

研究報文（日本語訳）

紙および板紙コーティングにおける レオロジーと粘度の重要性

ACA Systems Oy

ベッサ クッカム, ユルキ ラーリ

(翻訳) 新日本通商株式会社^{*1} 鈴木洋平^{*2}

Importance of Rheology and Viscosity in Paper and Board Coating

Vesa Kukkamo, CEO and Jyrki Laari, CTO

ACA Systems Oy, Outilantie 3, 83750 Sotkuma, Finland



ベッサ クッカム ユルキ ラーリ

Abstract

Market demand for coated graphical paper has declined steady as a result of electronic media. However, other coated grades such as coated board and barrier coated packaging papers and specialties are forecasted with decent growth grades. Despite of the actual market situation the operational environment and coating functionalities are under continuous investigation. Flow properties i.e. rheology plays an important overall role in optimizing runnability and quality. This paper demonstrates the importance of rheology and viscosity in paper and board coating. A focus is in high shear viscosity that has been demonstrated to be in a critical parameter in coater runnability. Its importance will be discussed both from theoretical and practical standpoints. Furthermore, a new instrument for measuring high shear viscosity fast and easy will be discussed.

Keywords : High shear measurement, Rheological properties, Viscosity, Capillary viscometer, Coating color, Coater runnability

分類 : N₀ その他（塗工）

1. はじめに

粘性は塗料において最も重要なレオロジー特性である。製紙業界の伝統的な粘度の測定方法として、回転式粘度計（Brookfield 社, Paar 社, Hercules 社など）とキャビラリー式（細管式）粘度計（ACA 社）が挙げられる。塗料の粘度は複雑な非ニュートン流体の為、その粘性はせん断速度に依存する¹⁾。低せん断速度と高せん断速度の粘性に

影響を与える因子を Table 1 にまとめた。低せん断速度では粒子構造を持つ為、表面化学的要因の影響を受ける。一方、高せん断速度ではその粒子構造が破壊され、流体力学的要因の影響を受ける (Fig. 1)。低せん断速度で測定した粘度によって、高せん断速度でのレオロジーについて結論を出す事は通常不可能であり、逆もまた同様である。

Fig. 2 に示すように、コーティングプロセスでは、せん断速度が 0 から数百万 s⁻¹ まで変化する。構造があり、表面化学的要因の影響を受ける低せん断速度の粘度は、ポンピングや混合工程での塗料の相溶性を調べる為に重要である。一方で、構造がなく、流体力学的要因の影響がある高せん断速度の粘度は、実際のコーティングの走行性にとっ

^{*1}〒666-0116 兵庫県川西市水明台 2-1-64/2-1-64

Suimeidai, Kawanishi-shi, Hyogo 666-0116, Japan

^{*2}E-mail : info@snc94.co.jp

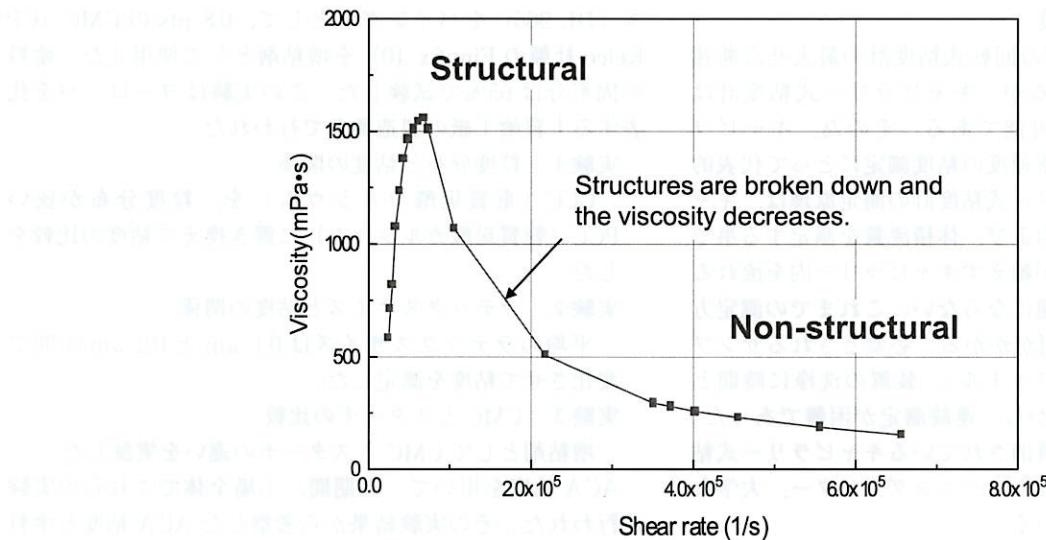


Fig. 1 Structural and non-structural viscosity.

