

塗工層の構造解析 ()

三井化学(株) 早野 三郎、高野 弘二、鎌田 一則
 東京大学 寺元 学、江前 敏晴、尾鍋 史彦

Structural analysis of coated layer()

MITSUI CHEM. INC. S. Hayano, K. Takano. and K. Kamada
 THE UNIV. OF TOKYO M. Teramoto, T. Enomae and F. Onabe

The development of print gloss immediately after printing was examined by Dynamic Gloss-Meter(DGM) and CCD camera, and was found to be substantially in close relation with the change of surface roughness of ink layer which result from the generation of the split pattern on printing, followed by its leveling process. The influence of the structural factors of coated layer(i.e. surface roughness, pore size and porosity, etc.) on the leveling process will be reported and discussed.

Keyword print gloss, dynamic gloss meter, split pattern, ink leveling, coated paper

1. はじめに

塗工層構造における印刷光沢発現性は、表面粗さ、インキの浸透挙動などの要因が関係していることが一般に言われている¹⁾²⁾。我々は前報³⁾において、水中におけるラテックスポリマーフィルムとソルベント(インキ溶剤)の間の二液法接触角が白紙光沢と負相関し、かつ印刷光沢発現性($G = \text{印刷光沢} - \text{白紙光沢}$)と正相関することを報告した。今回は、前報の中で使用したラテックス2種を用いて、塗工層中のバインダー量やカレンダー条件を変えた中で、印刷直後からの印刷光沢経時変化(=動的印刷光沢と呼ぶ)がどのように変化しているかを調べた結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

ラテックスは、前報で使用したラテックス9種の中から、ラテックスフィルム接触角(二液法接触角)が最小と最大であったサンプルno. 3とno. 7を選び以下の実験に使用した(表1)。表2および3のようにラテックス添加部数4水準でクレー系のカラーを調製し、上質紙にドクターブレードを用いて塗工した(塗工量 1.5 g/m^2)。調湿後、2水準(60、100 kgf/cm)のスーパーカレンダー処理及び未カレンダー(記号では0 kgf/cm)の計3水準により計24種の塗工紙を作製した。以下これらのサンプル紙は「ラテックスno. - 添加部数(部) - カレンダー圧kgf/cm」の様に表示する。

表1、ラテックスサンプル

Sample	Bd	St	MMA	AN	F	粒子径 /nm	gel %	接触角		
								水 α	Solv. β	2液 θ
no. 3	35	45	15	0	5	100	31	94	9	48
no. 7	35	30	15	15	5	100	98	62	5	154

表2、カラー組成

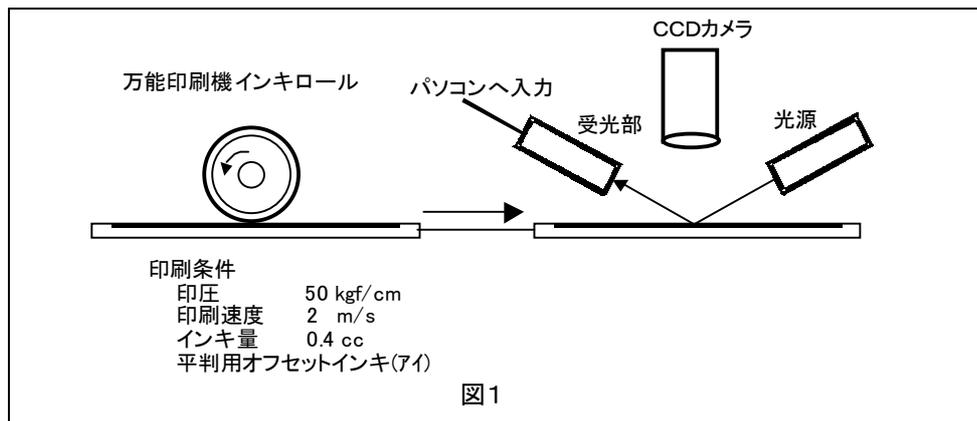
UW-90	100	部
スターチ	3	
ラテックス	18,13,10,8	
分散剤	0.1	
NaOH	0.1	
固形分62% PH9		

