

改質炭酸カルシウムから調製したインクジェット紙でのインク浸透機構

東京大学 大学院農学生命科学研究科 江前敏晴, ドミトリー・イブーチン, 磯貝 明
 コニカミノルタ株式会社 テクノロジーセンター 松本和正, 中西研三

Ink Penetration Mechanisms for Modified Calcium Carbonate-coated Ink-jet Paper

Dmitry Ivutin^{*1}, *Toshiharu Enomae* and
Akira Isogai

Graduate School of Agricultural and Life
 Sciences, the University of Tokyo

Kazumasa Matsumoto^{*2} and

Kenzo Nakanishi^{*3}

Konica Minolta Technology Center, Inc.



江前敏晴



ドミトリー・イブーチン



磯貝 明



松本和正



中西研三

Nowadays, ink jet printing systems are widely used not only for personal use, but for advanced commercial printing capable of outputting variable information continuously, prepress of offset printing, non-contact printing on curved surfaces of packages and many other applications in industry. Manufacturing technology of ink-jet paper, one of the ink-jet media, is rapidly developing, but not keeping pace with improvements in printing speed and size reduction of ink droplets developed by novel ink-jet head technology. Commercial ink-jet papers are made from silica or alumina as a coating pigment, both of which give high image quality, but are expensive. The present work aims at efficient use of calcium carbonate as an alternative of silica for ink receptive coating layers. Commercial calcium carbonate was ground mechanically or dissolved partially with hydrochloric acid to reduce

^{*1} Currently affiliated with Fuji Xerox Co., Ltd.

^{*2} Currently affiliated with Konica Minolta IJ Technologies, Inc.

^{*3} Currently affiliated with Konica Minolta Technosearch Co., Ltd.

and equalize the aggregates size. Trial ink-jet papers were prepared and some of them were plasma-etched to give a hydrophilic property. The trial ink-jet papers were evaluated in terms of dynamic behavior of ink droplets ejected from a test ink-jet head by a microscopic high-speed video camera system and of ink penetration depth determined by confocal laser scanning microscope (CLSM). Particle size reduction of calcium carbonate pigment by mechanical grinding and hydrochloric acid dissolution decreased ink dot area and dot roughness on the papers. This result suggests that particle size reduction improves image quality. Based on the criterion standard that smaller the dot area, the better the image quality, the efficient processes were mechanical grinding, hydrochloric acid dissolution and plasma-etching in the decreasing order. It is concluded that particle size reduction decreases pore size of the coating structures and consequently ink droplets tend to penetrate deep in coatings rather than spread laterally along surfaces.

Keywords : coating layer, confocal laser scanning microscope, ink-jet printing, grinding, plasma-etching

分類 : T₁₀ 記録紙 (感熱記録紙・インクジェット用紙), Y₈ 印刷

1. INTRODUYCTION

Nowadays, ink jet printing systems are widely used not only for personal printing, but for advanced commercial printing capable of outputting variable information continuously, prepress of offset printing and non-contact printing on curved surfaces of packages. Moreover, they are spreading to various applications in other areas like microcontact printing to form a self-assembled monolayer and micro-to nano-patterning for semiconductors.

Ink-jet paper, as a representative of ink-jet media, is rapidly developing and now capable of reproducing photo-like images. But, ink-jet paper does not seem to keep pace with improvements in printing speed and size reduction of ink droplets developed by novel ink-jet head technology. On the other hand, a part of market is demanding inexpensive versatile ink-jet paper compatible with most printers even at current print quality grades.

Most of commercial ink-jet papers are manufactured from silica or alumina as a coating pigment because of resultant high water absorbency and high optical density of ink dots. However, silica and alumina are expensive. In place of these expensive pigments, calcium carbonate may be an alternative, but general types of calcium carbonate cannot give a high print quality. Adequacy as an alternative pigment is probably related to hydrophilicity, particle size and dispersibility. To evaluate calcium carbonate from these

aspects, commercial calcium carbonate was modified and the relationship between characteristics of the particles and geometry of ink dots formed on ink-jet papers was examined. Parameters of pigment required for high image quality were discussed in terms of dynamic penetration behavior of ink droplets obtained using a microscopic high-speed video camera system¹⁾ and the three-dimensional shape of ink dots in paper obtained using a confocal laser scanning microscope²⁻⁴⁾.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Samples

2.1.1 Processing of calcium carbonate

To provide commercial precipitated calcium carbonate (PCC), PZ, Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd., with ink-jet printability, it was modified in terms of wettability, reduction and equalization of particle size, porosity of pigment coatings. PCC tends to form heterogeneous aggregates in size. First, we tried to break down aggregates into smaller ones by mechanical grinding. Calcium carbonate PZ was dispersed into water to 40% consistency. This pigment slurry was poured into a cylindrical container 40 mm inside diameter, 40 mm depth and 9 mm wall thickness. Six balls with slightly different diameters of about 10 mm were put into the container. The container and the balls are all made of agate. The container was set to the ball mill, Planetary Ball Mill P-7, Fritsch-Japan and the pigment was ground. Table 1 shows three

Table 1 Grinding conditions of calcium carbonate and their surface areas

Grinding condition			Specific surface area, m ² /g (Nitrogen adsorption method)
Revolution, rpm	Time, min	Repetition	
850	15	3	19.8 (Intensive Grinding)
550	10	3	17.6 (Medium Grinding)
250	5	3	15.4 (Light Grinding)
0	0	0	13.5 (Untreated)

levels of grinding intensity with different grinding times and revolution speeds used in this experiment.

