述したように構造化、または、吸着による水の保持が上げられるが、これらの方法は塗工カラーの粘度を上げる傾向にある。

我々はこの塗工カラーの粘度を上げずに、原紙への脱水を抑える方法として、塗工カラーの水相の粘弾性力を高めることを提案している。

5.3 塗工カラーの水相の粘弾性

右図は塗工カラーの水相の弾性力が操業性に及ぼす影響について考察した。

せん断力が小さく、かつ、ブレードによる圧力が小さい場合には、塗工カラーは原紙のマクロポアーに浸透し、原紙のミクロポアーへの水の脱水は水の粘度(塗工カラー水相の粘度)に依存するが(Lucus-Washuburnの式)、高いせん断力とブレードによる圧力が塗工カラーに生じている場合には、水相の粘度上昇によるミクロ

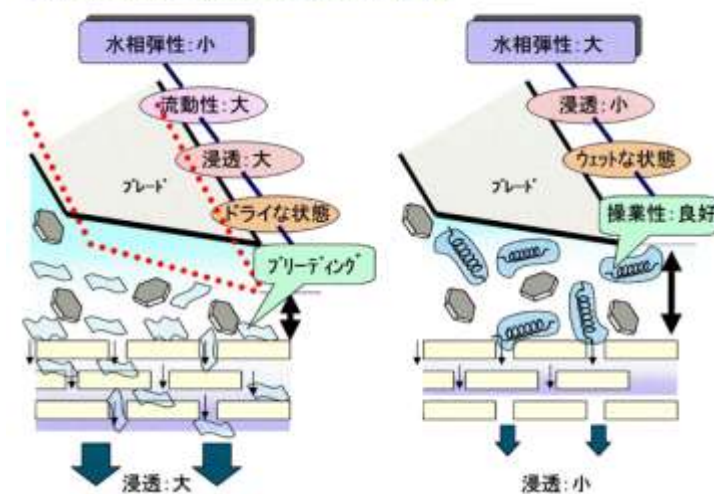
ポアーへの脱水速度の低下に比べ、はるかにブレード加圧による強制脱水力が高くなる。そのため、もはや水相の粘度の影響力は小さくなる。

高せん断力下で水相の脱水を抑える方法として、弾性力が時間の関数であることを利用すれば、水相の弾性力を挙げることにより脱水を抑えることが可能となる。つまり、塗工カラーの水相の弾性力を上げることにより高いせん断力下ではさらに水相の弾性力が増加し、結果原紙への脱水が抑えられることになる。

流動性改質剤または澱粉無添加カラーでは水相の弾性力が極端に低いのが、澱粉添加またはある種の流動性改質剤添加では塗工カラーの水相の弾性力を上げている。

なお、塗工カラー水相の弾性力と塗工カラーの弾性力には相関がないことを実験で確認している。

水相弾性力が操業性に及ぼす影響



6. 塗工カラー中の顔料の安定性

塗工カラーは塗工時、原紙へのアプリケートから始まり、ブレードによるせん断力、原紙への急激な浸透、リターンカラーの回収と過酷な状況にさらされ、塗工カラーの安定性はフレッシュカラーと比較し、経時的に不安定な状態へと移行する。

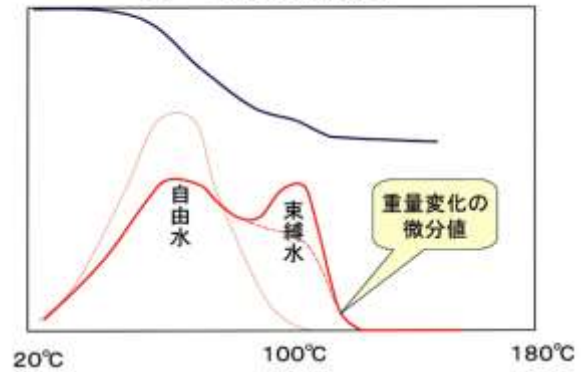
外見上は固形分濃度、ローシェアー粘度、ハイシェアー粘度の上昇などの変化が現れるが、ミクロ的には顔料の凝集や顔料を取り巻く水(束縛水または結合水)が変化している。これらの顔料安定性の変化を把握し、適切な流動性改質剤の添加により系の変化を最小限に抑えることが出来る。

6.1 熱分析による束縛水の測定

塗工カラーの中には2種類の水分子が考えられる。1つは顔料(カオリン、炭酸カルシウムなど)やバインダー、水溶性高分子などと親和力を持つ水分子、もう一つはほとんど親和力を持たない水分子である。このことは顔料の表面電位や高分子の極性を考えれば容易に推察できる。つまり、水

顔料を取り巻く束縛水と自由水 -TG/DTA-

カラー中の水分の蒸発挙動



分子が顔料や高分子に結合している結合力とまったく結合していない水分子とは明らかにその親和力が違ってくる。その親和力を熱分析(TG/DTA)により測定した。

塗工カラーを一定の温度で昇温させていった場合、顔料と相互作用をしている束縛水(結合水)と、顔料とはほとんど相互作用をしていない自由水とでは蒸発による熱量の奪われ方(吸熱反応)は違ってくる。この差を測定することにより、顔料の周りに存在する水の量(束縛水)と、自由に振る舞う水の量(自由水)を求めることができる。

