

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-299005

(P2005-299005A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

D 2 1 H 19/44

D 2 1 H 19/58

F I

D 2 1 H 19/44

D 2 1 H 19/58

テーマコード (参考)

4 L O 5 5

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-115518 (P2004-115518)

(22) 出願日 平成16年4月9日(2004.4.9)

(71) 出願人 390029148

大王製紙株式会社

愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号

(74) 代理人 100104927

弁理士 和泉 久志

(72) 発明者 服部 春夫

愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大

王製紙株式会社内

(72) 発明者 秋山 諭

愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大

王製紙株式会社内

Fターム(参考) 4L055 AG11 AG27 AG48 AG63 AG74

AG76 AG89 AG97 AH02 AH37

AJ04 BE07 BE08 CH11 EA14

EA16 EA20 EA32 EA33 FA30

GA19

(54) 【発明の名称】 紙塗工液及びそれを用いた塗工紙

## (57) 【要約】

【課題】塗工液の保水性を向上させるとともに、高速塗工において問題となる塗工層表面の耐候性を改善する。

【解決手段】顔料及びラテックスを含む接着剤を主成分とする塗工液において、ラテックスは、アクリロニトリルが0重量%、又は10重量%以下含有され、接着剤中には、エステル化澱粉(カルバミン酸澱粉の使用が特に好ましい)を顔料100重量部当り0.5~10重量部の割合で含有する塗工液とする。この場合、前記顔料は30~70重量%が重質炭酸カルシウム、残量がクレーとする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

顔料及びラテックスを含む接着剤を主成分とする紙塗工液において、前記ラテックスは、アクリロニトリルが 0 重量%、又は 10 重量%以下含有され、前記接着剤中には、エステル化澱粉を顔料 100 重量部当り 0.5 ~ 10 重量部の割合で含有することを特徴とする紙塗工液。

## 【請求項 2】

前記ラテックスは Tg が -30 ~ 0、粒子径が 100 ~ 170 nm、かつゲル含有量が 80 ~ 95% のものであり、前記エステル化澱粉はカルバミン酸澱粉であり、前記顔料は 30 ~ 70 重量%が重質炭酸カルシウム、残量がクレーであることを特徴とする請求項 1 記載の紙塗工液。

## 【請求項 3】

前記ラテックスの配合量は、前記全顔料 100 重量部に対して 8 ~ 15 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の紙塗工液。

## 【請求項 4】

原紙の少なくとも一方の面に、請求項 1、2 又は 3 記載の紙塗工液の塗工層をロッドメタリングサイズプレスにより固形分付着量が 5 ~ 20 g/m<sup>2</sup> になるように設けたことを特徴とする紙塗工紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は保水性の良好な紙塗工液、及び表面にその塗工層を設けた、耐候性の優れた塗工紙に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

塗工紙（塗被紙）は原紙（紙基材）に塗工液（塗被液）を塗布、乾燥することによって製造されている。この塗工液（紙塗工液）は通常クレー、重質炭酸カルシウムなどの白色顔料とラテックスや澱粉などの接着剤とを水に分散させたスラリーである。

## 【0003】

ところで、塗工液の塗工においては、塗布工程から乾燥工程に至る間に、原紙により塗工液中の水分が吸収され、クレー、炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム）、ラテックス、澱粉などの成分が原紙内に侵入するため、平滑性が損なわれたり、層厚の不一致を生じる等の結果、印刷適性が低下するという問題を生じ、このような表面特性の低下は主として保水性の不定に起因することが知られている

塗工液には通常、その粘度、流動性、保水性などの塗工特性を調整するために、CMC やアルギン酸ソーダのような高分子物質が少量添加されているが、保水性の低下を阻止するために、これら高分子物質の量を増加すると、塗工液の粘度が著しく高くなり流動性も劣化する結果、高速塗工が不可能となり生産性が低下する上、得られる塗工紙の耐候性、耐ピッキング性、印刷適性、平滑性などの表面特性が低下するのを免れない。

## 【0004】

また、従来の塗工液を抄紙機のサイズプレス（ロッドメタリングサイズプレス）で塗工する場合、塗工液のハイシエア粘度が低いため、抄紙速度を上げると塗工量を上げることができず、抄紙機の速度に限界がある。これからして、ロッドメタリングサイズプレスにおいて、抄速を維持又は上げる過程で塗工量をアップするには、塗工液のハイシエア粘度を上げる必要がある（ハイシエア粘度が低いと塗工量が見つからない）。

## 【0005】

もっとも、ハイシエア粘度を上げるためには、顔料（クレー、炭酸カルシウムなど）のうち、クレーの配合を増やすことが知られているが、白色度が低下するという問題がある。

## 【0006】

10

20

30

40

50

保水性の問題を解決するために、接着剤として尿素・リン酸エステル化澱粉を使用することが提案されている(特許文献1参照)。これによれば塗工液の保水性効果は保たれるが、リン酸基を含むため、澱粉スラリーのPHが5.5~6付近の酸性領域にあり、顔料スラリーや他の接着剤との相溶性が良くないため、顔料スラリーとのブレンド時に、凝集(ショック)を生じさせることが見受けられた。また、塗工直前の塗工液のPHを9~9.5付近に調整するためには、苛性ソーダ、アンモニアなどのアルカリ薬品の添加量を多くする必要がある。しかし、このアルカリ薬品の添加量が多くなると塗工液の臭気が強く、作業環境を悪くするといった不具合が生じてしまう。

