

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4191285号
(P4191285)

(45) 発行日 平成20年12月3日(2008.12.3)

(24) 登録日 平成20年9月26日(2008.9.26)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 1 F	11/18	(2006.01)	C O 1 F 11/18 G
B O 2 C	17/00	(2006.01)	B O 2 C 17/00 C
C O 9 D	1/00	(2006.01)	C O 9 D 1/00
D 2 1 H	19/38	(2006.01)	D 2 1 H 19/38

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平10-198057	(73) 特許権者	390020167 奥多摩工業株式会社 東京都立川市曙町一丁目18番2号
(22) 出願日	平成10年6月29日(1998.6.29)	(74) 代理人	100071825 弁理士 阿形 明
(65) 公開番号	特開2000-7330(P2000-7330A)	(74) 代理人	100095153 弁理士 水口 崇敏
(43) 公開日	平成12年1月11日(2000.1.11)	(72) 発明者	西口 浩之 東京都青梅市野上町3-6-33-202
審査請求日	平成17年6月20日(2005.6.20)	(72) 発明者	中村 握美 東京都西多摩郡瑞穂町箱根ヶ崎2234-2
		(72) 発明者	官坂 明弘 東京都武蔵村山市緑ヶ丘1460-153-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紙塗工用スラリー、その製造方法、その紙塗工用スラリーを含有する塗工液組成物及びそれを塗被した塗工紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分散処理が施された紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーと乾式粉碎重質炭酸カルシウムスラリーとを、スラリー中の軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの重量割合が20:80ないし40:60になるように混合した混合物のサンドグライディング処理物から成り、その中の紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムの平均短径及び平均長径がSEM画像解析による測定値でそれぞれ0.45µm以下及び1.50µm以下であり、かつ軽質炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径が0.20~2.00µmであることを特徴とする紙塗工用スラリー。

【請求項2】

軽質炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径(PCC50)とサンドグライディング処理物中の炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径(Mix50)とが数式

$$0.75 \leq PCC50 / Mix50 \leq 2.00$$

で表わされる関係を満たすとともに、数式

$$R(\%) = (Mix - L / PCC - L) \times 100$$

(式中、PCC-Lは上記分散スラリー中の紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムのSEM画像解析による測定での平均長径、Mix-Lはサンドグライディング処理物中の紡錘形又は偏三角面体形炭酸カルシウムのSEM画像解析による測定での平均長径を示す)

で表わされる紡錘形又は偏三角面体形炭酸カルシウムの形状保持率（R）が50%を超える範囲にある請求項1記載の紙塗工用スラリー。

【請求項3】

請求項1又は2記載の紙塗工用スラリーを含有する塗工液組成物。

【請求項4】

請求項3記載の塗工液組成物を紙基材上に塗工し、乾燥して成る塗工紙であって、かつその白紙光沢度（Mix-C）と、紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーをコーレスミキサーで分散処理後、さらにサンドミルで分散処理を施して調製された分散スラリーを含有する塗工液組成物を紙基材上に塗工し、乾燥して成る塗工紙の白紙光沢度（PCC-C）と、乾式粉碎重質炭酸カルシウムの湿式サンドグライディング処理スラリーを含有する塗工液組成物を紙基材上に塗工し、乾燥して成る塗工紙の白紙光沢度（GCC-C）とが数式

$$GCC - C < Mix - C < PCC - C$$

で表わされる関係を満たすことを特徴とする塗工紙。

【請求項5】

紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーに分散処理を施して紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムの平均短径及び平均長径がSEM画像解析による測定でそれぞれ0.45µm以下及び1.50µm以下であるとともに、該軽質炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径が0.20～2.00µmである紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウム分散スラリーを調製し、この分散スラリーと乾式粉碎重質炭酸カルシウムとを40：60～80：20の重量比で混合し、次いで得られた混合物に、サンドグライディング処理を、上記メディアン径（PCC50）とサンドグライディング処理物中の炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径（Mix50）とが数式

$$0.75 \text{ PCC}50 / \text{Mix}50 \leq 2.00$$

で表わされる関係を満たすとともに、数式

$$R(\%) = (\text{Mix} - L / \text{PCC} - L) \times 100$$

（式中、PCC-Lは上記分散スラリー中の紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムのSEM画像解析による測定での平均長径、Mix-Lはサンドグライディング処理物中の紡錘形又は偏三角面体形炭酸カルシウムのSEM画像解析による測定での平均長径を示す）

で表わされる紡錘形又は偏三角面体形炭酸カルシウムの形状保持率（R）が50%を超える範囲となるように施すことを特徴とする紙塗工用スラリーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紙塗工用スラリー、その製造方法、その紙塗工用スラリーを含有する塗工液組成物及びそれを塗被した塗工紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、塗工紙の生産量は増加しており、特に塗工印刷用紙である、A2、A3、B2、B3コート紙や微塗工紙の伸びが著しい。