表3、塗工条件

原紙	104.7	g/m^2
塗工量	15	g/m^2
乾燥	150	$^{\circ}C$
カレンダー	0,60,100	kg/cm $50^{\circ}C$

2.2 動的印刷光沢測定

図1のように万能印刷機（熊谷理器工業株製）の終端に光沢計（ 75° ：村上式）を設置した動的印刷光沢測定装置（DGM：ダイナミックグロスメーター）を用い、インキはオフセット平判用藍インキを用い、練りロールへの盛り量0.4ccを標準とし4cm幅ロール、50kgf、2m/sの条件で印刷した。印刷の後、直ちに試料を光沢計に載せ光沢の変化を測定した。5秒後～600秒後までの印刷光沢値をパソコンに取り込み、データをグラフ化した。表面形状変化はCCDカメラで撮影し、画像は、ビデオにいったん取り込んだ後、10秒、60、600秒後の画像を出力し比較した。



2.3 塗工層の空隙率、細孔径の測定

水銀圧入式のポロシメーター（Micromeritics Poresizer9310）を用いて、塗工紙サンプルと原紙の細孔分布を測定し、その比較により、細孔径20nm～90nmの範囲の細孔分布を塗工紙由来とみなして、塗工紙サンプルの塗工層の細孔容積と細孔径を測定した。空隙率は細孔容積から、クレーの真比重を2.6、ラテックスとデンプンの比重を1として算出した。

2.4 白紙面の表面粗さ

レーザー共焦点顕微鏡（ライカTCS NT）を用いて1mm×1mm範囲の平均粗さRaを調べた。

3 結果

3.1 DGMによる動的印刷光沢の測定結果

表4に、DGMによって今回得られた測定結果（印刷後25秒、および600秒）を示す。以下にインキ盛り量、ラテックス部数、カレンダー圧を変えた場合について結果を紹介する。