Table 1 Governing factors in low and high shear viscosity

Surface chemistry dominates in low shear viscosity	Hydrodynamics dominate in high shear viscosity
- Van der Waals - Electrostatic Repulsion/Attraction - Steric Factors	- Particle size - Distribution of Particle size - Shape of Particles - Viscosity of Water Phase - Solid Fraction
Can be measured with Brookfield, Anton Paar and Hercules rheometers	Can be measured with capillary viscometer

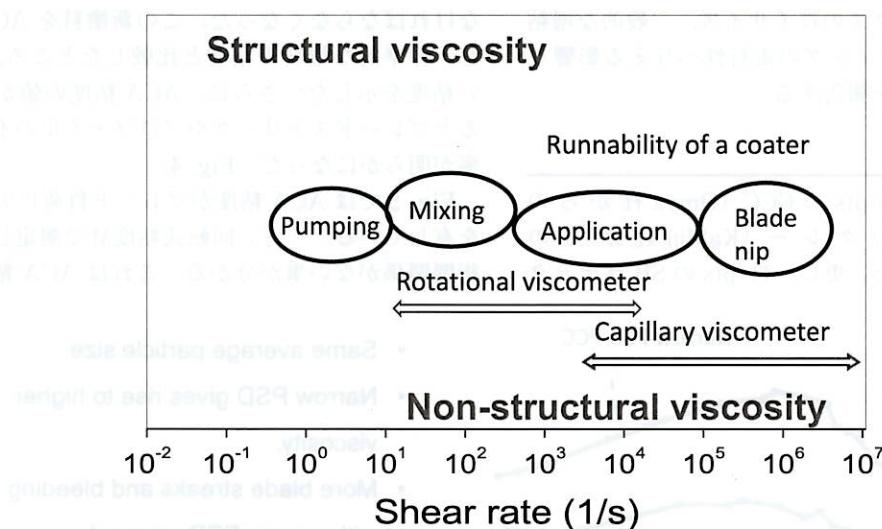


Fig. 2 Shear rate in viscosity measurement to simulate the real coating process condition.

て重要である。本稿では、コーティング品質に影響する高せん断速度での粘度、つまり、流体力学的要因の影響を受ける非構造的粘性に焦点を当てる。塗料における最も重要な流体力学的要因は以下の通りである。

- ・ 固形分（粒子の体積）
- ・ 粒子サイズ
- ・ 粒度分布
- ・ 粒子の形状

・連続相（水相）の粘度

Haake 社や Hercules 社の回転式粘度計の最大せん断速度は、約 $40,000 \text{ s}^{-1}$ であるが、キャピラリー式粘度計は $1,000,000 \text{ s}^{-1}$ まで測定が可能である。その為、キャピラリー式粘度計は、高せん断速度の粘度測定にとって代表的な方法である。キャピラリー式粘度計の測定原理は、キャピラリーの両端の圧力差および、体積流量を測定する事である。未使用のサンプルが絶えずキャピラリー内を流れる為、せん断熱は重要な問題にならない。これまでの測定方式では、1回の測定に時間がかかる、必要とされるサンプル量が非常に多い（1-2リットル）、装置の洗浄に時間と手間がかかるといった事から、連続測定が困難であった。その為、これらの問題が解消されているキャピラリー式粘度計は、現在、研究施設やトレーニングセンター、大学などで非常に多く普及している。

キャピラリー式粘度計のパイオニアである ACA Systems 社は、流体力学的条件下で迅速かつ簡易的に塗料の粘度を測定する為に、ACA AX-100を開発した。回転式粘度計では構造のある低せん断速度の粘度（※以後、低せん断粘度と記載）しか測定できない。また、従来のハイシェア粘度計の場合でも、測定可能なせん断速度は $200,000 \text{ s}^{-1}$ 程度の中せん断速度であり、構造のあるところと、無いところが両立している状態である。AX-100は、せん断速度 $750,000 \text{ s}^{-1}$ の高せん断速度下での非構造の粘度の測定が可能である。これを塗料の標準的な粘度測定と定義付けしており、この測定基準を、TAPPI の新たな標準方式として提案している（高せん断速度による非構造の粘性粘度 ※以後、ACA 粘度と記載する）。

また以前より、流体力学的粘度測定が簡易になった為、測定方法の重要性を見直す流れが起きている。本稿では、顔料の粒度分布やラテックスの粒子サイズ、一般的な増粘剤が、ACA 粘度とコーティングの走行性へ与える影響などについて実験した内容を報告する。

