

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	表面分析法による紙の印刷適性評価法の開発
Title(English)	
著者(和文)	尾崎靖
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3999号, 授与年月日:2009年5月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3999号, Conferred date:2009/5/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

表面分析法による紙の印刷適性評価法の開発

尾崎 靖

目次

第1章 序論

1.1 印刷適性とその評価	1
1.2 印刷用紙と印刷インキ	2
1.3 紙の印刷適性試験法	11
1.4 印刷の種類と印刷適性試験機	13
1.5 印刷ブランケット	16
1.6 印刷適性評価装置	18
1.7 紙及び印刷物の表面分析法	21
1.8 既往の研究の概要	21
1.9 本研究の目的	25
文献	26

第2章 SEM法による非塗工紙表面における印刷インキビヒクルの観察

2.1 はじめに	30
2.2 四酸化オスミウム化学修飾法	32
2.3 四酸化オスミウム化学修飾 SEM法による印刷物の観察	32
2.4 証券用紙に印刷した印刷物の観察	40
2.5 結論	44
文献	45

第3章 非塗工紙へのオフセットインキビヒクルの浸透の観察

3.1 はじめに	46
3.2 印刷物におけるインキビヒクルの3次元キャラクタリゼーション	47
3.3 インキビヒクルの浸透性の数値評価	58
3.4 結論	62
文献	63

第4章 塗工紙の三次元観察法と塗工紙へのインキ浸透の観察

4.1 はじめに	65
4.2 塗工紙の三次元観察法の確立	68
4.3 塗工紙へのインキ浸透の観察	82
4.4 結論	98
文献	99

第 5 章 共焦点レーザー顕微鏡による印刷物のバケットラップモットリングの解析

5.1 はじめに	101
5.2 実験	103
5.3 結果と考察	105
5.4 結論	117
文献	118

第 6 章 印刷ブランケットへのインキ成分の浸透挙動の評価

6.1 はじめに	120
6.2 共焦点レーザー顕微鏡による印刷ブランケットへの溶剤浸透の評価	121
6.3 IR イメージングによる印刷ブランケットへのアクリレートの浸透挙動の観察	132
6.4 結論	143
文献	144

第 7 章 塗工紙におけるグラビアインキのキャラクタリゼーション

7.1 はじめに	146
7.2 塗工紙の構造と印刷適性との関係	147
7.3 EPMA による塗工紙印刷表面のマッピング分析	155
7.4 TOF-SIMS による塗工紙上のビヒクル分布の分析	161
7.5 XPS によるグラビアインキの浸透性の評価	167
7.6 結論	174
文献	175

第 8 章 総括

Appendices

1. SEM (走査型電子顕微鏡)	184
2. EPMA (電子線マイクロアナリシス)	186
3. XPS (X 線光電子分光法)	189
4. TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法)	192
5. 光干渉型顕微鏡	194
6. CLSM (共焦点レーザー顕微鏡)	195
7. IR イメージング	199
文献	201

発表論文一覧	204
--------	-----

第1章 序論

1.1 印刷適性とその評価

品質の優れた印刷物を能率よく印刷するためには、紙については印刷されやすさ、インキについては印刷しやすさが必要になってくる。これらのことを紙またはインキの印刷適性と呼ぶ[1]。また、“印刷適性とは、目的にかなった印刷物を得るために印刷諸材料が必ず備え持つべき性質であり、主に被印刷物（主として紙）とインキに重点がおかれる。”とも定義されている[2]。すなわち、印刷適性は紙やインキが持つべき性質のうちの一つであり、印刷現場において要求される性質といえることができる。

具体的には、印刷用紙の特性には、光学的特性、強度特性など、多くの特性があり、まとめると表 1-1 のようになる。また、インキの印刷適性には、印刷機上で安定した流動性を示す性質（機上安定性）、乾燥性、トラッピング（多色印刷時の先刷りインキの後刷りインキの受け取り性）、被覆力、ドットゲイン（網点の太り）、光沢、ミスチング（印刷機におけるインキの霧状の飛散）、裏移り（印刷物を重ねたときの用紙の裏面へのインキの転移）などの特性があり、印刷物の使用目的に応じた品質が要求される。

Table 1-1 Properties of printing paper

Basic Properties	Size, Basis weight, Thickness, Density
Optical Properties	Whiteness, Hue, Opacity, Gloss
Structural Properties	Smoothness, Air permeability, Oil absorbency, Sizing degree
Strength Properties	Tensile strength, Bursting strength, Tearing strength, Folding resistance
Dimensional stability	Stretch, Curl,
Others	pH, Ash, Edge Dust, Impurities, Static Electricity, Preservation

安定した印刷品質を得るためには、紙とインキのそれぞれの特性に応じた品質管理を日々行う必要がある。品質管理の項目とその特性値は、長年の経験と研究の中で構築されてきた。しかし、新しい用紙やインキが開発され、印刷速度も高速化する中で、従来の品質管理項目だけでは、品質を保証するのが難しくなっているのが現状である。そのため、印刷適性を評価するための新しい方法が必要となっている。さらに、何らかのトラブルが発生し、印刷品質が損な

われた場合に、迅速に原因を究明し、トラブルシューティングを行うための技術も求められている。

この研究の中では、特に紙へのインキ浸透状態を観察する方法に主眼を置いている。なぜなら、印刷適性の中でインキ浸透状態の占めるウェートが高いが、観察法は確立されていないからである。さらに、得られた印刷物のインキ浸透状態を紙表面あるいは内部において多角的に観察できれば、インキ浸透状態と密接な関係にある裏移り、トラッピング不良、印刷ムラ (モットリング: 濃度の不均一な梨地状のむら)等のトラブルへの迅速な対応を図ることもできる。つまり、紙、インキ又は印刷機などのトラブルの原因究明も可能となる。また、インキジェット印刷においては、インキ浸透と定着状態をコントロールすることによって安定した印刷濃度を再現することができる。

また、インキや紙を新しく開発する場合には、インキ浸透のばらつきを考慮しなければならないので広い領域のインキ浸透状態を観察する技術も必要であり、広い領域のマクロ的な観察とミクロ的なインキ浸透の観察の両方を同時に行うことも重要である。

1.2 印刷用紙と印刷インキ

印刷用紙及び印刷インキの種類によって、印刷適性評価の方法は異なる。そこで、最初に印刷用紙と印刷インキについての概要を述べる。

1.2.1 印刷用紙

印刷用紙は、表 1-2 に示すように、非塗工紙、塗工紙、軽量塗工紙、特殊印刷用紙、情報用紙に分類されるが、用途によりそれぞれ求められる用紙特性は異なる。

非塗工紙は、化学パルプ (化学的に処理して製造したパルプ)の含有量によってさらに細分化される。化学パルプの含有量が増えると、白色度が上がり、反対に不透明度と嵩などは下がる。そして、化学パルプ 100%の非塗工紙は上質紙と呼ばれる。

塗工紙は、非塗工用紙を原紙とし、カオリンや炭酸カルシウムなどの鉱物性顔料、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックスや水溶性高分子であるデンプンなどのバインダー、分散剤や粘性改良剤などの助剤からなる塗料 (コーティン

グカラー)を塗工機で原紙の表面に塗工して製造される。塗工量は 15g/m^2 ～ 40g/m^2 である[3]。そして、塗工量が約 40g/m^2 の塗工紙を特にアート紙と呼ぶ。塗工の目的は、原紙の表面を平滑にし、インキ受理性を良くし、網点の再現性、印刷光沢、印刷不透明度などを向上させ、印刷物の立体感、質感、高級感を高めることにある。

軽量塗工紙は、塗工紙の塗工量を 12g/m^2 以下に抑えた用紙である[3]。印刷方式の主流が凸版印刷からオフセット印刷に変化したことにより出現した。つまり、印刷物のビジュアル化、大量印刷、コストダウン要求に対応する目的で製造されるようになった。

特殊印刷用紙は、色上質紙、官製はがき用紙、証券用紙、地図、グリーティングカード、ファンシーペーパーなどの特殊用途に使われるものである。

情報用紙には、複写用紙、感光用紙、普通紙コピー (PPC)用紙、感熱紙などがある。

Table 1-2 Classification of printing paper

Sort	Classification
Uncoated paper	Printing paper A (Chemical pulp 100%)
	Printing paper B (Chemical pulp 70% to 99%)
	Printing paper C (Chemical pulp 40% to 69%)
	Printing paper D (Chemical pulp less than 40%), Others
Coated paper	Art paper (Coated weight about 40g/m^2)
	Coated paper (Coated weight about 20g/m^2)
	Cast coated paper
Light weight coated paper	Coated weight (less than 12g/m^2)
Special printing paper	Color wood free paper, Postal card paper, Security paper
Information paper	Copying paper (non-carbon paper, others)
	PPC paper
	Thermal paper

1.2.2 印刷インキ

1.2.2.1 インキ組成

一般的な印刷インキの構成を表 1-3 に示す[4]。基本的組成は着色剤，ビヒクル，補助剤から成る。

着色剤には，顔料と染料がある。印刷インキに配合される顔料は，ビヒクルに不溶性であるのに対し，染料はビヒクルに溶解する。顔料は無機系顔料と有機系顔料に分類できる。染料は油溶性染料，分散性染料，その他の染料に分類される。

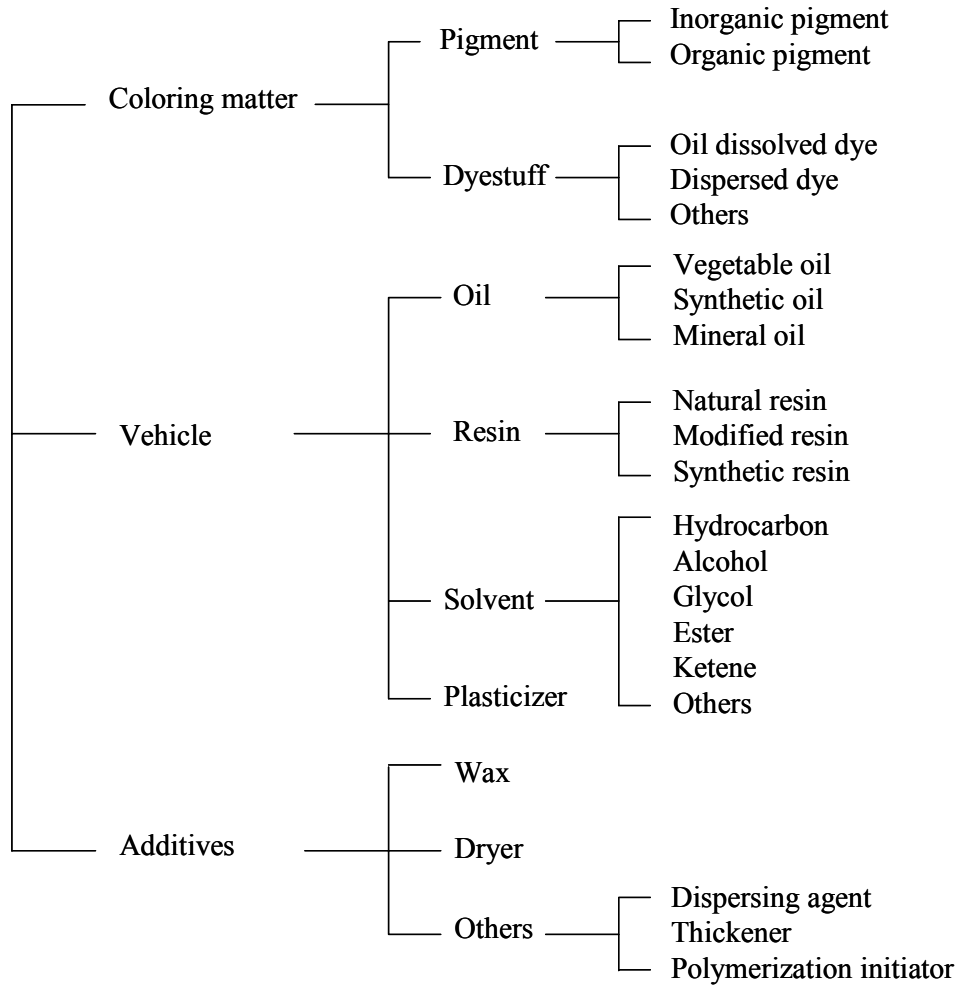
ビヒクルは，顔料を分散させ，流展性を与え，基材に固着させる役目をする液成分であり，植物油，鉱物油などの油，天然樹脂とその誘導体，合成樹脂，炭化水素，アルコール，エステルなどの溶剤及び可塑剤を含む。

補助剤は，ワックス，ドライヤ(乾燥促進剤)，分散剤，架橋剤，増粘剤，安定剤，光重合開始剤などである。

このうちビヒクル成分はインキの使用方法や使用目的，用途適性などによって選択され，印刷インキの特性を決定付ける重要な成分となる。ビヒクルの役割は大きく，顔料分散，塗膜物性，印刷適性の3つに分類することができる[5]。顔料分散は，光沢，発色，沈降安定性，流動性に影響する。塗膜物性は，基材への密着性，耐熱性，耐磨耗性，耐ブロッキング性に影響する。印刷適性は，流動性，転移性，浸透性，再溶解性，乾燥性に影響する。

そのため，印刷適性を評価する上で印刷時のインキビヒクルの挙動を観察することが非常に重要となる。

Table 1-3 Composition of printing ink



1.2.2.2 インキのセット

インキが紙に転移すると、まずビヒクル中の溶剤が紙層内へ浸透し始める。その結果、紙面上のインキ皮膜内の溶剤量は低下し、インキ皮膜の流動性が失われ、皮膜は固まり粘着性を示さなくなる。このような状態になったとき、インキがセットしたという。

セットとは固定するという意味であって、完全に乾燥、固化したということではない。したがって、指で強く擦ればインキは剥離してしまう。どの程度固まればセットしたのかという明確な終点はない。しかし、セットが不十分な場合、インキ面が印刷後積層された上のシートに付着する裏移りのトラブルとなる。

インキのセットは、前述したように紙の微細な孔の中への溶剤の浸透によっ

て進む。紙面での溶剤の浸透は毛管現象と考えられるので、ルーカス・ウォッシュバーンの式 (1.1)から溶剤の浸透深さ (h)を求めることができる[6]。

$$h = \sqrt{\frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta}t} \dots\dots\dots(1.1)$$

ここで、 h : 浸透深さ、 r : 毛管半径、 γ : 液体の表面張力、 θ : 接触角、 η : 粘度、 t : 時間である。

紙の印刷適性において、セットは非常に重要である。その最も顕著なものが印刷光沢で、原則としてセットが早くなると印刷光沢は低下する。また、インキのトラッピング性もセットに関係する。セットは紙の物理的・化学的構造と関連が深いが、次で述べる乾燥はインキの化学組成及び放置条件が支配的である。

1.2.2.3 インキの乾燥

インキの乾燥をつかさどる主体となるのはビヒクル成分であり、乾燥方式によりインキを分類すると、蒸発型、浸透型、酸化重合型、紫外線(UV)硬化型になる[7]。

蒸発型は、ビヒクル成分の一つである溶剤が蒸発することによってインキが乾燥するタイプで、代表的なものにグラビアインキがある。グラビアインキは版の凹部 (セル)に充たされたインキを紙が吸収しやすいようにトルエンなどの多量の低沸点溶剤を含んでいるが、この溶剤はいったん紙に吸収された後、蒸発する。最近開発が進んでいる水性グラビアインキも、水とアルコールを溶剤として使うことを考えると乾燥方式は蒸発型である。一般家庭でかなり普及しているインキジェットプリンター用のインキも 60~90%の水を含む蒸発型である。

浸透型インキは、インキ中の低粘度成分 (高沸点溶剤、植物油など)が紙に浸透し、表面に高融点樹脂、着色剤などが残って皮膜を形成するものである。紙に浸透した低粘度成分は、ほとんど蒸発しないで紙中に残存するため蒸発型と区別される。浸透型インキは、インキ成分を吸収し易い紙の印刷に用いられる。

酸化重合型は、凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷の中で高品質印刷用に用いられる。インキ中の樹脂分が、空気中の酸素と反応して重合することによって固化する。

紫外線 (UV)硬化型インキは、高品質の凸版印刷やオフセット印刷に用いられ、インキ中のモノマー、オリゴマーが紫外線照射によりポリマーに変化することにより乾燥する。瞬間的乾燥による作業性の良さ、溶剤などによる環境負荷がほとんどない利点がある。

以上のように、インキを乾燥方式により 4 種類に分類したが、実際にはそれぞれのインキが一つの乾燥方式だけによって乾くものではない。酸化重合型のオフセットインキは、ビヒクルの浸透が酸化重合に先立って進行する。また、オフセット輪転印刷機用インキには、クイックセット型とヒートセット型とがある。クイックセット型は浸透と酸化重合とで乾燥するがその主体は浸透にある。ヒートセット型は、ビヒクルの浸透、溶剤の蒸発、樹脂の酸化重合の順に乾燥が進む。これらの中で、熱による溶剤の蒸発が乾燥に支配的であるので蒸発乾燥型に属している。また、紙幣等の偽造防止技術として用いられる凹版印刷の場合、酸化重合だけでは乾燥が不十分なため、紫外線(UV)硬化型と併用したインキも開発されている[8]。

1.2.2.4 酸化重合反応と紫外線(UV)硬化反応

(1) 酸化重合反応 [9-12]

酸化重合によって乾燥するインキのビヒクルには、乾性油あるいは乾性油変性の合成樹脂等が多量に含まれ、これら乾性油成分が空気中の酸素(O₂)を吸収し、酸化重合によって巨大分子の柔軟なフィルムとなって固化乾燥する。