表4、測定結果

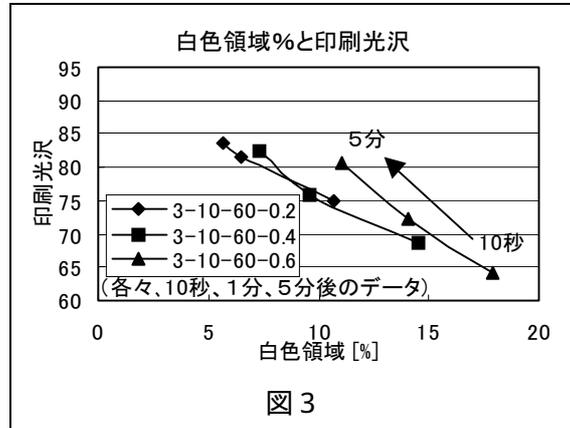
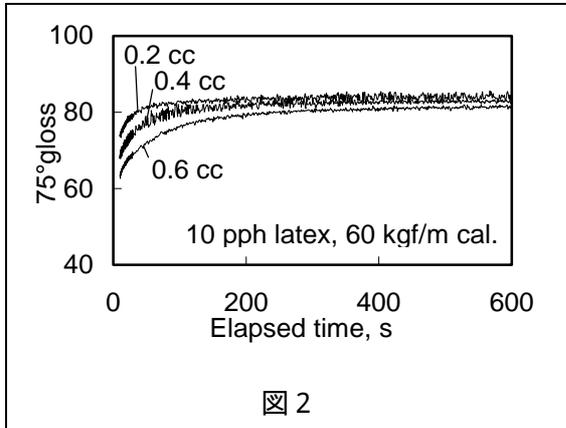
サンプル	ラテックス (部)	カレンダー (kg)	インキ量 (cc)	白紙光沢	Ra μm	動的印刷光沢		転移量 (g/m^2)
						25秒後	600秒後	
3	18	0	0.4	36.0	3.69	81.3	77.0	3.45
3	13	0	0.4	43.9	3.57	79.4	76.0	3.51
3	10	0	0.4	49.2	3.46	75.5	76.6	3.35
3	8	0	0.4	49.8	3.31	74.0	75.4	3.36
7	18	0	0.4	34.5	3.70	84.2	86.8	3.52
7	13	0	0.4	42.1	3.44	85.7	83.7	3.31
7	10	0	0.4	47.1	3.45	81.3	82.0	3.17
7	8	0	0.4	49.4	3.40	80.4	80.0	3.13
3	18	60	0.4	74.6	2.89	91.5	90.9	3.44
3	13	60	0.4	76.2	2.53	87.7	90.1	3.49
3	10	60	0.4	78.4	2.57	73.1	82.6	3.15
3	8	60	0.4	79.4	2.64	72.0	81.0	3.52
7	18	60	0.4	66.5	2.69	91.3	93.0	3.34
7	13	60	0.4	72.6	2.51	89.4	91.5	3.02
7	10	60	0.4	75.0	2.65	85.9	90.2	2.96
7	8	60	0.4	74.6	2.60	68.6	80.3	2.75
3	18	100	0.4	81.0	2.36	92.4	92.4	3.48
3	13	100	0.4	83.7	2.25	86.0	89.4	3.17
3	10	100	0.4	83.1	2.20	81.0	84.0	3.36
3	8	100	0.4	84.2	2.00	64.7	75.7	2.90
7	18	100	0.4	72.7	2.33	90.0	91.4	3.10
7	13	100	0.4	78.4	2.06	82.6	88.5	2.85
7	10	100	0.4	81.0	2.33	76.6	85.1	2.69
7	8	100	0.4	81.9	2.13	69.0	79.8	3.00
3	10	60	0.2	78.5	2.57	78.7	84.1	1.79
3	10	60	0.4	78.4	2.57	73.1	82.6	3.15
3	10	60	0.6	79.0	2.57	68.5	81.4	4.49
7	10	60	0.2	74.8	2.65	86.5	89.2	1.67
7	10	60	0.4	75.0	2.65	85.9	90.2	2.96
7	10	60	0.6	73.8	2.65	69.8	82.6	3.84

3. 2 インキ盛り量の影響

no. 3-10部-60kg/cm(白紙光沢78.4)の紙を用いてインキ盛り量を0.2cc、0.4cc、0.6ccと変えて印刷した時のDGMで測定した動的印刷光沢値の変化を図2に示す。全てのサンプル紙において測定開始からすぐに急激な印刷光沢値の上昇が見られ、その上昇速度は徐々に小さくなっていき光沢値はほぼ一定の値に近づく。インキ量が多いほど、印刷光沢値の絶対値は低く、初期の印刷光沢値の上昇も緩やかでかつゆっくりと一定値に近づいている。尚、インキ盛り量と実際に紙面に印刷されたインキ量(=インキ転移量)は比例関係にある。