2. 実験方法

実験した塗料は、80 pts の GCC (Omya 社からの Hydrocrab 90)、20 pts の クレー (KaMin 社からの Hydraglos90) を使用した。更に、11 pts の SB ラテック

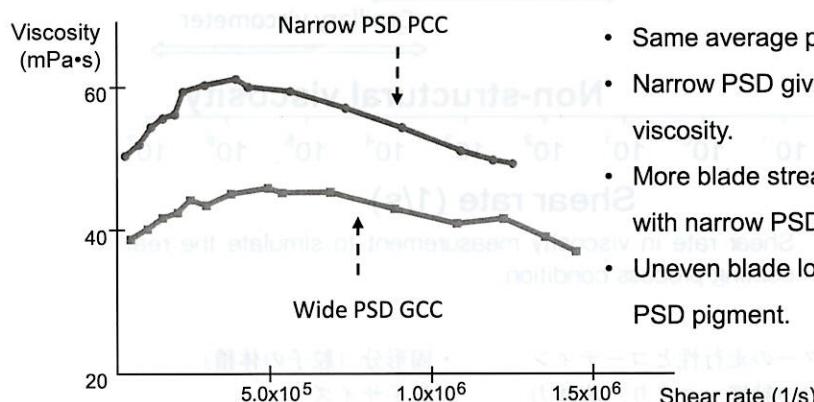


Fig. 3 Effect of filler particle size distribution (PSD) on viscosity (measured by ACA viscometer).

ス (DL 966) をバインダーとして、0.8 pts の CMC (CP Kelco 社製の Finnfix 10) を増粘剤として使用した。塗料の固形分は 65% で試験した。この実験はヨーロッパを代表する上質塗工紙の製造業者で行われた。

実験① 粒度分布と粘度の関係

GCC（重質炭酸カルシウム）を、粒度分布が狭い PCC（軽質炭酸カルシウム）に置き換えて粘度の比較をした。

実験② ラテックスサイズと粘度の関係

平均のラテックスサイズは $0.1 \mu\text{m}$ と $0.2 \mu\text{m}$ の間で変化させて粘度を測定した。

実験③ CMC とスターチの比較

増粘剤として CMC とスターチの違いを実証した。

ACA 粘度を用いて、長期間、工場全体でこれらの実験が行われた。その実験結果から考察した ACA 粘度と塗料の原料、配合の関係について、下記に詳細に論じる。

3. 結果と考察

3.1 実験①：粒度分布と粘度の関係

Fig. 3 は ACA のキャピラリー式粘度計で測定された高せん断粘度曲線を示している。平均粒子サイズは同じだが、粒子分布 (PSD) が広い GCC を、粒度分布が狭い PCC に置き換える事で、粘度が高くなる事が分かる。

ACA 粘度とブレード負荷によるトラブルについての実例を紹介する。ある大手コート紙の製造業者が新たに開発した新塗料について、実際にマシンでコーティングテストを行った。テスト中、回転式粘度計を用いて、新塗料の粘度を測定し、標準的な塗料の粘度と同じレベルになるよう粘度を調整していた。しかし、主にブレードストリーカにより、調整中に走行性が悪くなったり、テストを中止しなければならなくなったりした。この新塗料を ACA 粘度で分析し、標準的な塗料の粘度と比較したところ、30～40% 高い粘度を示した。さらに、ACA 粘度の値が一定値を超えるとブレードストリーカやプロファイルの不良が発生する事が明らかになった (Fig. 4)。

Fig. 5 では ACA 粘度がブレード負荷に大きな相関関係を有している。一方、回転式粘度計で測定した粘度は全く相関関係がない事が分かる。これは ACA 粘度が流体力学

- Same average particle size.
- Narrow PSD gives rise to higher viscosity.
- More blade streaks and bleeding with narrow PSD pigment.
- Uneven blade loads with narrow PSD pigment.

