

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 8 月 28 日 (28.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/102811 A1

- (51) 国際特許分類:
D21H 19/58 (2006.01) D21H 19/40 (2006.01) 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/052870 (74) 代理人: 児玉 喜博, 外(KODAMA, Yoshihiro et al.); 〒1010021 東京都千代田区外神田 2-17-2 延寿お茶の水ビル 3 F Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2008 年 2 月 20 日 (20.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-041461 2007 年 2 月 21 日 (21.02.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川島 正典 (KAWASHIMA, Masanori) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 吉松 文博 (YOSHIMATSU, Takehiro) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 表 尚弘 (OMOTE, Hisahiro) [JP/JP]; 〒1140002
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: COATED PAPER FOR OFFSET PRINTING

(54) 発明の名称: オフセット印刷用塗工紙

(57) Abstract: Disclosed is a coated paper for offset printing, wherein a coating layer composed of a pigment and an adhesive is formed on at least one side of a base paper. This coated paper for offset printing is characterized in that the adhesive contains a branched copolymerized poly(meth)acrylamide which contains a cationic group and/or an anionic group, while having a weight average molecular weight of 50,000-1,000,000. This coated paper for offset printing is improved in toughness while being light in weight, and exhibits excellent printability. The branched copolymerized poly(meth)acrylamide is preferably contained in an amount of 1.0-10.0 parts by weight per 100 parts by weight of the pigment.

(57) 要約: 原紙の少なくとも片面に、顔料及び接着剤からなる塗工層が設けられた塗工紙において、前記接着剤が、カチオン性基及び／又はアニオン性基を有すると共に重量平均分子量が 5 万～100 万の分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドを含有することを特徴とする、軽量でありながら剛度が改善され、印刷作業性に優れたオフセット印刷用塗工紙。なお、前記分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドの含有量は、顔料 100 重量部に對して 1.0～10.0 重量部であることが好ましい。

WO 2008/102811 A1

明 細 書

オフセット印刷用塗工紙

技術分野

[0001] 本発明は、オフセット印刷用塗工紙に関し、軽量にも関わらず、剛度が改善され、特に優れた印刷作業性を備えた塗工紙に関するものである。

背景技術

[0002] 近年オフセット印刷用紙は、チラシ、カタログ、パンフレット、ダイレクトメール等広告、宣伝を目的とした商業印刷分野での需要が年々高まっており、その生産量は着実に伸びている。中でも近年軽量塗工紙および微塗工紙の生産量の伸び率が大きいことが特徴である。印刷物に対し、写真や図案を多用し、更にカラー化するなどにより、視覚的に内容を強力に伝達できる高品質印刷用塗工紙への強い要望がある。一方で、省資源、輸送および郵送コストなどの点からコストダウンを図りたいというユーザーの軽量化への強い要望もある。この二つの要望は相反するものであり、高品質印刷塗工紙は原紙および塗工量が多く、高価であって、軽量・低価格の要望にそぐわない。そこで、低坪量、低塗工量のいわゆる低級グレードの塗工紙で、より上のグレードの品質を実現する技術が求められていた。

[0003] 塗工紙の品質のうち、重要なものは、白色度、不透明度、白紙光沢度、印刷光沢度、剛度および表面強度である。白色度はコントラストに、不透明度は裏抜けに、光沢度は印刷物の高級感に関係し、かつこれらが全て良いバランスで満足されることが重要である。剛度は主として印刷作業性に関係し、印刷物のページめくり性等の手肉感にも影響があり、特に微塗工紙などの厚さが薄いものに関しては、重要な要素である。

[0004] オフセット印刷時に、印刷用塗工紙の剛度が低いと印刷後の排紙部において用紙の角が折れ曲がる耳折れ(ドッグイヤー)といった問題が発生して印刷速度を落とす必要が生じ、作業効率が著しく低下するため好ましくない。この点からも剛度は非常に重要な品質である。

[0005] 剛度の他にも印刷作業性に関係する品質項目として、印刷用紙の表面強度が求め

られる。特にオフセット印刷では、比較的タックの強いインキが使用されるので、この傾向が顕著である。印刷時に用紙表面には湿し水が付加されるため、表面強度の弱い表面を持つ用紙を使用すると、紙粉がブランケットに堆積、あるいはインキに混入し、結果として印刷面にいわゆるカスレが生じるといったパイリングのトラブルが発生する。