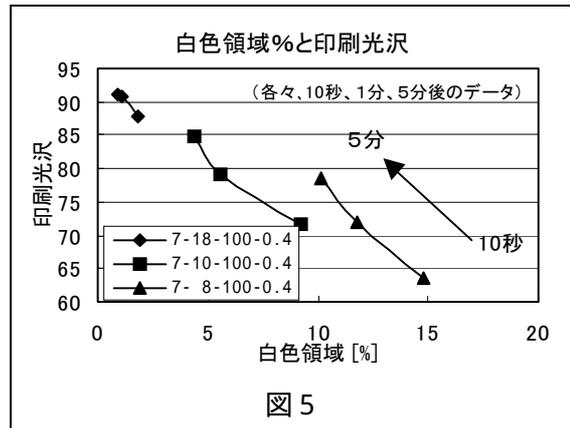
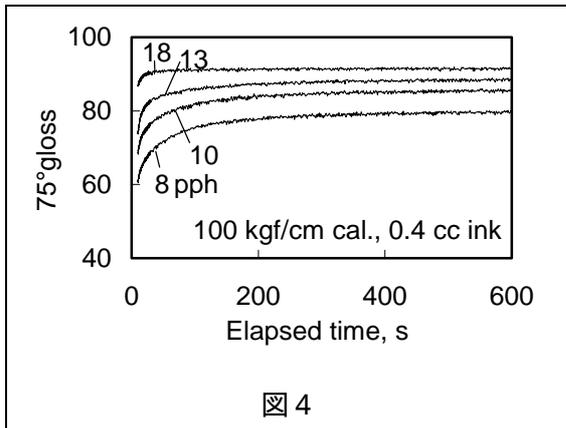
上記サンプルの印刷光沢発現過程における印刷表面の変化をCCDカメラにより撮影した画像を写真1~3に示した。写真に示した矢印が印刷方向(原紙MDと塗工MDも矢印と一致)を表す。写真1a、b、cはインキ量0.2ccの印刷後10秒、1分、5分後の印刷面画像である。藍色のインキ層表面に強く白く輝いて見える白点やそれらが連続した糸状部(印刷方向と平行/直行の両方向)が認められ、時間を経るにつれて白色部は少なくなっている。またインキ量が0.4cc(写真2a、b、c)、0.6cc(写真3a、b、c)と多くなるにしたがって、白色の糸状部分が太く、またはっきりと認められるようになる(印刷方向と直行方向のみとなる)。印刷光沢値とこれらの画像との関係を調べるため、2値化画像処理(クラス内分散を最小にクラス間分散を最大にする通常の自動2値化)を行い、白色部分の面積%(白色領域%)と印刷光沢値の関係を示したのが図3である。白色領域%が小さいほど印刷

光沢が高いことが分かる。一方レーザー共焦点顕微鏡の凹凸像でこの部分の形状を確認したところ、予想に反しこの白色部はインキ層の厚みが薄い凹部に対応していることが分かった。即ち印刷直後の印刷光沢発現は印刷時のインキの開裂パターンの生成とそのレベリングの過程に密接に関連する。また、印刷直後の画像では、白色糸状部の中にさらに小さい盛り上がりと思われる形状が観察されたが、これが生成する原因は現在のところ不明である。



3.3 ラテックス部数の影響

次にラテックス部数を変えた場合の動的印刷光沢の測定例を示す(図4: no. 7 - x部 - 100 kgf/cm)。白紙光沢はラテックス部数が多いほど低い(18部=72.7、13部=78.4、10部=81.0、8部=81.9)が、動的印刷光沢は測定開始からすでに白紙光沢値と順位が逆転しており600秒後までその傾向は変わらない。またラテックス部数が多いほど印刷光沢の上昇は急で早く一定となる。CCDカメラ像で見た場合、部数18部(写真4)では白色の糸状部は見られないが、部数が10部(写真5)、8部(写真6)と減少するに従い、太く、多くの白色の糸状部が観察される様になり、かついずれの場合も、時間の経過につれて減少していくのが分かる。前述のインキ量を変化させた系と同様に、印刷光沢と白色領域%には良い相関関係が認められた(図5)。



3.4 カレンダーの影響

カレンダー条件を変えた場合(no. 7 - 18部 - 0 kgf/cmと100 kgf/cmとno. 7 - 8部 - 0 kgf/cmと100 kgf/cm、)の動的印刷光沢(図6)、CCDカメラによる印刷表面画像(写真7、4、及び写真8、6)及び印刷光沢と白色領域%の関係(図7)を示す。未カレンダーの場合は、印刷後50秒~100秒で光沢値のピークがあり、その後緩やかに印刷光沢値の減少が見られるのが特徴である。カレンダー100 kgf/cmの場合、ラテックス部数の多いサンプル(18部)は初期の印刷光沢の急上昇が印刷後10秒~25秒間と早く止まるが、バインダ-部数の少ないサンプル(8部)の場合比較的ゆっくりと