【0007】

更に近年、印刷物の視覚化、多色化が進み、印刷物の高級化、高速化に伴い、塗工紙に対する要求も多様化してきており、品質面では要求品質の多様化が見られ、これがグレードの細分化をもたらし、品質要求が年々厳しくなりつつあるので、表面強度、耐水性、インキ乾燥性及び印刷光沢等の改良が要求されている。

【0008】

また、印刷方式も、グラビア印刷やオフセット印刷等の種々の印刷方式が使用されているが、いずれの印刷方式も印刷技術の進歩に伴って高速化が進み、それに耐え得る品質の塗工紙が求められている。特に、オフセット輪転印刷の分野では、塗工紙が優れた表面強度を有すると同時に、印刷後に高温で高速乾燥してもブリストーを発生させない優れた耐ブリストー適性を有することが、高速印刷作業性の観点からより重要になってきている。

【0009】

そこで、従来より、優れた耐ブリストー適性を得るために、接着剤として、ラテックスを配合して成る塗工液が塗工された塗工層を有する塗工紙が提案されている(特許文献2参照)。

【0010】

しかしながら、このような塗工紙は、耐ブリストー適性、白色度、光沢度、印刷適性等多くの利点を有する反面、接着剤としてラテックスが配合されたものが使用されているため、塗工液が塗工された後、平滑化処理が高温で施されると、塗工紙の白色度が熱等によって変化し、次第に黄色味を帯びてくる、すなわち黄変化する等の欠点を有していた。このように塗工紙を黄変化させる成分として、金属イオン、なんらかの酸化物質、或いは乳化剤等があるが、その中でもラテックスの成分であるアクリロニトリルが、平滑化処理が高温で施されることによって起こる塗工紙の黄変化に多大な影響を及ぼす。

【0011】

そこで、平滑化処理が高温で施されることによって起こる塗工紙の黄変化を抑えるために、ラテックス中のアクリロニトリルの含有量を1~30重量%とした塗工液を塗工する塗工紙が提案されている(特許文献3参照)。

【0012】

しかし、この塗工紙では、高温での平滑化処理によって起こる塗工紙の黄変化を抑えることはできるが、経時での黄変化を抑えることができず、すなわち耐候性に優れず、最終製品において色調のばらつきが出るという欠点があった。このため、耐候性に優れた塗工紙の開発が待たれていた。

【0013】

加えて、平滑性などの表面特性を維持するためには、塗工、乾燥後のカレンダー通紙条件を強くして塗工紙を潰して仕上げることが多い。平滑化条件を強く施されると、塗工紙の白色度が熱等によって変化し、次第に黄色味を帯びてくる、すなわち黄変化する等の欠点を有していた。

【特許文献1】特開平11-71403号公報

【特許文献2】特開平5-148796号公報

【特許文献3】特開平9-256296号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、塗工液の保水性を向上させ、ハイシエア粘度を高めることで特に抄紙機のサイズプレス（ロッドメタリングサイズプレス）での高速塗工性の安定を図り、塗工面の面感を改善するための紙塗工液、及びこれを用いて製造される、経時での黄変化が少ない、すなわち耐候性に優れた塗工紙を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

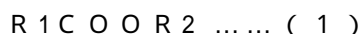
## 【 0 0 1 5 】

本発明者らは、上記課題を達成するために、多くの研究、検討を重ねてきた結果、原紙（紙基材）の表裏面の少なくとも一方の面に、顔料及びラテックスを含む接着剤を主成分とする塗工液において、エステル化澱粉を使用する。

10

本発明で用いるエステル化澱粉は、澱粉を、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸ハライド、カルボン酸の低級アルキルエステル等のエステル化剤と反応させることにより得ることができる。カルボン酸の種類は特に制約されず、脂肪族系及び芳香族系のカルボン酸が包含される。前記カルボン酸又はその低級アルキルエステルは、次の一般式で表わされる。

## 【 0 0 1 6 】



前記式中、R1は脂肪族基又は芳香族基を示し、R2は水素又は低級アルキル基を示す。脂肪族基には鎖状又は環状の飽和もしくは不飽和アルキル基が包含され、その炭素数は特に制約されないが、通常、1～22である。脂肪族基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ドデシル、ステアリル、オレイル、ベヘニル等が挙げられる。芳香族基の具体例としては、フェニル、トリル、ベンジル等が挙げられる。低級アルキル基（R2）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が挙げられる。