上図は、62%澱粉配合の塗工カラーを一定温度で昇温させていった場合の測定結果を示した。

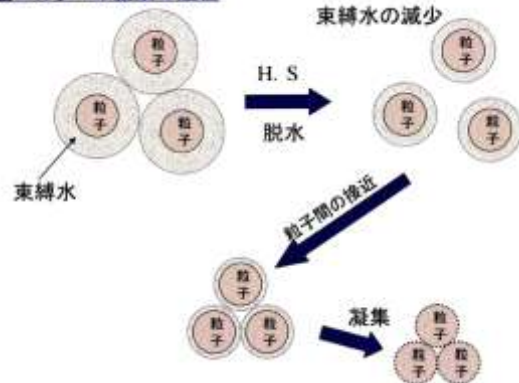
この図より、吸熱反応または重量変化に2つのピークが存在する。約45°C付近の低い温度で最初の蒸発のピークが起り、その後、約80°C付近で再度、水の蒸発のピークが観測される。この2つのピークのうち、低い温度での蒸発を自由水によるもの、高い温度での蒸発を束縛水・結合水によるものと考えられる。

6.2 束縛水の経時変化

実機においてリターンカラーの束縛水の変化は、明らかに経時的に減少していることを示した。

塗工カラーに加わるシェアーや原紙への急激な脱水の繰り返しにより、顔料の束縛水は減少し、顔料間安定性を阻害させる方向へと変化していく。図にその過程を示した。フレッシュカラーでの状態は顔料に束縛水が取り囲み、粒子間の静電反発と粒子間力、高分子の立体障害により安定している。ブレードによるせん断力、原紙への接触により、顔料を取り巻く束縛水の層は薄くなり、結果として、顔料間のエネルギー障壁を飛び越え、顔料同士の凝集がおこる。この凝集はアグロメライトの凝集であり、シェアーによる復帰はできない。

塗工カラーの凝集の過程

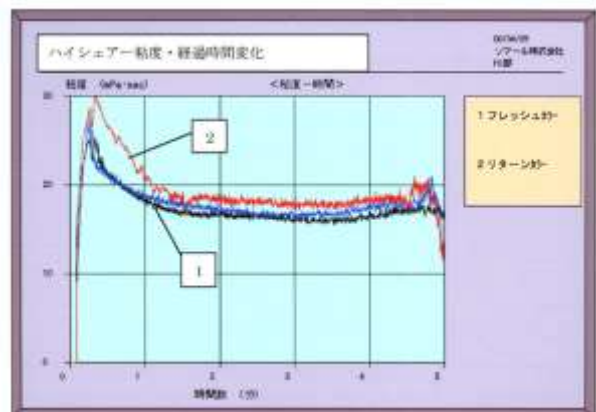


6.3 塗工カラーのHS粘度安定性

顔料凝集の状態はHS粘度からも推察できる。

図はハーキュレス型粘度計を使用し、塗工カラーに一定回転数を与え、経時的にトルク(塗工カラーの粘度)を測定した曲線である。

図より、フレッシュカラーに比べ明らかにリターンカラーのトルク変化(粘度変化)が、ある時間から大きく変化し、塗工カラーの安定性が損なわれ



ていることが分かる。トルクの大きな乱れは塗工カラーの凝集を示し、最終的には固化する。この測定により、塗工カラー安定性の差を推定することができる。

7. おわりに

今回、我々は塗工時に種々のトラブルとなる現象、特に、ブリーディング、ロール汚れ、塗工カラーの経時変化について解明、および、解消を、流動性改質剤適用の観点と実機試験結果の双方から考察した。

塗工カラーの操業性の多くはその流動性に起因するところが多く、種々のタイプの流動性改質剤を適宜使用することにより、カラー流動性を変化させ、塗工操業性を改善できることを紹介した。我々は、塗工操業性が塗工カラーの

- (1) ローシェアー、ハイシェアー粘度
- (2) 保水力
- (3) 粘弾性
- (4) 水相の粘度、弾性力
- (5) 顔料の束縛水量

の項目にそれぞれ関連していることを突き止めた。トラブルの原因が何に起因しているかを的確に判断し、その流動性を改善させることにより最小限の労力で改良できるものと期待している。

最後にわれわれが開発している流動性改質剤「ソマレックス」が塗工カラーの流動性・保水力を改善させることにより、コーターの操業性を向上させ、今後の高濃度化、生産性向上に微力ながら寄与していけるよう努力していきたい。

参考文献

- 1) 常川謙二 紙パ技協誌 54、(6)、1 (2000)
- 2) 常川謙二、須ヶ崎かおり 紙パ研究発表会要旨集、112(2000)
- 3) 常川謙二、光井晋、木沢欣一 紙パルプ技術タイムス、(11)、(1990)