立ち上がり、その後も緩やかに上昇を続けて、一定値に近づいていく。また、ここでも上述の2つの系と同様、印刷光沢と白色領域%には良い相関が認められた。

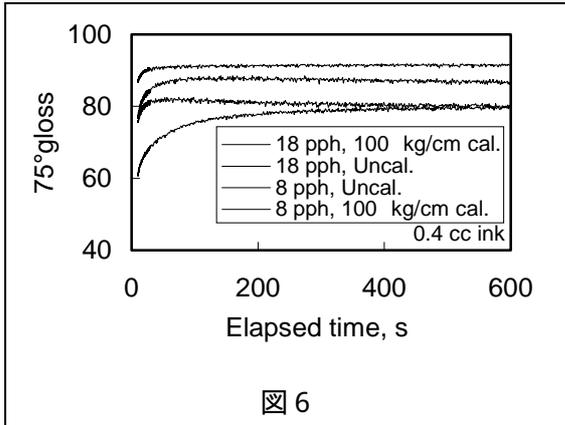


図 6

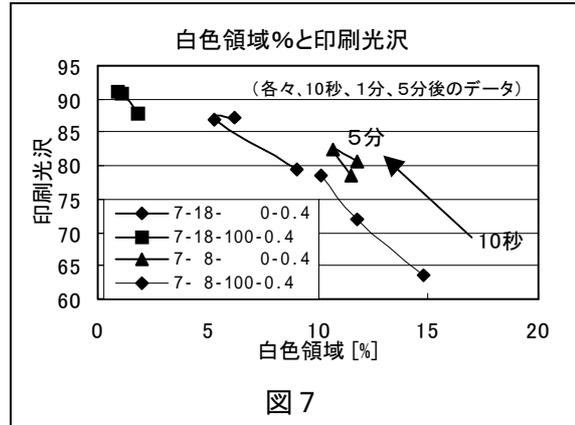


図 7

4 考察

印刷光沢の発現性は、一般に図8のような要因が関係していると考えられている。上述の実験結果の報告によりいづれのケースもインキの開裂パターンの生成とレベリングが、非常に重要な要因であることが確認されたが、インク開裂パターンの生成とレベリングに相関する因子として、インキ量、塗工層へのビヒクルの浸透、塗工面平滑性の影響について考察した。