乾性油の主成分は、不飽和脂肪酸と多価アルコールとのエステルである。代表的な植物油の脂肪酸比率を表 1-4 に示す。

Table 1-4 Ratio of fatty acids in vegetable oils

	Palmitic acid	Stearic acid	Oleic acid	Linolic acid	Linolenic acid	Eleostearic acid
Soybean oil	10.4	4.0	23.5	53.5	8.3	-
Linseed oil	6.6	2.9	14.5	15.4	60.6	-
Tung oil	2.8 ~ 3.9	1.8 ~ 2.9	5.8 ~ 8.1	6.5 ~ 8.5	0 ~ 1.2	75.0 ~ 83.0
Castor oil	1.0 ~ 1.1	0.7 ~ 1.0	3.1 ~ 4.1	4.4 ~ 4.8	0.5 ~ 0.9	-

Palmitic acid
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

Stearic acid
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Oleic acid
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Linolic acid
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Linolenic acid
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Eleostearic acid
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$

植物油中の不飽和脂肪酸は、空気中の O_2 で酸化重合を引き起こす。図 1-1 にリノール酸を例に反応機構を示す。空気中の O_2 により共役二重結合 (赤字)が生成し、その共役二重結合が隣接する植物油の二重結合の間で Diels-Alder 反応により、2 量化して乾燥に至る。

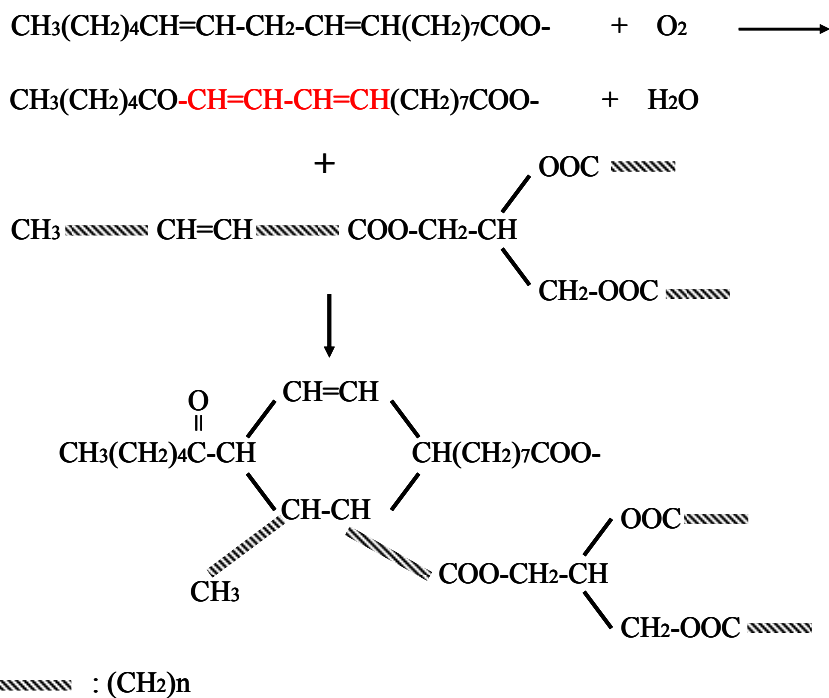


Fig.1-1 Diels-Alder reaction mechanism (Linolic acid)

しかし、植物油の酸化重合のみでは乾燥が緩慢となるため、乾燥促進剤としてコバルト (Co)やマンガン (Mn)などのドライヤーを使用する。ドライヤーは反応過程に空気中の酸素を取り込み、その酸素を植物油の二重結合部に付与する。ドライヤーを効果的に働かせるためには、ビヒクル中に溶解させることが必要で、脂肪酸、ナフテン酸、オクチル酸などの金属石ケンとして用いる。

(2) 紫外線 (UV)硬化反応[13-18]

UV をインキの硬化に用いる反応機構は、ラジカル重合反応とカチオン重合反応である。カチオン重合は原材料の選択肢が少なく高価であり、また硬化に湿度の影響を受けるなどの理由によりあまり普及しておらず、印刷の分野ではほとんどラジカル重合反応が利用されている[16]。

UV 硬化型インキビヒクルは次の構成から成っている。硬化樹脂の設計性能を担う主剤には、アクリレートモノマー (多官能)、アクリレートオリゴマー、さらに高分子量化したプレポリマーが用いられる。粘度低下用の反応性希釈剤にはアクリレートモノマー (単官能、二官能)が用いられる。紫外線に反応して硬化を開始する光重合開始剤にはベンゾフェノン系やアセトアミノフェノン系の芳香族カルボニル化合物がよく用いられる。その他として、保存安定性のために重合禁止剤、添加剤としてレベリング剤や消泡剤が加えられる。

アクリレートモノマーは各種アルコールとアクリル酸のエステル化反応により合成される。また、1分子中のアクリロイル基の数により、単官能アクリレート、二官能アクリレート、多官能アクリレートに分類される。それぞれの代表的なアクリレートモノマーを図 1-2 に示す。アクリレートオリゴマーとしては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等の種類がある。

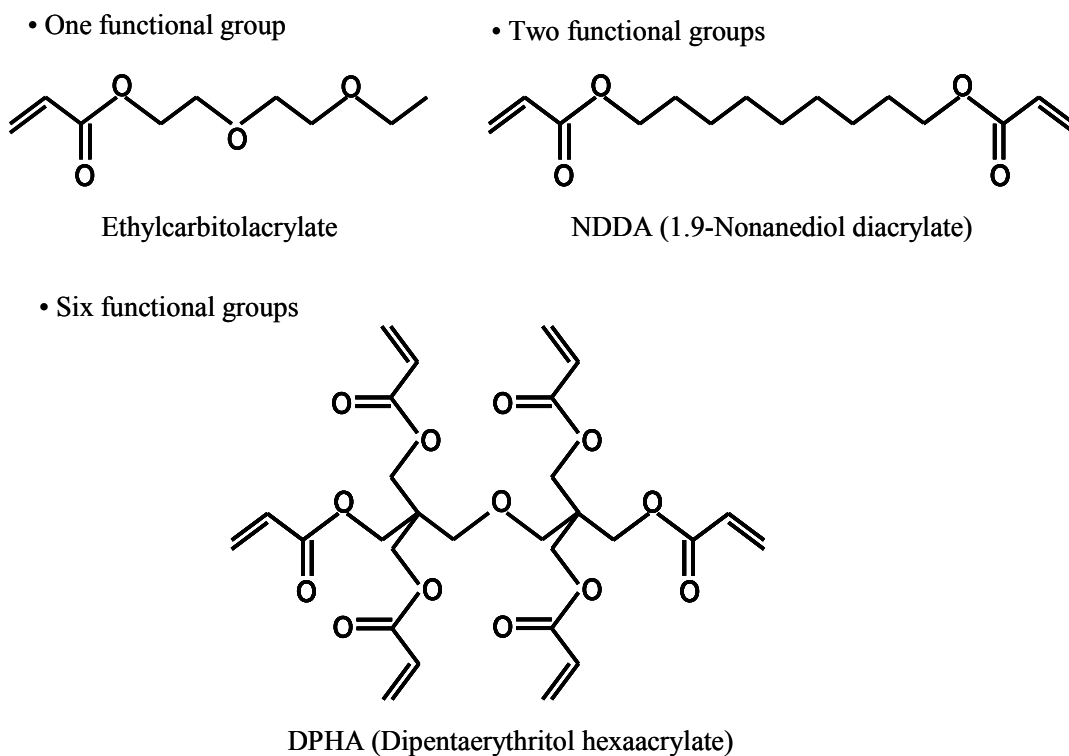


Fig.1-2 Chemical structure of acrylate monomers

ラジカル重合の反応機構を図 1-3 に示す[18]。開始反応は、光重合開始剤が紫外線を吸収し励起状態を経て開始剤ラジカルになる。開始反応には自己開裂型と水素引き抜き型がある。生成したラジカルの一部は空気中の酸素と反応し、あるいはラジカル同士で反応して失活する。次に、成長反応として、開始剤ラジカルはモノマーやオリゴマー、プレポリマーのアクリロイル基二重結合に付加し、成長ラジカルになる。このラジカルはモノマーやオリゴマー、プレポリマーと次々に連鎖反応し、次第に分子量を増大させる。成長ラジカルは他の化学種 (光重合開始剤, モノマー, オリゴマー, プレポリマー) と反応して別のラジカルを発生し、自分自身は失活する (連鎖移動反応)。二つのラジカルは結合 (再結合停止), または電子のやり取り (不均化停止) により、反応を停止する (停止反応)。

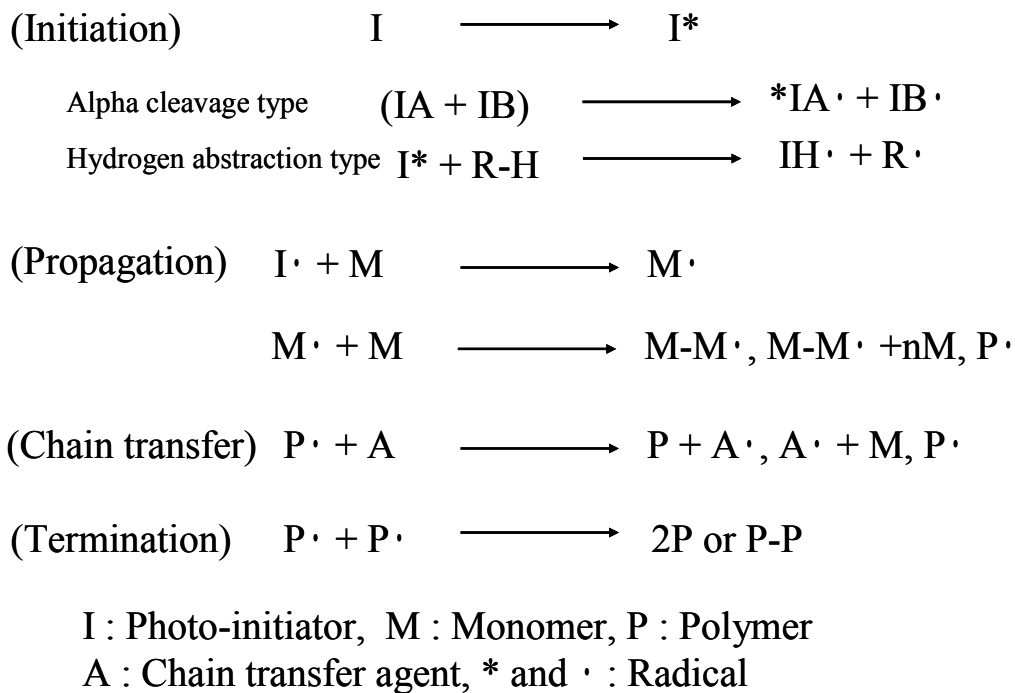


Fig. 1-3 Radical formation of UV curing

1.3 紙の印刷適性試験法

印刷適性を評価する上では、インキ、用紙及び印刷物における各種の物性を試験機により測定し、定量的な数値として求めることが必要である。インキの場合には粘度、比重、流動性などを、また印刷物では、色、乾燥性、光沢、耐光性、耐摩擦性、耐水性などを評価する。

用紙の場合、表面粗さ、吸液性、吸油性、圧縮性、表面強度、白色度、不透明度、光沢などを試験することとなるが、実際には印刷方式や印刷用紙の種類によって、紙の試験法も広範にわたる[19-25]。したがって、以下にこの論文の焦点である「紙におけるインキの転移、浸透、セット挙動」に関係し、本研究の中で用いた試験法についてのみ記述する。

1.3.1 表面粗さ (平滑度)

紙の表面粗さは、インキ転移性、印刷平滑性に直接影響する。紙の平滑度測定用として最も広く用いられている試験器が、ベック平滑度試験器である。図 1-4 にベック平滑度試験器の測定ヘッド部分を示す。ベック平滑度は、紙を光学

的平面仕上げのガラス製標準面とゴム製押え板の間に約 98kPa の圧力で挟み、10ml の空気が 10cm² のガラス製標準面と紙表面との間を通過して、水銀柱約 370mm に減圧保持された器内に流入するのに要する時間で表される。

また、接触針で紙の表面形状のプロファイルを直接拡大表示させる触針走査法も用いられる。

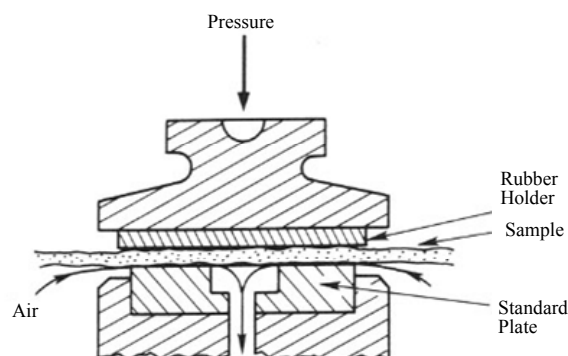


Fig.1-4 Measuring head of Beck's smoothness tester

1.3.2 吸液特性

吸液特性は、印刷用紙表面におけるインキのぬれの評価に用いられるが、代表的な測定法に動的接触角法がある。動的接触角法は、注射針を用いて紙上に液滴を落とし、紙表面と液体との接触角の変化を測定することにより紙の表面の濡れ性を評価する。実際には、紙と液滴が接触してからの一定時間ごとの液滴を画像として取り込み、得られた画像から紙表面と液体との接触角を求める。

1.3.3 吸油度

吸油度は、紙へのインキ浸透性の一般的な傾向を把握するための方法である。0.03ml のポリブテン油をブランケットを介してローラーに転移させ、更にそのローラーの回転により一定圧で試験片に油を転移させる。油膜へ投射した光の正反射光量を光電流に変換し、その変化により油が試験片表面に吸収される時間を測定し、その秒数を吸油度として表す。

しかし、ポリブテン油の転移量は、実際の印刷のインキ量に対して大過剰であるため、塗工紙の場合、結果がインキ中の油の吸収性を反映しているとは限らない。

1.3.4 光沢度

紙の光沢度は、印刷面の光沢度に影響を与える。光沢度は、ある角度で試料に規定の光束を入射したときの正反射光束と、同一条件における屈折率 1.567 のガラス表面の正反射光束の比を%で表す。光沢度の測定方法には、85 度鏡面

光沢，75 度，60 度，45 度及び 20 度の方法がある。高光沢の試料については，60 度法または 20 度法を用いる。

1.4 印刷の種類と印刷適性試験機

1.4.1 印刷方式

紙におけるインキの挙動は，印刷方式により大きく異なる。印刷方式を版面の形状から分類すると凸版印刷，平版（オフセット）印刷，凹版印刷に大別される（図 1-5）。

凸版印刷は，版面の凸部分にインキを付けて印刷する（図 1-6）。印刷時に画面線部分にのみ強い圧力が生じるので，用紙の裏面にエンボスが発生する。また，図柄の回りにはインキがはみだしたようなマージナルゾーンが現れるため，印刷物としては力強さを感じる。

オフセット印刷は，平らな版面を用いて印刷する（図 1-7）。印刷時に湿し水を用い，インキは一度ブランケットに転写される。そのため，紙に転移するインキ膜厚は，通常 $1\mu\text{m}$ 以下であり，印刷物は力強さに欠け，柔らかい感じがする。湿し水を使用しない水なし平版も実用化されている。

凹版印刷には，グラビア印刷と彫刻凹版印刷がある。グラビア印刷は，版面上の凹部（セル）に粘度の低いインキを詰め込み，非画面線の余分なインキをドクターブレードなどで掻き取って用紙にインキを転移させる（図 1-8）。彫刻凹版印刷は主に紙幣の印刷に用いられ，版面の凹部に硬いインキを詰め込み，非画面線のインキをワイピングローラにより拭き取った後，非常に高い印刷圧力でインキを用紙に転移させる（図 1-9）。インキ膜厚は十数 μm 以上である。