また、抄紙機、塗工機の高速度化が進み、さらに塗工機ではブレードコーターの技術革新が進んできて、塗工機は、既設備でも500～1500m/分、新規設備では1500～2000m/分以上で塗工することが予測されている。また、このような塗工機の高速度とともに、乾燥機の負荷軽減のために、塗工カラーには、高速下での流動性（高速流動性）と高濃度化が求められている。

例えば、現在の主力設備であるブレードコーターは、高速で剪断力をかけながら塗工する方式のため、塗工カラーの液性が悪いとストリークを発生しやすいことから、ブレードコーター用塗工カラーに対する要求特性としては高速で剪断力がかかった状態での粘度（

10

20

30

40

50

高速剪断粘度)が低いこと、つまり高速流動性が良好であることが重要視される。

【0003】

コート紙の塗工カラーは、顔料の分散液に、バインダーやその他の添加剤を加えて製造されている。顔料としては、カオリン等のクレー、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、二酸化チタン、プラスチックピグメント、サチンホワイトなどが用いられている。

【0004】

塗工カラーの代表的顔料組成は、製品グレードや原紙の種類や塗工量による他、製紙会社によっても異なり、クレー単独又は炭酸カルシウム単独のものもあるが、一般的にはクレーと炭酸カルシウムの混合組成のものである。これは、クレー、中でも常用のカオリンは単独では高速流動性に劣ることから、それを改善するために、通常それよりも高速流動性に優れる湿式粉碎重質炭酸カルシウムスラリーが混合されるからである。

10

【0005】

炭酸カルシウムは用途やグレードにより重質炭酸カルシウム単独、軽質炭酸カルシウム単独あるいは両者の適当な混合物が用いられる。

重質炭酸カルシウムについては、湿式スラリーでは沈降法粒度分布測定における粒径 $2\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有重量%値の下限で品番を表し、その頭に#を付して表記され、例えば#95(粒径 $2\mu\text{m}$ 未満の粒子を95重量%以上含有)、#90、#75、#60などに分類され、乾式のものではブレン空気透過式比表面積(cm^2/g)の10%値で品番を表し、その頭に#を付して表記され、例えば#2200(ブレン値 $22000\text{cm}^2/\text{g}=2.2\text{m}^2/\text{g}$)、#2000、#1500、#1000、#800、#100などに分類され、アンダーカラーには粗いグレード、トップカラーには細かいグレードが用いられ、高速の塗工機用のトップカラーには#95、#90グレード、アンダーカラーには#75、#60グレードで、かつ固形分濃度72~79重量%程度の湿式粉碎重質炭酸カルシウムスラリーが主に用いられている。

20

【0006】

軽質炭酸カルシウムについては、紡錘状、角状、柱状、凝集状等の形状ごとに様々な粒度のものがスラリーやパウダーとして市販されており、塗工印刷用紙である、A2、A3、B2、B3コート紙、微塗工紙等には、通常、高速流動性の改善された固形分濃度60~70重量%程度のスラリー品が用いられている。

また、軽質炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウムに比べ、白色度や白紙光沢が高く、印刷適性に優れるので、原紙の白色度が低い場合や、塗工量を少なくする場合や、高光沢度を必要とする場合や、良好な印刷適性を得たい場合や、マット紙やダル紙のようにカレンダー加工効果を強くは求めない場合や、風合いを求める場合に、単独で用いるか、あるいは重質炭酸カルシウムと併用して用いるケースが多い。

30

【0007】

しかしながら、軽質炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウムに比べ、スラリー濃度が低く(固形分濃度60~70%)、また高速流動性が悪いといった欠点を有しているため、高速塗工機に対応した高濃度塗工カラーを調製することができないという問題があった。

【0008】

軽質炭酸カルシウムスラリーと重質炭酸カルシウムパウダーを混合処理して紙質改善用炭酸カルシウムスラリーを得る方法が提案されてはいるが(特開昭54-120709号公報)、その混合処理は、軽質炭酸カルシウムスラリーと乾式粉碎重質炭酸カルシウムの強力な攪拌だけの分散しか行っておらず、サンドグライディング処理は行っていないため、得られるスラリーは、高速流動性が良好でなく、高速のブレードコーター用の適性に乏しいことが推測され、製紙会社で常用されている湿式粉碎重質炭酸カルシウムスラリーに比べて白紙光沢等の紙質物性が低いという問題がある。

40

【0009】

また、重質炭酸カルシウムスラリーの高速流動性を改善するため、かつ白紙光沢等の紙質物性を軽質炭酸カルシウムと同等にするために、乾式粉碎重質炭酸カルシウムをサンドミルで湿式処理する方法が提案され(特公昭55-11799号公報)、さらにこの方法