20

## 【 0 0 1 7 】

エステル化用の原料澱粉としては、従来公知の各種のものが用いられ、未処理澱粉、処理澱粉の他、各種の澱粉含有物が包含される。このようなものとしては、例えば、小麦澱粉、馬鈴薯澱粉、トウモロコシ澱粉、甘薯澱粉、タピオカ澱粉、サゴ澱粉、米澱粉、モチトウモロコシ粉、高アミロース含量トウモロコシ澱粉などの未処理澱粉、小麦粉、タピオカ粉末、コーンフラワー、米粉等の澱粉含有物及びこれらの澱粉及び澱粉含有物の酸化、

30

## 【 0 0 1 8 】

澱粉とエステル化剤との反応は、従来公知の方法によって実施される。反応温度は、常温又は90～150程度の加温であることができる。また、反応は溶媒の存在下又は不存在下で実施することができる。反応溶媒としては、エステル化剤自体を使用し得る他、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等を用いることができる。

## 【 0 0 1 9 】

本発明で用いるエステル化澱粉において、そのエステル化の度合は特に制約されないが、導入されるエステル結合の平均数で、グルコース単位当り、1～3、好ましくは1～2である。エステル化澱粉は、全体としては生分解性を有するものである。また、エステル結合は加水分解性のもので、高PH域で容易に加水分解される。特に本発明においては、カルバミン酸澱粉の使用が好ましく、使用することで保水性がさらに向上し、ハイシエア粘度が高められて特に抄紙機のサイズプレス（ロッドメタリングサイズプレス）での高速塗工性の安定性が維持され、結果的に塗工面の面感が著しく改善されることを見出した。

40

## 【 0 0 2 0 】

更に、前記ラテックスは、アクリロニトリルが0重量%、又は10重量%以下で含有されていることで塗工紙の黄変化は著しく減少したものとなる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明は、これらの知見に基いてなされたものである。すなわち、本発明によれば下記(1)～(4)が提供される。

50

(1) 顔料及びラテックスを含む接着剤を主成分とする紙塗工液において、前記ラテックスは、アクリロニトリルが0重量%、又は10重量%以下含有され、前記接着剤中には、エステル化澱粉を顔料100重量部当たり0.5~10重量部の割合で含有することを特徴とする紙塗工液。

(2) 前記ラテックスはTgが-30~0、粒子径が100~170nm、かつゲル含有量が80~95%のものであり、前記エステル化澱粉はカルバミン酸澱粉であり、前記顔料は30~70重量%が重質炭酸カルシウム、残量がクレーであることを特徴とする上記(1)に記載の紙塗工液。

(3) 前記ラテックスの配合量は、前記全顔料100重量部に対して8~15重量部であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の紙塗工液。

(4) 原紙の少なくとも一方の面に、上記(1)(2)又は(3)に記載の紙塗工液の塗工層をロッドメタリングサイズプレスにより固形分付着量が5~20g/m<sup>2</sup>になるように設けたことを特徴とする塗工紙。

#### 【発明の効果】

##### 【0022】

請求項1記載の発明によれば、本発明の塗工液にはエステル化澱粉が含有されていることから、塗工液の保水性の向上がよく、尿素の緩衝作用により粘度のバラツキが少なく、またエステル化澱粉はイオンを持たないため、高濃度の塗工液が調製でき、塗工液の原紙(紙基材)への供給効率が上がり、塗工面感の改善・見た目の光沢感の改善につながる等の効果がある。

##### 【0023】

更に、アクリロニトリルを含有しない、又は少量しか含有しないラテックスを配合した塗工液を紙基材に塗工するので、ブレードコーター等で塗工液が塗工された後、平滑化処理工程での黄変が抑えられると共に、経時での黄変も抑えることができるので、最終製品での色調のバラツキが少なくなる等の効果がある。

##### 【0024】

請求項2記載の発明によれば、エステル化澱粉において、特にカルバミン酸澱粉が塗工液に含有されることで、-CONH<sub>2</sub>基(カルバミン酸基)の量が増えるため、PH調整に使用するアルカリ薬品の量を低減できるとともに塗工液の物性が安定する効果がある。

##### 【0025】

また、ラテックスのガラス転移温度(Tg)、粒子径及びゲル含有量が規定されたことにより、耐べたつき性が向上し、良好な接着強度及び表面強度が得られる効果がある。

##### 【0026】

更に、顔料を30~70重量%が重質炭酸カルシウム、残量がクレーとしたことにより、所望の白紙光沢が維持できる効果がある。

##### 【0027】

請求項3記載の発明によれば、ラテックスの配合量を規定したことにより、塗工紙の耐候性が向上する効果がある。

##### 【0028】

請求項4記載の発明によれば、請求項1、2又は3記載の塗工液が用いられたことにより、黄変が殆どなく、また耐ブリストア適性、白色度、光沢度、印刷適性にすぐれた塗工紙が得られる効果がある。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0029】

本発明は顔料及びラテックスを含む接着剤を主成分とし、前記ラテックスは単量体成分としてのアクリロニトリルが0重量%又は含有されていたとしても10重量%以下であり、また、前記接着剤はエステル化澱粉を顔料100重量部当たり0.5~10重量部の割合で含有していることを特徴とする塗工液である。