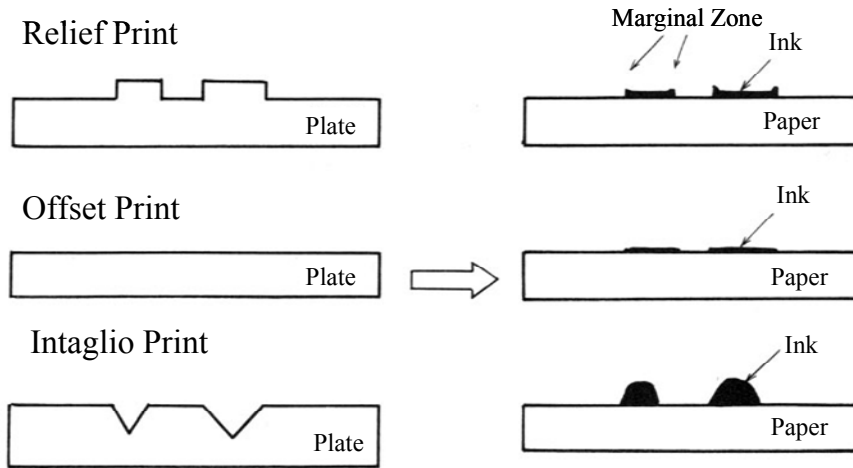


Fig.1-5 Printing system

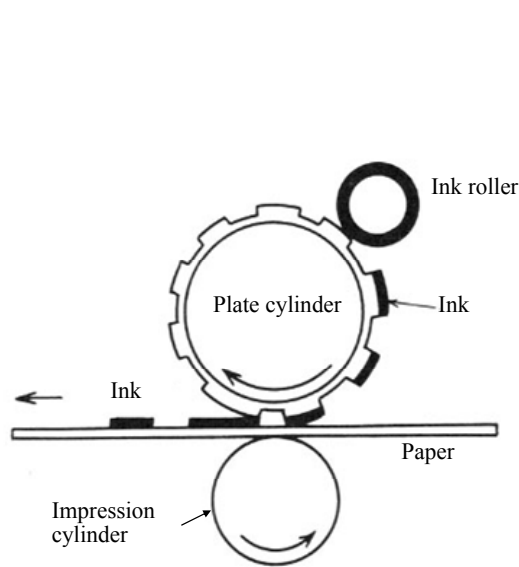


Fig.1-6 Relief printing

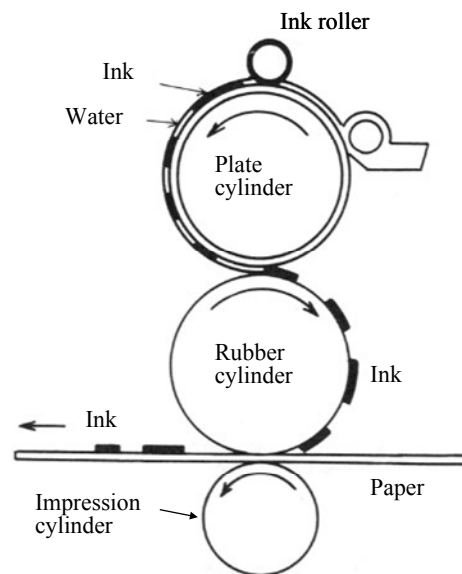


Fig.1-7 Offset printing

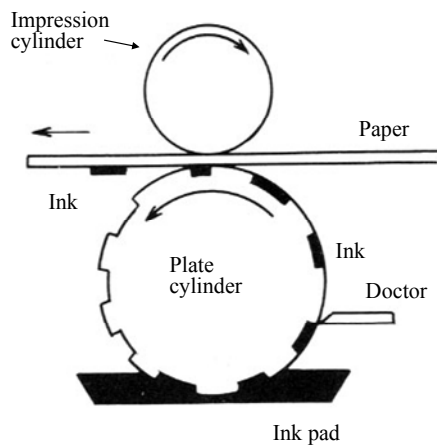


Fig.1-8 Gravure printing

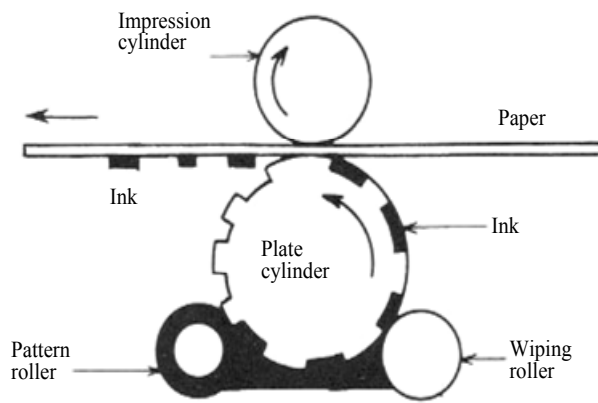


Fig.1-9 Intaglio printing

1.4.2 代表的な印刷適性試験機

印刷の品質は、インキと紙との相互作用により決定されるため、実際に紙の上にインキを乗せてみなければはっきりしたことはわからない。例えば、紙の平滑度や吸油度などを測定しても、印刷光沢や印刷画線の再現性などを正確に予想することはできない。

印刷適性試験機は、印刷速度、印刷圧力などを正確に規制し、簡便に印刷が行えるように、実際の印刷機を小型モデル化したものである。印刷適性試験機により、テストパターンや印刷画線の印刷を行って、印刷インキや用紙が印刷画線の品質に与える影響や印刷トラブルの評価を行うことができる。そこで、実際に本論文の中で用いた二種類の印刷適性試験機について記述する。

1.4.2.1 Prüfbau 印刷適性試験機[21]

ドイツの FOGRA (Deutsche Gesellschaft für Forschung im Graphischen Gewerbe) で開発されたもので、図 1-10 に示すように、着肉部と印刷部から構成されている。凸版及びオフセットの網点とベタ刷り印刷の試験を行うことができる。印刷部は 2 個のユニットから成り、単色または 2 色のウエット・オン・ウエット印刷が可能である。印刷用紙は平らな用紙取り付け板にセットし、ルール上を走らせて版胴と圧胴間を通過させて印刷するが、この際重ね刷りの印刷間隔を 0.1 秒～60 分の範囲で任意に制御できる。印刷速度は等速と加速が可能であり、等速印刷速度は 0.5～6.0m/秒の範囲で設定でき、加速印刷は 4m/秒まで加速できる。印刷圧力は 20～160kgf の範囲で設定できる。

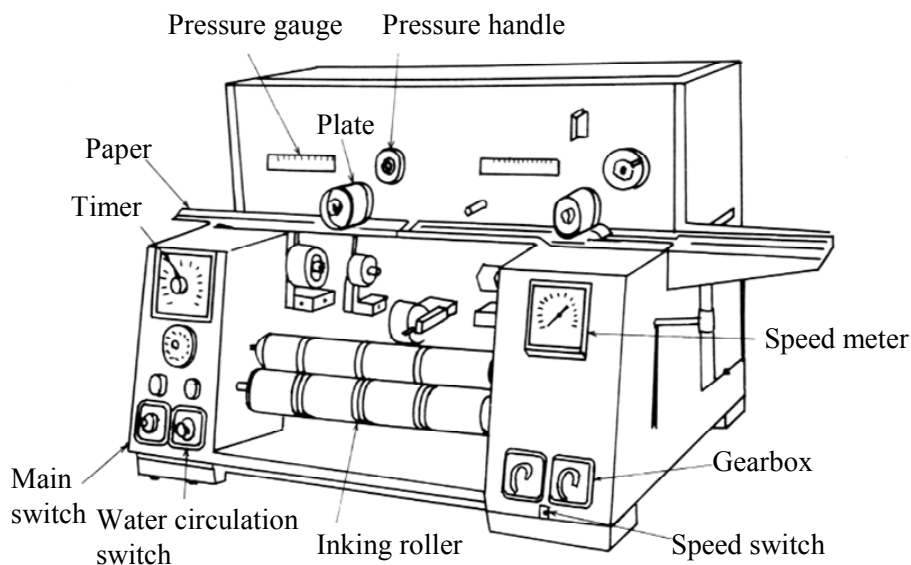


Fig.1-10 Prüfbau printing tester

1.4.2.2 印刷局式グラビア印刷適性試験機[26]

図 1-11 に印刷局式グラビア印刷適性試験機の概略図を示す。インキバット(D)で版面(A)にインキが詰め込まれ、ドクターブレード(C)で余剰インキを掻き取った後、あらかじめ圧胴(B)にセットされた印刷用紙に印刷される。印刷速度は、0.2~20m/分、印刷圧力は 10~100kgf/cm である。

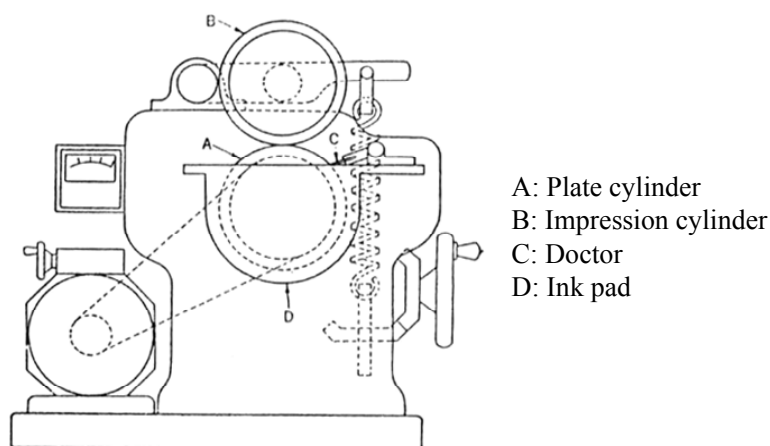


Fig.1-11 Printing Bureau original printing tester

1.5 印刷ブランケット[27]

現在のオフセット印刷機におけるブランケットには、二つの重要な役割がある。一つは、金属版よりも勝れた印刷機能をもつ面を作ること、もう一つは版面のインキを受け付け、紙へ転移させるために必要な印圧を発生させることである。

図 1-12 に市販ブランケット断面の光学顕微鏡像を示す。ブランケットは補強布とゴム層からなり、補強布は厚くすることでブランケットのシリンダーの回転方向の引っ張りに耐える強度を持たせている。厚み方向のクッション性や弾力性はゴム層によってほとんど決

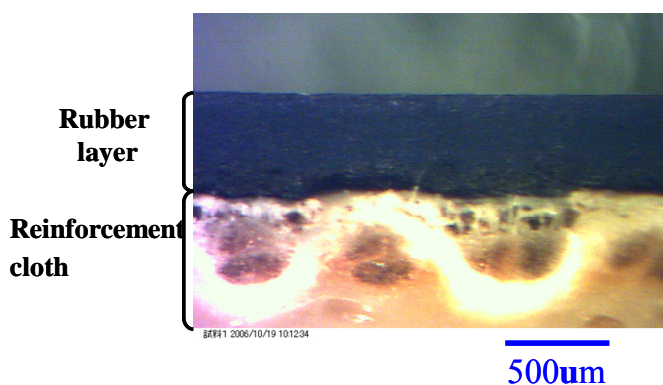


Fig.1-12 Optical image of cross section of commercial blanket

まる。また、ゴム層表面は、インキ受理性があり、インキ、湿し水、洗浄溶剤に対して化学的に安定になっている。さらに、ゴム層表面は、次の3つの方法で表面処理される。

1.5.1 表面処理法

(1) 成型法

プレス装置で生ゴムを紙面にプレスして加硫処理する方法で、表面が使用した紙と同じ状態になる。

(2) 機械仕上げ法

ブランケット表面を機械的に研磨やバフ掛けをして仕上げる方法である。研磨条件を自由にコントロールできるので、いろいろな仕上げ状態の表面が作れる。

(3) 化学研磨法

ゴム表面にスターチを振りかけて加硫後、ゴム表面に食い込んでいるスターチを薬品で溶解除去する。この方法により、ブランケット表面に無数の小さな浅い孔ができる。

1.5.2 ブランケットの品質特性

(1) ブラン離れ

印刷後、ブランケットから紙を離す力に影響するブランケット表面の特性を「ブラン離れ」と言う。インキの粘性と膜厚、画像面積、ブランケットの表面特性、ブランケットシリンダーから紙を剥がす角度などの要因で変化する。このブラン離れが悪いと、紙むけ、紙の咬尻のカールなどの原因となる。ブランケット表面を粗くするとブラン離れは改善する。

(2) ブラン残り

ブラン残りとは、印刷枚数が進むにつれてブランケットの画像部や非画像部に残渣状のものが堆積することを表す。これは印刷中におけるブランケットの洗浄回数に関係するので、作業効率上深刻な問題である。紙むけがブラン残りを助長することが分かっている。

(3) 厚さ安定性

ブランケットを長い間使用すると、徐々に厚さが減少して、最終的には印圧

が不足して、印刷できなくなる。ブランケットには、こうした厚さの減少が起きにくいことが要求される。この厚さの減少が部分的に生じることを「凹み」と言い、全面に生じることを「へたり」と言う。厚さ安定性は、ブランケットのゴム層及び補強層の強度に依存する。

(4) 耐膨潤性

膨潤は、ブランケットの画像部が膨らむことによって別の絵柄を印刷する際に支障をきたす。膨潤はインキ中の溶剤がブランケットの表面ゴムと化学的性質が合わないために生じるもので、ブランケットを交換しなければならない大きな原因の一つになっている。特に、UV 硬化型インキの場合に問題となることが多い。

1.6 印刷適性評価装置

印刷適性を評価するためには、紙中におけるインキの挙動を解析する方法が重要となる。そのため、いろいろな評価装置が開発されている。その中で、比較的よく用いられている「紙と液体 (インキ)との相互作用を評価する」方法について記述する。

1.6.1 動的液体浸透性評価装置[28,29]

測定チャンバーに満たされた試験液の中に、試料ホルダーに固定した試験紙を浸漬し、その瞬間から横方向に低エネルギーの超音波信号が発射される (図 1-13)。試料を透過した信号は発信機の反対側に設置された高感度の超音波センサーで受信され、その強度がパソコンへ転送される。超音波の透過強度は、紙が液体を吸収すると変化する。これは、次のメカニズムによる。①紙と液体の界面の濡れにより、超音波の反射の減少によって受信信号が増加する。②不均一な液体の浸透に伴い、紙内部の局所的に残された気泡によって超音波の散乱が増加し、受信信号が減少する。③細孔や毛細管が液体で完全に満たされると超音波の吸収が減少し、受信信号が増加する。④紙が濡れて繊維の弾性力がなくなり、超音波の浸透性が減少し、受信信号が減少する。

得られた超音波の時間における透過強度曲線から、インキビヒクルの紙への浸透速度等が評価できる。この方法により、紙のサイズ (にじみ防止)処理によるインキジェット印刷適性も評価されている[30]。

しかし、いくつかの要因により超音波の透過強度が変化するため、複雑な系では、評価が困難な場合もある。

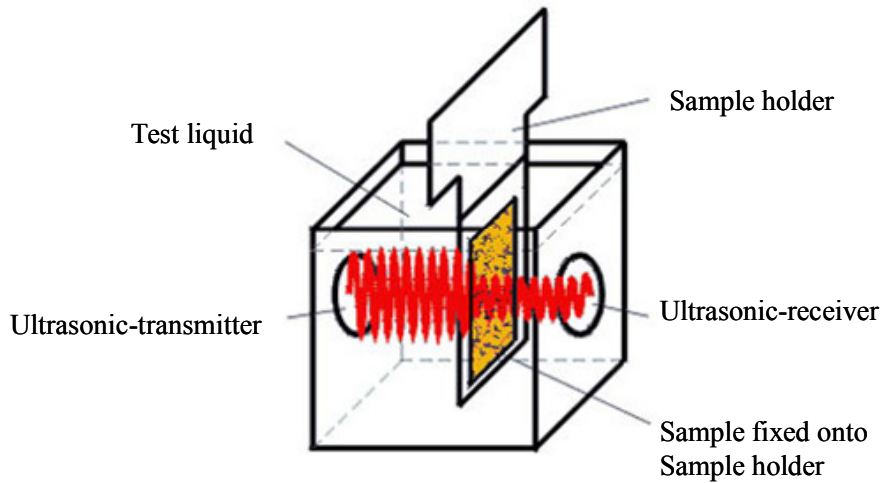


Fig.1-13 Principle of dynamic penetration tester

1.6.2 液体動的吸収性試験器 (ブリストー試験器)[31,32]

一定量の液体を充てんしたヘッドボックスを回転円板外周上に張り付けた試験片に接触させ、ヘッドボックス底面のスリットを通して紙面に液を完全に吸収させる(図 1-14)。円板の回転速度を変えて測定を繰り返し、回転速度と液体が試料に残した転移跡の長さから次式により吸収時間、転移量を算出する。

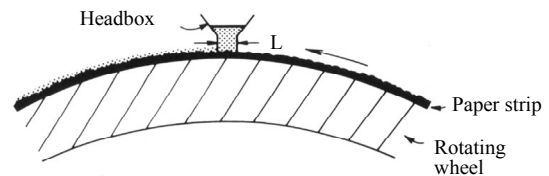


Fig.1-14 Bristow's instrument

$$\text{吸収時間 } T(\text{ms}) = \frac{\text{スリット幅 } L(1\text{mm}) \times 1000}{\text{周速 } \omega(\text{mm/s})} \dots\dots\dots(1.2)$$

$$\text{液体の転移量 } V(\text{ml/m}^2) = \frac{\text{液体添加量(標準 } 40\mu\text{l}) \times 1000}{\text{液体転移跡の長さ(mm)} \times \text{スリット長さ(15mm)}} \dots\dots(1.3)$$

吸収時間の平方根に対して転移量をプロットすると、一般に図 1-11 に示す吸収曲線が得られる。

ここで粗さ指数 K_r は液体の浸透には全く無関係であり、紙表面の凹凸等によるものである。吸収係数 K_a は吸収の速さを表す指標であり、液体と紙の接触

角，紙表面の毛細管半径，液体の粘度及び表面張力に関係する。

濡れ時間 T_w は液体と紙の接触角が大きいときに観察され，液体が紙繊維の表面をぬらしてから吸収が始まるまでの時間である。

液体の中に溶剤のような蒸発する成分が含まれていると，浸透速度の測定は困難になる。

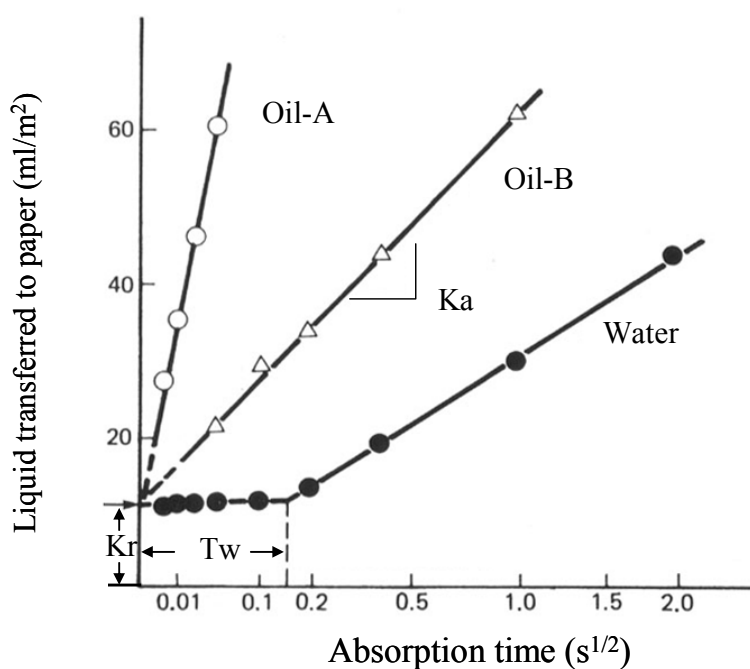


Fig.1-15 Amount of liquid transferred to paper on a square-root time axis

1.6.3 高速度カメラ撮影

オフセットインキのブランケットから紙への転移状態やインキジェットインキの紙への着弾及び吸収挙動は高速度カメラにより直接観察されている[33-37]。当初，写真方式により撮像されていたが，現在ではVTR方式やデジタルカメラにより，一秒間に500~1000コマ(1~2ms間隔)の撮影が可能である。

