

(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2013-108193

(P2013-108193A)

(43) 公開日 平成25年6月6日(2013.6.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
D 2 1 H 21/28 (2006.01)	D 2 1 H 21/28	B 4 L 0 5 5
D 2 1 H 19/38 (2006.01)	D 2 1 H 19/38	
D 2 1 H 19/44 (2006.01)	D 2 1 H 19/44	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2011-254121 (P2011-254121)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成23年11月21日 (2011.11.21)		三菱製紙株式会社
			東京都墨田区両国二丁目10番14号
		(72) 発明者	柴 裕一
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	笠松 久仁雄
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		Fターム(参考)	4L055 AG11 AG27 AG48 AG63 AG71
			AG76 AG89 AG97 AG99 AH02
			AH33 AH37 AH50 AJ04 BE08
			BE20 EA16 EA30 EA31 FA20
			FA23 GA09 GA10 GA19

(54) 【発明の名称】 印刷用紙及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、ブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーでの着色筋の発生が少ない印刷用紙の製造方法とそれによって製造された印刷用紙を提供するものである。

【解決手段】原紙の少なくとも片面に白色顔料とバインダーを主体とし、更に着色用顔料を含有する塗工液を、ブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーのいずれかの方法によって塗布して一層以上の塗工層を設ける印刷用紙の製造方法において、少なくとも該着色用顔料がアニオン性高分子によって分散されたものであり、該アニオン性高分子の重量平均分子量が8,000~30,000であり、該着色用顔料の沈降式粒度測定方法による体積平均径が0.1~0.5µmであることを特徴とする印刷用紙の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

原紙の少なくとも片面に白色顔料とバインダーを主体とし、更に着色用顔料を含有する塗工液を、ブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーのいずれかの方法によって塗布して一層以上の塗工層を設ける印刷用紙の製造方法において、少なくとも該着色用顔料がアニオン性高分子によって分散されたものであり、該アニオン性高分子の重量平均分子量が 8,000 ~ 30,000 であり、該着色用顔料の沈降式粒度測定方法による体積平均径が 0.1 ~ 0.5 μm であることを特徴とする印刷用紙の製造方法。

【請求項 2】

上記塗工層を形成する塗工液の調製において、白色顔料、着色用顔料を混合した後、該塗工液の pH を 9.0 ~ 12.0 に調整してからバインダーを添加することを特徴とする請求項 1 に記載の印刷用紙の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載された製造方法によって製造されたことを特徴とする印刷用紙。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、印刷用紙の製造方法に関するものである。更に詳しくは、ブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーでの着色筋の発生が少ない印刷用紙の製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

印刷用紙は美観と印刷適性を付与するために、原紙に白色顔料とバインダーを主体とした塗工層を設けることが一般的に行われている。塗工層は印刷用紙に高い白色度、不透明度、平滑性を与えて印刷物の品位を高める。また、インク受理性を向上させることで、印刷適性を改善する。印刷方法としては、オフセット、グラビア、電子写真、インクジェットが一般的である。

【0003】

原紙や白色顔料は白く加工された材料を選択することが多いが、こうした材料は元々黄色や緑色を若干帯びているため、青色や紫色の着色用顔料を助剤として配合して見た目の白さを高める方法が広く行われている。塗工層を設ける方法としては大量生産に適したブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーが通常用いられるが、ブレードやロッドでの塗工液の掻き取り時に着色された筋が発生する問題があり、印刷用紙の製品歩留まり低下を招くために改良が求められていた。

【0004】

着色筋の発生を低減する方法としては、着色用顔料を分散剤や保護コロイド剤の添加により水に分散した後に、アルカリ pH 領域に調整した白色顔料とバインダーの分散液に添加する方法（例えば、特許文献 1 参照）や、軽質炭酸カルシウムを含む白色顔料をアルカリ pH 領域に調整した後に有機着色顔料を添加する方法（例えば、特許文献 2 参照）が提言されているが、十分な改良は得られていない。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開昭 58 - 31194 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 236115 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