Another size reduction of calcium carbonate was conducted by dissolution with hydrochloric acid. The concentration of the hydrochloric acid was altered with a constant ratio of the dilute hydrochloric acid volume to calcium carbonate mass. The concentration used was 0.1, 0.2 and 0.4 M to dissolve about 5, 10 and 20% of calcium carbonate.

2.1.2 Preparation of trial ink-jet paper and plasma etching

Trial ink-jet paper was prepared from calcium carbonate untreated, ground at three levels of intensity and dissolved to three different percentages. Calcium carbonate of 100 pph (parts per hundred of pigment) with sodium polyacrylate of 0.8 pph as a dispersant were dispersed for 5 minutes using a disperser, Hybrid Mixer HM-80, Keyence Corp. and defoamed for 10 seconds. Polyvinyl alcohol of 10 pph as a binder, poly-DADMAC of 20 pph as an ink fixative were added to this pigment slurry and mixed to a coating color at 40% solids. This color was coated on a basepaper (copy paper) with a motor-driven wire bar coater followed by drying with hot air for 60 seconds.

Some of the trial ink-jet papers prepared from untreated calcium carbonate were plasma-etched to give hydrophilicity. Plasma ions emitted by alternating current corona discharges strike a surface of the trial ink-jet papers and generate positive ions. The positive ions and hydroxyl ions of water bind together and the surface becomes hydrophilic. Practically, polyvinyl alcohol formulated as a binder is considered to become hydrophilic rather than calcium carbonate. Plasma etching was conducted in the atmosphere of

20 Pa by applying 400 V alternating current. Three levels of etching strength used were, in the increasing order, [1] 6 to 8 mA for 30 s, [2] 6 to 8 mA for 60 s and [3] 18 mA for 120 s.

2.2 Properties of processed pigments and trial ink-jet papers

Processed pigments were subjected to analyses such as scanning electron microscopic (SEM) observation, determination of BET specific surface area by the nitrogen adsorption method, Nova 4000, Quantachrome Instruments, and measurement of particle size distribution by the laser dynamic light scattering method, Zetasizer 3000, Malvern Instruments. For trial ink-jet papers, contact angle between a paper surface and water was measured as well as the ink penetration analysis described in the following section.

2.3 Microscopic high-speed video recording and dynamic analysis of ink penetration

In ink-jet printing, penetration of ink-jet inks with relatively low viscosities is a very rapid phenomenon. So, efforts to capture ink-jet ink penetration using a high-speed camera have been made by several researchers^{5,6}. **Photo. 1** is an overview of the video recording device developed in this work. A test ink-jet head, HEK-1, Konica Minolta, with 256 nozzles in two lines was used for printing. Any binary images with a width of 256 pixels can be output using the prototype control software. But, in this test, ink droplets were ejected from limited numbers of nozzles so that the ink droplets would come into a field of view of the microscope. Voltage data for ejecting ink droplets like positive and negative voltages applied to a piezoelectric device to oscillate the elastic lamina and its fre-

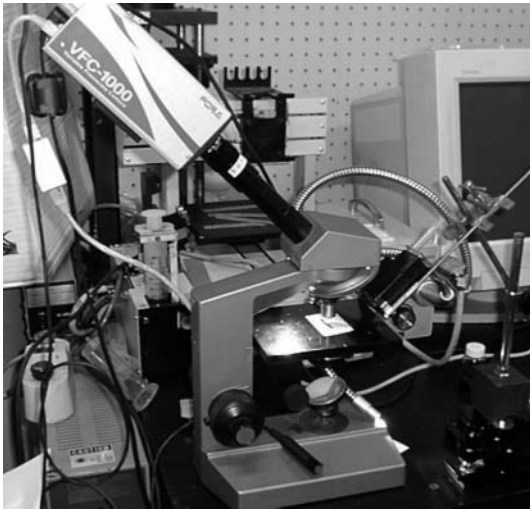


Photo. 1 Microscopic high-speed video camera system for dynamic ink penetration.

quency were adjusted so as to minimize satellite (micro ink particles by droplet breakage) occurrence. The volume of one ink droplet is about 30 pL, corresponding to 40 μm in diameter though it has not been measured exactly. Aqueous black inks for ink-jet, BCI-6 BK, Canon, were used.

A high-speed video camera, VFC-1000 black-and-white model, For-A, was fitted into a common optical microscope with a tenfold objective lens, Olympus via tenfold attachment lens MA 44 S, Elmo. Ink behavior was recorded for 4 seconds for each droplet at a speed of 500 frames per second (every 2 ms) and a shutter speed of less than one thousandth of a second. The ink-jet head was fixed at an about 45 degree angle from the paper sheet plane. Cool light illumination was introduced at an about 20 degree angle from the paper sheet plane from the opposite side of the ink-jet head. The distance between the objective lens and a paper surface must be about as short as 5 mm for optimum focus, so the head cannot be inserted there. The front side of the nozzles was about 20 mm distant from the landing location, thus reducing the collision speed of ink droplet landing considerably in contrast to about 1 mm for practical printers. Recorded video images were transferred using a web browser to a personal computer connected with the IP addressed camera via ethernet cable for further analysis. The video images were decomposed to bit map still images, each of

which was subjected to image analysis in the following procedure.