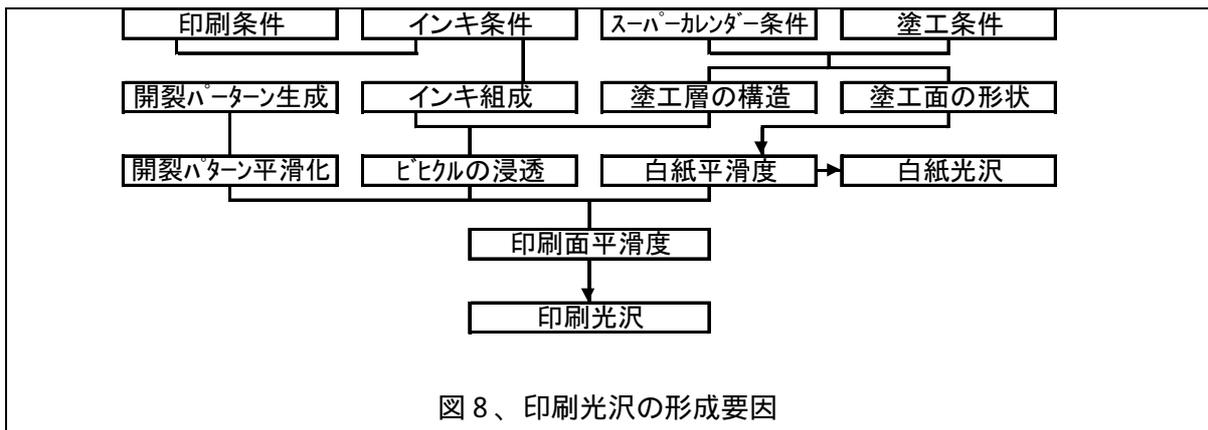


図 8、印刷光沢の形成要因

4.1 インキの開裂パターンの生成とレベリング

4.1.1 インキ厚さとの関係

GlatterとBousfield⁴⁾は、PETフィルムについての実験で、インキ厚さや印刷速度の増大に応じて開裂パターンが大きくなり、その後レベリングによって印刷後の光沢が変化すると述べている。彼らと同様にPETフィルムを用いインキ盛り量0.2cc~0.6ccで実験したところ、印刷後から急激な印刷光沢立ち上がりとその後の変化のない領域が見られることをDGMで確認した(図9)。これは上述の3.2項のインキ盛り量を変えた実験結果(図2)とはまったく異なっている。両者の比較及びCCDカメラによる画像から判断すると、次のように推測できる。写真1a、2a、3aとインキ転移量が多くなるに従って、白色領域が太く多くなっているのは、インキの開裂パターンが大きくなっていることを示している。大き

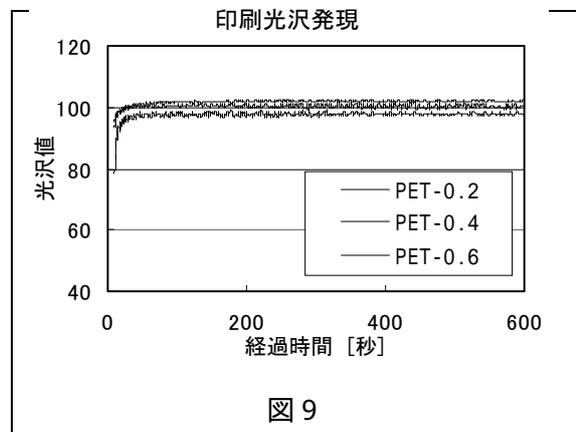


図 9

き

な開裂パターンがレベリングするときにはPETフィルムのような吸収性のないサンプルではある程度までレベリングが進めばインキ転移量が少なくなるときの開裂パターンと同程度の粗さとなり、それ以後のレベリングもインキ転移量が少なくなるときの同じ程度の速度で起こる。一方、インキ吸収性のある塗工紙では、レベリングの開始と同時にビヒクルの吸収も始まるので、紙面上のインキ粘度が急激に上昇しレベリング速度も急激に低下する。最終的にレベルオフした光沢値には、PETフィルムの場合にも差が見られるが、インキ転移量が多ければ、開裂パターンの中にレベリングに時間のかかるパターン成分が含まれるからであろう。

4.2 塗工層によるビヒクルの吸収

ラテックス部数の異なるサンプルの場合(3.3項)の変化も、インキ量を変えた場合と非常によく似た挙動を示している。しかし白紙面の表面粗さRaやインキ転移量などにはサンプル間に大差が見られないことから、印刷直後に生成した開裂パターンの大きさは同程度であると予想される。そこで空隙構造によるインキ吸収の影響を考えてみた。