50

において粉碎度を上げ微粉碎することにより、粗大粒子を減少させ、平均粒子径を細かくし、白紙光沢を向上させた固形分濃度70～79%の湿式粉碎重質炭酸カルシウムスラリーが市販され、製紙会社によって自製されているが、このような湿式粉碎重質炭酸カルシウムスラリーは、#90～#95グレード品とすると、紙質物性に関し、印刷光沢は軽質炭酸カルシウムと同等であるものの、白紙光沢が軽質炭酸カルシウムに及ばないし、またインク受理性やインクセット性等の印刷適性は軽質炭酸カルシウムには及ばず、また、微粉碎することにより、BET比表面積が上昇し、分散剤添加量の増加、高速剪断粘度の上昇による高速流動性の悪化、塗工カラー調整時のバインダー消費量の増大を招来するという欠点を有している。

【0010】

10

また、紡錘形軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを混合湿式粉碎して得た顔料を紙基材上の塗被層中に配合させた印刷用塗工紙が提案されているが（特開平4-185798号公報、特開平6-294098号公報、特開平6-294100号公報）、この混合湿式粉碎においては重質炭酸カルシウムよりも紡錘形軽質炭酸カルシウムの方が容易に粉碎され、紡錘形軽質炭酸カルシウムの粉碎前後の平均粒子径の変化が大きいが、これは走査型電子顕微鏡での観察結果から紡錘形軽質炭酸カルシウム結晶が長軸の中央部で折れやすいことに起因する。

しかし、このような混合湿式粉碎では紡錘形軽質炭酸カルシウム結晶が破壊され、それ自体が本来有する光学的特性を発揮することができない。

【0011】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来の製紙用顔料などに使用する塗工用スラリーの欠点を改善し、高固形分濃度であって、光学特性及び印刷特性に優れ、低粘度で高速流動性の良好な塗工用スラリーを提供することを目的としてなされたものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、塗工用スラリーとして好ましい特性を有する炭酸カルシウムスラリーを開発するために種々研究を重ねた結果、軽質炭酸カルシウムの形状の破壊が抑制されるように混合分散し粉碎すれば、軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの両者の長所を兼ね備えた混合スラリーが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

30

【0013】

すなわち、本発明は、分散処理が施された紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーと乾式粉碎重質炭酸カルシウムスラリーとを、スラリー中の軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの重量割合が20：80ないし40：60になるように混合した混合物のサンドグライディング処理物から成り、その中の紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムの平均短径及び平均長径がSEM画像解析による測定値でそれぞれ0.45μm以下及び1.50μm以下であり、かつ軽質炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径が0.20～2.00μmであることを特徴とする紙塗工用スラリー、上記紙塗工用スラリーを含有する塗工液組成物、上記の塗工液組成物を紙基材上に塗工し、乾燥して成る塗工紙であって、かつその白紙光沢度(Mix-C)と、紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーをコーレスミキサーで分散処理後、さらにサンドミルで分散処理を施して調製された分散スラリーを含有する塗工液組成物を紙基材上に塗工し、乾燥して成る塗工紙の白紙光沢度(PCC-C)と、乾式粉碎重質炭酸カルシウムの湿式サンドグライディング処理スラリーを含有する塗工液組成物を紙基材上に塗工し、乾燥して成る塗工紙の白紙光沢度(GCC-C)とが数式

40

$$GCC - C < Mix - C < PCC - C$$

で表わされる関係を満たすことを特徴とする塗工紙、及び紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーに分散処理を施して紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムの平均短径及び平均長径がSEM画像解析による測定でそれぞれ0.45μm以下及び1.

50

50 μm以下であるとともに、該軽質炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメ
 ディアン径が0.20~2.00 μmである紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウム
 分散スラリーを調製し、この分散スラリーと乾式粉碎重質炭酸カルシウムとを40:60
 ~80:20の重量比で混合し、次いで得られた混合物に、サンドグライディング処理
 を、上記メディアン径(PCC50)とサンドグライディング処理物中の炭酸カルシウ
 ムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径(Mix50)とが数式

$$0.75 \frac{PCC50}{Mix50} \geq 2.00$$

で表わされる関係を満たすとともに、数式

$$R(\%) = (Mix - L / PCC - L) \times 100$$

(式中、PCC-Lは上記分散スラリー中の紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウ
 ムのSEM画像解析による測定での平均長径、Mix-Lはサンドグライディング処理
 物中の紡錘形又は偏三角面体形炭酸カルシウムのSEM画像解析による測定での平均長径
 を示す)

で表わされる紡錘形又は偏三角面体形炭酸カルシウムの形状保持率(R)が50%を超え
 る範囲となるように施すことを特徴とする紙塗工用スラリーの製造方法を提供するもの
 である。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の塗工用スラリーは、分散処理が施された紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カル
 シウムスラリーと乾式粉碎重質炭酸カルシウムの混合物のサンドグライディング処理物
 から成るものであり、紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリー、好ましくは
 その濃縮スラリー又は脱水ケーキに分散剤を加えて混合するなどして分散処理し、得られ
 た分散スラリーと乾式粉碎重質炭酸カルシウムとを混合し、得られた混合物にサンドグ
 ライディング処理を施すことにより調製される。