General print quality-related parameters calculated by image analysis applied to printed characters are area, perimeter and intensity, namely, optical density⁷⁾. Area, perimeter and optical density reflect print sharpness, degree of wicking and the uniformity of the text, and ease of visual perception, respectively. In this work, the dot images were first binarized based on the dynamic threshold level defined by the moving average method. Ink dot area was filled and closed when there were holes made apparently by light reflection, secondly. Pattern region (ink dot region in this case) analysis was made to calculate geometrical parameters like ink dot area and these parameters were saved in the CSV format for statistical evaluation using Excel, Microsoft. Parameters calculated for each individual ink dot were ink dot area and ink dot roughness. The former was calculated in square micrometers by converting from the pixel scale. The latter is defined as the ratio of true perimeter to envelop perimeter indicating the degree of perimeter roughness of the pattern region, where the envelop perimeter means the curve connecting peripheral pixels without any dent. Dot roundness, a ratio of area to perimeter squared, is also often used to indicate print quality⁸⁾, but for non-coated paper with fiber orientation, elliptic dots do not always mean poor print quality. Therefore, dot roughness was adopted here. These two parameters were averaged from 5 ink dots per paper sample. The series of image analysis was done using software, PopImaging Ver. 3.40, Digital Being Kids.

2.4 Measurement of ink penetration depth

Distance of penetration of ink droplets ejected from the test ink-jet head into paper was measured with the CLSM. Fluorescence at around 667 nm wavelengths emitted from the black ink by irradiation of laser at the 633 nm wavelength permits to slice ink dots in paper optically by the confocal system and the three-dimensional shapes were measured. For each slice image, the ink component was judged to be present when the fluorescence intensity (gray level of the dot) was over a certain value that was common to every slice image. This threshold value was determined as the most suitable threshold gray level to bi-

narize the vertically central slice image. The penetration depth was calculated from the slice thickness of $1\ \mu\text{m}$. This CLSM method is one of the most useful techniques for measuring ink penetration depth although there are some other methods like simulation of ink penetration effects on spectral reflectance and chromatic appearance⁹⁾, experimental evaluation of chroma and hue of printed colors¹⁰⁾, time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (TOF-SIMS) to evaluate effects of polymers on binding ink-jet dyes¹¹⁾ and Raman spectroscopy without fluorescence interference¹²⁾.

3. Results and discussion

3.1 Properties of ground calcium carbonate

Photo.2 is scanning electron micrographs of calcium carbonate pigment before and after grinding. Because water was evaporated in the atmospheric conditions to prepare SEM samples, it is noted that

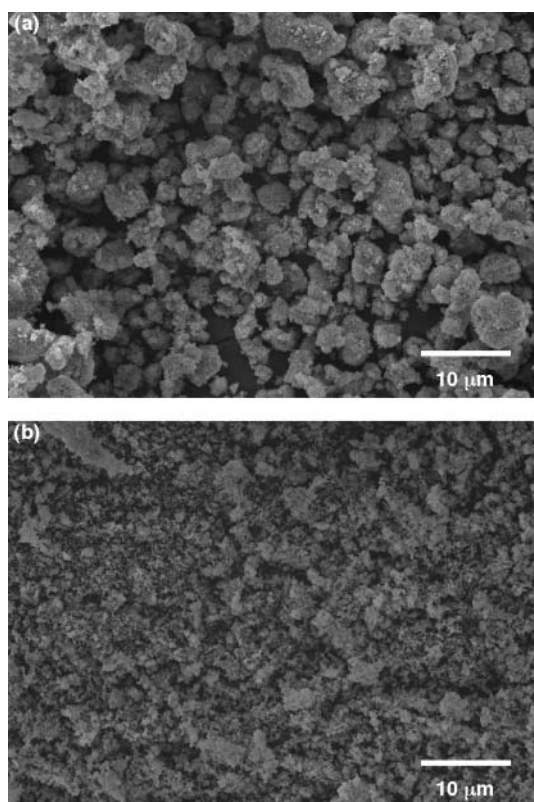


Photo. 2 Scanning electron micrographs of calcium carbonate before (a) and after (b) grinding

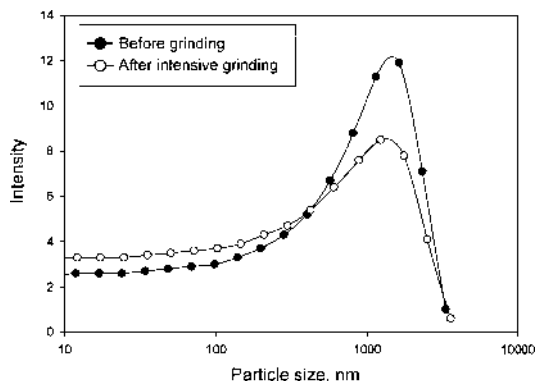


Fig. 1 Particle size distribution of calcium carbonate before and after grinding

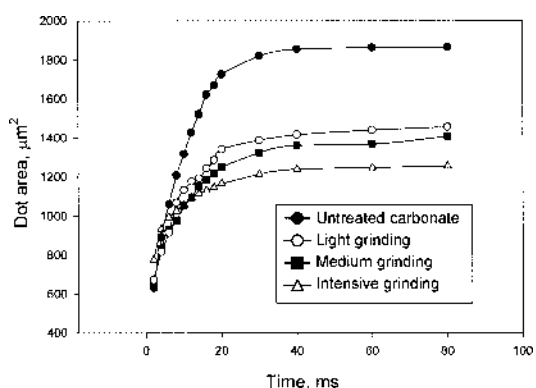


Fig. 2 Dot area changes with time for trial ink-jet papers coated with calcium carbonate ground at three levels

the carbonate tended to coagulate. Considering this drying method, the untreated carbonate is found to have formed heterogeneous aggregates of up to about $10\ \mu\text{m}$ in diameter while the intensively-ground carbonate shows reduction and equalization of particle size in spite of large aggregates present partly. Fig. 1 shows normalized particle size distributions for the carbonate pigments before and after intensive grinding. The grinding process decreased larger particles and increased smaller particles both relatively. This data also suggests size reduction of the particles. Table 1 includes BET specific surface areas measured by the nitrogen adsorption method. It shows that the specific surface area increased as the grinding intensity increased. Particle size reduction proceeded in the grinding process. These findings suggest that the intensively-ground carbonate gained a larger specific surface area than the untreated carbonate by nearly

50%.