得られた画像は動画として再現されるだけでなく，各画像はソフトウェアにより二値化処理され，数値データとしても評価される。

この方法では，紙表面におけるインキの濡れやインキビヒクルの吸収及び蒸発速度を直接測定できるが，紙内部へのインキの浸透挙動は観察できない。

1.7 紙及び印刷物の表面分析法

前項までで述べたように、紙及び印刷物の物理的特性を各種測定器により測定することで印刷適性が評価されてきた。また、得られた印刷物品質を目視により評価することも重要である。そして、1.5項に示した印刷適性評価装置を用いて、紙とインキの相互作用を解析することも行われている。

このように、従来はマクロ的な評価が主体であった。しかし、高精度な印刷が求められる現在においては、微小網点形状などのこれまでの評価方法にないミクロ的な評価もたいへん重要となっている。また、印刷不良などのトラブルシューティングには、これまで評価することが難しいとされた用紙内部へのインキ浸透の詳細な解析が必要である。そのため、印刷適性を評価する方法として、紙や印刷物の表面及び内部を詳細に観察及び分析を行うための各種表面分析法を適用することを考えた。

本論文においては、SEM(走査型電子顕微鏡)、EPMA(エレクトロンプローブマイクロアナリシスあるいは電子線マイクロアナリシス)、XPS(X線光電子分光法)、TOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析法)、光干渉表面粗さ計及び共焦点レーザ顕微鏡、IR(赤外)イメージング法の諸分析法が、新しい紙の印刷適性評価法として利用できるか検討を行った。各分析法の原理と特徴は“**Appendices**”に記載した。

1.8 既往の研究の概要

今まで紙の印刷適性を評価するために、上記の各種表面分析装置を用いてインキの転移及び浸透状態を分析及び観察する手段として適用の可否が検討されてきた。

Helleらは、インキ部分と紙部分の平均原子量の差を利用してSEMの反射電子像(組成像)から非塗工紙へのオフセット印刷物を観察した[38-40]。この方法はカーボンブラックを使用したインキ顔料の印刷物表面の分布しか観察することができないため、インキビヒクルは全く観察できない。Jamesらは、軽量塗工紙に数万枚印刷した後のオフセットブランケット表面を反射電子像(組成像)により観察した[41]。そして、印刷不良の用紙の場合、ブランケットの非画線部に塗工顔料が付着することにより画線部と非画線部の境界が不明瞭になっていることを明らかにした。この方法は、間接的な印刷不良の解析であり、印刷物を直

接観察していないため、応用できる範囲は狭い。結果的に、SEMにより印刷物をそのまま観察するだけでは、インキ顔料分布や表面凹凸など、得られる情報は限られている。

紙へのインキ転移量を定量する試みとして、濱田らはエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置によりインキ顔料としてのフタロシアニンプルーの構成元素である銅を分析した[42]。この方法により、非破壊でインキ転移量を求めることが可能となった。しかし、この方法は顔料中に銅などの特殊な元素を含む印刷物の場合にしか適用できない。Aim らは、特殊な元素を含まないインキも同時に定量するため、インキにコバルト金属粒子を加えて、印刷物を波長分散型蛍光 X 線分析装置により分析した[43]。この方法により多色インキの転移量を高精度に測定することが可能となったが、多色インキの転移状態の観察はできない。

印刷物を破壊することで、インキビヒクルの浸透状態を測定した研究もある。Mattila らは、インキビヒクルの非塗工紙への浸透状態を測定するため、グラインダーで深さ方向に紙を削り、ガスクロマトグラフィー (GC) とゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて、ビヒクル成分を分析した。しかし、Z 方向のサンプリング精度が数 μm と粗いため、新聞印刷のような用紙内部 (数十 μm) まで浸透するインキに限って評価できる方法である [44]。また、Preston らは、オフセット印刷表面をガリウムイオンでスパッタリングしながらダイナミック-二次イオン質量分析装置 (D-SIMS) を用いてインキ顔料の深さ方向への分布を解析し、ナノメートルレベルの深さ方向の顔料の分布を評価した[45,46]。しかし、この方法でもインキビヒクルの浸透状態を観察することはできない。

また、印刷物断面を観察することによりインキ浸透状態を測定した研究もいくつかある。Yang らは、紙へのインキジェットインキの浸透性を評価するため、印刷物を樹脂で包埋し、マイクロームで断面を作製し、その断面を光学顕微鏡により観察した[47]。しかし、試料を樹脂で包埋するときにインキが樹脂に溶け出したり、樹脂と共に移動することも考えられるため、必ずしも本来のインキ浸透性を評価しているとはいえない。Preston らは、実際に樹脂包埋によりインキが樹脂に溶出するのを観察している[48]。Sun らは、凍結切断法により印刷物の断面を作製し、TOF-SIMS により得られた断面のイメージング結果に主成分分析 (PCA) 法を適用し、インキの浸透状態を画像として表した[49]。TOF-SIMS は空間分解能が高く、微量有機物も検出可能であるため、インキビヒクルの分

布をイメージング画像から観察する試みは大きな可能性を持っている。しかし、凍結切断法により得られた断面は平滑でないため、インキ浸透状態を詳細に観察するには至っていない。内村らは、印刷試料の樹脂包埋を行わないで、FIB (集束イオンビーム装置)を用いて平坦な断面を作製する方法を開発した[50,51]。そして、FIBにより得られた印刷物断面を光学顕微鏡及びEPMAにより分析した[52,53]。インキ浸透状態を観察できる画期的な方法であり、樹脂包埋法と比較して断面作製にかかる時間は大幅に短縮された。しかし、それでも断面作製と観察に半日以上時間を必要とする。また、装置上の制約により作製断面幅が100~200 μm に限定されるため、広い領域を一度に観察することはできない。加えて、断面観察にEPMAを用いた場合、照射した電子線は試料中で拡散するため、EPMAの空間分解能は紙の場合約5 μm となる。そのため、紙の内部までインキが浸透する凹版印刷物などの厚盛りインキの浸透の観察は十分可能であるが、オフセット印刷物などの1 μm 以下のインキ皮膜の印刷物の観察には不向きである。

塗工紙におけるインキ浸透を観察するためには、塗工層構造を詳細に分析することが最初に必要となる。濱田ら、Whalenら、Chinらは、塗工層中の顔料やバインダーの分布はEPMAによる断面観察から分析している[54-58]。塗工顔料はその構成元素を用いて元素マッピングによる分布から観察した。また、塗工バインダーはその成分であるスチレン-ブタジエンラテックスを四酸化オスミウムにより化学修飾後、オスミウムの元素マッピングからバインダーの分布の観察を行った。しかし、前にも述べたように、EPMAの空間分解能の限界から、詳細な分析は難しいことと試料作製と観察に時間がかかることが欠点である。Chingaらは、塗工紙の断面を0.1 μm 間隔で42回切り出し、それぞれのSEM像を再構築することによって、三次元構造として塗工層を表した[59]。しかし、この方法は断面作製とSEM観察を交互に行うため、長時間の労力を必要とする。また、得られたSEM像の位置合わせがかなり難しい。また、三次元紙層構造を非破壊で分析する新しい方法として、最近X線トモグラフィーが用いられている[60-63]。しかし、照射するX線の集光径は市販の装置で1 μm が限界のため、現状では10 μm 程度の塗工層構造を高分解能で分析することはまだ難しい。

塗工紙において、印刷ムラ(モットリング)による印刷不良は印刷品質における大きな問題であるため、これまで数多くの研究が行われているが、いまだ解

明されていない部分が多い。その中で、塗工カラーの塗布と乾燥条件により発生するバインダーの分布ムラが発生原因の一つとして考えられている。塗工層中のバインダー含有量の違いはインキ浸透性に影響を及ぼす。そのため、塗工層表面におけるバインダーの分布を観察する分析法が開発されてきた。Fujiwaraらは、バインダーの成分であるスチレン-ブタジエンラテックスが紫外線を吸収することに着目し、紫外線を平面方向に走査することによって、バインダーの分布を観察した[64]。しかし、他の分析手法と比較して測定深さが深い欠点があった。また、塗工層最表面のバインダー分布の分析に XPS を用いた研究もある[65-67]。しかし、X線を細く絞って試料に照射すると測定感度が大幅に低下するため、数 μm のマイクロ X線を走査することによりバインダーの塗工層表面における分布を観察した研究はこれまで報告されていない。Halttunenらは、顕微赤外全反射吸収 (micro-FTIR-ATR) 法による塗工紙のマッピング分析によりバインダーの表面分布を観察した[68]。彼らは、深さ $2\mu\text{m}$ 、直径 $60\mu\text{m}$ の測定スポットで $1000\mu\text{m}\times 1000\mu\text{m}$ 領域のマッピングを行っている。この方法により、バインダーの化学情報は詳細に得られたが、一つの試料のマッピング測定に24時間以上かかるため、実用的でない。また、得られたマッピング像の分解能も悪いため、詳細な観察は困難である。

Heら、Vyörykkäらは、 $1\mu\text{m}$ までビーム径を絞れる顕微ラマン分光法により、炭酸カルシウムを顔料に用いた塗工紙のバインダーの分布を観察した[69-71]。この場合には、ビーム径が小さいので micro-FTIR-ATR 法よりも詳細なバインダー分布を観察できるが、カオリンを塗工顔料に用いた場合、カオリンの蛍光発光がラマンスペクトルに重なり、バインダーのラマン散乱ピークが隠れてしまう。そのため、分析試料に制限がある。また、モットリングを液体吸収から評価する試みとして、Shenらは $1\mu\text{m}$ 以下の液体ブリッジプローブにより塗工紙の液体吸収性を評価した[72]結果、液体吸収の不均一性とプリントモットリングの発生との間には良い相関関係が認められた。しかし、この手法だけでは、これらの不均一性がどのような原因で生じるか特定できない。

以上述べたように、これまで研究に用いられてきた分析手法には一長一短があり、印刷適性を十分に評価できていないのが現状である。

1.9 本研究の目的

紙上に印刷されたインキ皮膜を硬化させるためのインキビヒクルの紙表面及び内部における挙動を観察することは、印刷適性を評価する方法の中で重要な課題である。しかし、“1.8 の既往の研究”の中にも述べたように、インキビヒクルの挙動を詳細に観察するための分析手法は十分に確立されていない。特に、用紙表面のインキビヒクルの広がり及び用紙中へのインキビヒクルの浸透状態を高分解能の画像として観察することはこれまで困難であった。

また、塗工紙の塗工層バインダーの分布を広域 (数 mm^2) において詳細に観察する手法も確立されていないため、印刷濃度ムラに関するトラブルであるバックトラップモットリングの原因も十分究明されていない状況である。

さらに、オフセット印刷において、インキを紙に転移する手段として用いる印刷ブランケットの安定性も、印刷適性に重要な影響を与える。しかし、ブランケットへのインキ成分の浸透により、ブランケットの膨潤や紫外線硬化型インキの硬化不良を起こすにも関わらず、インキ成分の浸透性を評価する方法が確立されていなかった。

また、実際のグラビア印刷物において溶剤を含むインキの浸透性を直接評価する手法が確立されていないため、溶剤の塗工紙への浸透及び蒸発が印刷適性にどの程度影響しているか解明されていないのが現状である。

そこで本研究においては、紙、印刷物及び印刷ブランケットに対し、前述した表面分析法の特徴を最大限に生かし応用することにより、新しい紙の印刷適性評価法の開発を試みた。

本論文の第 2 章では、印刷物のインキビヒクルを観察するために、印刷物を四酸化オスミウムで化学修飾後、走査型電子顕微鏡 (SEM) の反射電子像により紙表面における印刷インキビヒクルを観察した。そして、インキビヒクルの平面方向への広がり及び深さ方向への浸透挙動を併せて観察した。

第 3 章では、蛍光剤で染色したインキビヒクルを用いてオフセット印刷物を作製し、共焦点レーザ顕微鏡 (CLSM) により印刷物の蛍光分布を測定することにより、非塗工紙へのオフセットインキビヒクルの浸透挙動を観察した。

第 4 章では、新たな塗工紙の三次元観察法として、塗工紙のバインダー成分を蛍光剤で染色し、CLSM により測定する方法について考察した。さらに、インキジェット印刷とオフセット印刷において、塗工紙へのインキの転移及び浸

透状態を測定した。

第5章では、第3章及び第4章において用いた蛍光染色-CLSM法により、印刷不良としてのバックトラップモットリングの原因の一つを究明した。

第6章では、オフセットインキ中の溶剤成分及びブランケット洗浄溶剤のブランケットへの浸透を共焦点レーザ顕微鏡により観察した。また、UV硬化型インキのブランケットへの浸透についてはIRイメージング法を用いて観察した。そして、これらの方法により、インキ成分のブランケットへの浸透挙動を評価した。

第7章では、塗工紙におけるグラビアインキのキャラクタリゼーションとして、電子線マイクロアナライザー (EPMA)、飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)及び光干渉表面粗さ計を用いて空隙率の異なる塗工紙の印刷物におけるインキの分布と印刷適性の関係を考察した。また、実際の印刷物におけるグラビアインキの塗工紙への浸透性を評価する新しい方法としてX線光電子分光装置 (XPS)を用い、XPSにより求めた印刷物表面の顔料露出率の結果からインキ浸透状態を観察した。

文献

- [1] 高分子学会印刷適性研究委員会編, “印刷適性”, p.122, 印刷学会出版部, 東京 (1963)
- [2] 日本印刷学会編, “印刷辞典”, p.32, 印刷局朝陽会, 東京(1987)
- [3] 原 啓志, “印刷用紙とのつきあい方”, p.5, 印刷学会出版部, 東京(1997)
- [4] 相川次郎, “印刷インキ技術”, p.48, シーエムシー, 東京(1982)
- [5] 吉持 明, “印刷インキ講座”, p.21, 色材協会関東支部(2005)
- [6] 市川家康, “わかりやすい紙・インキ・印刷の科学”, p.49-p.54, 印刷局朝陽会, 東京(1968)
- [7] 染谷一敏, “印刷と用紙 15.紙の印刷適性”, p.302, 紙業タイムズ社, 東京(1996)
- [8] 福浦朝生, 草木里一郎, *日本印刷学会誌*, 26(2)85(1989)
- [9] 深澤 明, *印刷雑誌*, 88(12)3(2005)
- [10] 渡辺鋼市郎, *色材協会誌*, 60(8)31(1987)
- [11] 渡辺 忠, “架橋剤ハンドブック”, pp.287-296, 大成社(東京)1981

- [12] 田中丈之, ”塗料・塗膜の分析法”pp.88-117 日本科学情報出版部(東京)
- [13] S. P. Pappas, “UV Curing :Science and Technology”, Technology Marketing Corporation, pp.9-11(1978)
- [14] 角岡正弘, *Polyfile*,(1)47(1997)
- [15] 横島 実, *Polyfile*,(2)49(1997)
- [16] 折笠輝雄, *Polyfile*,(4)67(1997)
- [17] 西部康成, *色材協会誌*,70(8)547(1997)
- [18] 山崎 謙, *印刷雑誌*,88(12)19(2005)
- [19] 紙パルプの試験法, p.109-212, 紙パルプ技術協会(1995)
- [20] 色材の分析・試験法ハンドブック ,p.338-342, 色材協会(1986)
- [21] 吉島重朝, *色材*,60(10)552(1987)
- [22] 村中武雄, *日本印刷学会誌*,30(3)142(1993)
- [23] 鮎川二郎, 石山正明, *日本印刷学会誌*,30(3)151(1993)
- [24] 佐藤一郎, *日本印刷学会誌*,30(3)162(1993)
- [25] 畑 幸徳, *紙パルプ技術タイムス*,(4)62(1997)
- [26] 紙パルプの試験法, p.282, 紙パルプ技術協会(1995)
- [27] J. MacPhee, “Fundamentals of Lithographic Printing, Vol.1 Mechanics of Printing ”GATF Press.,(1998)pp.83-98
- [28] 高橋三男, *コンバーティング*,(7)80(2003)
- [29] 高橋三男, *コンバーティング*,(11)91(2003)
- [30] 淀川 満, 田宮光一, 藤井基治, 第 69 回紙パルプ研究発表会講演要旨集, p.39(2002)
- [31] Mark R.E., “ Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard”, p108, MARCAL DEKKER Inc., New York (1984)
- [32] Lyne M.B., Aspler J.S., *Tappi Journal*,(12)98(1982)
- [33] 清弘智昭, 数野寛, 徳永一美, *日本印刷学会論文集*,23(2)95(1985)
- [34] Oliver J.F., *TAPPI J.*,67(10)90(1984)
- [35] Allaman S., Soucemarianadin A., Proceeding 11th Int. Print Graph Arts Conf., Vol.1, Session II ,Bordeaux(2002)
- [36] 北野賀久, 江前敏晴, 磯貝明, *日本印刷学会誌*,42(2)105(2005)
- [37] Ivutin D., 江前敏晴, 磯貝明, 第 71 回紙パルプ研究発表会講演要旨集,