10

20

30

40

50

本発明の目的は、ブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーでの着色筋の発生が少ない印刷用紙の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意研究した結果、以下のような印刷用紙の製造方法を発明するに至った。

【0008】

すなわち、原紙の少なくとも片面に白色顔料とバインダーを主体とし、更に着色用顔料を含有する塗工液を、ブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーのいずれかの方法によって塗布して一層以上の塗工層を設ける印刷用紙の製造方法において、少なくとも該着色用顔料がアニオン性高分子によって分散されたものであり、該アニオン性高分子の重量平均分子量が8,000~30,000であり、該着色用顔料の沈降式粒度測定方法による体積平均径が0.1~0.5 μm であることを特徴とする印刷用紙の製造方法である。

【0009】

また、上記塗工層を形成する塗工液の調製において、白色顔料、着色用顔料を混合した後、該塗工液のpHを9.0~12.0に調整してからバインダーを添加することが望ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の印刷用紙の製造方法は、ブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーでの着色筋の発生が少ない、歩留まりの高い効率的な生産を可能とする。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の印刷用紙の製造方法について詳細に説明する。

【0012】

<原紙>

本発明に用いられる印刷用紙の原紙としては、木材パルプ、綿、麻、竹、サトウキビ、トウモロコシ、ケナフ等の植物繊維をシート状にしたものが使用できる。

【0013】

また、これらの繊維には、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ、アルミナ、有機顔料等の各種填料、バインダー、サイズ剤、定着剤、歩留まり剤、紙力増強剤等の各種配合剤を好適に含有することができる。

【0014】

繊維をシート状にして原紙を得る方法としては、一般的な湿式の抄紙方法が用いられる。その坪量は特に限定されるものではないが、30~450 g/m^2 が望ましい。

【0015】

該原紙は、必要とするサイズ性、表面強度、透気性を得るために表面サイズプレスを施すことができる。表面サイズプレス液の成分としては、天然植物から精製した澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉、酸化澱粉、エーテル化澱粉、りん酸エステル化澱粉、酵素変性澱粉やそれらをフラッシュドライして得られる冷水可溶性澱粉、アクリル、スチレン・アクリル、アクリル・酢酸ビニル等のアクリル系表面サイズ剤、スチレン・マレイン酸、スチレン・オレフィン、オレフィン・マレイン酸、ジイソブチレン・マレイン酸等のオレフィン系表面サイズ剤等が挙げられる。

【0016】

<塗工層>

本発明において、原紙の少なくとも片面に一層以上設ける塗工層は白色顔料とバインダーを主体としており、着色用顔料を配合する。塗工量は特に限定されるものではないが、

10

20

30

40

50

片面あたり合計で $2 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0017】

本発明において、白色顔料としては、カオリン、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、合成シリカ、タルク、サチンホワイト、リトポン、二酸化チタン、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、有機顔料、あるいはこれら二種以上の複合体が挙げられる。これらは単独または組み合わせて使用することができる。

【0018】

バインダーとしては、スチレン・ブタジエン系ラテックス、アクリル系、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル等の各種共重合体ラテックス、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ユリアまたはメラミン等のホルマリン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン、エピクロルヒドリン等の水溶性合成物が挙げられる。更には、天然植物から精製した澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉、酸化澱粉、エーテル化澱粉、りん酸エステル化澱粉、酵素変性澱粉やそれらをフラッシュドライして得られる冷水可溶性澱粉、デキストリン、マンナン、キトサン、アラビノガラクトサン、グリコーゲン、イヌリン、ペクチン、ヒアルロン酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の天然多糖類及びそのオリゴマー、更にはその変性体が挙げられる。また、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、コラーゲン等の天然タンパク質及びその変性体、ポリ乳酸、ペプチド等の合成高分子やオリゴマーが挙げられる。これらは単独または組み合わせて使用することができる。白色顔料100質量部に対してバインダーは5～30質量部であることが好ましい。

