

アコヤガイ廃貝殻を利用したインクジェット用紙の開発

高橋雅樹*¹ 福垣内暁*²

Development of Inkjet Printing Paper Using Powder of Akoya Pearl Oyster Shell as Pigments

TAKAHASHI Masaki and FUKUGAICHI Satoru

アコヤガイ廃貝殻より貝殻内部の真珠層を単離し、粉碎処理により真珠層微粉体を調製した。この真珠層微粉体を原料に、水または水・メタノール混合液中に分散させたスラリーとし、攪拌中に所定量のリン酸水溶液を滴下する処理を行った結果、原料のアラゴナイト型炭酸カルシウムからリン酸カルシウム系化合物が生成した。このリン酸カルシウム系化合物は多孔質形状を有し、インクジェット印刷用紙のインク受理層を形成する顔料として適用できる。

キーワード：真珠貝殻、炭酸カルシウム、リン酸処理、多孔質顔料、インクジェット印刷用紙、インク受理層

はじめに

実験方法

愛媛県において、真珠養殖は生産量が全国第1位をしめる主要産業のひとつである。しかし、真珠採取後には年間1000トンものアコヤガイ廃貝殻が発生し、一部は再利用されているものの、その大部分はコストをかけて廃棄処分しているのが現状である。

一方、近年の印刷技術の向上から、一般家庭においても、写真などインクジェットプリンターを用いた印刷が容易に行えるようになり、安価で高機能なインクジェット印刷用紙のニーズが高まっている。インクジェット印刷用紙では、印刷時に水溶性インクを紙の表面で素早く吸収し定着する必要があるため、このために紙の表面にはインク受理層として、多孔質顔料である非晶質シリカを塗工しているものが一般的である。しかし、非晶質シリカの利用は、コスト高の要因となっており、また非晶構造特有の微粉化と触媒的作用からの作業者の健康被害が懸念されるため、国内で大量に産出する安価な炭酸カルシウムによる代替品の開発が検討されている¹⁾。

真珠養殖で排出されるアコヤガイ廃貝殻は、内部が白色の真珠層と呼ばれ、真珠と同じく板状の炭酸カルシウムが主成分の層状構造を形成している。我々は、アコヤガイ廃貝殻の機能材料化の研究過程で、単離した真珠層微粉体を原料に、常温下においてリン酸処理することで、BET比表面積値が50倍以上に増大する現象を発見した。得られたカルシウム系化合物は、多孔質形態を有しており、吸水性に優れることから、インクジェット印刷用紙における非晶質シリカの代替顔料としての利用が大いに期待される。

本研究では、この多孔質粒子をインクジェット印刷用塗工紙の顔料として利用するために、製造条件の最適化を行うと同時に、実際に紙に塗工することでインクジェット印刷用紙としての品質評価を行った。

1. 真珠層微粉体のリン酸処理

アコヤガイ貝殻の真珠層を、アトライタ(MAISE-X:日本コークス工業(株)製)を用いた1時間の湿式粉碎により、平均粒径 $1.81\mu\text{m}$ 、最大粒径 $11\mu\text{m}$ 以下に微細化し、これをリン酸処理の原料とした。

この真珠層微粉体100gを5L容のプラスチック製ビーカーに入れ、分散媒として蒸留水2000mlを加えた。ホモジナイザー(ULTRA-TURRAX T25:IKA社製)を用いて、ビーカー内の真珠層微粉体を分散させたスラリーを攪拌させながら、炭酸カルシウム中のカルシウム(Ca)とリン酸中のリン(P)のモル比(Ca/Pモル比)が2.0となるように、0.5Mリン酸水溶液1000mlを、チューブポンプ(RP-CF3:古江サイエンス(株)製)で12ml/分の速度でビーカー内に滴下した。リン酸の添加後は、直ちに遠心分離により試料を回収し、その後水洗・乾燥して白色顔料を得た。

一方で、リン酸処理における分散媒として、蒸留水の代わりに、メタノール・蒸留水の混合液を使用した場合についても、同様の方法でリン酸処理を行った。メタノールと蒸留水の混合比は、メタノール100%(メタノール2000ml)からメタノール80%(蒸留水400ml+メタノール1600ml)まで5%ずつ変更した。