##### 【0030】

本発明の塗工液に使用される顔料としては、用途やニーズ等に応じて、例えば炭酸カル

10

20

30

40

50

シウム、デラミネーテッドクレー、焼成クレー、サチンホワイト、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、ベントナイト、セリサイト、シリカ、タルク、活性白土等の無機顔料や、ポリスチレン樹脂微粒子、尿素ホルマリン樹脂微粒子、微小中空粒子、多孔質粒子等の有機顔料等の公知の種々の顔料が使用される。また、これらの顔料は単独で使用しても良いが、2種以上を混合して使用しても良い。

【0031】

なお、顔料として、炭酸カルシウム及びクレーを50重量%ずつ配合したものを標準として使用できるが、炭酸カルシウムが全顔料100重量部に対して30～70重量部配合され、それ以外はクレーが配合されているものを使用すると、本発明の所望とする印刷光沢度を得ることができると共に、操作性がより向上することに加え、塗工紙をより低コストで製造することができるので好ましい。

10

【0032】

顔料に重質炭酸カルシウムが用いられた塗工液にカルバミン酸澱粉が添加されていると、塗工液は流動性に特にすぐれたものとなる。また、顔料として重質炭酸カルシウムが用いられた場合、これにクレーが併用されるとより白紙光沢が維持されるといった効果もたらされる。

【0033】

本発明で使用される接着剤としては、特に限定されるものではないが水溶性であるのが望ましい。

20

【0034】

接着剤には、所謂通常の塗工紙分野で使用される各種接着剤が適宜選択して使用できる。

【0035】

顔料と接着剤の配合割合は、顔料100重量部に対して接着剤5～20重量部、好ましくは8～15重量部が適当である。また、エステル化澱粉の配合量は顔料100重量部に対し0.5～10重量部、好ましくは3～8重量%である。エステル化澱粉の配合量が0.5重量部未満では塗工液の保水性が不十分であり、10重量%を超えると塗工液の粘性が高くなりすぎ、ゲル化を起こすといった不具合がある。

【0036】

30

本発明の塗工液においては、アクリロニトリル含有量が0重量%つまりアクリロニトリルを含有しないラテックスが用いられると、後述するように平滑化处理工程における黄変化が抑えられると共に、経時での黄変化も抑えることができる、すなわち耐候性が向上し、最終製品での色調のバラツキが少なくなる利点がある。

【0037】

しかしながら、アクリロニトリルが含有されていると、塗工液中のラテックスの配合量を低減しつつ、塗工紙に必要な表面強度を確保することができると共に、印刷時において印刷インキのセットを塗工面で行わせることができる、すなわち印刷インキを塗工層に染み込ませることなく行うことができるので、印刷光沢度を向上させることができる。

【0038】

40

従って、アクリロニトリルの含有量が0重量%であると耐候性は向上するものの、耐べたつき性が悪化し、操作性の悪化に繋がり、また印刷光沢度が低下する。

【0039】

そこで、ラテックス中のアクリロニトリルの含有量が10重量%以下の少量であれば、アクリロニトリルが含有されていても本発明の所望とする耐候性が得られると共に、耐べたつき性も悪化せず、さらに所望とする印刷光沢度も得られるので好ましい。一方、アクリロニトリル含有量が10重量%より多くなると、耐候性の悪化に繋がるので好ましくない。

【0040】

このため、本発明においてはラテックスに含有されるアクリロニトリルの量は1～10

50

重量%、好ましくは3～8重量%が適当である。

【0041】

また、本発明で使用するラテックスは、ガラス転移温度( $T_g$ )が、 $-30\sim 0$  となるように、ブタジエンの含有量を増加させることで調整されている。 $T_g$ がこのような範囲のラテックスであると、アクリロニトリルの含有量を減らしたことによる耐べたつき性の悪化を防止することができる。すなわち、ラテックスの $T_g$ が0 より高いと耐べたつき性の悪化に繋がり、操作性の悪化に繋がるので好ましくない。一方、ラテックスの $T_g$ を $-30$  より低くしても、ラテックスの $T_g$ が $-30$  の場合と比較して耐べたつき性の向上効果に殆ど差は見られない。

【0042】

また、ラテックスの粒子径は、 $100\sim 170\text{ nm}$ のものが好ましい。このような小さな粒子径の範囲のラテックスであると本塗工紙に必要な接着強度及び表面強度と、塗工性との両方を確保することができるので好ましい。すなわち、粒子径が $100\text{ nm}$ 未満であると、塗工性が低下して、塗工層による被覆性が悪化するので好ましくない。一方、粒子径が $170\text{ nm}$ を超えると十分な接着強度及び表面強度が得られず、耐べたつき性が悪化するので好ましくない。

ラテックスのゲル含有量は、 $80\sim 95\%$ が適当である。ゲル含有量は接着強度の指標であり、 $80\sim 95\%$ と高いことによって、塗工紙に表面強度を付与する効果があるアクリロニトリルを含有させなくても、塗工紙に必要な接着強度及び表面強度を確保することができる。すなわち、ゲル含有量が $80\%$ 未満であると、表面強度の低下が目立ちはじめ、ロール汚れ等の操作性が悪化する。そこで、塗工紙の所望とする接着強度及び表面強度を確保するためにアクリロニトリルの含有量を増加させると、耐候性が悪化し、最終製品での色調のバラツキが多くなるので好ましくない。