【0015】

紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーは特に制限されないが、石灰乳と
 二酸化炭素ガスを反応させるいわゆる石灰乳炭酸化法で製造された反応スラリー、さら
 にはこの反応スラリーに、濃縮処理、濃縮後脱水処理、あるいは脱水処理を施して生成させ
 た高濃度スラリー又は脱水ケーキが好ましい。この高濃度スラリー又は脱水ケーキは固形
 分濃度が60重量%以上であるのが好ましい。

濃縮処理は、通常の濃縮手段、例えば遠心脱水機、沈降濃縮機などを用いて行われる。
 この遠心脱水機の例としては、デカンター、スクリュウデカンターなどが挙げられる。

また、脱水処理は、通常の脱水手段、例えばフィルタープレス、ベルトプレス、チュー
 ププレス等の加圧型脱水機、オリバーフィルター等の真空ドラム脱水機、デカンター等の
 遠心脱水機を用いるか、あるいは圧搾手段、例えばベルトプレスや造粒ローラなどの脱水
 と同時に所要の形状に造粒しうる手段等を単独で用いるか、あるいは複数組み合わせる
 ことにより行われる。

紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリー中の紡錘形又は偏三角面体形軽質
 炭酸カルシウムとしては、それを主体とするものも用いられ、その形状が可及的に紡錘形
 又は偏三角面体形に富むものが好ましい。

【0016】

このような軽質炭酸カルシウムスラリーに分散処理を施すには、分散剤を添加して混合
 、分散させるのが好ましい。

この際添加される分散剤としては、一般に顔料の分散用として用いられている分散剤、
 例えばマレイン酸、イタコン酸、アクリル酸などのホモポリマー又はコポリマーであるポ
 リカルボン酸やその塩などが挙げられる。この分散剤の添加量は、その固形分が、軽質炭
 酸カルシウムスラリーの固形分に対し、重量基準で0.1~3.0%、好ましくは0.5
 ~2.0%の範囲となるようにするのがよい。

この分散処理はミキサーで混合することにより行われ、必要に応じさらにサンドグライ
 ディング処理による二次分散処理を行ってもよい。

10

20

30

40

50

ミキサーとしては、剪断力の高いもの、例えばコーレスミキサー、攪拌式ディスパーサーなどが好ましい。

【0017】

上記分散スラリー中の紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムは、その平均短径及び平均長径がSEM画像解析による測定でそれぞれ0.45 μm以下、好ましくは0.40 μm以下、より好ましくは0.35 μm以下及び1.50 μm以下、好ましくは1.30 μm以下、より好ましくは1.20 μm以下の範囲であり、該炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径が0.20 ~ 2.00 μm、好ましくは0.30 ~ 1.75 μm、より好ましくは0.40 ~ 1.50 μmの範囲にあることが必要である。

この平均短径及び平均長径の範囲を超えると軽質炭酸カルシウム粒子が破壊されやすく、紙塗工用スラリーやそれを含有する塗工液組成物の光学的特性が低下する。また、このメディアン径が0.20 μm未満では透明性が強すぎて、上記スラリーや塗工液組成物の光学的特性が低下し、2.00 μmを超えても軽質炭酸カルシウム粒子が破壊されやすく、上記スラリーや塗工液組成物の光学的特性が低下する。

【0018】

本発明の混合炭酸カルシウムスラリーは、このような軽質炭酸カルシウム分散スラリー中の固形分と乾式粉碎重質炭酸カルシウムをそれぞれ重量基準で40 ~ 80重量%と20 ~ 60重量%の割合、好ましくは50 ~ 70重量%と30 ~ 50重量%の割合で混合し、この混合物にサンドグライディング処理を施すことにより調製される。サンドグライディング処理により軽質炭酸カルシウム（以下PCCということもある）と重質炭酸カルシウム（以下GCCということもある）の湿式混合粉碎が行われる。

乾式粉碎重質炭酸カルシウムとしては、ブレン比表面積が1000 ~ 20000 cm²/g、レーザー式粒度分布測定によるメディアン径が1.5 ~ 30 μmであるものが好ましい。

軽質炭酸カルシウム分散スラリーの混合比率が40重量%より少ないと、軽質炭酸カルシウム量が少なくなり、紙塗工用スラリーの光学的特性が低下するし、また80重量%より高いと、混合炭酸カルシウムスラリーの固形分濃度が低下し、好ましくない。

サンドグライディング処理は、軽質炭酸カルシウム分散スラリー中のレーザー式粒度分布測定によるメディアン径（PCC50）と、サンドグライディング処理物中の炭酸カルシウムのレーザー式粒度分布測定によるメディアン径（Mix50）とが数式

$$0.75 \leq PCC50 / Mix50 \leq 2.00$$

で表わされる関係を満たすとともに、数式

$$R(\%) = (Mix - L / PCC - L) \times 100$$

（式中、PCC-Lは上記分散スラリー中の紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムのSEM画像解析による測定での平均長径、Mix-Lはサンドグライディング処理物中の紡錘形又は偏三角面体形炭酸カルシウムのSEM画像解析による測定での平均長径を示す）