得られた試料の特性評価としては、粒度分析計(MicrotracUPA:日機装(株)製)による粒度分布測定、X線回折装置(Ultima: 株式会社リガク製)による結晶構造解析、走査型電子顕微鏡(JSM-5510LV・JSM-6335F:日本電子(株)製)による形態観察、及び比表面積測定装置(AUTOSORB-1:QUANTA CROME社製)によるBET比表面積測定を行った。

2. 真珠層顔料塗工紙の調製

リン酸処理により得られた真珠層由来顔料100重量部に対して、バインダーとして市販ポリビニルアルコール

*¹ 紙産業技術センター *² 技術開発部

この研究は、「アコヤガイ廃貝殻を利用したインクジェット用紙の開発研究」の予算で実施した。

7重量部、ウレタン系樹脂 13重量部、及びエチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂 13重量部を加え、さらに定着剤としてアリルアミン系カチオン性樹脂 13重量部を加えて混合し、固形分濃度が 16~25wt%の塗料を調製した。調製した塗料を、坪量 135g/m²の上質紙を基材に、手塗ロッドバーにより乾燥後の塗工量が 5g/m²となるように平滑に塗工した後、105 で1分間乾燥し、インクジェット印刷用塗工紙を作製した。

さらに、より塗工精度の高い塗工紙を試作するために、マルチコーター(TM-MC:株)ヒラノテクシード製)による連続塗工を行った。塗工方式はコマダイレクト方式を採用し、坪量 90g/m²の上質紙を基材に、塗工量が 10g/m²となるように、塗料の固形分濃度に応じてコマギャップを調整した。ラインスピードは 3m/分、乾燥温度は 1室 100 ・ 2室 110 ・ 3室 110 とした。

3. 真珠層顔料塗工紙のインクジェット印刷適性評価

真珠層顔料塗工紙に対し、インクジェットプリンター(EP-302:セイコーエプソン(株)製)を用いて、テストパターンを印刷し、インクジェット印刷適性を評価した。評価項目は、インク吸水性・発色の鮮明さ・にじみの有無の3項目とした。

インク吸水性は、シアン(C)・マゼンタ(M)・イエロー(Y)・ブラック(K)の各ベタ印刷部分について、印刷直後のインク吸収性を目視で観察した。表面に残留したインクが全く認められず、吸収が非常に速いものを「**○**」、表面に残留したインクがほぼ認められず、吸収が速いものを「**△**」、インクの吸収が遅く、印刷部の表面に残留インクが認められるものを「**×**」とした。

発色の鮮明さは、C・M・Y・Kの各ベタ印刷部分及び写真画像印刷部分について、発色を目視で評価した。発色特性が良好なものを「**○**」、事実上問題ない範囲で良好なものを「**△**」、事実上問題があるものを「**×**」とした。加えて、色彩評価システム(COLOR-7s AUCOLOR:倉敷紡績(株)製)によりベタ印刷部分の色濃度(K/S 値)を測定した。

にじみの有無は、C・M・Y・Kのベタ印刷部分に白抜文字を印字し、印字部分のにじみを目視で評価した。にじみが全く認められないものを「**○**」、にじみがわずかに認められるものを「**△**」、にじみが明確に認められるものを「**×**」とした。

結果と考察

1. 真珠層微粉体のリン酸処理

図1に、各リン酸処理試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。我々は、a)に示す真珠層微粉体を原料に、蒸留水を分散媒とし、攪拌中にリン酸を滴下する方法により、b)に示す多孔質形状の粒子が生成することを見出した。しかし、多孔質形状の生成とともに、粒子が巨大化する