【0043】

一方、ラテックスのゲル含有量を $95\%$ より多くしても、ゲル含有量が $95\%$ の場合と比較して耐べたつき性の向上効果に殆ど差は見られない。

本発明で使用するラテックスのアクリロニトリル及びブタジエン以外の単量体成分は、特に限定するものではないが、通常、スチレン、アクリル酸、ブチルアクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリル酸、酢酸ビニル等である。これらの単量体成分から選ばれるスチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、酢酸ビニル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリル系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体ラテックスが用いられ、特にスチレン・ブタジエン系、アクリル系、スチレン・ブタジエン・アクリル系の共重合体ラテックスが好ましい。

【0044】

上記ラテックスの配合量は全顔料 $100$ 重量部に対して、 $8\sim 15$ 重量部であるのが好ましい。このように本発明で使用する塗工液は、全顔料 $100$ 重量部に対するラテックスの配合量を $8\sim 15$ 重量部と、従来に比して $10$ 重量部程度少なくしたので、接着剤中のアクリロニトリルの絶対量を減らすことができ、この塗工液により製造された塗工紙の耐候性がより向上する。また、本発明の塗工液は、上述したようにラテックスの $T_g$ の調整を、ラテックス中のブタジエンの含有量を増加させることで行っているが、このようにラテックス中のブタジエンの含有量を増加させることにより、全顔料に対するラテックスの配合量を少なくしても、塗工紙に必要な接着強度及び表面強度を確保することができる。従って、本発明の塗工紙の所望とする耐べたつき性を得ることができるのでロール汚れ等の操作性の悪化を防止することができる。

【0045】

ラテックスの配合量が $8$ 重量部未満であると、塗工紙に必要とされる接着強度及び表面強度が不十分であるため、塗工紙の表面強度が低下し、ユーザーでの印刷工程においてピッキングトラブル(塗工層の剥がれ)が起こり、好ましくない。一方、ラテックスの配合量が $15$ 重量部を超えて多くなると、アクリロニトリルの絶対量が増え、耐候性が悪化する、製造コストがアップする等の問題があり、好ましくない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

本発明のエステル化澱粉としては尿素燐酸エステル化澱粉などが挙げられるが、特にカルバミン酸澱粉が好適に使用される。カルバミン酸澱粉は、尿素と無機酸（硫酸）を澱粉に混合し、水分を除去した後、高温（120°以上の温度）に加熱し反応させることによって得ることができる。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の塗工液に使用する接着剤としては、上記ラテックスの他、例えば、カゼイン、合成蛋白、大豆蛋白等の蛋白質類、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン、澱粉類等の公知の種々の接着剤を使用することができる。また、これらの接着剤は単独で使用しても良いが、2種以上を混合して使用しても良い。

10

## 【 0 0 4 8 】

本発明に使用し得る澱粉基質としては、公知のあらゆる澱粉が用いられ、例えば、酸化澱粉、陽性化澱粉、デキストリン、リン酸エステル化澱粉、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、タピオカ澱粉、小麦澱粉、サゴ澱粉、米澱粉などの澱粉類、及びアミロース、アミロペクチン等を含む多糖類、例えばアラビヤガム、ローカストビーンガム等の植物粘質物等が挙げられる。また、目的に応じて澱粉類の酸処理澱粉、酸素処理澱粉、酸化澱粉、エーテル化澱粉などの澱粉誘導体も使用可能である。

## 【 0 0 4 9 】

本発明で好適に使用されるカルバミン酸澱粉は、外観が白色粉末で、水分は11.0±2.0%、PHは7.0～8.0、イオン性はノニオン性、糊粘度（95、20分間加熱糊化後、50に冷却しB型粘度計（60rpm）にて測定）が70±20mPa・s（18%）の物性値を有しているものが好ましい。

20

## 【 0 0 5 0 】

このようなカルバミン酸澱粉は（i）白色粘度状で容易に水に分散する、（ii）他種澱粉に比べて加熱糊化が容易であり、微黄色透明～半透明の糊液をつくり、またバッチ式糊化ばかりでなく、連続糊化装置による糊化も可能、（iii）調製された糊液の粘度安定性が良好、（iv）ノニオン性のため、イオン性を有する顔料に添加しても塗工液の凝集（カラーショック）を起し難い、（v）塗工液に添加したときのカラーショックが少ないため、見掛け粘度（B型粘度）を低く保ちながらも高い保水性を得ることができる、（vi）見掛け粘度が低いため高固形分が容易、（vii）それ自体ハイシエア粘度が低いため、高速塗工時の安定操業に寄与する、等の特性を有するものである。