で表わされる紡錘形又は偏三角面体形炭酸カルシウムの形状保持率（R）が50%を超える範囲となるように行われる。

このような2種のメディアン径の比（PCC50 / Mix50）は好ましくは0.75 ~ 1.75、より好ましくは0.75 ~ 1.50の範囲で選ばれる。この比が0.75未満ではGCC粒子の分散が不充分となるため、光学的特性が大幅に低下する上に、高速塗工適性も良好でなくなるし、また2.00を超えるとPCCの粒子が破壊され、光学的特性が低下する。

また、形状保持率は好ましくは57%を超える範囲、より好ましくは66%を超える範囲で選ばれる。形状保持率が50%以下になると、紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムの特性が十分には発揮されにくくなり、光学的特性が低下する。

【0019】

サンドグライディング処理においては、特にサンドミル、サンドグラインドミル、サンドグラインダー、アトライター、ダイノミル、ピンミルを用いるのが好ましい。

サンドミルは、湿式媒体攪拌式粉碎機であり、スラリー中の粒子を粉碎媒体、例えばビーズを用いて微粉碎する湿式粉碎機である。

サンドグライディング処理で行われる粉碎を左右する条件として、使用機器の形式（例えば縦型、横型、開放型、密閉型、容器のピンの有無など）、ディスク（例えば形状、ピンの有無など）、粉碎媒体（例えばサイズ、材質、充填率など）、スラリーの処理量を示すSV値〔流速（ m^3/hr ）/粉碎媒体充填量（ m^3 ）〕などが挙げられ、処理するスラリーの種類や濃度や粒度、処理後スラリーの目標粒度などにより、前記条件を変化させ、1回又は複数回処理を行い、目標粒度のスラリーを得ることができる。

【0020】

サンドグライディング処理には粉碎媒体が用いられる。この粉碎媒体については特に制限はないが、ビーズ、鋼球、棒鋼などが用いられる。

ビーズとしては、用途などに応じてガラスビーズ、セラミックビーズなどが用いられ、その粒子径は通常0.50～5.00mm、中でも0.70～2.00mmの範囲のもの、特に表示径で0.71～1.00mm、0.85～1.18mm、1.00～1.40mm、1.40～2.00mmのものが好ましい。表示径よりも細かなビーズの含有比率が高いと、粉碎が進み、微粒子の比率が増え、表面積が増えることにより、分散剤使用量、バインダー使用量の増大を引き起こし、かつ微粒子は光学特性に寄与しないため、光学特性が上昇しないといった現象を引き起こす。ビーズ表示径の存在率は、通常80%程度だが、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上が好ましい。

【0021】

サンドグライディング処理は、吐出量を絞って運転を行うと処理液が増粘しやすいため、吐出量を上げ、被処理液の処理装置への通過回数を増やすようにしてもよく、またその際に、ビーズ粒子径を変化させてもよい。

サンドグライディング処理後にpH値が上昇した場合は、再度炭酸ガス又は炭酸ガス含有ガスをスラリー中に導入して、pH値を下げるようにしてもよい。

サンドグライディング処理は、1回又は複数回行われる。

【0022】

本発明の紙塗工用スラリーは、そのまま塗工液組成物として用いることもできるし、またカオリンなどのクレー、タルク、二酸化チタン、サチンホワイトなどの顔料を併用して塗工液組成物として調製することもできる。これらの顔料は、それと本発明の混合炭酸カルシウムスラリーとの合計量に対し、通常5～95重量%、好ましくは10～90重量%の範囲の割合で用いられる。

また、これらの塗工液組成物には、一般の塗工液組成物において通常用いられる添加剤、例えば澱粉、SBR、MBRなどのバインダーや、粘度安定化剤や、染料や、湿潤剤などを配合してもよい。

【0023】

この塗工液組成物は、それを紙基材上に塗工し、乾燥して塗工紙を製造することができ、中でも該塗工紙としては、その白紙光沢度（Mix-C）と、紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーをコーレスミキサーで分散処理後、さらにサンドミルで分散処理を施して調製された分散スラリーを含有する塗工液組成物を紙基材上に塗工し、乾燥して成る塗工紙の白紙光沢度（PCC-C）と、乾式粉碎重質炭酸カルシウムの湿式サンドグライディング処理スラリーを含有する塗工液組成物を紙基材上に塗工し、乾燥して成る塗工液の白紙光沢度（GCC-C）とが数式

$$GCC - C < Mix - C < PCC - C$$

で表わされる関係を満たすものが好ましく、特に本発明の塗工紙としては、その白紙光沢度が、他の各白紙光沢度にそれぞれ配合率を乗算した数値の合計値よりも高いものが好ましい。

【0024】

前記分散スラリー中の紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムに対し、その形状を、前記混合物のサンドグライディング処理後も維持している炭酸カルシウムの数量基準