- p188-193(2004)
- [38] Helle T., Jonsen P.O., Preprints of International Printing & Graphic Arts Conference, p.205 (1992)
- [39] Helle T., Jonsen P.O., *J. Pulp Paper Sci.*, 20(7),1189(1994)
- [40] Gregersen O.W., Jonsen P.O., Helle T., *J. Pulp Paper Sci.*, 21(10),1331(1995)
- [41] James C.J., Rees A.J., Plummer M.K., *Appita J.*, 51(4) 267(1998)
- [42] 濱田仁美,江前敏晴,加藤雅人,尾鍋史彦,紙ノ技協誌,56(7)123(2002)
- [43] Aim R., Pohjolainen M., Preprints of International Printing & Graphic Arts Conference, Session6,Cincinnati (2006)
- [44] Mattila U., Tahkola K., Nieminen S., Kleen M., Proceeding 11th Int. Print Graph Arts Conf., Vol.1,SessionIII,Bordeaux(2002)
- [45] Preston J. S., Elton N. J., Husband J. C., Legrix A., Heard P. J., Allen G. C., Proceeding 2000 TAPPI Int. Printing & Graph. Arts Conf., 101 (2000)
- [46] Dalton J.S., Preston J.S., Heard P.J., Allen G.C., Elton N.J., Husband J.C., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,199 (2002)
- [47] Yang L., Fogden A., Sävborg Ö., Kruse B., *Nor. Pulp Paper Res. J.*,20(4) 423(2005)
- [48] Preston J., Nutbeam C., Heard P., Wygant R., Proceeding 13th Int. Printing & Graph. Arts Conf.,Session6 (2006)
- [49] Sun L., Sodhi R.N.S., Sain M., Farnood R., Reeve D. W., Proceeding 12th Int. Printing & Graph. Arts Conf., 95 (2004)
- [50] 内村浩美,木村 実,繊維学会誌,54(7)360(1998)
- [51] 内村浩美,尾崎 靖,木村 実,繊維学会誌,57(3)94(2001)
- [52] 内村浩美,尾崎 靖,木村 実,日本印刷学会誌,38(4)216(2001)
- [53] 内村浩美,尾崎 靖,丸山誠二,佐渡 篤,日本印刷学会誌,39(1)48(2002)
- [54] 濱田忠平,河野昌宏,紙ノ技協誌,39[6],447(1985)
- [55] 河野昌宏,濱田忠平,紙ノ技協誌,40[3],295(1986)
- [56] 濱田忠平,紙ノ技協誌,48[7],873(1994)
- [57] Whalen M.S., Eby T., *Tappi J.*,74(12)188(1991)
- [58] Chin G., Helle T., *Nor. Pulp Paper Res. J.*,17(3) 307(2002)
- [59] Chinga G. and T. Helle, *J. Pulp Paper Sci.*, 29(4), p.119 (2003)

- [60] Bruas N., J.M. Serra, J.F.Block, E. Boller,*ATIP*, 55(4) 12 (2001)
- [61] Correia F., Roy D.N., *J. Pulp Paper Sci.*, 31(1),7(2005)
- [62] Holmstad R., Gregersen O.W., Aaltosalmi U., Kataja M., Koponen A., Goel A., Ramaswamy S. , *J. Pulp Paper Sci.*, 20(3) 283 (2005)
- [63] Kondo Y., Aidun C.K.,TAPPI Coating Conference,Session 6:Coating Structure II , Toronto(2005)
- [64] Fujiwara H., Kline J.E., *TAPPI J.*, 70(12): 97 (1987)
- [65] Tomimasu H., Yamasaki T., Ogawa S., Ogura T., Sakai Y.,1986 Coating Conference Proceedings,p.35
- [66] Arai T., Yamasaki T., Suzuki K., Ogura T., Sakai Y.,*Tappi J.*,71(5)47(1988)
- [67] Samuelsen E.J.,O.W. Gregersen, P.J. Houen, T. Helle, C. Raven, A. Snigirev, *J. Pulp Paper Sci.*, 27(2) 50 (2001)
- [68] Halttunen, M. Stenius P.,Löija M, Tenhunen J., Vuorinen T., Kenttä E.,Coating & Graphic Conference & Trade Fair,203(2001)
- [69] He P., S. Bitla, D.W. Bousfield, C. Tripp, *Applied Spect.* ,56(9): 1115 (2002).
- [70] Vyörykkä J., D.W. Bousfield, T. Vuorinen, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, 19(2): 218 (2004)
- [71] Vyörykkä J., K. Juvonen, D.W. Bousfield, T. Vuorinen, *TAPPI J.*, 3(9): 19 (2004).
- [72] Shen Y., Bousfield D. W., Heinigen V. and Donigian D., *J.Pulp Paper Sci.*, 31(3)105(2005)

第2章 SEM法による非塗工紙表面における印刷インキビヒクルの観察

2.1 はじめに

パルプ繊維が基本的に半透明であるため、パルプ繊維上のインキ分布を光学顕微鏡により詳細に観察することは、困難である。さらに、不均一な表面構造を持つ非塗工紙の場合、焦点深度の浅い光学顕微鏡では、高倍率において高解像度の画像を得ることも難しい。その点、走査型電子顕微鏡 (SEM:Scanning Electron Microscopy)は電子線照射により焦点深度が深く、高倍率における観察が可能のため、紙や印刷物などの微小領域の表面の観察に役に立つ装置である [1,2]。SEMの概要については“Appendices 1.SEM”の項で説明してある。汎用的なSEMによる印刷物の観察は、印刷物品質を評価する上で重要な技術である。複写用紙上に付着したトナーは、二次電子像 (SE image)によって凹凸形状を詳細に観察でき [3,4]、また、凹版印刷物も二次電子像と反射電子像 (組成像)(BSE image)により観察することができる。図 2-1 に凹版印刷物の二次電子像及び反射電子像 (組成像)を示す。数 μm 以上のインキ膜厚のある凹版印刷物の二次電子像からインキの盛り等の形状の変化を観察できる (図 2-1(A))。また、反射電子像からは凹版インキ中の顔料成分の分布を観察することも可能である (図 2-1(B))。

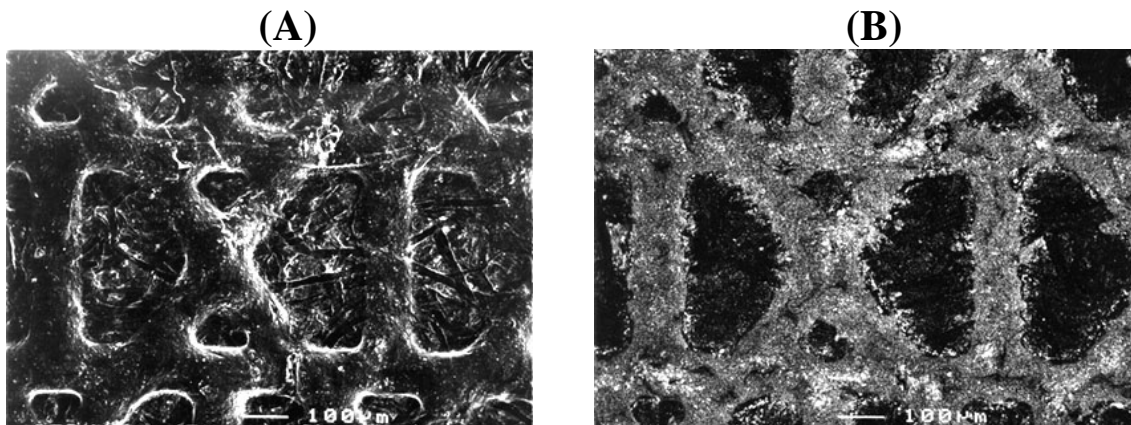


Fig.2-1 SEM images of intaglio prints

(A) SE (Secondary electron) image, (B) BSE (Backscattered electron) image

しかし、オフセット印刷物の場合、SEMによる観察は容易ではない。なぜなら、インキ顔料は複写用トナーほど小さくなく、印刷画線も凹版印刷物のように厚くないからである。図 2-2(A)に示すオフセット印刷部の二次電子像では、用紙上の印刷インキの厚さが十分でないため印刷部分と非印刷部分(紙部分)の

凹凸の変化が少ないため、印刷部分と非印刷部分を識別することは困難となる。また、反射電子像 (図 2-2(B))では数 μm の深さの組成情報を得ているため、 $1\mu\text{m}$ 以下の薄いインキ膜厚中の無機顔料成分と紙の中に含まれるてん料成分との区別がつかなくなり、オフセット印刷部分を凹版印刷部のように観察することはできない。

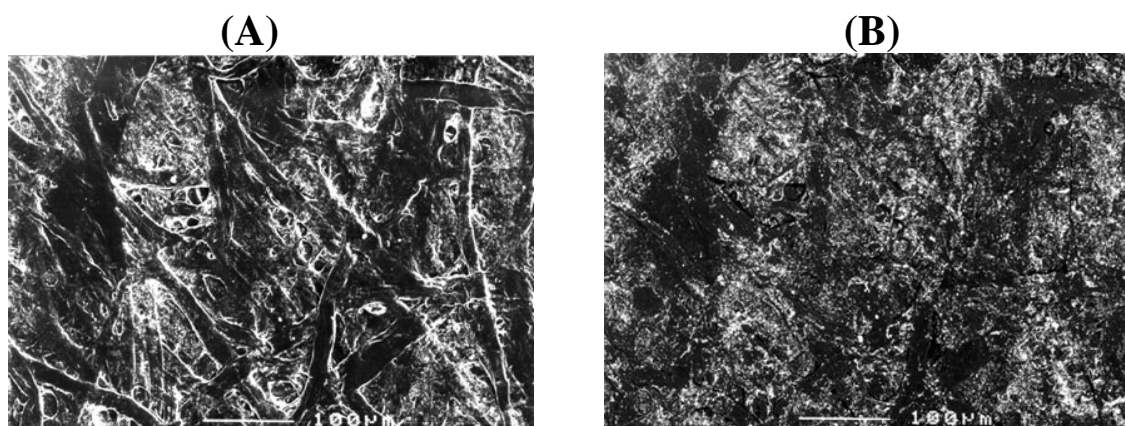


Fig.2-2 SEM images of offset prints

(A) SE (Secondary electron) image, (B) BSE (Backscattered electron) image

Helle らはインキ部分と紙部分の平均原子量の差を利用して反射電子像 (組成像)からオフセット印刷物を観察した [6-8]。カーボンブラックを顔料に用いたインキ層の平均原子量が 11.1 であるのに対して、紙のセルロース成分の平均原子量は 13.3 であり、インキと紙の平均原子量の差 (2.2)を反射電子像の明るさの違いとして、印刷部分を観察した。しかし、カーボンブラックより平均原子量の大きい顔料を用いた多色の印刷物に対しては、インキと紙の平均原子量の差がさらに小さくなるため、この方法の適用による観察は難しくなる。また、この方法はあくまでもインキ顔料の分布のみを観察する手法である。

このように、SEM におけるオフセット印刷物の直接観察では、インキ顔料としてのカーボンブラックの観察は可能であるが、当然のことながら、インキ中の液体成分であるインキビヒクルを観察することは不可能である。SEM により紙にセットしたインキビヒクルの挙動を可視化できれば、インキの濡れやインキ浸透状態を印刷物表面において解析できることになる。その結果、裏移りやチョーキング (インキ顔料が擦り取られる現象)といったインキ浸透に関するトラブルの解明に役立つこととなる。また、SEM の特長としての高倍率観察により、微小領域のパルプ繊維上におけるビヒクルの分布挙動を解析することも可

能になる。そのため、インキの濡れや浸透に関しての品質管理及び製品開発のすそ野が大きく広がることになる。

そこで第2章では、これまで SEM では観察することができなかった印刷物のインキビヒクルを SEM により観察するための新たな方法について述べる。

2.2 四酸化オスミウム化学修飾法

これまでに、我々は用紙中のロジンサイズ剤 (筆記時の滲み防止用薬品) を選択的に四酸化オスミウム (OsO_4) で化学修飾を行い、EPMA (電子線マイクロアナリシス) と SEM によりロジンサイズ剤の分布を観察した[9-12]。四酸化オスミウムは、気相中で成分中の炭素間の不飽和二重結合 ($\text{C}=\text{C}$) に選択的に反応する[13]。このように、オスミウムの付加したロジンと紙との平均原子量の違いにより、反射電子像 (組成像) においてロジンサイズ剤が観察できたことから、乾燥したインキビヒクル中に不飽和二重結合が残存していれば、この化学修飾法を用いてオフセット印刷物のインキビヒクルの分布を反射電子像 (組成像) により観察することが可能であると考えた。インキビヒクルの用紙との濡れやインキ浸透状態についての研究を行うために、インキ中のビヒクルの分布を顔料と区別して観察することは重要である。

本章において、オスミウム化学修飾法による紙中のオフセットインキビヒクル観察の可能性について検討した。

2.3 四酸化オスミウム化学修飾 SEM 法による印刷物の観察

2.3.1 実験

2.3.1.1 試料

実験試料として、市販上質紙 ($81.5\text{g}/\text{m}^2$) に UV 硬化型オフセット墨インキ (T&K 社製ベストキュア) により印刷したオフセット印刷物 (画線印刷物, 網点印刷物) を使用した。なお、墨インキの顔料にはカーボンブラックが用いられている。網点印刷物の網点面積は 0%~100% まで 5% 間隔で変化させた。印刷物は、ビヒクルの拡散, 浸透を防ぐため、印刷後すぐに紫外線 ($60\text{mJ}/\text{cm}^2$) を照射した。

インキビヒクルのオスミウム化学修飾剤として用いた試薬は、和光純薬(株)製の 4% OsO_4 溶液であった。

2.3.1.2 SEM 観察と評価法

各種印刷物の一部をデシケータ内で 25°C, 24 時間四酸化オスミウムにより気相化学修飾を行った。次に, 真空乾燥器内で 40°C, 13.3Pa の減圧下において 30 分間物理的に付着しているオスミウムを取り除いた。試料は, 真空蒸着装置 (日本電子製 JEE-450T)により約 10nm の厚さでカーボン蒸着後 SEM 観察に供した。

SEM 観察は, 電界放射型 SEM (Field Emission SEM, FE-SEM:日本電子製 JSM-6300F)により行った。測定条件は, 加速電圧 7kV, 電流 3×10^{-11} A, 絞り 50 μ m ϕ , 作動距離 (WD)8mm であった。このとき, 一つの試料台に比較対象試料を全てセットし, 同一条件下での反射電子像 (組成像)の明るさの相対比較を行った。

SEM 像はスキャナー (HP 製 Scan Jet 4C)を用いてデジタルデータに変換した。光学像は, デジタルカメラ (Kodak 製 DCS465)を装備した光学顕微鏡 (ニコン製 Optiphot)により得た。また, SEM 像及び光学像を画像処理ソフト (Mac SCOPE)により二値化処理を行った後, 印刷面積率を算出した。

網点の反射率濃度は, 反射濃度計 (グレッタ製 D-181 型)により測定した。反射率 D_p は次式により表される[14]。

$$D_p = -\log_{10}(\phi_p/\phi_i) \text{ -----(2.1)}$$

ここで, ϕ_i は入射光束, ϕ_p は反射光束である。印刷物の濃度 D_p は反射率(ϕ_p/ϕ_i)の逆数の対数で表され, 黒さを表す指標として用いられる。

また, インキビヒクルの四酸化オスミウムの付加反応率は SEM-EDX (X 線エネルギー分散型検出器を装備した SEM, 日立製 SEMEDX)により測定した。

2.3.2 結果及び考察

2.3.2.1 オフセットインキへの四酸化オスミウムの付加反応

オフセットインキビヒクルの四酸化オスミウムの付加反応特性を SEM-EDX を用いて評価した。紫外線(UV)硬化したビヒクルと未硬化のビヒクルをそれぞれ四酸化オスミウムにより化学修飾後, SEM-EDX により相対強度 ($OsM\alpha/CK\alpha$) を求めた。未硬化のビヒクルの相対強度 ($OsM\alpha/CK\alpha$)を 100%とすると UV 硬化したビヒクルでは相対強度は 38%となった。UV 照射によりインキビヒクル中の炭素の不飽和二重結合の全てが架橋すれば, 四酸化オスミウム付加サイトは消失する[15]。しかしここで得られた結果からは, 本実験条件では UV 硬化後に

においてもビヒクル中に炭素の不飽和二重結合が残っており，その部分に四酸化オスミウムが付加したものと考えられた。

図 2-3 にインキ層へのオスミウム付加反応の概略図を示す。四酸化オスミウムは，紙のセルロース成分と反応するよりもかなり速い速度で，インキビヒクルの炭素の不飽和二重結合部分と反応する。

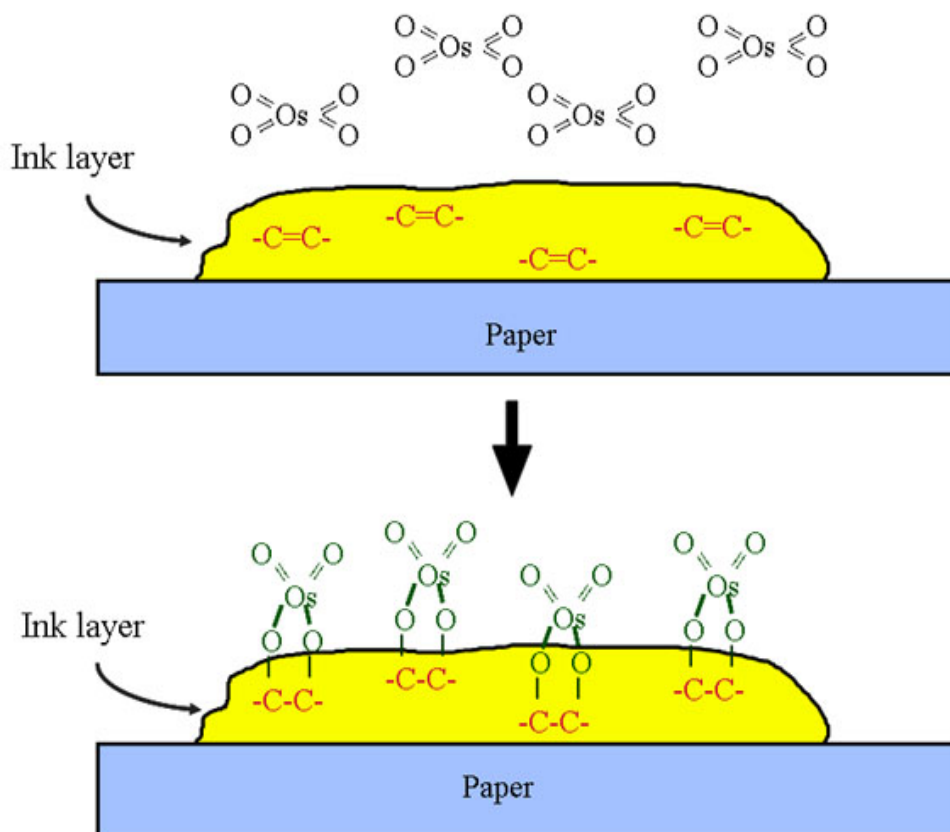


Fig.2-3 Schematic drawing of Os addition reaction in the ink layer

2.3.2.2 オフセット印刷物の観察

四酸化オスミウムの平均原子量は 50.8 であり，カーボンブラックを顔料として用いたインキ層の平均原子量 11.1 や紙のセルロース成分の平均原子量 13.3 よりもかなり大きく，四酸化オスミウムの付加したビヒクル部分ではインキ層及び紙との平均原子量の差はそれぞれ 49.7 と 37.5 になり，SEM において後方散乱電子が多く検出される。そのため，四酸化オスミウムの付加したビヒクルは，後方散乱電子を検出する反射電子像においてかなり明るい部分として観察されるはずである。