[0006] 塗工紙を軽量化する場合、原紙を低坪量化する、もしくは(且つ)、低塗工量とする方法がある。原紙を低坪量とすれば、軽量化に比例して紙厚が薄くなり、剛度が低下し、更にはオフセット輪転印刷において耳折れトラブルが発生しやすい。低塗工量とすれば、塗工層の原紙被覆性が悪化するためと考えられるが、パイリングトラブルが発生しやすい。本発明は、原紙を低坪量化し、低塗工量としても、耳折れトラブルが発生しにくくパイリングトラブルが発生しない印刷用塗工紙を提供することである。

[0007] 一般的に、塗工紙は、原紙の片面あたり $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上の塗工層を設ける場合が多く、その後、カレンダー処理により表面を平滑化して製造される。その際、カレンダー処理により紙が圧縮される結果、紙のこわさが低下する。そこで、塗工紙のこわさを改良する技術として、原紙の改良がなされてきた。

[0008] 例えば、ポリアクリルアミドやデンプンなどの紙力増強剤を内添すると紙のこわさは向上するが、通常以上に配合量を多くすると紙の地合が悪化し易く、かえってこわさが低下する可能性がある。また、凝集性及び粘着性を有するこれらの薬品を抄紙工程で多量に配合することは、工程不良が生じる恐れがある上コストも高くなる。

[0009] 原紙の上に予めポリアクリルアミド含有アクリル樹脂をサイズプレスにより塗布し、その上に顔料及び接着剤を含む塗工層を設けることにより用紙のこわさを上げる方法も開示されている(特許文献1)。しかしながら、一般に紙用表面塗工剤として用いられるアクリル樹脂は比較的低分子量(数十万程度)のポリマーであるため、十分にこわさを向上させることができない。そこで分子量を大きくすると、こわさは向上するものの、塗工液の粘度が極めて高くなり原紙への塗工が困難となる。

[0010] このように、従来技術では軽量でありながら、印刷作業性に優れるオフセット印刷用塗工紙を得ることは困難であった。

[0011] 特許文献1:特開2004-068242号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 以上のような状況に鑑み、本発明の課題は軽量でありながら剛度が改善され印刷作業性に優れた印刷用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

- [0013] 本発明者等は上記の諸目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の分子量を有するカチオン性及び／又はアニオン性基含有分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドを塗工層用接着剤に含有させることが極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。
- [0014] 即ち本発明は、原紙の少なくとも片面に、顔料及び接着剤からなる塗工層が設けられた印刷用塗工紙において、前記接着剤が、カチオン性基及び／又はアニオン性基を有すると共に重量平均分子量が5万～100万の分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドを含有することを特徴とする印刷用塗工紙である。
- [0015] 前記分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドは、重合平均分子量が10万～80万であることが好ましく、含有量が顔料100重量部に対して1.0～10.0重量部であることが好ましい。
- [0016] また、前記分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドが、少なくとも(メタ)アクリルアミドモノマー類と、カチオン性基及び／又はアニオン性基並びに重合性二重結合を有するモノマー、重合性二重結合を有する4級アンモニウム塩系モノマーの群から選択された少なくとも1種のモノマー、及び架橋剤とを共重合させてなるポリ(メタ)アクリルアミドであることが好ましい。
- [0017] また、前記分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドの前記接着剤中における含有量が5～50重量％であることが好ましい。
- [0018] また、前記接着剤は、更に、スチレン・ブタジエン系共重合体ラテックスを顔料100重量部に対して固形分で5～20重量部及び／又は澱粉を顔料100重量部に対して3～10重量部含有することが好ましい。
- [0019] 本発明において、インキ着肉性を良好なものとすると共に、パイリングを抑制してオフセット印刷適性を満足させる観点からは、顔料100重量部のうち30重量部以上が