10

20

【0019】

本発明において、着色用顔料としては、青色や紫色を帯びた無機物、有機物、またはこれらの複合体の微粒子が用いられる。代表的な材料としては、ウルトラマリン、群青、フタロシアニン、ジオキサジン、インジゴイド、アントラキノン、キナクリドン、キサンテンが挙げられる。

【0020】

本発明に係わる着色用顔料を安定的に分散するために用いるアニオン性高分子の重量平均分子量は8,000～30,000が望ましい。ここでの重量平均分子量はGPC法によって求められる値である。アニオン性高分子の重量平均分子量が8,000未満であると体積平均径0.1～0.5 μm の着色用顔料へのアニオン性高分子の吸着能力が減少し、着色用顔料の分散性が損なわれて経時で再凝集し易くなるため、好ましくない。また、重量平均分子量が30,000を超えるとアニオン性高分子で分散した着色用顔料分散液の粘度上昇を引き起こすため、好ましくない。

30

【0021】

また、本発明に係る着色用顔料の沈降式粒度測定方法による体積平均径は0.1～0.5 μm が望ましい。体積平均径が0.5 μm を超えると着色顔料の分散安定性が損なわれ、この場合も経時で再凝集し易くなる。着色用顔料が再凝集したものがブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーでの着色筋を引き起こす原因となる。体積平均径が0.1 μm 未満であると、着色用顔料の分散液の粘度が上昇するため、好ましくない。なお、本発明において、着色用顔料の体積平均径は遠心沈降式の粒度分布測定装置で求められ、代表的には日機装、堀場製作所、ベックマン・コールターの製品が挙げられる。

40

【0022】

本発明に係る塗工層に配合する着色用顔料は、印刷用紙として所望の白色度になるようにその量と顔料種類を調整すれば良い。白色顔料に対する着色用顔料の配合量は特に限定されるものではないが、白色顔料100質量部に対して着色用顔料は0.00001～0.5質量部であることが好ましい。

【0023】

本発明において、着色用顔料を安定的に分散するために用いるアニオン性高分子は、水中にてマイナスイオンとして働くカルボン酸、スルホン酸、硫酸、りん酸、ホスホン酸等

50

のアニオン基を構造に1つ以上有する高分子であり、ナトリウム等の塩として提供される。本発明に係るアニオン性高分子の具体例としては、ポリオキシエチレンカルボン酸ナトリウム、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、スルホン化スチレン(共重合)樹脂、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルりん酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルりん酸ナトリウム、りん酸エステル化澱粉、アルギン酸ナトリウム、カルボシキメチルセルロースナトリウムが挙げられ、ナトリウムはカリウムやアンモニウムであっても良い。また、オキシエチレン部分はその一部または全部がオキシプロピレンであっても良い。これらのうち、ポリアクリル酸ナトリウムが好ましく、必要に応じて他のアニオン基やノニオン基を部分的に導入しても良い。また、これらは単独または二種以上を併用しても良い。

10

【0024】

本発明において、着色用顔料を分散するアニオン性高分子は着色用顔料100質量部に対し10.0~0.01質量部用いて分散するのが好ましく、1.0~0.1質量部が更に好ましい。着色用顔料は予め単独で水に分散してから、白色顔料とバインダーを主体とする水分散液に添加するのが好ましく、更には白色顔料の水分散液を攪拌している中に着色用顔料を添加し、これの混合を十分に行ってからバインダーや各種助剤を加えるのが好ましい。