ビヒクル(若しくは溶剤)の吸収が塗工層で起きるとき、Lucas-Washburn式から、

$$d^2 / t = (\cos \theta / 2) \cdot r \quad \text{--- (1)}$$

d = ビヒクルの浸透深さ、t = 吸収時間

θ = 毛細管壁とビヒクルの接触角、 γ = ビヒクルの表面張力

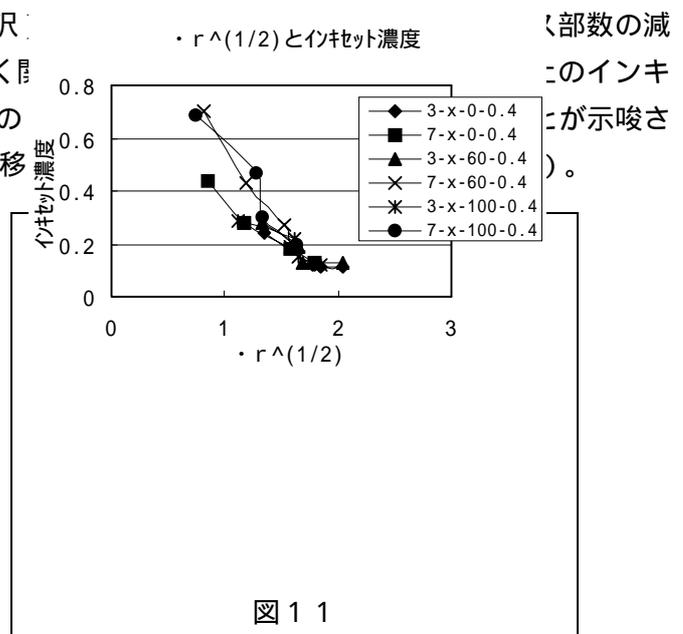
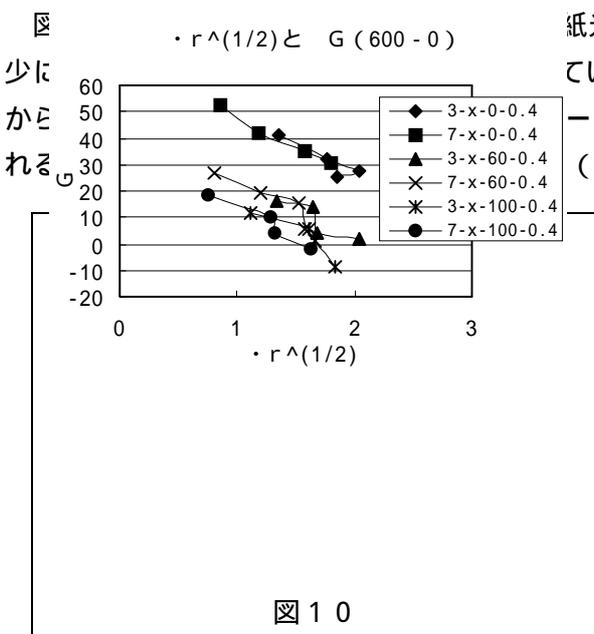
η = ビヒクルの粘度、r = 細孔径

いま塗工層が空隙率で平行な毛細管が垂直に並んでいると仮定する。ビヒクルが塗工層内に深さdまで吸収される場合、そのビヒクルが塗工層上にあつたときの厚さは $h = d$ である。

これを(1)式に代入し

$$h / t^{1/2} = (\cos \theta / 2)^{1/2} \cdot r^{1/2} \quad \text{--- (2)} \quad \text{となる。}$$

塗工層に乗せられたインキ層からのインキもしくはビヒクルの塗工層への浸透がこの式(2)に従うならば、塗工層の $r^{1/2}$ は印刷光沢の発現性と何らかの負の相関性が見られるはずである。



4.3 白紙平滑性の影響

図12に示す様に、白紙面の表面粗さRaと白紙光沢は非常に良い相関がある。一方、印刷直後の光沢変化 $G_{2.5-0}$ (=印刷光沢2.5秒後 - 白紙光沢)及びその後の光沢変化 $G_{6.0-2.5}$ (=印刷光沢6

00秒後 - 印刷光沢25秒後)を白紙光沢の表面粗さRaに対してプロットしたのが、それぞれ図13、14である。G₂₅₋₀、G₆₀₀₋₂₅は、いずれも、ラテックス種・部数によってバラツキはあるが、Raとの相関が認められる。原紙面のRaが大きいほど印刷直後の光沢変化G₂₅₋₀は大きく、インキによって白紙面凹凸が充填・平滑化される過程に対応し、逆にそれ以降の光沢変化G₆₀₀₋₂₅はRaが大きいほど小さくなり、特に未カレンダーの場合は負になるケースが多くあり、その後吸液性が関与しその平滑性が失われていくこと表現している。

未カレンダーサンプルではRaが3.3μm~3.7μmであった。これを印刷したときのインキ転移量が3.1g/m²~3.5g/m²であり、今回使用のインキの比重は約1.0であるため、インキ層の厚さはRaよりやや下回り、白紙面をインキ層によって充分カバーすることはできないことを示している。すなわち、紙面上のインキ層が紙面の凹部に徐々に落ち込んで行くことにより、紙面の凸部が突出してくると考えられる。このことも未カレンダーの場合の経時印刷光沢低下が顕著な理由の一つとなっていると推測される。