弊害も認められたため、その解決策を検討した結果、真珠層微粉体の分散媒を、蒸留水からメタノール・水混合

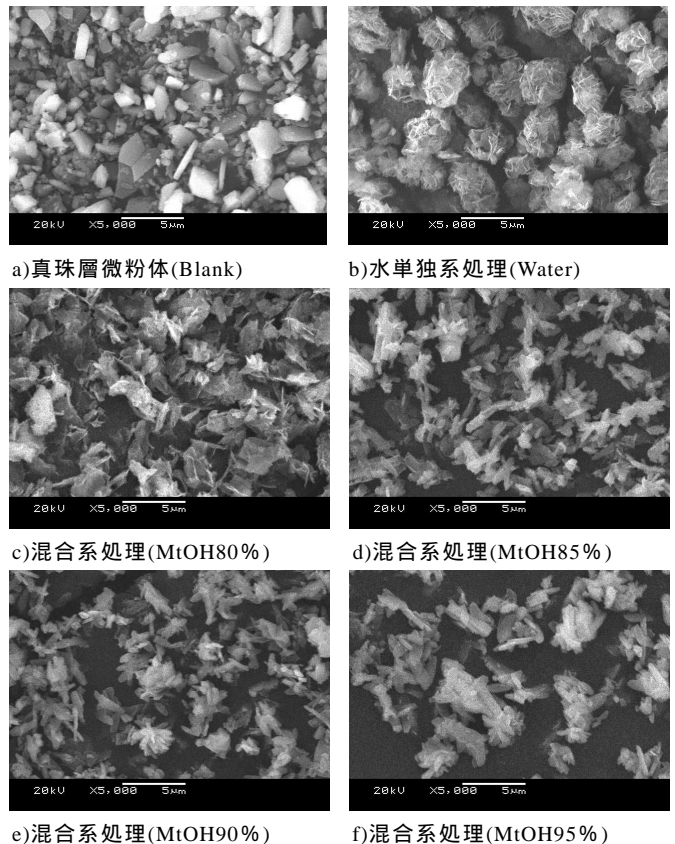


図1 リン酸処理試料の走査型電子顕微鏡写真

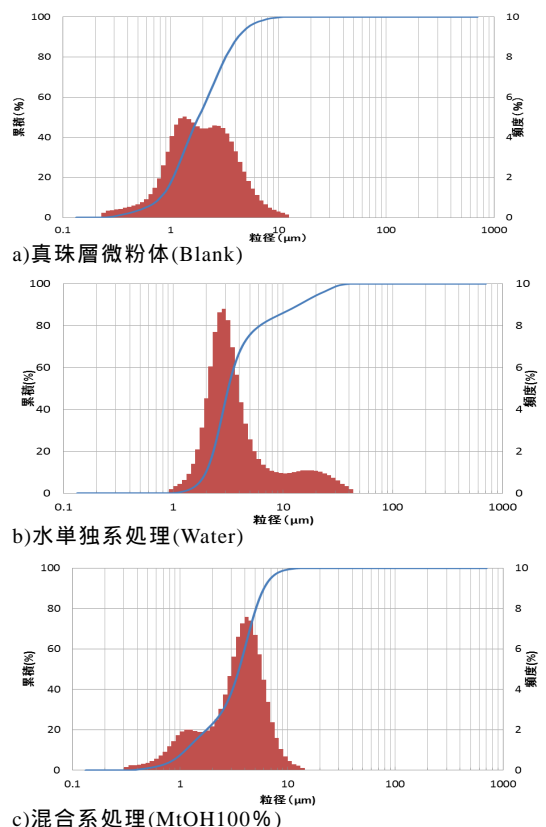


図2 リン酸処理試料の粒径分布液に変更することで、c)~f)に示すように、メタノールと水の混合比により様々な形状の粒子が生成することを見出した。図2に、主要な試料の粒径分布を示す。