【0025】

また、本発明に係る塗工液の最終的なpHは9.0から12.0が望ましく、このpH範囲にすることによりアニオン性高分子同士の電気的な反発力が増すことによって着色顔料の再凝集が生じにくくなる。より望ましい塗工液の最終的なpHは9.5から11.0である。更には白色顔料と着色用顔料を混合した後、一度pHを9.0~12.0に調整してからバインダーと混合した方が更に好ましく、着色用顔料の再凝集は非常に生じにくくなる。

20

【0026】

本発明に係る塗工層には、必要に応じて、増粘剤、消泡剤、界面活性剤、pH調整剤、染料、耐水化剤、潤滑剤等の通常使用されている各種助剤を含有することができる。

【0027】

本発明において、ブレードコーター、ロッドコーター、ロッドメタリングフィルムトランスファーによる塗工層に加えて更に塗工層を重ねることは可能であり、カーテン(ダイレクトファウンテン)、エアナイフ、スプレーコーター、キャスト等の各方法が適宜使用できる。

30

【0028】

<仕上げ>

本発明におけるラミネーター加工用オフセット印刷用紙は必要とする平滑度、密度、透気度、インキ受理性、光沢度を得るためにカレンダー処理を施す。装置としては弾性ロールと硬質ロールを組み合わせたものであり、マシンカレンダー、ソフトニップカレンダー、スーパーカレンダー、多段カレンダー、マルチニップカレンダー等と呼ばれる。また、ベルトとロールの組み合わせからなる装置も使用でき、シューカレンダー、メタルベルトカレンダー等と呼ばれる。ロール表面の微視的な形状は平滑性を高めるために鏡面のものを好適に用いるが、艶消しのものやエンボス用に凹凸加工したものをを用いても良い。また、カレンダーの処理効果を高めるためにロールを加熱しても良い。

40

【0029】

最終的に得られた印刷用紙は用途に合わせて、大小のシート状またはロール状に加工されて製品となる。保存の際は、吸湿を避けるために防湿の包装を施すのが好ましい。製品の坪量は特に限定されるものではない。

【実施例】

【0030】

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるも

50

のではない。また、実施例において示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り、固形分の質量部及び質量%を示す。

【0031】

(実施例1)～(実施例9)及び(比較例1)～(比較例3)

下記の内容に従って、印刷用紙を作製した。

【0032】

<パルプスラリーの調製>

L B K P (濾水度 4 2 0 m l c s f)	8 0 部	
N B K P (濾水度 4 5 0 m l c s f)	2 0 部	
軽質炭酸カルシウム填料 (原紙中灰分で表示)	9 部	10
市販カチオン化澱粉	1 . 0 部	
市販カチオン系ポリアクリルアミド歩留まり向上剤	0 . 0 3 部	
市販アルキルケテンダイマー系内添サイズ剤	0 . 0 5 部	
市販硫酸バンド	1 . 0 部	

<原紙の作製>

上記パルプ、内添薬品を上記の配合でパルプスラリーを調製し、長網抄紙機で 1 0 0 . 0 g / m² の坪量で原紙を抄造した。原紙には酸化澱粉を含有する表面サイズプレス液を固形分で両面で合計 2 . 0 g / m² 塗布した。

【0033】

<塗工液の調製>

(1) 市販重質炭酸カルシウム (体積平均径 1 . 2 μ m)	5 0 部	20
(2) 市販1級カオリン (体積平均径 2 . 3 μ m)	5 0 部	
(3) 着色用顔料 (A ~ I)	0 . 1 部	
(4) 市販スチレン・ブタジエン系ラテックスバインダー	1 0 部	
(5) 市販燐酸エステル化澱粉	2 部	
(6) 市販印刷適性向上剤	0 . 3 部	
(7) 市販合成保水剤 (アルカリ増粘タイプ)	0 . 1 部	

【0034】

(1)、(2)はそれぞれ予め市販のポリアクリル酸ナトリウム系分散剤(重量平均分子量 5 , 0 0 0)によって水に分散したものの、(3)は次の<着色用顔料>に示す各方法で水に分散したものの、(4)、(6)、(7)は入手時に既に水に分散されたものの、(5)は別のクッキング用タンクにて水分散したものを加熱して糊化したものを使用した。