、エンジニアードカオリンであることが好ましく、前記顔料及び接着剤からなる塗工層中に、更に印刷適性向上剤が顔料100重量部に対して0.1～1.0重量部含有されていることが好ましい。また、本発明のオフセット印刷用塗工紙のMD方向のクラークこわさは、 $18\text{cm}^3/100$ 以上であることが好ましい。

[0020] 本発明のオフセット印刷用塗工紙は、特に $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下の低坪量においても優れた印刷作業性を有する。

[0021] 尚、本発明における「(メタ)アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」を含む概念である。

発明の効果

[0022] 本発明のオフセット印刷用塗工紙は、特に低坪量、低塗工量であるにもかかわらず剛度が改善され、印刷作業性、インキ着肉性などの印刷適性に優れたオフセット印刷用塗工紙を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明においては、塗工紙の塗工層に使用する接着剤が、カチオン性基及び／又はアニオン性基を有すると共に重量平均分子量が5万～100万の分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドを含有することが必要である。上記分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドは、(メタ)アクリルアミドモノマー類とカチオン性モノマー及び／又はアニオン性モノマー、並びに架橋剤類とを共重合して製造される。

[0024] 分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドの原料として使用される(メタ)アクリルアミドモノマー類としては、アクリルアミド、メタアクリルアミドが最も好ましい。他に、N-エチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等、水溶性のN置換低級アルキルアクリルアミド等が挙げられる。本発明においては、(メタ)アクリルアミドモノマーとして、1種のみを使用しても2種以上併用してもよい。

[0025] (メタ)アクリルアミドとの共重合に使用されるカチオン性モノマーとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,

N-ジェチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン等の3級アミン系モノマー、又はそれらの塩酸、硫酸、酢酸などの無機酸若しくは有機酸との塩類、又は、前記3級アミン系モノマーを塩化メチル、塩化ベンジル、ジメチル硫酸、エピクロルヒドリン等と反応させて4級化した4級アンモニウム塩系のモノマー等、重合性二重結合を有するカチオン性モノマーを挙げることができる。

本発明においては、これらのカチオン性モノマーを、1種若しくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0026] (メタ)アクリルアミドとの共重合に使用されるアニオン性モノマーとしては、重合性二重結合と共にカルボキシル基を含有するモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ムコン酸等のジカルボン酸等が挙げられる。本発明においては、これらのアニオン性モノマーを、1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0027] 本発明においては、上記カチオン性モノマーとアニオン性モノマーとを併用しても良いし、カチオン性モノマーのみ又はアニオン性モノマーのみを使用しても良い。アニオン性モノマー及び／又はカチオン性モノマーの配合比は、(メタ)アクリルアミドモノマー100重量部に対し0.01～15重量部であることが好ましい。

[0028] 本発明においては、分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドの共重合成分として、ノニオン性モノマーを含有させてもよい。このようなノニオン性モノマーとしては、前記アニオン性モノマーのアルキルエステル(アルキル基の炭素数1～8)やアクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル等及びこれらの誘導体を適宜使用することができる。本発明においては、これらのモノマーを、1種若しくは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0029] 本発明においては、ポリ(メタ)アクリルアミドを架橋型とするために架橋性モノマーを使用する。架橋性モノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジェチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類やメチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビス(メタ)アクリルアミド類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ビニル等のジビニルエステル類、アリルメタクリレート、ジア

リルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム、ジアリルフタレート等の2官能性ビニルモノマー、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート等の3官能性ビニルモノマー等が挙げられる。本発明においては、これらの架橋性モノマーを1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0030] このようにして、分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドを架橋型とすることにより、本発明の塗工紙を、低坪量でも十分なこわさを有するものとすることができる。但し、架橋度を高くすると曳糸性が発現し、フィルム転写型の塗工方式で塗工した場合、塗工時にボイリングが発生したり、塗工ロール間にミストが発生したり、均一に塗布されない等、工程上及び品質上の問題が生じるので好ましくない。一方、架橋度を低くすると直鎖状に近い分子構造になって、曳糸性が少なくなると考えられるので、反応時の架橋剤の配合量を調整する必要がある。