10

20

30

40

50

での割合と前記混合物中の軽質炭酸カルシウム含有割合の比率は、1以上、好ましくは、1.1以上さらに好ましくは1.2以上とするのがよい。この比率が1以上であれば、混合炭酸カルシウムスラリーの光学的特性は、PCC単独にサンドグライディング処理を施した場合と比較してその低下が抑制される。

紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムスラリーに十分な分散処理を施すことにより、紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウムのSEM画像解析による測定での平均短径及び平均長径、さらにはレーザー式粒度分布測定によるメディアン径が所定範囲に達するまで小さくなり、サンドグライディング処理による重質炭酸カルシウムとの混合粉碎時に、軽質炭酸カルシウム結晶粒子が破壊されにくくなり、得られる混合スラリーの光学的特性が悪化するのを防止しうる。また、軽質炭酸カルシウム分散スラリーを用いることにより、重質炭酸カルシウムとの混合スラリー化がしやすくなり、サンドグライディング処理に要する動力あるいは電力も低減しうる。

10

【0025】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

なお、各例中の部は重量部を意味する。

各例中、炭酸カルシウムとして表1に示す形態及び物性のものを用いた。

【0026】

【表1】

20

		製品調製内容	製品形態	自己処理	固形分濃度 (重量%)	PCC50 (μm)	SEM長径 (μm)	SEM短径 (μm)
PCC 1	奥多摩工業社製TP-121		パウダー		99.8	3.42	-	-
PCC 2	奥多摩工業社製TP-121処理品			コーレス	65.5	2.24	2.82	0.7
PCC 3	奥多摩工業社製TP-121処理品			コーレス+サンドミル	65.5	1.21	2.71	0.71
PCC 4	奥多摩工業社製TP-221GS中間生成物	コーレス			65.5	1.24	1.05	0.34
PCC 5	奥多摩工業社製TP-221GS	コーレス+サンドミル	スラリー		64.0	0.85	1.02	0.33
GCC 1	三共精粉社製エスカロンA		パウダー		99.8	14.1	-	-
GCC 2	ECC製カピタル90	攪拌+サンドミル	スラリー		75.5	1.10	-	-

製品調製内容欄において、「コーレス」はコーレスミキサーで分散処理して製品化したことを、「コーレス+サンドミル」はコーレスミキサーでの分散処理後、さらにサンドミル処理して製品化したことを、「攪拌+サンドミル」は粗粉碎の乾式重質炭酸カルシウムを、分散剤と添加水を投入したミキサー中での分散処理後、さらにサンドミル処理して製品化したことをそれぞれ意味する。

そして、PCC-2は、紡錘形軽質炭酸カルシウムであるTP121製品に、分散剤と添加水を投入したコーレスミキサー中での分散処理を施して得た処理品であり、また、PCC-3は、TP121製品にコーレスミキサーでの分散処理後、さらにサンドミルでの分散処理を施して得た処理品であり、PCC-4は、紡錘形軽質炭酸カルシウム反応スラリーの脱水処理後に分散剤を添加してコーレスミキサー中での分散処理を施して得たスラリー製品中間生成物である。

10

【0028】

各物性については、次のとおりである。

(1) メディアン径：マイクロトラックSPA II型（日機装社製、レーザー式粒度分布測定計）で測定した50%平均径。

(2) SEM長径及びSEM短径：SEM（走査型電子顕微鏡）写真で観察される紡錘形又は偏三角面体形軽質炭酸カルシウム粒子の長径及び短径をデジマチックノギスで測定し、平均値を求めた。

(3) 固形分濃度：Mettler LP-16型（メトラ社製、赤外線水分計）を用い乾燥温度105で測定。

20

(4) B型粘度：ブルックフィールド粘度計（B形粘度計）を用いて25、60rpmで測定。

(5) 高速剪断粘度：熊谷理機工業社製のHi Shear Viscometer Hercules型 モデルHR-801Cを用い、カップは、Fポブを用い、スラリーに関しては、4400rpm、塗工カラーに関しては、8800rpmで測定。

【0029】

また、紙質物性は、下記方法あるいは下記方法に準拠して測定し、あるいは評価した。

歩留り : JIS P8129

灰分 : JIS P8128

白色度 : JIS P8123

30

不透明度 : JIS P8136

引張強度 : JIS P8113

白紙光沢度 : JIS P8142

印刷光沢度：インクとしてTKUG-口 0.4mlを用い、JIS P8142に準拠して測定

K&N受理性：JAPAN TAPPI No. 46に準拠して測定

インクセット性：印刷後のインクの転写をハンター白色度計により測定

RI強度（ドライピック）：RI-2印刷適正試験機を用い、50回印刷後の紙の剥け状態を目視にて5～1（数値の高いものほど良好）の5段階で評価

RI強度（ウエットピック）：湿し水で濡らした後、印刷を行い、紙の剥け状態を目視にて5～1（数値の高いものほど良好）の5段階で評価

40

【0030】

実施例1、3、4、比較例1～3

容量200リットルのコーレスミキサー（島崎製作所製）に表2に示す種類のPCCスラリー又はPCCを55部投入し、攪拌しながら、SNディスパーサント5034〔サンノブコ社製、ポリアクリル酸ナトリウム系分散剤（固形分濃度40.5%）〕を0.3部投入し、5分後に、表2に示す種類のGCCを45部投入し、炭酸カルシウム濃度を75～77重量%となるように調整してスラリー化したのち、周速25m/sで20分間分散を行った。得られたスラリーを容器容量15リットルのサンドミル（アイメックス社製、SLG-4型）で粒径1～1.4mmのガラスビーズを粉碎媒体として吐出量1.4リッ