3.2 Dynamic analysis of ink penetration into trial ink-jet paper

Fig. 2 shows changes of ink dot area on the trial ink-jet papers prepared from the ground carbonate pigments when ink droplets were ejected from the test ink-jet head. Time scale for the horizontal axis was calculated from the number of image frames. The initial frame including the ink droplet on paper was assumed to be 2 ms after the landing. Mean values of several ink dots are plotted although the ink droplets taken into the mean calculation were not always ejected from the identical nozzle. The leveled-off area was the largest for the untreated carbonate pigment. Even light grinding was found to have an effect on dot area reduction. Comparison between commercial ink-jet papers coated with silica pigments, in our previous work¹⁾, smaller dot area resulted in better image quality. Therefore, the finding that dot area decreased as grinding intensity increases implies that particle size reduction leads to a good image quality. The dot area for commercial photo-quality papers ranges approximately between 1,100 and 1,300 μm^2 and that for the coated paper prepared from the carbonate ground the most intensively also falls into this range. But, the time until dot area has leveled off was 8 to 20 ms for the commercial ink-jet papers while it was as long as 40 to 60 ms for the ground carbonate pigments, as is meaning slow ink absorption. Ink absorption slowness would cause ink mixture resulting in poor image quality in high-speed printing. Ink absorption rate is considered to be related to porosity and binder distribution of coatings as well as hydrophilicity of pigment surfaces.

Fig. 3 shows changes in ink dot roughness that represents the degrees of ink bleeding and heterogeneous ink penetration due to heterogeneous microstructure of coatings deriving, for example, from a pigment aggregate shape. The dot roughness values for the ground carbonate pigments were lower than those for untreated carbonate pigment, but all the values for the carbonate pigments were much higher than for commercial photo-quality ink-jet papers. It took about 60 ms for the dot roughness values to level off for the carbonate pigments. This fact suggests that ink spread very slowly on the dot periphery although

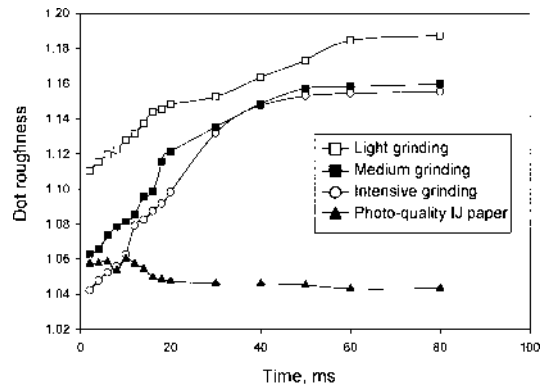


Fig. 3 Ink dot roughness changes with time for trial ink-jet papers coated with calcium carbonate ground at three levels

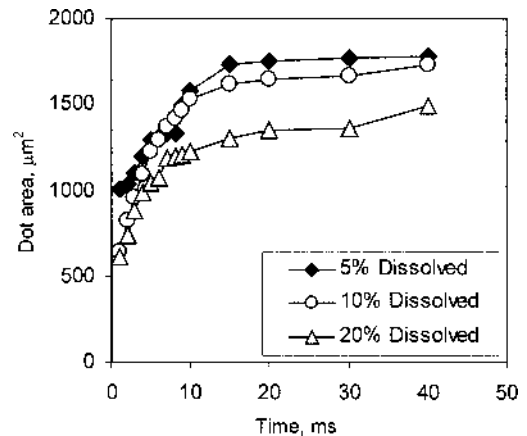


Fig. 4 Dot area changes with time for trial ink-jet papers coated with calcium carbonate dissolved partially with hydrochloric acid

dot area had hardly increased any more well before this time.

Fig. 4 shows changes of ink dot area on the trial ink-jet papers prepared from the partially-dissolved carbonate pigments. Dot area tended to decrease as the amount of dissolved carbonate increased to be small particles. It is highly likely that coating structures prepared from pigments with smaller particle sizes consist of pores with shorter radii and consequently lower the penetration speed with lateral spread suppressed, regardless of whether the particle size is reduced by grinding or dissolution.