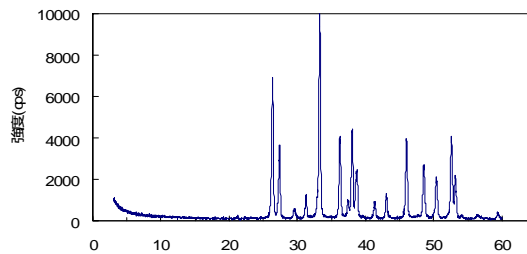
表 1 に、各リン酸処理試料の平均粒径及び B E T 比表面積を示す。平均粒径は、水単独系リン酸処理(Water)では未処理(Blank)に比較して極端に肥大化しているが、メタノール・水混合系の分散媒を使用した場合は、リン酸処理に伴う粒子の巨大化を阻止できることを確認した。B E T 比表面積についても、水単独系リン酸処理(Water)に比較して、メタノール・水混合系のリン酸処理では比表面積は小さいが、未処理(Blank)に比較して開始時の水の混合比率が高くなるほど、比表面積は徐々に大きくなる傾向が認められた。この要因としては、メタノールが粒子のリン酸との反応に対して阻害的に作用することで、メタノール分散媒中に、反応物質であるリン酸とともに、反応場となる水を添加することで、粒子表面のリン酸との反応を制御できたと考えた。

表 1 リン酸処理試料の平均粒径及び B E T 比表面積

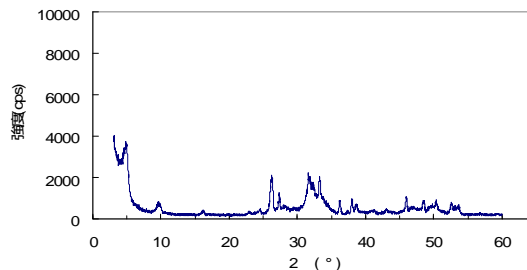
処理条件	平均粒径 (μm)	B E T 比表面積 (m^2/g)
水単独系処理(Water)	16.44	61.9
混合系処理(MtOH80%)	6.70	53.7
混合系処理(MtOH85%)	3.29	13.6
混合系処理(MtOH90%)	3.50	10.7
混合系処理(MtOH95%)	3.10	5.1
混合系処理(MtOH100%)	2.89	4.4
未処理(Blank)	1.81	3.1

図 3 に、各リン酸処理試料の X 線回折パターンを示す。混合系処理の MtOH95% と MtOH100% については、e)MtOH90% とほとんど変わらないために省略した。図 3 の b)水単独系処理と c)混合系処理(MtOH80%)の X 線回折パターンにおいては、 $2\theta = 5^\circ, 9^\circ, 16^\circ$ 、及び 32° 付近にピークを確認できる。この結果から、水単独系及び水の混合比率が高い条件では、リン酸八カルシウム(O C P)の生成が示唆された。さらに、c)混合系処理(MtOH80%)では、 $2\theta = 28^\circ \sim 29^\circ, 31^\circ \sim 32^\circ, 40^\circ, 47^\circ$ 及び 49° 付近にもピークを確認でき、ハイドロキシアパタイト(H A p)の生成が示唆された。しかし、a)真珠層微粉体の炭酸カルシウム(アラゴナイト)に相当するピークも残存することから、生成した O C P 及び H A p は未反応のアラゴナイトと共存していると考えられる。

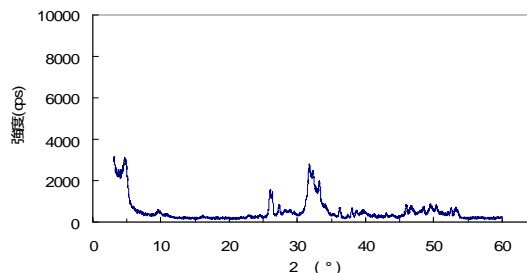
一方、図 3 の d)及び e)に示すメタノール混合比率の高いメタノール・水混合系処理試料では、O C P に相当するピークは確認できず、O C P は生成していないと考えられる。d)及び e)では、 $2\theta = 13^\circ, 28.5^\circ, 30.5^\circ, 32^\circ \sim 33^\circ, 47.5^\circ, 49.5^\circ$ 及び 53° 付近にピークを確認でき、リン酸水素カルシウム(D C P)の生成が示唆された。特に d)混合系処理(MtOH85%)では、 $2\theta = 11^\circ$ などの H A p に相当するピークも認められることから、D C P、H A p 及びアラゴナイトが混在していると考えられる。