30

## 【 0 0 5 1 】

なお、こうしたカルバミン酸澱粉は、例えば日本食品化工社製の商品名：スターコート#27として市販されており、容易に入手することができる。

## 【 0 0 5 2 】

本発明の塗工液は、顔料及び接着剤の他、分散剤、潤滑剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、着色剤、PH調整剤等の公知の種々の助剤を使用目的やニーズに応じて適宜配合することができ、固形分濃度50～70%に調整される。かくして調整された塗工液は高い保水性を有しており、良好な塗工表面を形成する。

## 【 0 0 5 3 】

本発明の塗工紙は、上記の塗工液を原紙の少なくとも一方の面に固形分付着量が5～20g/m<sup>2</sup>になるように設けるのが好ましい。このような範囲の塗工量であると塗工紙の白紙品質、印刷品質、塗工適性、及び高速塗工時における乾燥能力等に優れるので好ましい。

40

## 【 0 0 5 4 】

上述したような塗工液を塗工した後、例えば蒸気加熱、熱風加熱、ガスヒーター加熱、高周波加熱、電気ヒーター加熱、赤外線ヒーター加熱、レーザー加熱、電子線加熱等の公知の種々の加熱方式によって塗工紙を乾燥することができる。なお、乾燥条件については、使用する薬品等に応じて適宜調整する必要がある。

## 【 0 0 5 5 】

50



また、本発明に係る塗工紙は、乾燥された後、必要に応じて、通常の乾燥工程や表面処理工程等で平滑化処理が施されて塗工層が形成され、製品仕上げが行なわれる。このような平滑化処理を施す際、通常のスーパーカレンダー、グロスカレンダー、ソフトカレンダー等の公知の平滑化処理装置を使用することができるが、あまり加圧条件を強くせずに優れた平滑化効果を得ることができるソフトカレンダーが好ましく使用される。

【0056】

塗工層は原紙の片面だけでなく、両面に形成することができるが、両面に塗工層を形成することによって、たとえ原紙に表裏差を有していても表裏差のない塗工紙を得ることができる。

なお、塗工紙の塗工層は、単層であっても、2層以上の複数層であっても良い。なお、塗工層が2層以上の複数層から成る場合は、上述したような塗工液が少なくとも最表層に塗工されていれば、本発明の所望とする効果が得られる。塗工装置としては特に限定されるものではなく、例えば2ロールサイズプレス、ブレードメタリングサイズプレス、ロッドメタリングサイズプレス、ゲートロールコーター、ブレードロッドコーターバーコーター、ロッドブレードコーター、エアーナイフコーター等、塗工紙製造分野で一般に使用されている種々の塗工装置を用いて塗工することができる。このような塗工装置の中でも、エステル化澱粉を含有した塗工液はハイシエア粘度が高められるため、特にロッドメタリングサイズプレスで塗工液が塗工されると、高速塗工が可能であるので生産性が向上し、さらに操業性においても問題がなくなるので好ましい。

【0057】

またさらに、エステル化澱粉自体はハイシエア粘度が低いため、ロッドメタリングサイズプレスでの塗工量調整が行ないやすいという効果がある。

【0058】

原紙としては、一般の塗工紙に用いられる坪量が $40 \sim 130 \text{ g/m}^2$ 程度の紙ベースや板紙ベースの原紙が適宜用いられる。

【0059】

原紙の抄紙方法については特に限定されるものではなく、長網マシン、丸網マシン、二者を併用した板紙マシン、ヤンキードライヤーマシン等を用いて、酸性抄紙、中性抄紙、アルカリ性抄紙方法で抄紙した原紙のいずれかであってもよく、勿論、メカニカルパルプを含む中質原紙及び回収古紙パルプを含む原紙も使用できる。

【0060】

なお、原紙として、古紙パルプが高率配合された紙基材が使用されると、一般には塗工紙の表面強度が低下するが、本発明の塗工紙では、塗工液中のラテックスの配合量を全顔料100重量部に対して8～15重量部としたので、塗工紙の表面強度を維持することができる。

【0061】

原紙の原料パルプは、特に限定されず、例えば針葉樹や広葉樹を主原料としたクラフトパルプ(KP)のような化学パルプ、PGW,SGP,RGP,BCTMP,CTMP等の機械パルプ、脱墨パルプ、古紙パルプ、あるいはケナフ、竹、麻、藁等の非木材パルプ等が使用される。特に、森林資源保護のため、また近年社会問題化している古紙過剰問題を解消するために古紙パルプを高率配合することが好ましい。なお、これらのパルプは単独で使用しても良いが、2種以上を混合して使用しても良い。

また、塗工紙の紙基材の紙層は、単層であっても、表層及び下層の2層の紙層から成る紙、あるいは表層、中層、及び下層の3層の紙層から成る紙等、用途やニーズに応じて適宜変更できる。さらにまた、複数層の場合の形成方法は貼り合せによる形成であっても、抄き合わせによる形成であっても良い。

【実施例】

【0062】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、この実施例は本発明の範囲を限定するものではない。なお、各例中の塗工液及び塗工紙の物性は下記の方法に従って求

10

20

30

40

50

めた。

# 【 0 0 6 3 】

## ( 1 ) 塗工液の保水度

A A - G W R 保水度計 ( S M T 社 製 ) を用い、 2 3 に温度調整した塗工液を、圧力 2 . 0 k g / c m <sup>2</sup> 、接触時間 3 0 秒にて測定した。値が小さい程保水性がよいことを示す。