Fig. 5 shows changes of contact angle between water and plasma-etched surfaces of the trial ink-jet

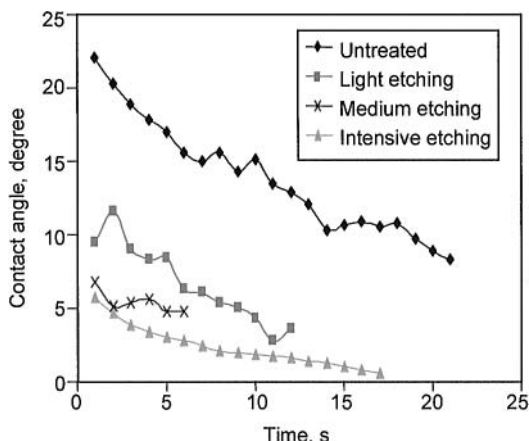


Fig. 5 Changes of contact angle between plasma-etched trial ink-jet papers and water

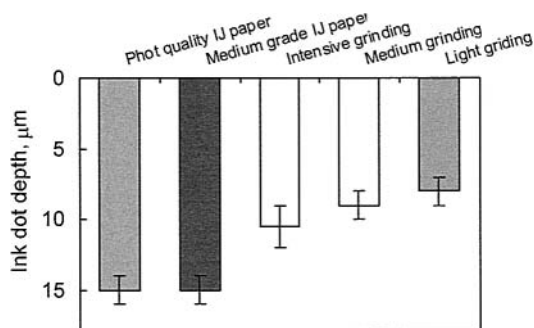


Fig. 6 Ink penetration depth for trial ink-jet papers coated with ground calcium carbonate pigments compared to those for commercial ink-jet papers

papers prepared from the untreated carbonate pigment. Even the weakest etching process made the surface highly wettable and consequently the contact angle became low. As the etching strength was raised, the contact angle became even lower. By the strongest etching process, it attained about 5 degrees at 1 to 2 seconds after the contact with water. The etching process hardly changes the porous structure, so surface chemical modification of coated paper is expected to improve image quality.

3.3 Measurement of ink penetration depth

Distance of ink penetration into paper was measured with the CLSM technique. Fig. 6 shows the comparison in the ink penetration depth of trial ink-jet pa-

pers from the ground carbonate pigments with photo-quality and medium grades of commercial ink-jet papers. For commercial ink-jet papers using silica pigment, ink penetrated to 15 μm in depth. In contrast, it was 8 to 11 μm for the trial ink-jet papers using the ground carbonate pigments. Between the trial ink-jet papers, the ink penetration depth tended to be greater for smaller particles processed by more intensive grinding.

4. Conclusion

Particle size reduction of calcium carbonate pigment by mechanical grinding and hydrochloric acid dissolution decreased ink dot area and ink dot roughness in ink-jet printing. This finding implies that these processes improve image quality of ink-jet. Assuming that smaller ink dot area provides higher image quality, mechanical grinding had the greatest effect, hydrochloric acid dissolution the second and plasma-etching the last. As for the coating pore structure, it was experimentally elucidated that smaller pores due to particle size reduction tends to make an ink penetrate deep into a coating structure rather than spread laterally along the surface.

Acknowledgement

Authors wish to thank Mr. Fumihiro Fujimaki, Nakagawa Mfg. Co. Ltd. for providing commercial ink-jet papers.

References

- 1) Ivutin, D., Enomae, T. and Isogai A. : "Microscopic observation with high-speed camera and analysis of ink-jet ink penetration process", Proceedings of the 71 st Pulp and Paper Research Conf., Japan TAPPI, 188-193 (2004)
- 2) Enomae, T., Ivutin, D. and Isogai A. : "Three-dimensional geometry of ink-jet dots in paper acquired by confocal laser-scanning fluorescence microscope", Proceedings of the 71 st Pulp and Paper Research Conf. proceedings, Japan TAPPI, 22-27 (2004)
- 3) Enomae, T., Ivutin, D. and Isogai, A. : "Relationship between initial absorption behavior of ink-jet inks and three-dimensional distribution of the fixed inks in paper", Proceedings of IS&T's NIP 20 : Intl. Conf. on Digital Printing Technologies, 938-944 (2004)

- 4) Muck, T. and Hladnik, T. : "Evaluation of radial and vertical distribution of ink jet inks in paper", Professional papermaking 2, 62-68 (2004)
- 5) Oliver, J. F. and Forsyth, R. C. : "A dynamic liquid sorption apparatus for studying interactions of microscopic drops in situ on porous substrates", Colloids and Surfaces 43, 295-305 (1989)
- 6) Desie, G., Pascual, O., Pataki, T., de Almeida, P. : Mertens, P. and Allaman, S., "Imbibition of dye and pigment-based aqueous inks into porous substrates", IS & T's NIP 19 : Intl. Conf. on Digital Printing Technologies, 209-214 (2003)
- 7) Kowalczyk, G. E. and Trksak, R. M. : "Image analysis of ink-jet quality for multi use office paper", TAPPI J., 81 (10) : 181-190 (1998)
- 8) Fleming, P. D., Cawthorne, J. E. and Mehta, F. : "Interpretation of dot area and dot shape of ink-jet dots based on image analysis", Proceedings of IS&T's NIP 18 : Intl. Conf. on Digital Printing Technologies, 474-477 (2002)
- 9) Yang, L. and Kruse, B. : "Modeling ink penetration for ink-jet printing", Proceedings of IS&T's NIP 17 : Intl. Conf. on Digital Printing Technologies, 731-734 (2001)
- 10) Yang, L. and Kruse, B. : "Evaluation of the effects of ink penetration in ink jet printing : Experiments and simulation", J. Imaging Sci. and Tech., 48 (3) : 260-264 (2004)
- 11) Pinto, J. and Nicholas, M. : "SIMS studies of ink jet media", Recent Progress in ink Jet Technologies II, Chapter 6, Ink and Media, IS & T, 383-389 (1999)
- 12) Rodger, C., Dent, G. Watkinson, J. and Smith, W. E. : "Surface-enhanced resonance Raman scattering and near-infrared Fourier transform Raman scattering as in situ probes of ink jet dyes printed on paper", Applied spectroscopy, 54 (11), 1567-1576 (2000)