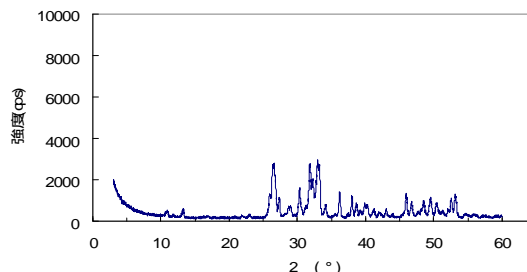
a)真珠層微粉体(Blank)



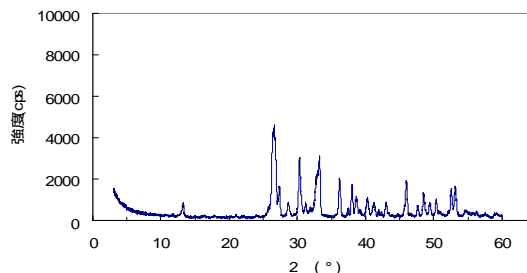
b)水単独系処理(Water)



c)混合系処理(MtOH80%)



d)混合系処理(MtOH85%)



e)混合系処理(MtOH90%)

図 3 リン酸処理試料の X 線回折パターン

2. 真珠層顔料塗工紙のインクジェット印刷適性評価

表 2 に、リン酸処理試料を顔料として作製したインクジェット印刷用塗工紙における、インクジェット印刷適性の評価結果を示す。未処理(Blank)に比較して、リン酸処理試料では、水単独系及び混合系処理のいずれにおいても良好な評価結果となっているが、特にメタノール・水混合系処理のうち MtOH85% と 90% が、インク吸収性・発色の鮮明さ・にじみの有無の 3 項目全てにおいて良好な結果となった。水単独系試料では、発色の鮮明さ

が劣る傾向が認められた。

表 2 真珠層顔料塗工紙のインクジェット印刷適性評価

処理条件	インク 吸収性	発色の 鮮明さ	にじみ の有無
水単独系処理(Water)			
混合系処理(MtOH80%)			
混合系処理(MtOH85%)			
混合系処理(MtOH90%)			
混合系処理(MtOH95%)			
混合系処理(MtOH100%)			
未処理(Blank)			
非晶質シリカ(Silica)			

発色の鮮明さの評価として、図 4 に色濃度(K/S 値)の測定結果を示す。C(シアン)・M(マゼンタ)・Y(イエロー)・K(ブラック)の4色全てにおいて、色濃度が最も高い非晶質シリカ(Silica)に比較すると、水単独系試料(Water)では極端に数値が低い結果となった。混合系処理(MtOH90%)試料では、非晶質シリカからは劣るものの、真珠層顔料の中では最も高いレベルの数値を示した。