図 2-4 に四酸化オスミウムによる化学修飾前後のオフセット印刷物 (画線)の

反射電子像 (組成像)を示す。オスミウム化学修飾前では、不鮮明な暗い画像として観察された (図 2-4(A))。画像の中で白く輝く粒子が点在しているのは、紙のてん料成分の白土 (カオリナイト 通称クレー: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を主成分とする白色粘土)と炭酸カルシウムによる。それに対して、オスミウム化学修飾後は、てん料成分以外に印刷画線が明るい鮮明な画像として観察された(図 2-4(B))。これらの図から、紙上のオフセット印刷物のビヒクルの分布がこの方法によって観察可能であることが明らかとなった。

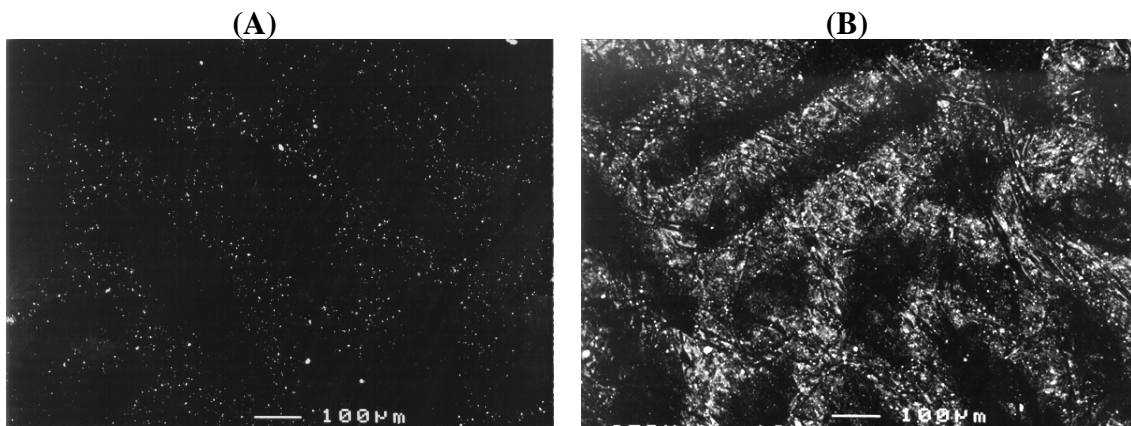


Fig.2-4 BSE (Backscattered Electron) images printed in offset before (A) and after (B) the chemical modification with OsO_4

図2-5(A)及び(B)は四酸化オスミウム化学修飾後のオフセット印刷物における同じ場所の二次電子像及び反射電子像 (組成像)を示す。二次電子像では、紙の表面形状が観察されるだけで印刷部分を識別することは難しいが、反射電子像では、紙のてん料とともにオフセット印刷部 (画線)が明るい画像として明確に観察できた。この図において、てん料は微粒子として分散しているのに対して、インキビヒクルはオスミウムの付加した部分が画線として分布しているので、インキビヒクルとてん料は簡単に区別できた。

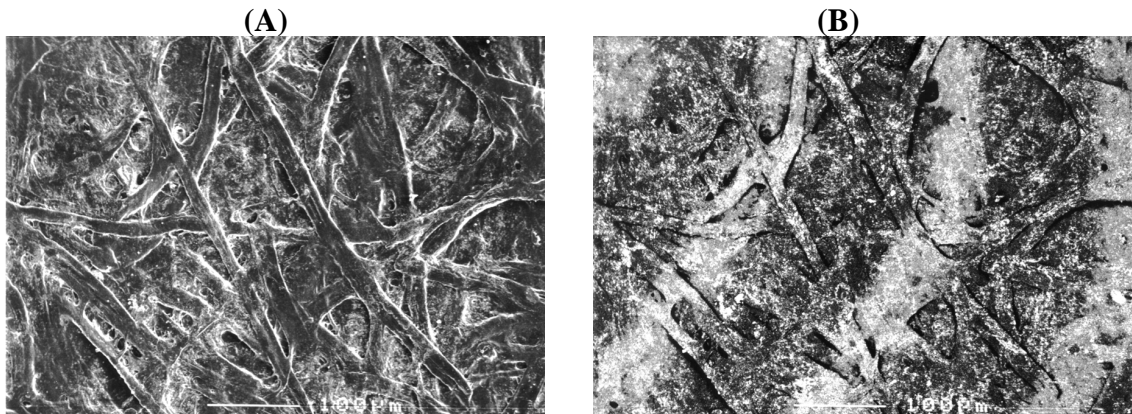


Fig.2-5 SE image (A) and BSE image (B) printed in offset after chemical modification with OsO_4

2.3.2.3 網点印刷物の観察

図 2-6 には、高倍率における網点印刷部の反射電子像 (組成像) を示す。網点が印刷されたパルプ繊維上において、ビヒクルの分布が不均一であるのが反射電子像の明るさの違いから確認できた。800 倍の反射電子像では、網点中央部にあるパルプ繊維間のくぼみにはビヒクルは全く転移していないことが分かった。さらに、1800 倍の反射電子像から、一本のパルプ繊維上においても白黒のコントラストが確認でき、ビヒクルの転移していない部分が確認できた。すなわち、インキビヒクルがパルプ繊維と不完全な濡れを示している部分があることが分かった。通常紙にはデンプンや PVA により表面の毛羽立ち防止や印刷時の紙むけ防止のため表面サイジングが施されるが、この表面サイズ剤は紙表面において均一に分布していない[16]。そのため、パルプ繊維上の表面サイズ剤のムラによる表面状態の異なる部分に転移したインキビヒクルが不完全な濡れを示したと考えられる。

オスミウムラベル化 SEM 法の特徴として、数万倍以上の高倍率でのビヒクルの観察が可能であるため、微小領域におけるインキビヒクルとセルロース繊維との界面を観察することもできる。その結果、セルロース繊維上におけるナノスケールでのインキの濡れ広がりを議論することが可能になった。

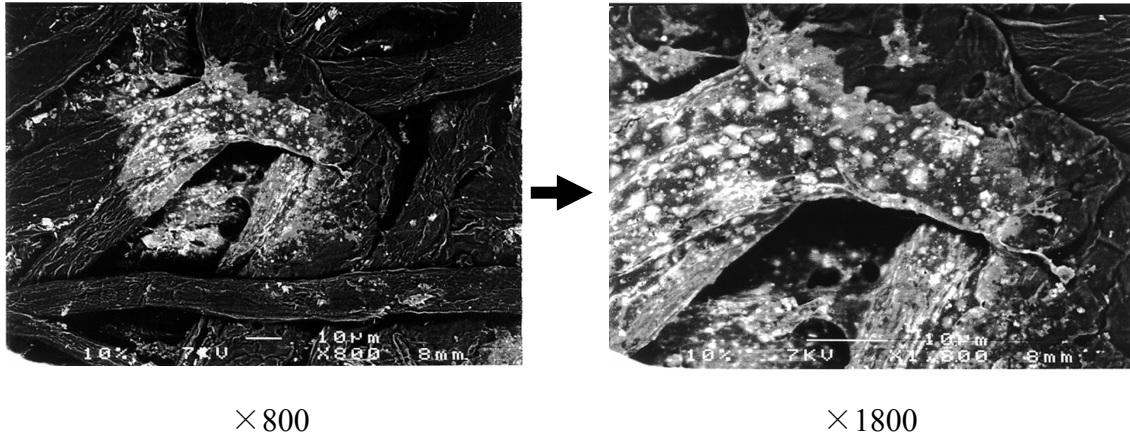


Fig.2-6 BSE image of halftone dot under high magnification

図 2-7 にオフセット印刷用 10%網点フィルム(A), このフィルムから作製した版面による 10%網点印刷物の光学顕微鏡像(B)及び 10%網点印刷物の反射電子像(C)を示す。網点フィルム及び網点印刷物の光学顕微鏡像では、網点及び顔料の分布が黒色で示されるが、図 2-4 から図 2-6 に示されるように反射電子像ではビヒクルの分布が白色として示される。図 2-7(A)と(B),(C)を比較するとインキ顔料及びインキビヒクルの分布はフィルムの網点よりも大きくなっていた。このことは少なくとも印刷直後、インキ顔料、インキビヒクルともに紙の厚さ方向への浸透だけでなく、紙面方向 (水平方向)にも広がることを示している。ビヒクルの紙面方向への拡散は、これまでも予想されたことではあるが、実際にこの現象が初めて確認された。本研究により、ビヒクル拡散の定量的評価が可能になったが、この方法は印刷物品質向上のための紙やインキ設計に有用であると考えられる。

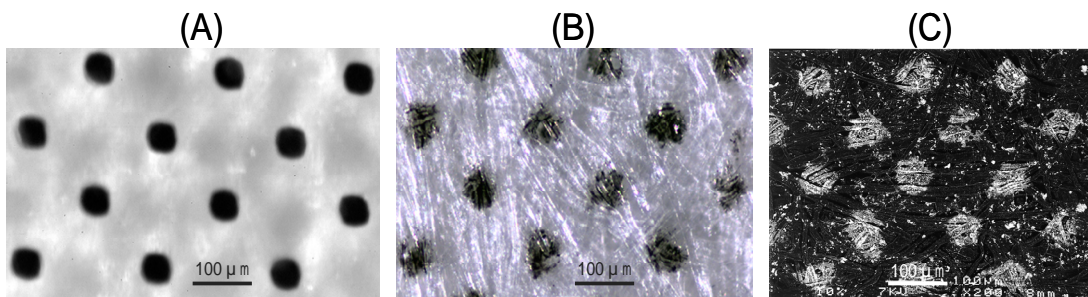


Fig.2-7 Optical images of film (A) and prints (B) of 10 % halftone dot area and BSE image of prints of 10 % halftone dot area (C)

図 2-8(A)及び(B)は, 図 2-7(A)に示すようなフィルムを用いて, 網点面積率 10% から 80%までの印刷版面を作製し, それぞれから得られたオフセット印刷物の光学顕微鏡像と反射電子像を示す。光学顕微鏡像 (図 2-8(A))の網点面積率 10% と 20%において, 半透明なパルプ繊維上に印刷された黒色の網点はインキ顔料であるが, この形状, 輪郭が不明瞭であった。しかし, 反射電子像 (図 2-8(B)) では, ビヒクルの分布が明確に分かる。さらに, 矢印で示すように, 網点のドット内におけるインキビヒクルの転移していない部分を観察することもできた。このことから, 光学顕微鏡により観察したインキ顔料の分布よりも反射電子像により観察したインキビヒクルの分布によって, インキ転移状態が正確に把握できた。

さらに, 顔料の網点と比較して, ビヒクルの網点の大きさが広がっていることから判断して, インキビヒクルが印刷後に広がったことが分かる。図 2-8(A)の(c)の網点面積率は 50%であるが, ビヒクルは紙表面をかなり覆っていた。そして, (d)の網点面積率が 80%ではビヒクルは紙表面を全面覆っていることが分かった。

この方法により初めて, 印刷後インキビヒクルがインキ顔料より速く広がることを実際に観察することができた。

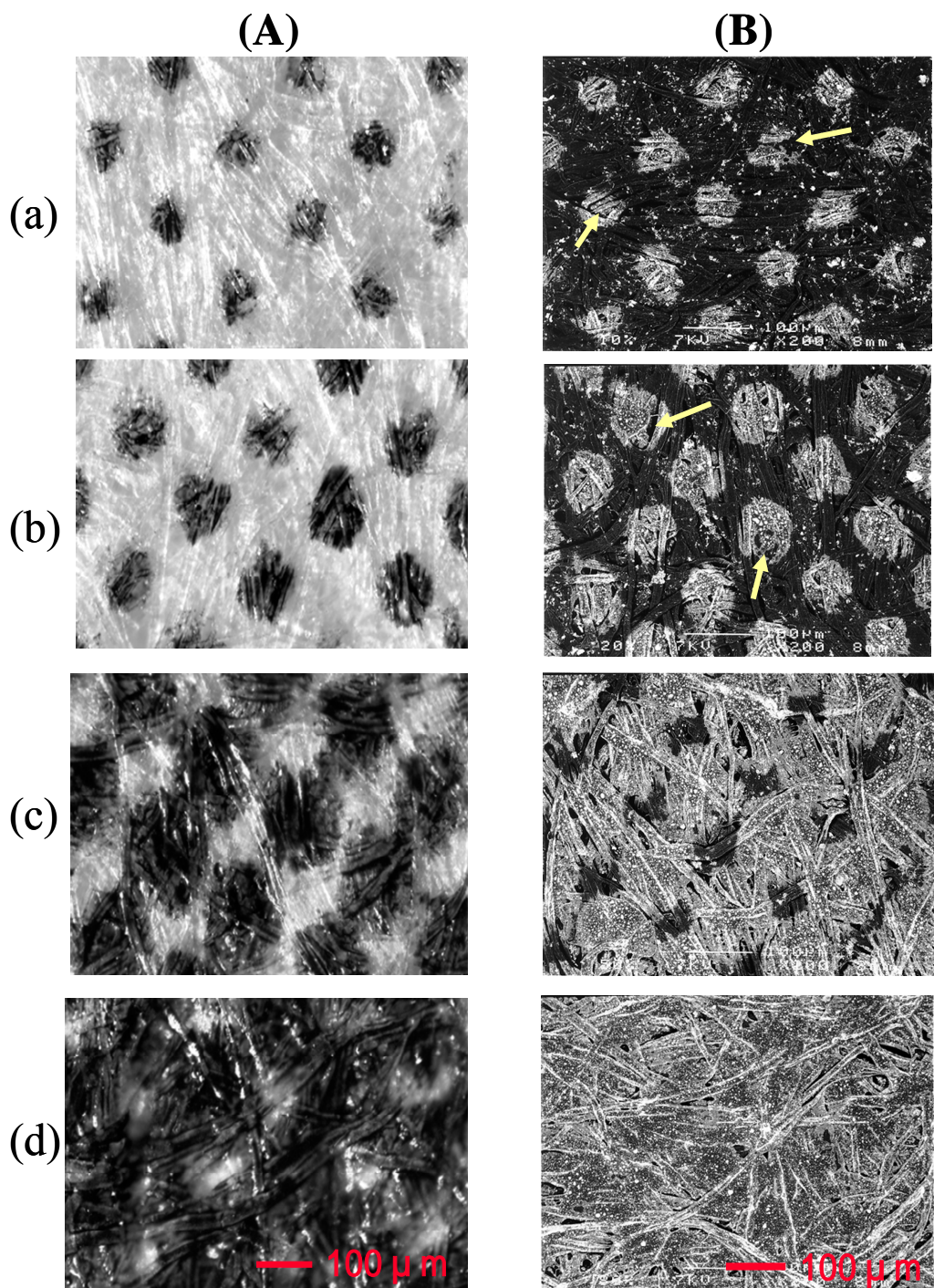


Fig.2-8 Optical images (A) and BSE images (B) of halftone dots, respectively
 (a) :10%, (b) : 20%, (c) : 50% and (d) : 80% of halftone dot area

図 2-9 に印刷物の光学顕微鏡画像と反射電子像をそれぞれ二値化処理して得られた面積率を網点面積率に対してプロットした結果を示す。網点面積率が 0% における反射電子像の面積率 6%は、図 2-4(A)に示された紙のてん料による。反

射電子像の網点面積率増加に伴う印刷面積率の増加の勾配は、網点面積率が 0%～70%において光学顕微鏡画像からの値より大きかった。紙表面に存在するてん料による画像面積は、ビヒクルで覆われる面積の増加に従い減少するので、網点面積率の増加により直線的に減少する。それにもかかわらず、反射電子像の勾配の方が大きかった。したがって、図 2-9 に示される両者の勾配の違いは、印刷後のビヒクルの横方向への広がりインキ顔料の網点面積よりも大きいことを示している。この結果は、図 2-8(A)及び(B)の観察結果と一致する。90%以上の網点面積率では、両者の面積率はほぼ飽和状態となり、最終的に同じになった。

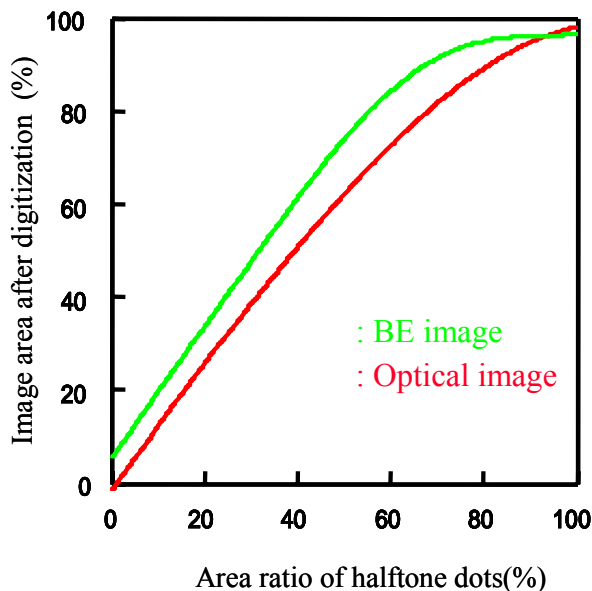


Fig.2-9 Relationship between the image area after digitization and the area ratio of halftone dots