## ( 2 ) 塗工液の B 型粘度

塗工液の温度 3 0 にて 6 0 r p m の B 型粘度を測定した。

## ( 3 ) 塗工液のハイシエア粘度 ( H S V )

ハーキュレス高剪断粘度計 ( 熊谷理機工業社製 ) を用い、 2 5 に調整した塗工液を F ボブ、 4 4 0 0 r p m の条件にて測定した。

10

## ( 4 ) 塗工液のアンモニア使用量

P H を 9 . 5 に調整するために使用したアンモニア量を測定した。

## ( 5 ) 塗工液の固形分濃度

1 0 5 絶乾法による。

## ( 6 ) 塗工液の P H

ガラス電極式 P H メーターにて測定した。

## ( 7 ) 塗工紙の光沢度

J I S P 8 1 4 2 に従って測定した。

## ( 8 ) 塗工紙の白色度

J I S P 8 1 2 3 に従って測定した。

20

## ( 9 ) 塗工紙の平滑度

J I S P 8 1 1 9 に従って測定した。

## ( 1 0 ) ドライピック強度

表面強度を示すもので、R I - I I 型印刷機 ( 明製作所製 ) を用い、東洋インキ製 T V - 2 4 を使用し、インキ量 0 . 3 5 m l 一定で印刷し、印刷面のピックアップの程度を目視で相対評価した。評価基準は、 : ピッキングの発生は殆どない、 : ピッキングの発生がわずかにある、 : ピッキングの発生が多い、 x : ピッキングの発生が著しい、の 4 段階評価とした。

## ( 1 1 ) ラテックスの粒子径 ( n m )

ラテックスの平均粒子径であり、各試料及び比較試料について、その濃度が 0 . 0 5 ~ 0 . 2 % となるように希釈し、この希釈された各試料及び比較試料の波長 5 2 5 n m における吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線により求めた値である。

30

## ( 1 2 ) T g ( )

ガラス転移温度であり、 2 0 、 6 5 % ( 相対湿度 ) でラテックスフィルムを作成し、その 2 0 m g を示差走査熱量測定装置 ( D S C ) で昇温速度 5 / 分、測定温度 0 ~ 1 0 0 で得られる特性曲線から求めた値である。

## ( 1 3 ) ゲル含有量 ( % )

ラテックスのゲル含有量であり、下記の式 1 により算出された値である。

### ・乾燥フィルム重量

ラテックス約 0 . 3 g をスライドガラス上に薄く広げ、 5 0 の乾燥機でフィルムとなるまで乾燥させて作成した乾燥フィルムの重量。

40

### ・トルエン可溶分重量

前記乾燥フィルムを約 5 0 m l のトルエン中に一昼夜浸漬し、ガラスフィルターでろ過し、ろ物とろ液とに分離した後、このろ液を 1 0 5 の乾燥機で乾燥して、トルエン可溶分の重量を測定した値である。

( 式 1 ) ゲル含有量 ( % ) = ( 乾燥フィルム重量 - トルエン可溶分重量 ) × 1 0 0 / 乾燥フィルム重量

## ( 1 4 ) 色調のバラツキ

上塗り塗工、カレンダー処理後の製品を目視評価したもの。評価基準は、 : 光沢ムラの発生がない、 : 光沢ムラの発生がわずかにあるが実用上問題ない、 : 光沢ムラの発

50

生が多い、×：光沢ムラの発生が著しい、の４段階評価とした。

( 1 5 ) 耐候性

各試料及び比較試料の白紙見本サンプルをキセノンウエザーメーター（スガ試験機株式会社製）を使用し、出力  $80\text{ W/m}^2$  で可視光、紫外線を 24 時間照射した後、蛍光灯下で、試験ブランク見本と白さを目視で比較し、評価したもの。評価基準は、○：変化なし、△：わずかに変化する、×：変化が見られる、×：変化が著しい、の４段階評価とした。

【 0 0 6 4 】

( 実施例 1 )

重質炭酸カルシウム 50 重量部、クレ－ 50 重量部、スチレン－ブタジエン系ラテックス（アクリロニトリル（AN）含有量：5 重量％、Tg：- 10、粒子径 100～120 nm、ゲル含有量 90％）10 重量部、カルバミン酸澱粉（日本食品化工社製、スターコート # 27）6 重量部を用い、これらを混合し、水で希釈して固形分濃度 65％の塗工液を調製した。この物性を表 1 に示す。次に、この塗工液を抄紙機のロッドメタリングサイズプレスにより、上質紙（坪量  $48\text{ g/m}^2$ ）の片面に固形分付着量が  $8\text{ g/m}^2$  になるように塗布乾燥して塗工紙を製造した。この塗工紙の物性を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

( 実施例 2 )

実施例 1 において、顔料を重質炭酸カルシウム 30 重量部、クレ－ 70 重量部に変えた以外は実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに塗工紙を製造した。塗工液及び塗工紙の物性をそれぞれ表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