以下の翻訳は、紙パ技協誌読者の便宜のために、著者の了解のもとに紙パルプ技術協会が翻訳したものである。翻訳の文章は紙パルプ技術協会のものであるが、その内容に関してはあくまでオリジナルが正であり、翻訳に基づく内容に関する議論またはそれに基づく結果に紙パルプ技術協会が責任を持つものではない。

1. 緒 言

現在、インクジェット方式の印刷は、パーソナルユースのプリンタにとどまらず、可変情報を出力できる商業印刷分野や高速商業印刷のプリプレス用途でも重要な位置を占めている。また非接触方式である利点を生かした非平面形状の容器への印刷や、精確な位置決め技術を利用した各種の自己組織化膜、半導体等のマイクロ～ナノパターンニングなど幅広く各種産業に应用されつつある。

一方、代表的なインクジェットメディアである紙もめざましく進歩しており、写真画質が表現できるようなインクジェット紙も普及してきている。しかし、プリンタヘッド技術の進歩による印刷速度の向上とインク滴の小液滴化が急激に進んでおり、それらの進歩を十分反映させられるだけの高品質なインクジェット紙の開発が追いついていない状況にある。その反面、画質は現状程度で十分であり、それよりも低価格でプリンタを選ばずに使用できるような汎用性の高いインクジェット紙に対しても需要が高まっている。

市販インクジェット紙のほとんどは、水性インクの吸収速度を上げるためと高い光学濃度を得るためにシリカ又はアルミナを顔料として使用している。高価なシリカの代替材料として炭酸カルシウムなどが考えられるが通常の炭酸カルシウムでは印刷品質が高くない。代替材料としての可能性はその顔料の親水性、粒子径、分散性などが関係していると考えられるが、それらを評価するために、市販炭酸カルシウムを改質し、顔料の性状とインクジェット紙上に形成されるインクドット形状との関係を検討した。顕微高速度ビデオカメラを用いたインク滴の動的浸透評価¹⁾、共焦点レーザー走査顕微鏡を用いたインクドットの3次元形状評価結果²⁻⁴⁾から高画質に必要な顔料のパラメータを考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 炭酸カルシウム顔料の処理

市販沈降炭酸カルシウム（白石工業製 PZ）にインクジェット適性を付与するためには、濡れ、微粒子化、均一な二次構造（凝集体）の生成、塗工層の空隙形成などの面から処理を行った。まず、機械的な粉碎によ

って市販の PCC（軽質炭酸カルシウム）が作りやすい不均一径凝集物の破壊を試みた。炭酸カルシウムを 40% 濃度の水分分散スラリーにして、内径 40 mm、深さ 40 mm、肉厚 9 mm の円筒形容器に入れた。この容器に直径 10 mm（微妙に径が異なる）のボール 6 個を入れた。容器、ボールともめのう製である。粉碎機（フリッチュジャパン製造星型ボールミル P-7）に取り付け粉碎した。Table 1 の粉碎条件に示すように粉碎時間と回転速度を変えて 3 段階の強度で粉碎した。これとは別に炭酸カルシウムの一部を希塩酸に溶解することにより微粒子化を試みた。希塩酸と炭酸カルシウムの質量比を一定にし、塩酸の濃度を変えた。塩酸をそれぞれ、0.1、0.2 及び 0.4 mol/L とし、炭酸カルシウムを 5、10 及び 20% 溶解した。

2.1.2 試作インクジェット紙の調製と

プラズマエッチング

未粉碎顔料、粉碎の強度の異なる 3 種の顔料、塩酸溶解量の異なる 3 種の顔料をそれぞれ用い試作インクジェット紙（炭酸カルシウム塗工紙）を調製した。炭酸カルシウム 100 pph (parts per hundred of pigment) に分散剤 0.8 pph を添加して、攪はん機（キーエンス製ハイブリッドミキサー HM-80）で 5 分間分散させ 10 秒間脱泡した。この顔料スラリーにポリビニルアルコール 10 pph などのバインダ、インク定着剤 poly-DADMAC を 20 pph 添加し、固形分 40% の塗工カラーを調製した。これをモータードライブのワイヤーバーコーターで原紙（コピー用紙）に塗工した。乾燥は熱風で 60 秒間行った。

プラズマイオンエッチングを行い、試作インクジェット紙表面の親水化を試みた。交流放電によるプラズマイオン（真空デバイス社製 PIB-10 プラズマイオンボンバーダ）を炭酸カルシウム塗工紙表面に軽く打ち込むことにより、表面に生成した陽イオンは水の水酸イオンと結合し、親水性になる。実際には、炭酸カルシウムよりバインダとして配合したポリビニルアルコールが親水化されると考えられる。20 Pa の大気中で交流 400 V の電圧をかけプラズマイオンエッチングを行った。エッチング強度は、[1] 6-8 mA 30 秒が最も弱く、[2] 6-8 mA 60 秒、[3] 18 mA 120 秒の順に強くなるよう 3 条件で処理した。

2.2 処理顔料及び試作インクジェット紙の物性

処理顔料は、走査電子顕微鏡 (SEM, 日立 S-4000) による観察、窒素吸着 (BET) 法 (Quantachrome 製 Nova 4000) による比表面積の測定、レーザー動的光散乱法 (Malvern Zetasizer 3000) による粒度分布測定を行った。試作インクジェット紙の水に対する接触角の測定及び次節のインク浸透解析を行った。