2.4 証券用紙に印刷した印刷物の観察

一般の印刷用紙には木材パルプが用いられるが、証券用紙には偽造防止の観点から主に木綿などの非木材パルプが用いられ、独特の風合いを持つ用紙となっている。証券用紙ではその性格上高い印刷物品質が求められるが、種類も多く、それぞれが持つ性質は異なる。そこで、証券用紙におけるオフセット印刷物の印刷適性を考察する目的で、四酸化オスミウム化学修飾 SEM 法を用いて種

類の異なる市販用紙からの印刷物を観察した。

2.4.1 実験

2.4.1.1 試料

用紙の違いによるインキの分布を測定するため、4種類の製造メーカーの異なる証券用紙に2.3項で用いた同じUVオフセット墨インキによるオフセット印刷物(1mm角の微小文字)を用意した。

2.4.1.2 SEM 観察

SEM観察は、2.3.1.2項と同じ条件により、四酸化オスミウムにより化学修飾した試料に対して行った。

2.4.1.3 インキビヒクルの動的接触角と用紙の表面粗さ

各証券用紙におけるインキビヒクルのぬれ挙動の解析のために、接触角計システム(協和界面科学製ZERO-1型)を用いて2秒ごとに動的接触角を測定した。また、紙の表面粗さは電子線三次元測定システム(サンヨー製SDM-7501)を用いて測定した。

2.4.2 結果及び考察

2.4.2.1 証券用紙に印刷したオフセット印刷物の観察

図2-10に4種類の証券用紙へのオフセット印刷物の光学顕微鏡画像(上段)と反射電子像(下段)を示す。上段と下段の画像は同じ場所を示している。光学顕微鏡画像では、証券用紙AとDの画線エッジにシャープさが欠けているように見える。表2-1に証券用紙の表面粗さを示す。中心線平均粗さ(Ra)、十点平均粗さ(Rz)及び最大高さ(Rmax)の全てにおいてC>A>B>Dの順であった。このことから、紙の表面粗さがオフセット印刷画線のエッジのシャープさに必ずしも影響しているとは限らないことになる。また、反射電子像(下段)では、画線エッジのシャープさに大きな違いは見られなかった。このことは、光学顕微鏡によるインキ顔料の観察結果と反射電子像によるビヒクルの観察結果が一致していないことを示している。光学顕微鏡では、顔料の転移量の違いとパルプ繊維の光の散乱の影響によりエッジのシャープさに違いが見られたと考えられた。

また、光学顕微鏡画像 (上段)と反射電子像 (下段)を見比べた場合、図 2-8 や 図 2-9 に示した一般の印刷用紙とは異なり、明確なビヒクルの広がりの確認できなかった。しかし、文字 “P” 付近の用紙の非印刷部も白く明るくなっていることから、証券用紙においてもインキビヒクルはある程度横方向にも広がっていることが確認できた。表 2-2 に証券用紙 A~D における“P”の画像処理による光学顕微鏡像に対する反射電子像の相対面積比を示す。反射電子像の二値化処理後の面積には、紙のてん料の面積も含まれるため、光学顕微鏡像に対する反射電子像の相対強度比は必ず 1 よりも大きくなる。その中で証券用紙 B, D の相対面積が証券用紙 A, C よりも大きく、証券用紙 B, D のインキビヒクルの横への広がりが大きかった。

一方、証券用紙 B 及び D の反射電子像における文字 “P” のコントラストの明るさ (図 2-10 下段)は、証券用紙 A 及び C の場合より明るかった。しかし、光学顕微鏡像の黒色の文字 “P” からは、証券用紙間にコントラストの違いは見られなかった。反射電子像におけるコントラストの違いは、相対的に紙表面に残るビヒクル量の違いを表している。

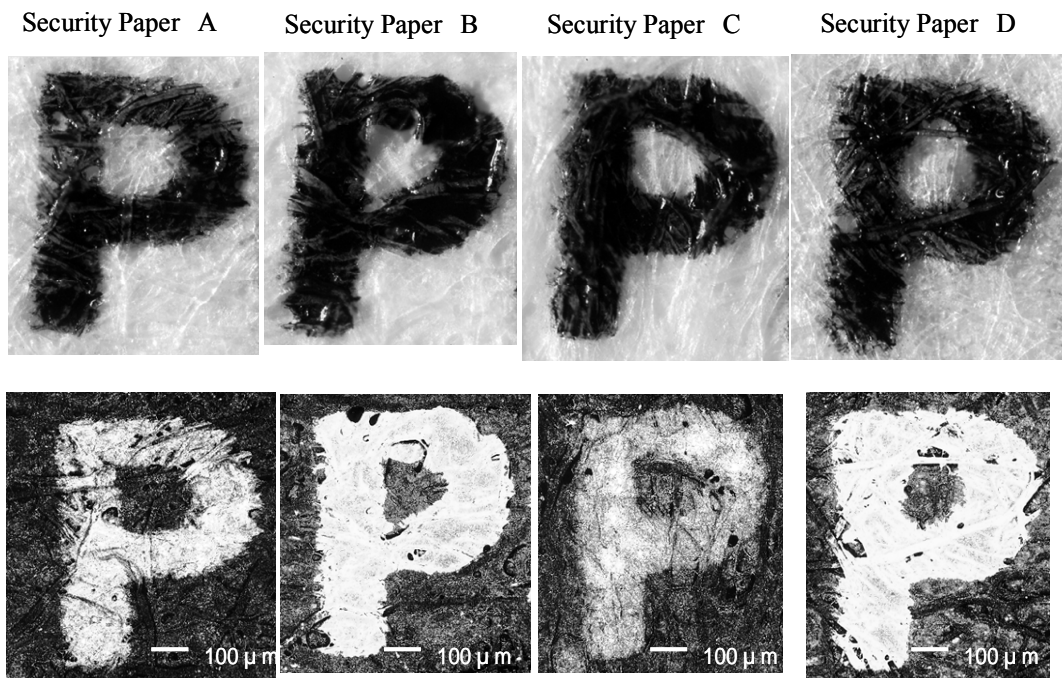


Fig.2-10 Offset printed images of UV curing ink on the security papers
upper: optical images, lower: BSE images

Table 2-1 The roughness of the papers

(μm)

	Security Paper A	Security Paper B	Security Paper C	Security Paper D
Ra	5.8	5.2	8.1	5.0
Rz	28.9	27.7	35.0	23.8
Rmax	30.4	28.7	36.2	24.7

Ra: Center line average height, Rz: Ten points average height, Rmax: Maximum height, Each value is the average of ten measurements.

Table 2-2 Relative area between optical image and BSE image on “P” after binarization

Security Paper A	Security Paper B	Security Paper C	Security Paper D
1.19	1.44	1.16	1.38

図 2-11 に、各証券用紙と UV オフセットビヒクルとの動的接触角を示す。接触角は測定 of 初期段階で大きく減少し、傾きは 0 秒から 45 秒の範囲において徐々に小さくなった。そして、ビヒクルの接触角は証券用紙 B, D, A, C の順で小さくなった。測定時間全域において、証券用紙 B, D の接触角が A, C よりも大きいということは前者の方が用紙内部へビヒクルが浸透しにくいことを示している。印刷直後、証券用紙 B, D 上のビヒクルは紙層内部へ浸透しにくいので横方向に広がる傾向があり、そのまま UV 照射により硬化する。したがって、証券用紙 A, C よりも紙表面上のビヒクル量が多く残存し、かつ表 2-2 に示すようにビヒクル面積も大きくなるものと思われる。証券用紙は、汎用印刷物と比べ高い印刷物品質や印刷物の耐久性が求められる。特に耐久性はインキ顔料をビヒクルがどの程度保護しているか、さらにビヒクルが紙層内部に浸透して、どの程度アンカー効果を発揮するかにかかると考えられる。本章で確立した“四酸化オスミウム化学修飾 SEM 法”によればインキビヒクルの可視化により証券印刷用紙の評価が可能になった。

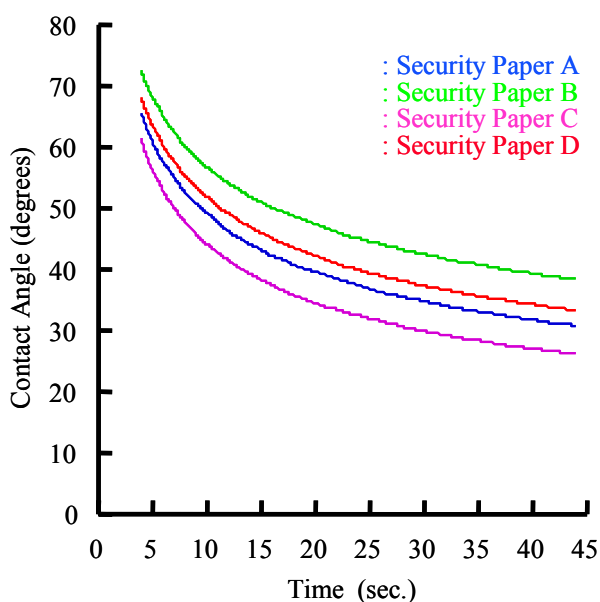


Fig.2-11 Change in dynamic contact angle of the security papers Covered with UV curing-type vehicle against time after irradiation

2.5 結論

オフセット印刷物を四酸化オスミウムにより化学修飾した後 SEM の反射電子像により観察することにより、印刷物表面におけるインキビヒクルの分布が観察できた。この方法は、硬化後のインキビヒクルに炭素の不飽和二重結合を含む全ての印刷物に応用できる。そして、インキと紙の関係における新しい情報を、紙の上のビヒクルの可視化により得ることができる。

反射電子像により網点のビヒクルの分布が観察でき、光学顕微鏡により網点の顔料の分布を観察し、両者の比較を行った。その結果、反射電子像により測定したインキビヒクルの網点の大きさは、光学顕微鏡により測定したインキ顔料の網点の大きさより大きいことが分かり、それぞれの分布が異なることが分かった。このことは、印刷後にインキビヒクルがインキ顔料より平面方向に広がったことを示した。

また、4種類の証券用紙のオフセット印刷物のインキビヒクルの広がりや浸透性の違いが、反射電子像のコントラストの違いから観察できた。

今後の印刷物品質や堅牢性向上のために、印刷後におけるインキビヒクルの広がりや浸透性の程度を解析することが必要であるが、本章で述べたオスミウ

△化学修飾 SEM 法により，このことが可能になった。

文献

- [1] Silveira G., Forsberg P., Conners T. E., "Surface Analysis of Paper", CRC Press, Inc., Florida, p.41(1995)
- [2] 島崎広美,和田 弘, *日本印刷学会誌*,34(2)118(1997)
- [3] Wilken R., Weigl J., Baumgarter H.L., TAPPI Proc. Coating Conference, p.27 (1991)
- [4] Jordan B., Aspler J., O'Neill M., Chastle J., Printing & Graphic Arts Conference Preprints,p.1 (1998)
- [5] 渡辺俊哉, *色材協会誌*,79(3)120(2006)
- [6] Helle T., Jonsen P.O., Preprints of International Printing & Graphic Arts Conference,Preprints, p.205 (1992)
- [7] Helle T., Jonsen P.O., *J. Pulp Paper Sci.*, 20(7),J189(1994)
- [8] Gregersen O.W., Jonsen P.O., Helle T., *J. Pulp Paper Sci.*, 21(10),J331(1995)
- [9] Ozaki Y., Sawarari A., *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 12(4),260(1997)
- [10] 尾崎 靖,佐渡 篤, *繊維学会誌*, 54(9),467(1998)
- [11] 尾崎 靖,佐渡 篤, *繊維学会誌*, 55(2),57(1998)
- [12] Sawatari A., Sawaguchi M., Ozaki Y., Proc. of Pre-Symposium of the 10thISWPC, Soul, p.349(1999)
- [13] Fieser L.F., Fieser M., "Reagents for Organic Synthesis", John Wiley & Sons, New York, p.759 (1967)
- [14] 市川家康, "わかりやすい紙・インキ・印刷の科学",印刷局朝陽会,p.280 (1968)
- [15] 深沢 明, *印刷雑誌*,88, No.12, 3 (2005)
- [16] 奥田貴志,尾崎 靖,磯貝 明, 第 74 回紙パルプ研究発表会-講演要旨集, p.50-p.53(2007)

第3章 非塗工紙へのオフセットインキビヒクルの浸透の観察

3.1 はじめに

オフセット印刷した場合、基材へのインキビヒクルの浸透状態によっては、裏移り、ブロッキング (重ねた印刷物が接着して離れなくなる現象)、プリントスルー (裏抜け)、モットリング (印刷むら)、印刷光沢不良等、重大な品質問題を引き起こすことがある[1]。そのため、オフセット印刷物におけるインキビヒクルの浸透挙動を把握することが、これらの問題を解決するために必要となる。第2章では、オフセットインキビヒクルの広がり及び浸透の違いを印刷物表面から観察する方法を述べた。本章では、インキビヒクルの浸透深さや浸透挙動の分析法について述べる。

黒インキで紙に印刷した場合、インキが浸み込むにつれて、裏側の反射率が低下するので、この反射率を自動的に記録し、Kubelka-Munk の式に当てはめることにより、印刷直後のインキ浸透の深さを測定する方法が提案されている[2]。しかし、インキ顔料とインキビヒクルの浸透挙動は異なることが第2章で明らかにされた。したがって、印刷時の紙中へのインキ浸透挙動を把握するためには、インキ顔料及びインキビヒクルを分離して測定する新しい方法が必要となる。

今までにも、新しい分析法によるオフセットインキの浸透挙動を観察したいくつかの研究がある。紙の厚さ方向のインキ顔料分布がダイナミック-二次イオン質量分析法により測定され[3-5]、またグラインダーで深さ方向に紙を削り、削り取った紙中のビヒクルをガスクロマトグラフィー (GC)及びゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)を用いて定量し、紙の厚さ方向のインキビヒクル分布が求められている[6]。しかし、これらの手法は破壊分析であるため、インキ顔料及びインキビヒクルを三次元分布として観察することはできなかった。

紙の厚さ方向へのインキ浸透測定は内村らによっても報告されている[7]。内村らは、第2章において記述した方法と同様に、気相中で四酸化オスミウムを印刷物中のインキビヒクルに選択的に付加させた。そして、集束イオンビーム装置 (FIB)により印刷物の断面を作製後、電子線マイクロアナライザー (EPMA)により断面上のオスミウム元素と顔料由来の元素を分析した。紙の上に数 μm 以上の厚いインキ層を持つ印刷物 (例えば凹版印刷物やスクリーン印刷物)の場合、

この方法でインキ顔料の転移とインキビヒクルの浸透状態を同時に評価できる。しかし、1 μm 以下の薄いインキ層を持つオフセット印刷物の場合、EPMAの分解能の限界によりインキ浸透状態を正確に評価することは難しい。また、この手法ではFIBとEPMAの二つの複合装置が必要になる。

本章では、これまでほとんど不可能であった非塗工紙上に印刷されたオフセット印刷物のインキビヒクルの浸透状態を共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM)を用いて観察する方法を開発したので報告する。CLSMの説明は、“**Appendices 6. 共焦点レーザー顕微鏡**”に記述してある。

なお、印刷物に対して CLSM を応用した研究はこれまでもみられる。Beland らは、CLSMにより得られた印刷物の表面粗さと光沢度との関係を求めており[8]、Dickson は、新聞用紙上のインキの分布をインキ顔料が持つ蛍光により測定している[9]。また、Enomae らはインキジェット染料インキの蛍光を CLSMによりモニターすることにより染料インキのインキジェット専用紙への転移状態を観察した[10]。

しかしながら、CLSMの励起光源に用いられるレーザーの可視光波長域では、オフセットインキビヒクルは蛍光を発しないため、そのままではCLSMによりインキビヒクルを観察できない。そこで、新しい試みとして、インキビヒクルを蛍光剤で染色したオフセットインキを用い、得られた印刷物を CLSMにより観察する方法を検討した。この方法は従来にない新しい試みなので、はじめに蛍光剤の選定及び分析条件についても十分に検討する必要がある。

また、オフセットインキの種類には硬化メカニズムの異なる紫外線硬化型インキ、酸化重合型インキ及び油性インキなどがある。ここでは、それぞれのインキビヒクルの浸透状態を CLSMの三次元蛍光画像によって観察した。

さらに、インキビヒクルが紙のどの部分に浸透しているか詳細に求めるため、印刷後のインキビヒクルと紙を同時に観察した。観察法として、二重染色-CLSM法を適用した。また、得られた CLSM画像からビヒクル浸透深さを数値的に評価する方法についても併せて検討した。

3.2 印刷物におけるインキビヒクルの3次元キャラクターゼーション

3.2.1 実験

3.2.1.1 実験材料

市販の UV 硬化型シアンインキ (大日本インキ(株)製ダイキュア シアン N), 酸化重合型シアンインキ (サンケミカル(株)SF NATGLO QS)及び酸化重合型マゼンタインキ (東洋インキ(株)ハイプラスマゼンタ LZ)をオフセット印刷用インキとして用いた。UV 硬化型インキと酸化重合型インキのビヒクル浸透状態を比較するための非塗工紙として, 市販用紙 (Finch Paper Inc., Finch Opaque; 坪量 72.4g/m^2)を用意した。

また, 表面サイズ処理を施していない上質紙 (坪量 63.0g/m^2)に表面サイズ剤としてポリビニルアルコール (PVA)を, バーコーターにより片面塗工 (バー間隙 $50\mu\text{m}$, 塗工速度 0.14m/秒 と 0.06m/秒 の 2 水準)した。PVA の塗工量はそれぞれ 0.66g/m^2 及び 2.06g/m^2 であった。PVA 未塗工紙及び PVA 塗工紙は, コットンロール (1 ニップ, 25°C , 3.4MPa)によりカレンダー処理を行った。