【0035】

<着色用顔料>

着色用顔料 A は、体積平均径 0 . 2 μ m のフタロシアニン系微粒子を重量平均分子量 8 , 0 0 0 のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

着色用顔料 B は、体積平均径 0 . 2 μ m のフタロシアニン系微粒子を重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

着色用顔料 C は、体積平均径 0 . 2 μ m のフタロシアニン系微粒子を重量平均分子量 3 0 , 0 0 0 のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

着色用顔料 D は、体積平均径 0 . 1 μ m のフタロシアニン系微粒子を重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

着色用顔料 E は、体積平均径 0 . 1 μ m のジオキサジン系微粒子を重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

着色用顔料 F は、体積平均径 0 . 5 μ m のフタロシアニン系微粒子を重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

着色用顔料 G は、体積平均径 0 . 8 μ m のフタロシアニン系微粒子を重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

着色用顔料 H は、体積平均径 0 . 8 μ m のウルトラマリン系微粒子を重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

30

40

50

着色用顔料 I は、体積平均径 $0.8 \mu\text{m}$ のフタロシアニン系微粒子を重量平均分子量 $5,000$ のポリアクリル酸ナトリウムで分散した。

【0036】

(1) をミキシング用タンクへ投入し羽根付の攪拌装置によって攪拌し、ここに (2) ~ (7) を順番に添加して塗工液を調製した。塗工液はブレード塗工に適した固形分濃度に適宜水で調整した。実施例 1 ~ 6 と比較例 1 ~ 3 は、(7) を添加した後、水酸化ナトリウムにて $\text{pH} 10.0$ に調整した。実施例 7 ~ 9 は、(3) を配合した後、水酸化ナトリウムにて表 1 中に示す pH に調整し、更に (4) ~ (7) を添加した。実施例 7、9 については、最後にもう一度水酸化ナトリウムにて $\text{pH} 10.0$ に調整した。

【0037】

これらの塗工液をブレード塗工法にて両面を塗工、乾燥した後、平滑化のためのカレンダー処理を行った。塗工量は固形分として片面当たり $15 \text{g}/\text{m}^2$ とした。

【0038】

< 着色筋 >

上記実施例及び比較例の製造方法より得られた印刷用紙について、高速カメラを利用した自動欠点検出器によって着色筋の発生数を測定した。品質判定基準は以下の通りである。但し、中間的な評価、例えば 5 と 4 の間であれば 4.5 とした。

5 : 着色筋が無い。

4 : 着色筋がほとんど無い。

3 : 着色筋が発生するが実用上問題ないレベル。

2 : 着色筋が多い。

1 : 着色筋が非常に多い。

【0039】

【表 1】

	着色用顔料	(3)配合後のpH	着色筋
実施例1	A	8.5	4.0
実施例2	B	8.5	4.5
実施例3	C	8.5	4.5
実施例4	D	8.5	4.5
実施例5	E	8.5	4.5
実施例6	F	8.5	4.0
実施例7	B	9.0	5.0
実施例8	B	11.0	5.0
実施例9	C	9.0	5.0
比較例1	G	8.5	2.0
比較例2	H	8.5	2.0
比較例3	I	8.5	1.0

【0040】

< 評価結果 >

実施例 1 ~ 6 はブレードコーターにおいて着色筋の発生がほとんど無く、良好な結果を得た。実施例 7 ~ 9 は白色顔料、着色用顔料を添加した後に一度 pH を適切に調整したことで、更に優れた結果を示した。比較例 1 ~ 3 は着色筋の発生が多く、実用上はこれらの着色筋発生部分を取り除く必要がある。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明の印刷用紙の製造方法は、オフセット、グラビア、インクジェット、電子写真等の印刷方式に向けた印刷用紙の製造方法に使用することができる。