[0031] 本発明で使用する分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドは、前述した(メタ)アクリルアミドモノマー類と、カチオン性モノマー及び／又はアニオン性モノマー、並びに架橋剤を公知の方法で共重合させて製造する。その重量平均分子量は5万～100万であることが必要であり、10万～80万であることが好ましく、より好ましくは15万～70万、更に好ましくは25万～65万である。重量平均分子量が5万未満では塗工紙に十分なこわさを付与することができず、100万を超えても効果の向上が認められない上、重合が困難となるため実益がない。

[0032] 本発明においては、塗工を容易にするために、分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドの粘度を調整する必要がある。分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミド10%水溶液のB型粘度は20～150mPa・sの範囲であればよく、30～100mPa・sであることが好ましい。

[0033] また、本発明における分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドの配合量は、顔料100重量部に対して1.0～10.0重量部であることが好ましく、2.0～8.0重量部であることがより好ましい。配合量が1.0重量部より少ないと、こわさの向上が認められ難くなり、10.0重量部より多いと、塗料の粘度が増大する等、塗工上の安定性に問題が生じやすい。

[0034] 本発明においては、上記した分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドを、従来から用

いられている通常の塗工紙用接着剤と配合して塗工層用の接着剤とする。上記通常の塗工紙用接着剤としては、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合体、及び、ポリビニルアルコール・無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の合成樹脂系接着剤、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、酸化デンプン、陽性化デンプン、尿素磷酸エステル化デンプン、ヒドロキシエチルエーテル化デンプンなどのエーテル化デンプン、デキストリンなどのデンプン類、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等が挙げられる。本発明においては、これらの接着剤の中から少なくとも一種を適宜選択して使用することができる。

[0035] これらの塗工紙用接着剤は、顔料100重量部に対して5～50重量部であることが好ましく、10～30重量部であることがより好ましい。また、分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミド(A)と塗工紙用接着剤(B)の使用割合(A:B)は5:95～50:50であることが好ましく、特に10:90～40:60であることが好ましい。特に、塗工紙用接着剤(B)としてスチレン・ブタジエン系共重合ラテックスを使用する場合には、インキ着肉性向上の点から、顔料100重量部に対してスチレン・ブタジエン系共重合体ラテックスの使用量が固形分で5～20重量部であることが好ましく、澱粉を使用する場合には、剛度向上の点から澱粉の使用量が3～10重量部であることが好ましい。

[0036] 本発明における塗工層に用いる顔料としては、カオリン、クレー、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、ケイ酸、ケイ酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイト等の無機顔料、プラスチックピグメント等の有機顔料等、従来から用いられている顔料を単独で使用することも、2種以上を併用することもできる。また、顔料の平均粒子径としては0.2～3.0 μm が好ましい。本発明においては、顔料100重量部のうち、好ましくは30重量部以上、更に好ましくは50重量部以上エンジニアードカオリンとすることにより、インキ着肉性などの印刷適性が向上する。本発明の平均粒子径は、レーザー法(マルバーン社製マスターサイザーS型)で測定し、体積基準で測定した粒径分布が50%部分の値を計算して求められるものである。