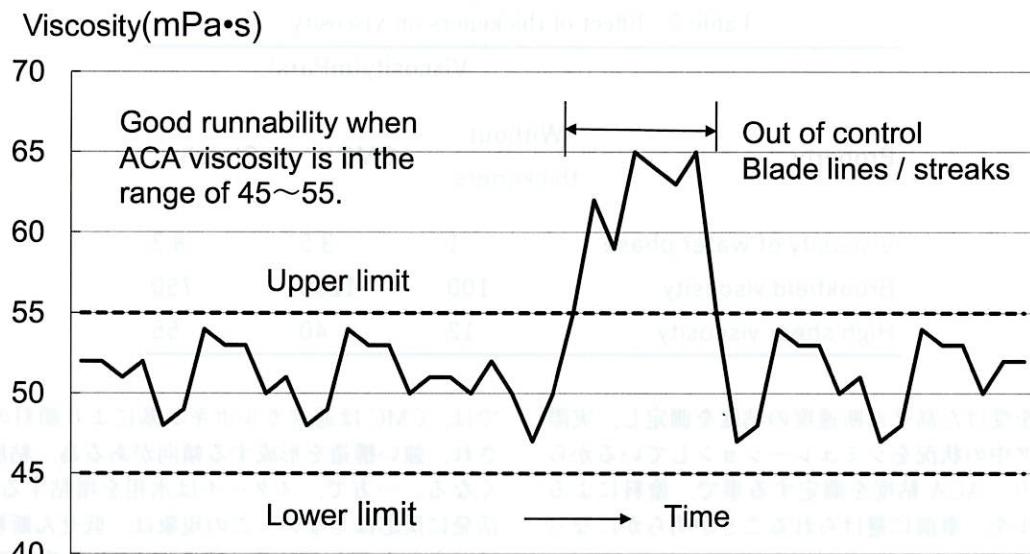


Fig. 4 Industrial example of ideal viscosity and deviation.

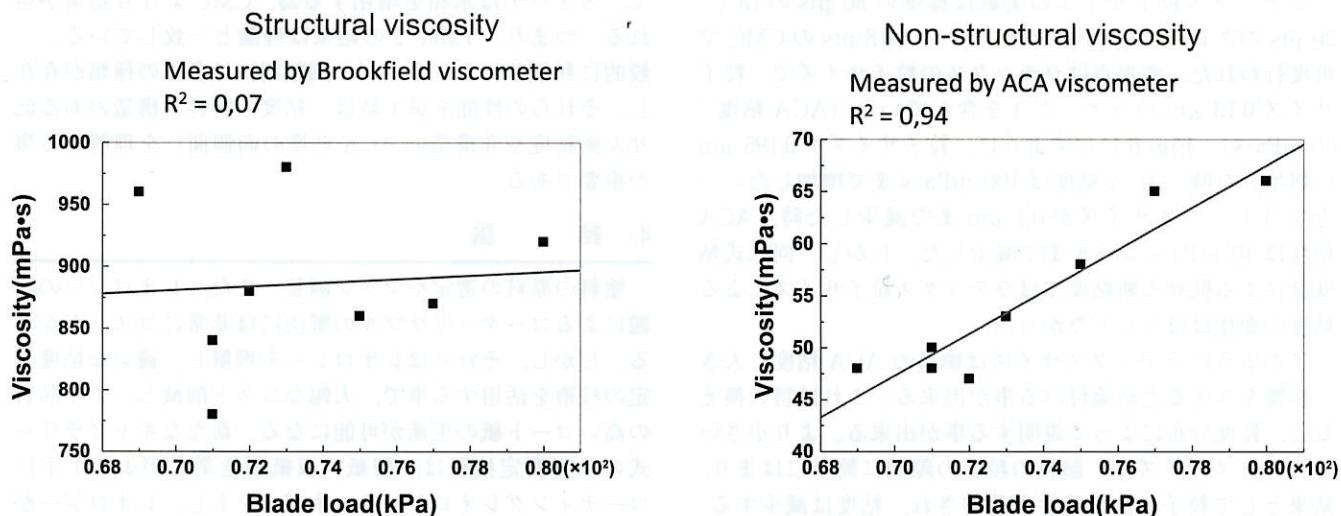
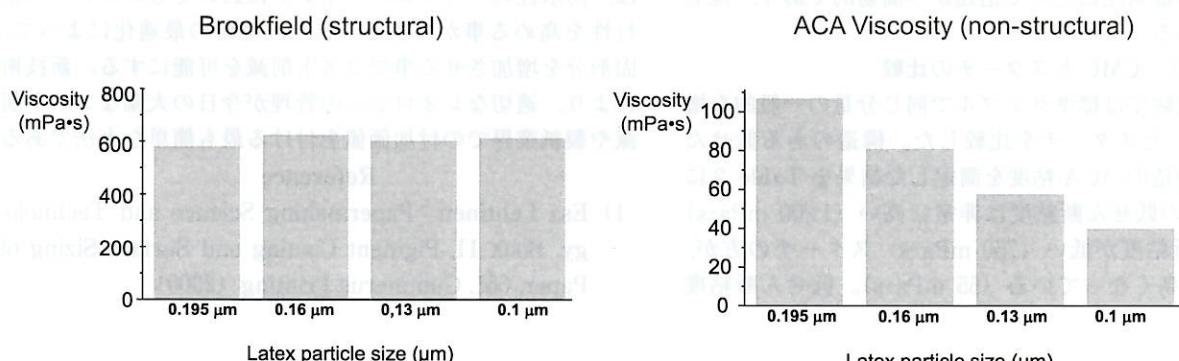


Fig. 5 Viscosity and blade load (runnability). Non-structural viscosity has a very high correlation with the actual coating process.