2.3 顕微高速度ビデオ撮影とインク浸透の動的解析

インクジェット印刷において、比較的低粘度のインクジェットインクの浸透は、非常に高速な現象である。したがってインクジェットインクの浸透を高速度カメラで捉えようとする努力が行われてきた^{5,6)}。本研究で用いた装置全体の写真を Photo. 1 に示す。印刷には試験用インクジェットヘッド (コニカミノルタ製 HEK-1) を用いた。ヘッドは、256 個×2 列のノズルをもつ。256 pixel 幅の任意の白黒画像を作成し、制御用ソフトウェアからその画像を出力できるが、本試験では、一部のノズルから顕微鏡の視野に入るくらい集中させてインク滴を打った。インク滴を射出するための電圧データ (弾性板を振動させるために piezo 素子に印加する加圧方向電圧値及び負圧方向電圧値、周波数など) を適宜設定し、インク滴の分離であるサテライト発生を極力抑えた。インク滴の体積は、正確に測定した値ではないが、約 30 pL であり、これは直径 40 μm に相当する。インクはキヤノン製インクジェットプリンタ用の水性黒インクを使用した。

高速度カメラ (朋栄製 VFC-1000 モノクロモデル) を、10 倍接眼レンズ付アダプタ (エルモ製 MA 44 S) を介して光学顕微鏡 (オリンパス製) に取り付けた。撮影速度は 500 フレーム/秒 (2 ms ごとの記録)、シャッター時間は 1/1,000 秒以下に設定した。インク滴の着弾位置が光学顕微鏡の対物レンズ (10 倍) の真下に来るように紙面に対し約 45 度の高さの位置にヘッドを固定した。照明は、ヘッドと正反対側の約 20 度の高さから冷光を当てた。対物レンズと紙面までの距離を 5 mm 程度にしなくてはならないためヘッドを紙のすぐそばに置くことができず、ノズルと紙面との間は 20 mm 程度離れており、1 mm 程度に設定してある実際のインクジェットプリンタよりインク滴が紙面に衝突する速度はかなり小さい。カメラ自体に IP アドレスが割り振られているので、パソコン上で通常のブラウザを利用し、イーサネットケーブルを介してビデオ画像をパソコンに転送できる。ビデオ動画の各フレームの画像をビットマップファイルとして保存し、それぞれの画像について画像解析を行った。

一般的な印刷品質に関係した画像処理によって計算されるパラメータは、面積、周囲長及び強度、すなわち光学濃度である⁷⁾。面積、周囲長及び光学濃度は、それぞれ印刷鮮鋭度、ウィッキング (毛管現象によるにじみ) の程度と文字の均一性、文字認識のしやすさをそれぞれ表している。本研究では、ドット画像に対し、まず移動平均法を利用して決定した動的閾値による二値化をおこなった。次に、光の反射によって生じた孔があれば孔埋めと閉鎖の処理を行った。最後にパターン (この場合はインクドットの各点) 領域解析を行ってドットの面積などの各種パラメータを計算させ、そのデータを CSV ファイルとして保存した。得られた CSV ファイルは Microsoft 製の Excel で統計処理を行った。画像から個々のドットについて計算したパラメータは、ドット面積とドット凹凸度の 2 つである。前者は、pixel 単位から、実際の長さに合わせた μm 単位で計算した。後者は、外周囲長/包絡周囲長で、パターン領域の凹凸度合いを表す。なお、外周囲長とはパターン領域の外周の長さを指し、包絡周囲長とはパターン領域に対する凸包の周囲長つまり、凹みがないように外側を結んだときの周囲長を指す。ドット真円度 (面積/周囲長²) は、しばしば印刷品質を表すのに用いられる⁸⁾が、繊維配向のある非塗工紙では、楕円形のドットが必ずしも印刷品質の低さ意味するわけではないので、ここではドット凹凸度を採用することにした。これら 2 つのパラメータは紙試料 1 種類につき 5 インクドット分を解析し平均した。ソフトウェアは、デジタルビーイングキッズ製 PopImaging (Ver. 3.40) を使用した。

2.4 インク浸透深さの測定

試験用インクジェットヘッドで打ち込んだインクドットがどのくらいの深さまで浸透したかを、共焦点レーザー走査顕微鏡を使って測定した。波長 633 nm のレーザー照射、667 nm の蛍光を示す黒インクの特性を利用し、共焦点機構による光学的スライスを行い、インクドットの 3 次元形状を測定した。各層の画像からインク由来の蛍光が一定以上の強度を持つときにインクが存在すると判断した。そのときの 2 値化の閾値は、厚さ方向で中央に位置する画像を 2 値化するのに最適な輝度レベル (蛍光強度) とし、その閾値を全ての画像で共通とした。スライス数と 1 μm のスライス厚さから浸透深さを計算した。この共焦点レーザー走査顕微鏡法は、インクの浸透深さを測定する最も有用な手法の 1 つである。その他の手法として、インクの浸透が分光反射率と色度とに与える効果のシミュレーション⁹⁾、印刷色の色度と色相の実験的な評価¹⁰⁾、ポリマ

ーがインクジェット染料の結合に及ぼす効果の飛行時間形二次イオン質量分析計 (TOF-SIMS) による評価¹¹⁾及び蛍光による干渉のないラマン分光分析¹²⁾などが報告されている。