- [0037] 本発明においては、更に、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、着色剤、印刷適性向上剤等、通常の塗工紙用塗工液に配合する各種助剤を適宜使用することができる。
- [0038] 本発明においては、オフセット印刷における印刷時に必要な用紙表面強度、インキの着肉状態を示すインキ着肉性、湿し水に対する耐水性（パイリング）、及びオフセット輪転印刷におけるインキ乾燥の際に要求される耐ブリスター性を付与するために、助剤として印刷適性向上剤を塗工層に用いることもできる。
- [0039] 印刷適性向上剤としては、ポリアミドポリ尿素系樹脂、変性ポリアミドポリ尿素系樹脂、特殊ポリアミドポリ尿素系樹脂、特殊カチオン性樹脂、変性ポリアミン系樹脂などのカチオン性印刷適性向上剤等の通常使用できるものが挙げられる。これらのうち、水溶性変性ポリアミン系樹脂を使用することが好ましく、高カチオン型の水溶性変性ポリアミン系樹脂を使用することがより好ましい。
- [0040] 本発明における印刷適性向上剤の配合量は、顔料100重量部に対して0.1～1.0重量部であることが好ましく、0.2～0.6重量部であることがより好ましい。0.1重量部より少ないと、パイリング抑制の効果が十分でなく、1.0重量部より多くなると、こわさが低下するという問題が生じる。
- [0041] 以上に述べた、分岐型共重合ポリアクリルアミドを含有する接着剤、顔料、及びその他の助剤を水中に分散させて塗工液とする。本発明においては、塗工液の固形分濃度を、印刷適性及び塗工適性の観点から、30～70重量％に調整することが好ましい。
- [0042] 本発明に使用する原紙としては、酸性及び中性の上質紙や中質紙、再生紙等の一般的な用紙を使用することができる。原紙の坪量は $25 \sim 200 \text{g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $30 \sim 100 \text{g/m}^2$ 、特に $30 \sim 42 \text{g/m}^2$ である原紙でも使用することができる。原紙に使用するパルプは特に限定されるものではないが、例えば、LBKP（広葉樹晒クラフトパルプ）、NBKP（針葉樹晒クラフトパルプ）、LBSP（広葉樹晒亜硫酸パルプ）、NBSP（針葉樹晒亜硫酸パルプ）等の化学パルプ、あるいはGP（グランドパルプ）、TMP（サーモメカニカルパルプ）、CTMP（ケミサーモメカニカルパルプ）等の機械パルプ、及び古紙パルプ等を、単独であるいは混合して使用する

ことができる。

[0043] 本発明においては、耳折れトラブルを発生させないために、全パルプ中の機械パルプ含有量を10重量%以上とすることが好ましい。機械パルプは化学パルプに比べて繊維が剛直なので、機械パルプを配合した原紙は、抄紙工程でかかる各種の圧力によって紙層が潰れるということが少ない。従って、機械パルプを使用することによって全体として嵩高になるので、原紙内部の空隙量が増して不透明度が向上すると同時に剛度も高くなる。機械パルプの中でもグランドパルプは、低密度化への寄与が高いので、本発明においては好ましく用いることができる。尚、機械パルプの比率は、白色度や塗工適性等の観点から、全パルプの70重量%以下であることが好ましく、特に50重量%以下であることが好ましい。

[0044] 本発明においては、原紙の製造に使用する填料として、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、チョーク等の炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、焼成クレイ、無定型シリケート、軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物、パイオロフィライト、セリサイト、タルク等のケイ酸類及び二酸化チタン等の無機填料を、単独であるいは混合して使用することができる。これらの填料は、印面品質及び印刷作業性を向上させるために、無定型シリケートあるいは軽質炭酸カルシウム表面をシリカで覆った、軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物を使用することが好ましい。無定型シリケートは不溶性のケイ酸塩であればよく、例えば、含水ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸アルミニウムソーダ、含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸マグネシウム等が挙げられる。填料の配合量としては、原紙総重量あたり、2～20重量%含有することが好ましく、より好ましくは3～15重量%である。

[0045] 本発明においては、原紙の製造に使用する内添サイズ剤として、ロジン系サイズ剤、合成サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、中性サイズ剤などのサイズ剤を使用することができる。また、硫酸バンド、カチオン化デンプン等の繊維への定着剤を適当なサイズ剤と組み合わせて使用することが好ましい。

[0046] 更に、紙力増強剤、染料、pH制御剤、消泡剤、ピッチコントロール剤等の抄紙用内添助剤を、目的に応じて適宜添加することもできる。

[0047] 抄紙方法については特に限定されるものではなく、長網抄紙機やツインワイヤー抄

紙機を用いた、酸性抄紙、中性抄紙、アルカリ性抄紙方式のいずれであってもよい。

[0048] このようにして得られた原紙上に、前述した塗工液を塗工して塗工層を設ける。本発明においては、2ロールサイズプレスコーターやゲートロールコーター及びブレードメタリングサイズプレスコーター、ロッドメタリングサイズプレスコーター、及びシムサイザー等のフィルム転写型ロールコーター、フラデットニップ／ブレードコーター、ジェットファウンテン／ブレードコーター、及びショートドウェルタイムアプルケート式コーターその他、ブレードの替わりにグルーブドロッド、プレーンロッド等を用いたロッドメタリングコーター、カーテンコーター、及びダイコーター等の公知のコーターを用いて塗工することができる。