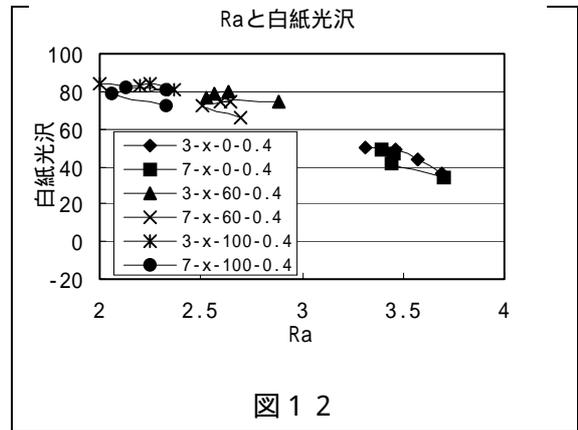


図12

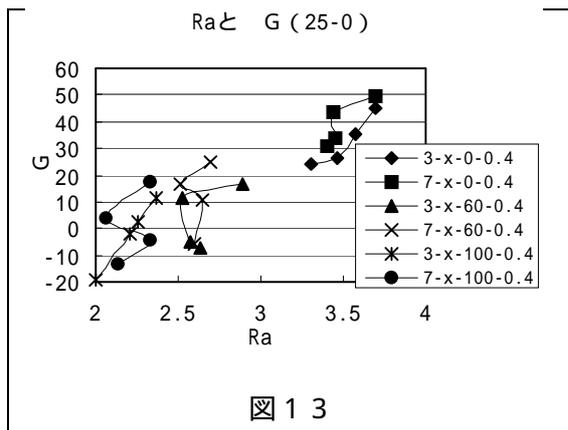


図13

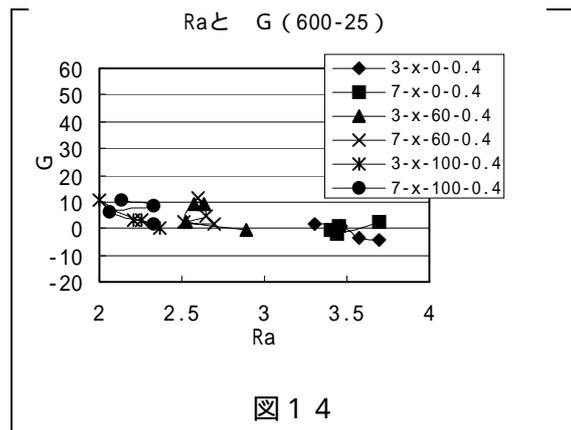


図14

5 まとめ

(1) DGMにより、印刷後の動的印刷光沢は初期の急激な立ち上がり領域とその後のゆっくりとした変化領域があることを示した。これはCCDカメラによる表面観察での凹凸(開裂パターン)変化と関連づけられた。また、開裂パターンのレベリング生成およびレベリングの進行は、塗工層の構造によって異なることが分かった。

(2) 塗工層の空隙量・細孔径によりインキやそのビヒクル吸収性が決定されることが示唆され印刷光沢発現性(G)との相関性が見られた。

(3) 印刷光沢の立ち上がりは表面粗さRaの影響を強く受け、未カレンダーの場合は印刷直後のインキ層による平滑化とその後の経時での粗面化が観察された。

引用文献

- 1) D.W.Donigan, K.J.Wise, and J.N.Ishley, Tappi J., 80(5), 163-171(1997).
- 2) 荒井、野島：第64回紙パ研究発表会要旨集58-63(1997)
- 3) 桑村、早野、高野、鎌田、江前、尾鍋：紙パ技協誌52(2), 19-25(1998)
- 4) T.Glatte and D.Bousfield : Tappi J., 80(7), 125-132(1997).