50

トル/min、ディスク周速8m/sで分散処理した。この分散処理は、1パス毎に分散剤を0.2部投入して、合計3パス行い、その後濃度調整を行い、混合炭酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーの物性を表2に示す。

また、図1に実施例1の混合炭酸カルシウムスラリーにおける炭酸カルシウム粒子の走査型電子顕微鏡写真を、図2にこの実施例1で原料に用いたPCC-4の粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。

また、比較のため、図3に比較例2の炭酸カルシウムスラリーにおける炭酸カルシウム粒子の走査型電子顕微鏡写真を、図4にこの比較例2で原料に用いたPCC-2の粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。

これらの図より、比較例のスラリー中の炭酸カルシウムは原料のPCCの形状がほとんど残っていないのに対し、実施例の混合炭酸カルシウムスラリー中の炭酸カルシウムは原料のPCCの形状が相当保持されていることが分る。

【0031】

実施例2

分散処理を3パス行うのを4パスに変えた以外は実施例1と同様にして混合炭酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーの物性を表2に示す。

【0032】

比較例4

容量200リットルのコーレスミキサー(島崎製作所製)に表2に示す種類のGCCを100部、水を30部、ポリアクリル酸ナトリウム系分散剤(固形分濃度40.5%)を0.3部投入し、スラリー化したのち、周速25m/sで20分間分散を行った。得られたスラリーを容器容量15リットルのサンドミル(アイメックス社製、SLG-4型)で粒径1~1.4mmのガラスビーズを粉砕媒体として吐出量1.4リットル/min、ディスク周速8m/sで分散処理した。この分散処理は、1パス毎に分散剤を0.2部投入して、合計3パス行い、その後濃度調整を行い、炭酸カルシウムスラリーを得た。このスラリーの物性を表2に示す。

【0033】

参考例1、2

参考のために表1に示す原料のうち自体スラリー製品であるGCC-2及びPCC-5についてもそれぞれ同様にスラリー物性を表2に示す。

【0034】

【表2】

10

20

30

	PCC		GCC		Mix50 (μm)	PCC50 /	固形分濃度 (重量%)	B型粘度 (cP)	高速剪断粘度 (cP)	SEM長径 (μm)	R (%)
	種類	配合率 (%)	種類	配合率 (%)							
実施例 1	4	55	1	45	1.02	1.22	76.0	170	78	1.04	99
実施例 2	4	55	1	45	0.89	1.39	75.8	190	65	1.02	97
実施例 3	4	60	1	40	0.97	1.28	75.0	160	73	0.98	93
実施例 4	5	55	1	45	0.97	0.88	75.7	160	75	0.96	94
比較例 1	1	55	1	45	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	2	55	1	45	1.02	2.20	75.5	180	79	1.10	39
比較例 3	3	55	1	45	0.96	1.26	75.4	160	75	1.20	44
比較例 4	-	-	1	100	1.10	-	75.5	120	88	-	-
参考例 1	-	-	2	100	-	-	75.5	180	91	-	-
参考例 2	5	100	-	-	-	-	64.0	25	35	-	-

【0035】

応用例

実施例、比較例及び参考例の各スラリーとともに、表1に示す原料中のスラリーであるPCC-2、PCC-3及びPCC-4を参考例3、4及び5のスラリーとして用い、その各100重量部にスターチ(日本食品加工社製、#4600)7重量部とSBラテック

10

20

30

40

50

ス（JSR0692）13重量部と潤滑剤（ステアリン酸カルシウム：ノブコートC104）1.5重量部と水を加え、アンモニア水でpH調整を行い、固形分濃度55重量%の塗工カラーを調製した。この塗工カラーを市販の上質紙（80.5g/m²）にコーティングロッドで手塗りにて塗工し、105℃で2分乾燥後、20℃、湿度65%で24時間調湿を行い、スーパーカレンダー処理（線圧：100kg/cm、処理温度：55℃、処理速度：8m/分、ニップ回数：3回）を行い、紙質試験を行った。その結果を表3に示す。