[0049] 本発明においては、塗工層を原紙の片面又は両面に、単層で若しくは2層以上設けることが可能である。塗工層の塗工量は、記録適性及び製造上の作業性の観点から、片面あたり $2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $2\sim 15\text{g}/\text{m}^2$ であることがより好ましい。また、本発明においては、片面当たり $3\sim 8\text{g}/\text{m}^2$ で、更には $3\sim 6\text{g}/\text{m}^2$ であっても、通紙性や、インキ着肉性の良好なものが得られる利点を有する。

[0050] 塗工層の乾燥は、加熱熱風エアドライヤ、加熱シリンダ、ガスヒータードライヤ、電気ヒータードライヤ、赤外線ヒータードライヤ等、各種の方式のドライヤを、単独であるいは組み合わせて用いることができる。乾燥状態が用紙のカールに影響を及ぼすため、本発明においては表裏の乾燥バランスをコントロールすることのできる装置を用いることが好ましい。

[0051] 本発明においては、このようにして得られた塗工紙を、平滑度を高めるために、カレンダー処理に付すことも可能である。カレンダー処理は、コート紙の平滑化処理に通常使用される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を用いて行なえばよく、また、これらを併用してもよい。印面品質及び印刷作業性のバランスを良好にする観点から、特にソフトカレンダー処理することが好ましい。また、カレンダー処理時の金属ロールの処理温度を 100°C 以上とすることが好ましく、特に $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。このようにすることにより、オフセット印刷用塗工紙のクラークこわさが損なわれにくくなるので、印刷作業性が向上するだけでなく、印面品質も優れたものとなる。カレンダー処理時の線圧は $10\sim 200\text{kg}/\text{cm}$ であることが好ましく、

10～100kg/cmであることがより好ましい。

[0052] 本発明のオフセット印刷用塗工紙は、MD方向のクラークこわさを $18\text{cm}^3/100$ 以上とすることにより、通紙性、特にオフセット印刷機における通紙性及び印面品質が良好になる。特に、低坪量であっても印刷作業性等に優れるように、MD方向のクラークこわさを $20\text{cm}^3/100$ 以上とすることが好ましい。

[0053] 本発明のオフセット印刷用塗工紙は、坪量が $30\text{g}/\text{m}^2 \sim 200\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で印面品質及び印刷作業性が良好であるが、特に $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $30 \sim 45\text{g}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは、 $35 \sim 43\text{g}/\text{m}^2$ という低坪量においても、カラー印面品質のみならず印刷作業性が十分であるという本発明特別の効果がある。

実施例

[0054] 以下に実施例をあげて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、重量部、重量％は、固形分重量部、固形分重量％を示すものである。また、塗料用材料の物性及び得られた塗工紙の性能については、以下に示すような評価法に基いて試験を実施した。

(1) ポリアクリルアミドの重量平均分子量

カラムTSK-GEL P6000PW及びP3000PW(何れも東ソー株式会社製)を用い、溶媒として0.3Mの塩化ナトリウム水溶液を用いるGPCで測定した。

(2) 坪量

JIS P 8124に準じて測定した。

(3) クラークこわさ

JIS P 8143に準じて測定した。

(4) インキ着肉性

オフセット輪転機(東芝オフセット輪転機:0A-4B2T-600)を用い、電子写真学会チャートを印刷速度700rpmでカラー4色印刷(黒、藍、紅、黄の色順)を行い、1万部印刷後のサンプルのインキ着肉性について、目視で評価を行った。

[0055] ◎:非常に良好

○:良好

△:やや劣る

×:劣る

(5)ブランケットパイリング評価

オフセット輪転機(東芝オフセット輪転機:0A-4B2T-600)を用い、カラー4色印刷(黒、藍、紅、黄の色順)を印刷速度700rpmで1万部行った後、黒のブランケットの紙粉の堆積度合いを目視で評価した。