Brookfield (low shear): Viscosity is the same regardless of the size of latex particles.

Capillary (high shear): Viscosity decreases strongly with decreasing particle size.

- Smaller particles fit easier between pigment particles
- Possible to increase solids with smaller particle size latex

Fig. 6 Effect of latex particle size on viscosity.

Table 2 Effect of thickeners on viscosity

Property	Viscosity(mPa·s)		
	Without thickeners	CMC	Starch
Viscosity of water phase	1	3.5	8.3
Brookfield viscosity	100	1200	750
High shear viscosity	12	40	55

的要因の影響を受けた高せん断速度の粘度を測定し、実際のコーティング中の状況をシミュレーションしているからである。つまり、ACA粘度を測定する事で、塗料によるマシントラブルを、事前に避けられることが明らかになつた。

3.2 実験②：ラテックスサイズと粘度の関係

ラテックス粒子サイズの実験は標準の80 pts のGCC, 20 pts のクレー, 11 pts のラテックス, 0.8 pts のCMCで再度行われた。変更点はラテックスの粒子サイズで、粒子サイズ0.13 μmのラテックスを含んでいた(ACA粘度: 60 mPa·s)。Fig. 6に示すように、粒子サイズが0.195 μmに増加した時、ACA粘度は100 mPa·sまで増加した。一方でラテックスサイズが0.1 μmまで減少した時、ACA粘度は40 mPa·sレベルまで減少した。しかし、回転式粘度計による低せん断粘度ではラテックス粒子サイズによる粘度の変化はほとんどなかった。

このようにラテックスサイズは塗料のACA粘度に大きく影響を与えると結論付ける事が出来る。これは言い換えると、粒度分布によって説明する事が出来る。より小さいラテックスサイズは、顔料の粒子の隙間に簡単につまり、結果として粒子の流動特性が改善され、粘度は減少する。ラテックス粒子サイズの最適化は、接着力や光学的特性や印刷特性を同時に考慮する必要があるが、固形分の増加とレオロジーの最適化にとって迅速かつ簡易的であり、現実的な方法である。

3.3 実験③：CMCと starch の比較

増粘剤の実験では標準サンプルで同じ分量の一般的な増粘剤(CMC)とstarchを比較した。構造のある低せん断粘度と非構造のACA粘度を測定した結果をTable 2に示す。CMCの低せん断粘度は非常に高い(1,200 mPa·s)が、低せん断粘度が低い(750 mPa·s) starchの方が、ACA粘度は高くなっている(55 mPa·s)。低せん断粘度

では、CMCは通常カルボキシ基により顔料の表面で吸着され、強い構造を形成する傾向がある為、粘度が非常に高くなる。一方で、スターチは水相を増粘する為、CMC程活発に反応はしない。この現象は、低せん断粘度の結果にはっきりと現れている。また、ACA粘度を測定する場合、CMCは構造が破壊されている為、効果が薄くなる。一方で、スターチは水相を増粘する為、CMCよりも効果が現れる。つまり、Table 2の結果は理論と一致している。一般的に利用されるレオロジー調整剤には多くの種類が存在し、それらの性能を試す時は、粘度の特性(構造のある低せん断粘度や非構造のACA粘度の両側面)を理解する事が重要である。

4. 結論

塗料の原料の選定やマシン調整、また、レオロジーの問題によるコーダートラブルの解決には非常にコストがかかる。しかし、それらはレオロジーを理解し、適切な粘度測定の技術を活用する事で、大幅なコスト削減と、より品質の高いコート紙の生産が可能になる。新たなキャピラリー式の粘度測定技術は、製紙/板紙製造業者がより上手にコーティングレオロジーをマネジメントし、レオロジーが原因で起きるコーティング問題の解消を可能にする。また流体力学的要因の影響を受けたACA粘度の基本的な理解は、防水性のバリアコーティングにおいてもコーダーの走行性を高める事ができる。また、塗料の最適化によって、固形分を増加させる事でコスト削減を可能にする。新技術により、適切なレオロジーの管理が今日の大幅なコスト削減や製紙業界での付加価値を付ける最も簡単な方法である。

Reference

- 1) Esa Lehtinen : Papermaking Science and Technology, Book 11, Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, 661, Gummerus Printing (2000)