【0036】

【表3】

塗料 カラー 物	固形分濃度	重量%	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	比較例3	比較例4	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
			pH	55.0	55.0	55.0	55.0	55.1	54.9	55.0	55.0	55.0	55.1	55.0
B型粘度	60rpm	cP	34	35	35	34	36	36	35	35	51	80	50	75
高速剪断粘度	880rpm	cP	4	4	4	4	4	4	4	4	5	8	5	8
塗工量		g/m ²	20.7	20.3	20.2	20.7	20.3	20.2	20.3	20.5	20.4	20.3	20.2	20.1
平滑度	Smooster	mmHg	18	17	17	17	19	18	20	21	21	26	22	27
	Bekk	秒	1650	1670	1640	1650	1630	1630	1600	1610	1590	1550	1590	1550
透気度		mmHg	31	32	30	31	29	28	30	32	33	39	34	39
白色度		%	87.1	87.2	87.4	87.1	86.5	86.4	85.1	85.0	88.8	88.4	88.5	88.7
不透明度		%	92.0	92.5	92.7	92.5	91.8	91.9	91.5	91.6	93.7	93.3	93.2	93.6
白紙光沢度		%	63.4	64.5	63.8	62.8	54.2	54.4	50.2	51.2	65.1	47.9	53.1	62.2
白紙光沢度		%	89.3	88.2	88.5	88.4	88.2	87.9	85.4	85.0	84.9	82.3	84.4	82.5
インク	1分値	%	40.6	44.7	41.1	40.0	29.2	27.5	33.5	35.8	50.8	39.9	39.4	50.1
セット	2分値	%	44.0	49.3	44.9	45.1	34.7	32.7	39.8	41.1	61.9	48.9	48.1	60.9
	3分値	%	53.3	59.7	54.2	52.1	41.5	40.2	43.2	45.2	70.0	60.6	58.3	69.5
K&N受理性		%	8.0	7.2	7.5	8.1	7.6	7.7	6.4	6.6	21.0	16.7	13.7	24.0
RI	ドライビック	-	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3
強度	ウェットビック	-	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3

【0037】

以上の結果より、実施例のスラリーは、B型粘度が低くて取り扱いやすく、作業性に優れ、高速剪断粘度とのバランスも良好であり、しかも比較例のスラリーに比し白紙光沢度や白色度やインクセット性に優れることが分る。

なお、比較例1の場合は十分な分散ができなかった。

10

20

30

40

50

【0038】

【発明の効果】

本発明の混合炭酸カルシウムスラリーは、高固形分濃度のものであって、光学特性及び印刷特性に優れ、低粘度で高速流動性が良好であり、しかも白紙光沢度や白色度やインクセツト性に優れるという顕著な効果を奏する。

本発明の塗工液組成物はこのスラリーを含有するものであり、本発明の塗工紙はこの塗工液組成物を紙基材に塗工したものであって、その特性を示すので有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の塗工用スラリーにおける炭酸カルシウム粒子の走査型電子顕微鏡写真。

10

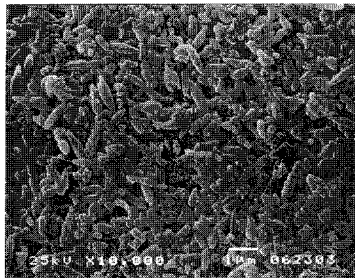
【図2】 実施例1で原料に用いたPCC-4の粒子の走査型電子顕微鏡写真。

【図3】 比較例2の炭酸カルシウムスラリーにおける炭酸カルシウム粒子の走査型電子顕微鏡写真。

【図4】 比較例2で原料に用いたPCC-2の粒子の走査型電子顕微鏡写真。

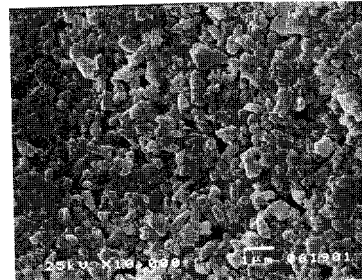
【図1】

図面代用写真



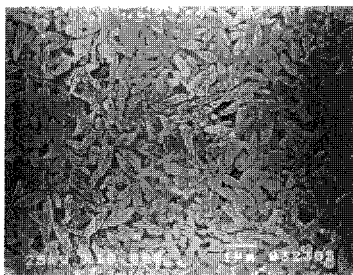
【図3】

図面代用写真



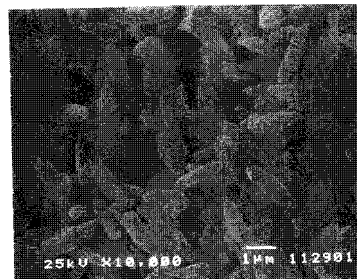
【図2】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開平04 - 185798 (JP, A)
特開昭63 - 225522 (JP, A)
特開昭62 - 087414 (JP, A)
特開昭57 - 030555 (JP, A)
特開昭53 - 081709 (JP, A)
特開昭54 - 120709 (JP, A)
特公昭55 - 011799 (JP, B1)
特開平06 - 294100 (JP, A)
特開平10 - 316419 (JP, A)
特開平11 - 335119 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F11/00-11/48
B02C17/02
C09D1/00
D21H19/38