[0056] ◎:紙粉の発生が認められなかった

○:紙粉の発生がほとんど認められなかった

△:紙粉の発生がやや認められた

×:紙粉が多く堆積していた

(6)耳折れ評価

オフセット輪転機(東芝オフセット輪転機:0A-4B2T-600)を用い、印刷速度700rpmでカラー4色印刷(黒、藍、紅、黄の色順)を行い、1万部印刷後のサンプルの耳折れの発生しない度合いを、目視で評価を行った。

[0057] ◎:非常に良好

○:良好

△:やや劣る

×:劣る

供試したポリアクリルアミド(PAM)の物性を表1に示す。

[0058] [表1]

品名	型	イオン性	イオン量 (meq/g)	分子量
PAM-01	分岐型	両性	カチオン:0.68 アニオン:1.87	70万
PAM-02	分岐型	両性	カチオン:0.52 アニオン:1.49	30万
PAM-03	分岐型	アニオン性	1.95	30万
PAM-04	分岐型	カチオン性	0.75	20万
PAM-05	分岐型	アニオン性	1.81	15万
ST-481H (星光PMC(株)社製)	直鎖型	アニオン性	1.66	30万
ポリストロン851 (荒川化学工業(株)社製)	分岐型	両性	カチオン:1.50 アニオン:2.14	300万

[0059] [実施例1]

エンジニアードカオリン(イメリス社製:Contour1500、平均粒子径 $1.95\mu\text{m}$)60重量部、二級クレー(Huber社製:KCS:平均粒子径 $1.18\mu\text{m}$)15重量部、及びルチル型二酸化チタン(デュポン社製:RPS—V)15重量部からなる顔料に、分散剤として対顔料でポリアクリル酸ソーダ0.2重量部を添加してセリエミキサーで分散し、固形分濃度が70%の顔料スラリーを調成した。このようにして得られた顔料スラリーに、直径 $1.0\mu\text{m}$ の中空プラスチックピグメント(日本ゼオン社製:MH8101)を8.5重量部、非増粘型のスチレン・ブタジエン共重合体ラテックス(ガラス転移温度 15°C 、ゲル含量75%)14.5重量部、ヒドロキシエチルエーテル化デンプン(ペンフォード社製:PG295)4.5部およびポリアクリルアミド(PAM—01)3.0重量部を加え、さらに水を加えて濃度60%の塗工液を得た。

パルプとして機械パルプを30重量%含有し、内添填料として二酸化チタンを原紙重量あたり4重量%、タルク4重量%を含有した坪量 $33\text{g}/\text{m}^2$ の中質原紙を原紙に用いた。

〈塗工紙の調製〉

前記した原紙の両面に、片面あたりの塗工量が $4\text{g}/\text{m}^2$ になるように、 $800\text{m}/\text{分}$ の塗工速度でブレードコーターを用いて上記の塗工液を塗工し、スキップドライヤーを通過させた後、シリンダードライヤーにて紙中水分が5.5%になるように乾燥した。

〈カレンダー処理〉

次いで、金属ロール温度 160°C 、弾性ロールのショアー硬度85、通紙速度 $1000\text{m}/\text{分}$ 、線圧 $40\text{kg}/\text{cm}$ で、且つカレンダーニップ数が4ニップの条件でソフトニップカレンダー処理を行い、本発明の塗工タイプのオフセット印刷用塗工紙を得た。

[実施例2]

実施例1の塗工液で使用した、PAM—01をPAM—02に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてオフセット印刷用塗工紙を得た。

[実施例3]

実施例1の塗工液で使用した、PAM—01をPAM—03に変更したこと以外は、実

実施例1と同様にしてオフセット印刷用塗工紙を得た。

[実施例4]

実施例1の塗工液で使用した、PAM-01をPAM-04に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてオフセット印刷用塗工紙を得た。

[実施例5]

実施例1の塗工液で使用した、PAM-01をPAM-05に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてオフセット印刷用塗工紙を得た。

[比較例1]

実施例1で使用したポリアクリルアミド(PAM-1)を全く使用せず、また、ヒドロキシエーテルデンプン(PG295)の使用量4.5重量部を9.0重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてオフセット印刷用塗工紙を得た。

[比較例2]

実施例1で使用したポリアクリルアミド(PAM-1)を全く使用せず、代わりにST-481Hを3.0重量部使用したこと以外は、実施例1と同様にしてオフセット印刷用塗工紙を得た。