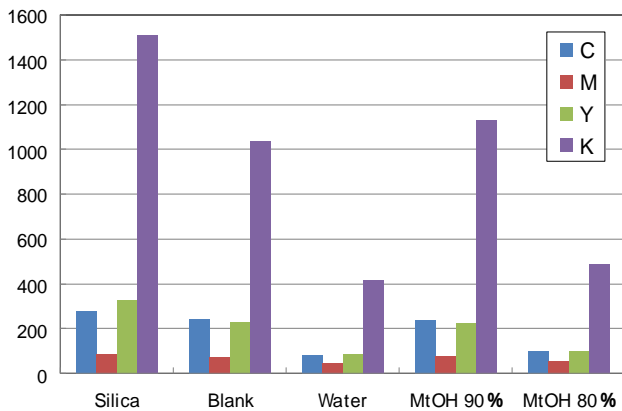


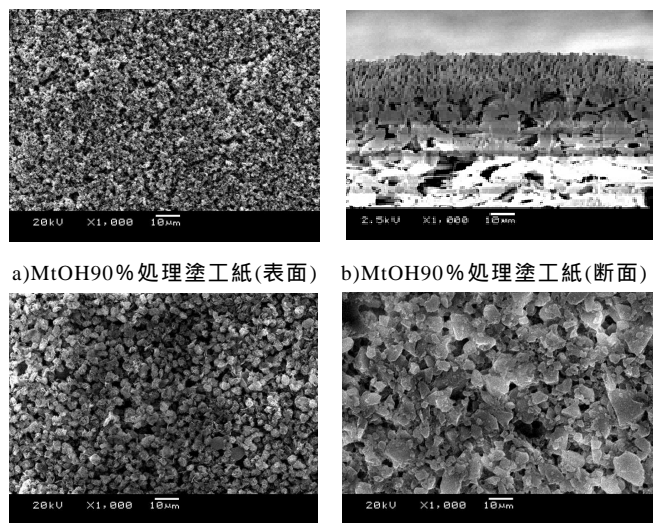
図 4 ベタ印刷部の色濃度(K/S 値)

図 5 に、リン酸処理試料を顔料として作製したインクジェット印刷用塗工紙の走査型電子顕微鏡写真を示す。a)と b)に示す混合系処理(MtOH90%)で得られた顔料を使用した塗工紙は、d)に示す非晶質シリカを顔料に使用した塗工紙とは、塗工層の形態が大きく異なることが確認できる。

リン酸処理真珠層を顔料とした塗工紙は、個々の顔料粒子で形成する3次元の多孔質な塗工層構造がインク受層として作用している。このため、一粒子の比表面積が数十倍大きい非晶質シリカを顔料に使用する場合に比較して、塗工層表面でインクを定着させる作用が弱く、塗工層の顔料粒子間の空隙が大きいと、インクが塗工層

の内部にまで沈降し、インクジェット印刷時の発色の鮮明さが損なわれる傾向にあった。この傾向は、特に c)に示す水単独系でのリン酸処理試料において顕著であった。しかし、メタノール・水混合系でのリン酸処理により、粉碎真珠層粒子の粒径と多孔質化を制御することで、適度な大きさの空隙を塗工層内に形成することができた。

表 3 に、自動細孔測定装置(CFP-1500AEX-*:Porous Material 社製)で測定したインクジェット印刷用塗工紙の細孔径を示す。混合系処理(MtOH90%)の顔料を使用した塗工紙は、水単独系処理の顔料を使用した塗工紙と比較して、塗工層に形成される細孔(空隙)が小さいことが確認できる。この理由により、混合系処理(MtOH90%)顔料の塗工紙は、インクジェット印刷時に塗工層表面に定着するインク量が、水単独系処理顔料の塗工紙よりも多くなり、図 4 の発色の鮮明さに相当する色濃度(K/S 値)が、非晶質シリカの塗工紙に近いレベルが得られたと考えられる。



a)MtOH90%処理塗工紙(表面) b)MtOH90%処理塗工紙(断面)
c)水系処理塗工紙(表面) d)非晶質シリカ塗工紙(表面)

図 5 インクジェット印刷用塗工紙の走査型電子顕微鏡写真

表 3 インクジェット印刷用塗工紙の細孔径

処理条件	最大細孔径 (μm)	平均細孔径 (μm)
水単独系処理(Water)	2.38	0.64
混合系処理(MtOH90%)	1.24	0.40
非晶質シリカ(Silica)	3.13	0.79

ま と め

(1)アトライタにより微細化した真珠層微粉体に対し、各種条件でリン酸処理を行った。リン酸処理時に試料の粒径が肥大化する傾向が認められたが、分散媒の組成を検討することで、粒子の肥大化を阻止した状態で粒

子形状の多孔質化が行えることを確認した。

- (2)各種条件で調製したリン酸処理試料について、インクジェット印刷用の塗料化を検討し、インクの定着に適したインクジェット印刷用の塗料組成を確立した。
- (3)各種インクジェット印刷用塗料を、上質紙を基材に塗工し、塗工量の異なる各種インクジェット印刷用紙を試作した。染料インクを使用するインクジェットプリンターで印刷を行い、印刷状態を評価した結果、真珠層試料はリン酸処理を行うことで、インクジェット印刷適性が向上していることを確認した。

文 献

- 1)江前敏晴,森陽太:インクジェット紙の分析手法と開発の最新動向,紙パルプ技術タイムス,53-1,71-79(2010).