3. 結果及び考察

3.1 粉碎炭酸カルシウム顔料の物性

Photo. 2は未粉碎及び強粉碎した炭酸カルシウム顔料のSEM写真である。水を大気中で蒸発させたために凝集物ができやすくそれを考慮しなくてはならないが、未粉碎試料は最大で約10 μm 径の不均一な大きさの凝集物ができていることがわかる。粉碎試料では一部大きな凝集物が観察されるが径の均一化と微粒子化が進んでいる。Fig. 1は未粉碎及び強粉碎顔料の正規化した粒度分布を示す。粉碎により粒径の大きい粒子が相対的に減って、小さい粒子が増えたことから微粒子化したことがわかる。Table 1に、窒素吸着法によって測定した粉碎顔料の比表面積を示す。微粒子化とともに比表面積が増加することがわかる。強粉碎顔料では未粉碎顔料に比べ50%近く比表面積が増加した。

3.2 炭酸カルシウム顔料試作紙のインク浸透解析

Fig. 2は、粉碎顔料を塗工した試作インクジェット紙上に試験用ヘッドからインク滴を打ったときのインクドット面積の時間変化を示す。

横軸の時間は撮影したフレーム数から計算した。ドットが最初に視野に入った画像を2ms経過後の画像とした。全く同じノズルからインク滴が打たれたわけではないが、数ドットの平均値をプロットした。レベルオフした面積で比較すると、未粉碎顔料の紙が最大値を示した。弱い粉碎処理でも未粉碎顔料に比べればドット面積を非常に小さく抑えられることがわかった。また粉碎の強度を上げるにつれてドット面積が小さくなった。シリカ顔料を用いた市販インクジェット紙間の比較¹⁾では、ドット面積が小さいもののほど画像品質が高かった。したがって、粉碎強度を上げるにつれてドット面積が小さくなるというここでの結果は、微粒子化が画像品質を向上させることを示唆している。市販の写真画質インクジェット紙 (顔料はシリカ) では、1,100~1,300 μm^2 程度になるので、強粉碎した顔料ではこれと同等となる。しかし、レベルオフするまでの時間は、市販の写真画質インクジェット紙が8~20msと非常に速いのに対し、炭酸カルシウム顔料では約40~60msと遅く、インクの吸収が遅い。高速印刷ではインクが混合し画質低下を招くことになる。インクの吸収速度は顔料表面の親水性の他、塗工層の

空隙率、バインダ分布などが影響していると考えられる。

Fig. 3は、同じくドットの凹凸度を示す。凹凸度は、にじみの程度や顔料粒子形状など塗工層の微細構造の不均一性によって生じる浸透の不均一性の程度を示すと考えられる。粉碎顔料の試作紙では、未粉碎顔料の試作紙に比べ、凹凸度が低く抑えられた。しかし、炭酸カルシウムの試作紙はいずれも市販の写真画質インクジェット紙よりもはるかに凹凸度が高かった。試作紙では凹凸度の変化がレベルオフするまで約60msかかっており、ドット面積の変化はわずかでもドット周囲部でゆっくりとした浸透が起こっていることが推測できる。

Fig. 4は塩酸溶解処理顔料から調製した試作インクジェット紙に打ったインクドット面積の時間変化を示す。溶解量を多くして微粒子化した顔料からなる試作紙の方が、ドット面積が小さくなる傾向があった。粉碎処理の場合も粉碎強度を上げるにより、ドット面積が小さくなる傾向を示したが、どちらの処理も微粒子化が進行することを考えると、小さい粒子からなる塗工層の方がその空隙構造の毛管半径が小さくなり浸透が遅くなったために広がりやが抑えられたのではないかと考えられる。

Fig. 5は、未処理の炭酸カルシウムを塗工した試作インクジェット紙にプラズマエッチング処理を行った紙の、水に対する接触角の経時変化を示す。最も弱い条件のエッチングでも非常に濡れやすくなり、接触角が小さくなることがわかる。処理条件を強くすると、接触角はさらに小さくなり、最も強い条件では、水との接触後1~2秒で5度程度となり非常に濡れやすくなることがわかる。空隙構造の変化はほとんどないことから表面化学的な制御により画質の向上が期待できると言える。

3.3 インク浸透深さの測定

試験用インクジェットヘッドを使って粉碎炭酸カルシウムを塗工した試作インクジェット紙に打ち込んだドットがどのくらいの深さにまで達しているのかを共焦点レーザー走査顕微鏡で調べた。Fig. 6は、その深さを市販の写真画質インクジェット専用紙及び汎用インクジェット専用紙での深さと比較したものである。シリカを使用する市販インクジェット専用紙では約15 μm の深さまで浸透していたが、粉碎炭酸カルシウムの試作紙では8~11 μm 程度であった。炭酸カルシウムでは、粉碎を強くして顔料を微粒子化した方が深くまで浸透する傾向があった。

4. 結 論

粉碎及び塩酸溶解による顔料の微粒子化により、インクジェットドットの面積及び凹凸度が小さくなった。これは印刷品質の向上を示唆するものと考えられる。ドット面積が小さい方が高画質が期待できると判断すると、粉碎処理が最も効果的で、次いで塩酸溶解処理、

エッチングの順であった。顔料が微粒子となって空隙が細くなるほど、インクは水平方向に広がるよりも深く内部に浸透する傾向が明らかとなった。

謝 辞

インクジェット紙を提供していただいた中川製作所の藤巻文宏氏に感謝します。