[比較例3]

実施例1で使用したポリアクリルアミド(PAM-1)を全く使用せず、代わりにポリストロン851を3.0重量部使用したこと以外は、実施例1と同様にしてオフセット印刷用塗工紙を得た。

[0060] しかしながら得られた塗工液の粘度は4000mPa・S以上(B型粘度・20℃)となり、塗工適性を有するものでは無かった。

[0061] 各実施例及び比較例によって得られたオフセット印刷用塗工紙の試験結果を表2に示す。

[0062] [表2]

	坪量 g/m ²	クラーク こわさ cm ³ /100	インク 着肉性	ブランケット パイリング	耳折れ 評価
実施例1	42.2	20	○	◎	◎
実施例2	41.9	19	◎	◎	○
実施例3	41.5	20	◎	◎	◎
実施例4	42.0	21	◎	○	◎
実施例5	41.8	20	◎	○	◎
比較例1	42.0	16	○	△	△
比較例2	41.2	17	○	×	△
比較例3	42.3	塗工適性なし			

[0063] 表2から明らかなように、本発明の塗工紙は、軽量にも関わらず、剛度が高く維持され、インキ着肉性が良好であり、ブランケットパイリング、耳折れも発生せず、オフセット印刷適性が良好であることが確認された。

[0064] 一方、比較例1、2の場合には用紙のこわさが不足するために耳折れが発生し、印刷作業性が劣り、更に比較例2の場合、印刷時において紙粉が多く発生したことから、ブランケットパイリングの抑制が十分でなく、表面強度が劣ることが確認された。

請求の範囲

- [1] 原紙の少なくとも片面に、顔料及び接着剤からなる塗工層が設けられた印刷用塗工紙において、前記接着剤が、カチオン性基及び／又はアニオン性基を有すると共に重量平均分子量が5万～100万の分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドを含有することを特徴とするオフセット印刷用塗工紙。
- [2] 前記分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドの含有量が、顔料100重量部に対して1.0～10.0重量部である、請求項1に記載されたオフセット印刷用塗工紙。
- [3] 前記分岐型共重合ポリ(メタ)アクリルアミドの重合平均分子量が10万～80万である、請求項1または2に記載されたオフセット印刷用塗工紙。
- [4] 前記接着剤が、更に、スチレン・ブタジエン系共重合体ラテックスを顔料100重量部に対して固形分で5～20重量部及び／又は澱粉を顔料100重量部に対して3～10重量部含有する、請求項1～3のいずれかに記載されたオフセット印刷用塗工紙。
- [5] 前記顔料100重量部のうち、30重量部以上がエンジニアードカーボンである、請求項1～4のいずれかに記載された印刷用塗工紙。
- [6] 塗工紙の坪量が50g/m²以下であることを特徴とした請求項1～5のいずれかに記載のオフセット印刷用塗工紙。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/052870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H19/58(2006.01) i, D21H19/40(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H19/58, D21H19/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-328563 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.), 07 December, 2006 (07.12.06), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2006-283236 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.), 19 October, 2006 (19.10.06), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2005-307417 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.), 04 November, 2005 (04.11.05), Full text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 April, 2008 (23.04.08)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2008 (13.05.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/052870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-291393 A (Oji Paper Co., Ltd.), 26 October, 2006 (26.10.06), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 8-176991 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 July, 1996 (09.07.96), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 5-11487 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 22 January, 1993 (22.01.93), Full text (Family: none)	1-6
P,A	WO 2007/020927 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.), 22 February, 2007 (22.02.07), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D21H19/58 (2006.01) i, D21H19/40 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D21H19/58, D21H19/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-328563 A (日本製紙株式会社) 2006. 12. 07, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
X	JP 2006-283236 A (日本製紙株式会社) 2006. 10. 19, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
X	JP 2005-307417 A (日本製紙株式会社) 2005. 11. 04, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 則義

4 S

9 0 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-291393 A (王子製紙株式会社) 2006. 10. 26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
X	JP 8-176991 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 07. 09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 5-11487 A (三菱製紙株式会社) 1993. 01. 22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	WO 2007/020927 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 2007. 02. 22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6