( 実施例 3 )

実施例 1 において、スチレン－ブタジエン系ラテックスの代りに、AN 含有量 1 重量％、Tg（- 10）、粒子径 100～120 nm、ゲル含有量 90％のスチレン－ブタジエン系ラテックスを用いた以外は実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに塗工紙を製造した。塗工液及び塗工紙の物性をそれぞれ表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

( 実施例 4 )

実施例 1 において、スチレン－ブタジエン系ラテックスの代りに、AN 含有量 0 重量％、Tg - 10、粒子径 100～120 nm、ゲル含有量 90％のスチレン－ブタジエン系ラテックスを用い、及び顔料を重質炭酸カルシウム 30 重量部、クレ－ 70 重量部に変えた以外は実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに塗工紙を製造した。この塗工液及び塗工紙の物性を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

( 実施例 5 )

実施例 1 において、スチレン－ブタジエン系ラテックスの代りに、AN 含有量 15 重量％、Tg：- 10、粒子径 100～120 nm、ゲル含有量 90％のスチレン－ブタジエン系ラテックスを用いた以外は実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに塗工紙を製造した。塗工液及び塗工紙の物性をそれぞれ表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

( 実施例 6 )

実施例 1 において、上質紙の代りにパルプ中に古紙パルプを 40 重量％含有させて抄造した紙（坪量  $48\text{ g/m}^2$ ）を用いた以外は実施例 1 と同様にして塗工紙を製造した。塗工液及び塗工紙の物性をそれぞれ表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

( 比較例 1 )

実施例 1 において、カルバミン酸澱粉の代りに尿素燐酸澱粉を用いた以外は実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに塗工紙を製造した。塗工液及び塗工紙の物性をそれぞれ表 1 に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 1 】

( 比較例 2 )

実施例 1 において、カルバミン酸澱粉の代りにヒドロキシエチル化澱粉を用いた以外は実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、さらに塗工紙を製造した。塗工液及び塗工紙の物性をそれぞれ表 1 及び表 2 に示す。

## 【 0 0 7 2 】

【 表 1 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
塗工液 物性	保水性 (g / m <sup>2</sup> )	60.0	62.0	60.5	61.0	60.0	59.5
	B 型粘度 (mPa · s)	1055	1100	1040	1050	1070	1050
	H S V (mPa · s)	37.0	40.0	37.5	37.5	37.5	37.0
	アンモニア 使用量 (部数)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
	固形分 (重量%)	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
	P H (調整前)	8.0	8.1	8.0	8.1	8.0	8.0
	P H (調整後)	9.5	9.5	9.5	9.4	9.5	9.4
	ラテックスの 粒子径 (nm)	100 ~120	100 ~120	100 ~120	100 ~120	100 ~120	100 ~120
	T g (°C)	-10	-10	-10	-10	-10	-10
	ゲル含有量 (%)	90	90	90	90	90	90
塗工紙 物性	色調のバラツキ	○	○	◎	○	△	○
	耐候性	○	○	◎	○	△	○
	光沢度	43.5	44.5	43.5	43.5	43.5	43.5
	白色度	80.0	81.5	80.0	80.0	78.0	80.0
	平滑度	1050	1045	1055	1050	1060	1040
	耐ピッキング	○	○	○	○	○	○

10

20

30

## 【 0 0 7 3 】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2
塗工液物性	保水性 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	69.8	69.5
	B 型粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	1350	915
	H S V ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	38.0	34.0
	アンモニア使用量 (部数)	0.14	0.06
	固形分 (重量%)	65	65
	P H (調整前)	6.5	8.1
	P H (調整後)	9.5	9.4
	ラテックスの粒子径 (nm)	100 ~120	100 ~120
	T g ( $^{\circ}\text{C}$ )	-10	-10
	ゲル含有量 (%)	90	90
塗工紙物性	色調のバラツキ	○	○
	耐候性	○	○
	光沢度	43.0	43.0
	白色度	79.5	79.0
	平滑度	1045	1055
	耐ピッキング	○	○

10

20

30

40

## 【0074】

表 1 及び表 2 から明らかなように、本発明の紙塗工液は比較例のものに比べて保水性が優れていることが分かる。また、本発明の紙塗工液を用いて製造された塗工紙は比較例のものに比べて、光沢度、白色度、平滑度、印刷適性が高いレベルでバランスしていることが分かる。

## 【0075】

また、アクリロニトリルの含有量が 0 重量%であると、耐候性に優れる、すなわち最終製品での色調のバラツキが少ないことが分かる。また、アクリロニトリルの含有量が 10 重量%以下であれば、ゲル含有量、及び炭酸カルシウムの配合量を調整することで、耐候性を維持することができる、すなわち最終製品での色調のバラツキを少なくすることができることが分かる。

## 【0076】

さらにまた、紙基材として、古紙パルプが高率配合されたものを使用しても、ラテックスの配合量を全顔料 100 重量部に対して 8 ~ 15 重量部にすることで、ドライピック強度、すなわち印刷用塗工紙の表面強度を維持することができることが分かる。