インキビヒクルを染色するための最適な蛍光剤を見出すため, 514nm の励起波長によって強い蛍光を発するナイル・レッド, ローダミン 6G 及びローダミン B を用いた。また, 非塗工紙である市販用紙の染色には, 458nm において蛍光を発するアクリジン・イエローを用いた。

3.2.1.2 実験試料作製

インキに対して各蛍光剤を $0.03\text{wt}\%$ 加え, 十分に混合し, インキビヒクルを十分に染色するため 24 時間放置した。オフセット印刷には, Prüfbau 印刷適性試験機を用いた。印刷速度は 1m/秒 , 印刷圧は 120kgf とし, 全ての印刷は用紙の表側に行った。インキ転移量は, $2.3\sim 2.4\text{g/m}^2$ に調整し, UV 硬化型インキは印刷後, 直ちに UV ランプ (60mJ/cm^2)により硬化させた。酸化重合型インキは印刷後 3 日間放置することにより完全に硬化させた。

3.2.1.3 共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM)観察

CLSM 観察には, ライカ製 TCS-SP2 を用いた。20 倍のドライレンズ (HC PL APO,開口数 0.6), 40 倍の浸漬オイルレンズ (HC PL APO,開口数 1.25)及び 63 倍の浸漬オイルレンズ (HC PL APO,開口数 1.32)を対物レンズとして用い, 浸漬オイルはライカ製の浸漬オイル (屈折率:1.518)を用いた。アルゴンレーザーの励起波長は 458nm 及び 514nm を用いた。また, これらの励起波長と蛍光波長を分離するためダイクロイック・ビームスプリッター(DD458/514)を用いた。焦点の合

った点の蛍光だけを検出器に取り込むためのピンホールの径はコンピュータ上で各対物レンズに最適な大きさに設定される[11-12]。蛍光の検出波長領域は蛍光剤の蛍光スペクトルを基に、458nm の励起波長の場合、470nm～600nm に、514nm の場合、535nm～635nm に、それぞれ設定した。

インキビヒクルと用紙の連続 CLSM 画像は、インキビヒクルと用紙の蛍光の重なり合いを避けるため、交互にレーザを照射するシーケンシャルスキャンモードにより得た。

試料表面から内部への Z 方向における 100 ステップの共焦点画像は、顕微鏡のステージを上下に動かすコンピュータ制御された高精度ステッピングモータにより連続的に得られた。そして、三次元像は Z 方向に集積した一連の二次元像を重ね合わせることによって再構築され、断面像も再構築画像として表された。各ステップにおける共焦点画像解像度は 1024 ピクセル×1024 ピクセルであった。また、蛍光スペクトルは CLSM の波長スキャンモードにより測定した。

3.2.2 結果及び考察

3.2.2.1 インキビヒクルの染色

458nm 及び 514nm の励起波長に対する非塗工紙、シアンインキ及びマゼンタインキそれぞれの蛍光の有無を確認した。一例として図 3-1 に励起波長 514nm におけるマゼンタ及びシアンオフセット印刷物の蛍光スペクトルを示す。励起波長 514nm でシアンインキは蛍光

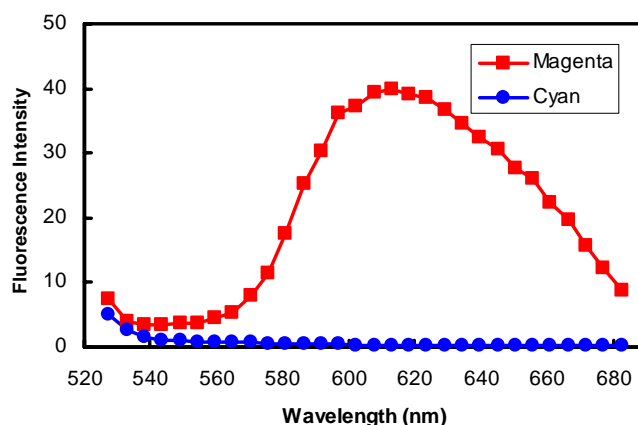


Fig.3-1 Fluorescence spectra of magenta and cyan offset prints
EX: 514nm

を示さなかったが、マゼンタインキは強い蛍光を示した。シアン印刷物は 2 種類の励起波長 (458nm, 514nm)においては蛍光を持たないが、マゼンタ印刷物は 458nm の励起波長でわずかに蛍光を示し、514nm の励起波長では強い蛍光を示した。このことから、インキ中のマゼンタ顔料は 514nm の励起波長において蛍光を持つが、シアン顔料とインキビヒクルは蛍光を持たないことが分かった。

また、非塗工紙の用紙も、514nmの励起波長ではまったく蛍光を示さなかった。したがって、514nmの励起波長により発光する蛍光剤を加えて蛍光染色したインキビヒクルとシアン顔料を混ぜてシアンインキを作製すれば、その印刷物中の蛍光測定によりインキビヒクルの分布が観察できることが分かった。

図3-2に3種類の蛍光剤を加えたシアン印刷物の蛍光スペクトルを示す。縦軸の蛍光強度は画像全てのピクセルの平均蛍光強度として表した。蛍光剤を加えていないシアン印刷物と比較して、3種類の蛍光剤を加えた印刷物は強い蛍光を示した。図3-3に各蛍光剤を加えたインキにより印刷した印刷物のCLSM重ね合わせ画像(最大強度投射像)を示す。3種類の蛍光剤において、ほぼ同じ蛍光画像が得られた。

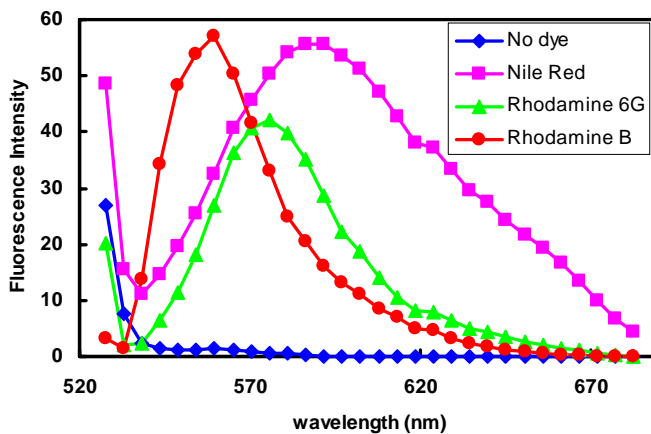


Fig.3-2 Fluorescence spectra of cyan prints added with each fluorescent dye
EX:514nm

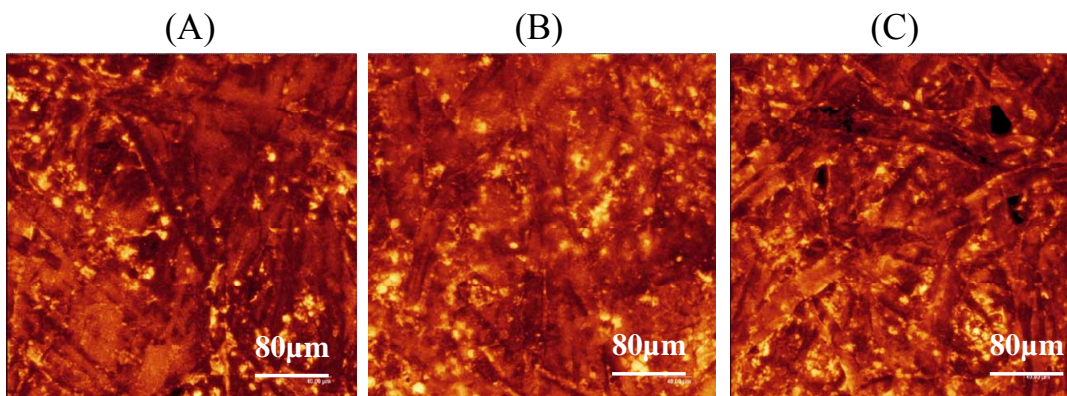


Fig.3-3 Z-Stack images of offset prints stained with fluorescent dye
(A) Nile red, (B) Rhodamine 6G, (C) Rhodamine B
Dry Lens X20, Zoom X2

蛍光剤の中には、レーザからの強い光により蛍光剤の分子が破壊されて退光するものもある[13]。共焦点レーザ顕微鏡では、レーザを繰り返しスキャンさせて得られた CLSM データを再構築して深さ方向の光学的切片を得るため、蛍光剤の退光は深さ方向の分析にとって大きな問題となる。

図 3-4 には各蛍光剤の退光特性を示す。同一共焦点面を 1 回目のスキャンの平均蛍光強度を 1 とした場合の 10 回スキャンの蛍光強度の変化として示した。ナイルレッド及びローダミン 6G は複数回のスキャンによって退光したが、ローダミン B はまったく退光しなかった。この結果から、ローダミン B が共焦点レーザ顕微鏡におけるインキビヒクルの染色剤として最も適していると考えられる。したがって、以後の CLSM 観察にはローダミン B (化学式: $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) を用いることにした。

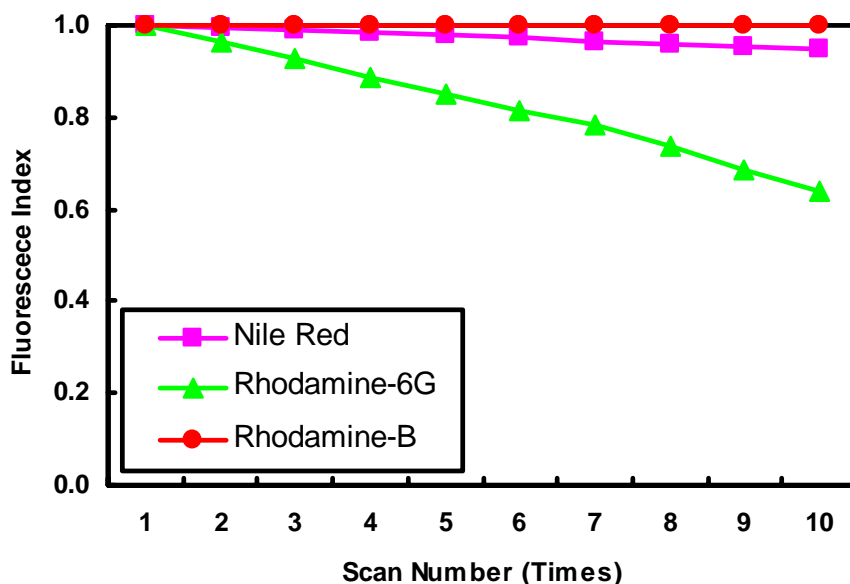


Fig.3-4 Degradation property of fluorescence dyes

3.2.2.2 浸漬オイルレンズの適用性

CLSM 観察では、対物レンズと試料の間にオイルを挟むタイプの対物レンズである浸漬オイルレンズを用いることによって高分解能画像を得ることができる。浸漬オイルレンズによって得られた Z 方向の分解能は、対物レンズと試料の間が空気である通常用いられるドライレンズと比較して、3 倍以上高い。そのため、浸漬オイルレンズを用いることにより深さ方向の光学分解能を $0.6\mu\text{m}$

以下にすることが可能である[14]。深さ方向の分解能を高くすることで、インキビヒクルの浸透状態の詳細な観察が可能となる。浸漬オイルレンズは、これまでにパルプ繊維を観察するためにも用いられてきた[15-20]。そこで、次の段階として印刷物への浸漬オイルレンズの適用性を検討した。

図 3-5 にドライレンズと浸漬オイルレンズによる印刷物の CLSM 重ね合わせ画像の比較を示す。まず、ドライレンズにより印刷物を観察後、同じ拡大率になるように、デジタルズームで調節し、浸漬オイルレンズにより同じ箇所を観察した。両者の画像を比較した結果から、浸漬オイルレンズを用いても、印刷面には膨潤などによる形状変化が生じていない。むしろ、画像解像度がよくなるのが分かる。次に、印刷インキの浸漬オイルへの溶解の可能性について検討した。そこで、浸漬オイルへの印刷インキの溶解性を、浸漬オイルの蛍光の有無から検証した。印刷直後の印刷物ではインキが浸漬オイルに溶解したが、印刷後 3 日経過した印刷物については、浸漬オイルにインキは溶解しなかった。ここで用いたインキは酸化重合型インキであるが、UV 硬化型インキの場合は UV 照射により印刷後すぐに硬化するため、印刷直後でもインキは浸漬オイルに溶解しない。これらの結果から、硬化した印刷インキは浸漬オイルに溶解せず、浸漬オイルレンズを用いることにより印刷物がより詳細に観察できることが分かった。

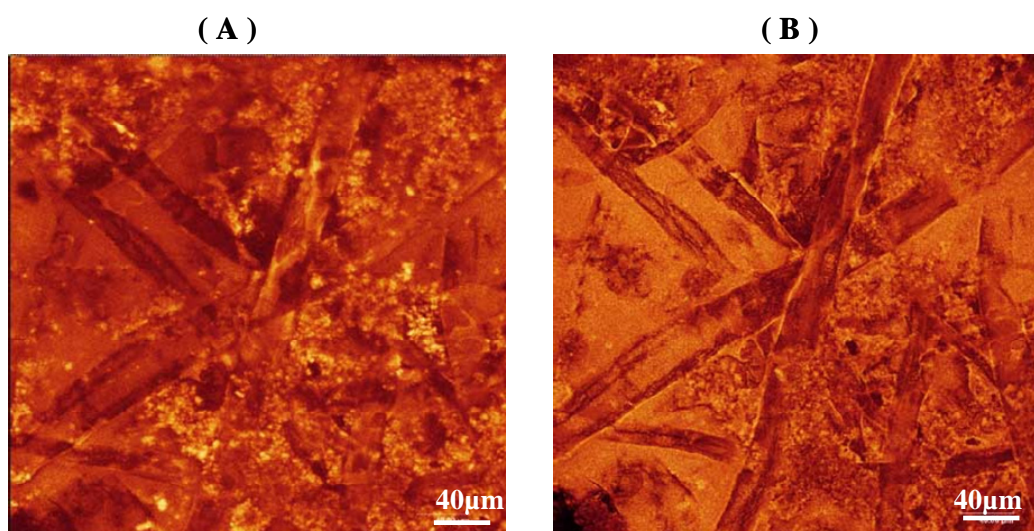


Fig.3-5 Z-stack images of offset print on the uncoated paper using dry lens (A) and oil-immersion lens (B)

Dry lens (objective lens x20, digital zoom x2),

Oil immersion lens (objective lens x40, digital zoom x1)

3.2.2.3 最大検出深さの測定

予備実験により、インキビヒクルの染色剤としてローダミン B が最も適していることが示された。次に、浸漬オイルレンズを用いてインキビヒクルを観察する場合に問題となるのは最大検出深さである。

そこで、市販用紙をローダミン B により染色した後、浸漬オイルレンズにより CLSM 観察を行った。図 3-6 にローダミン B により染色

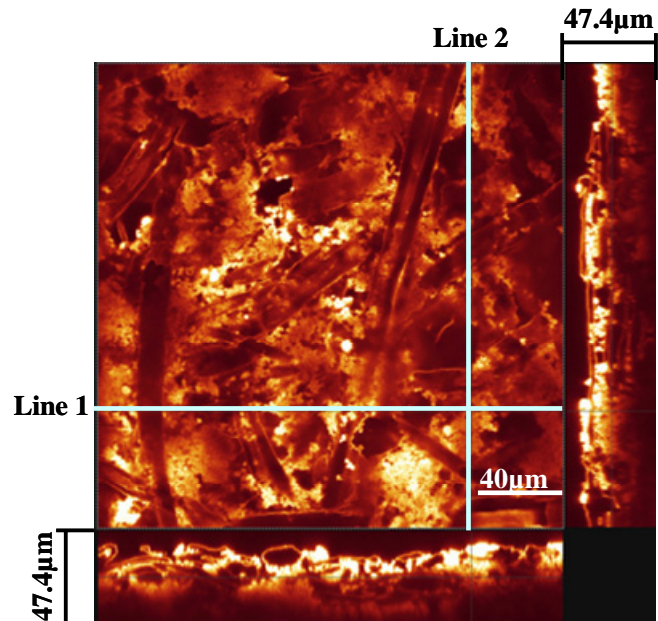


Fig.3-6 Reconstructed image of the paper stained with Rhodamine B
Oil immersion objective lens: X63, digital zoom: X1

した用紙の CLSM 再構築画像を示す。得られた画像データは、XY 画像、XZ 画像 (下部の断面像)及び YZ 画像 (右部の断面像)として再構築してある。XZ 画像は XY 画像のライン 1 の再構築断面像を示し、YZ 画像は XY 画像のライン 2 の再構築断面像を示す。再構築断面像の深さは、47.4 μm であった。断面像における蛍光強度は、深いほど減少していたが、35 μm 以上の深さまで十分に検出可能であった。通常のオフセットインキビヒクルは紙中 35 μm の深さまでは浸透しない[7]ため、オフセットインキビヒクルの浸透状態が浸漬オイルレンズを用いることによって CLSM によって十分に観察できることが分かった。

3.2.2.4 インキの種類によるインキビヒクルの浸透性の違い

上述した予備実験の結果を踏まえて、印刷後の紙中のインキビヒクルを観察した。図 3-7 に UV 硬化型オフセット印刷物の再構築画像を示す。インキビヒクルの浸透性は、ライン 1 の XZ 画像及びライン 2 の YZ 画像により観察できた。XZ 画像及び YZ 画像から、インキビヒクルの一部は用紙のパルプ繊維の下に浸透しているが、ほとんどのビヒクルは用紙表面に観察された。この結果から、UV 硬化型インキの場合、ビヒクルは浸透する前に紫外線により硬化していることが確かめられた。再構築断面像からインキビヒクルの浸透深さは 10 μm 以下

と計測できた。実際には、ライン 1 及びライン 2 は XY 平面像の任意の場所を選択することができる。そのため、XY 画像における全ての X 軸及び Y 軸の任意の場所における再構築断面像である XZ 画像及び YZ 画像から、三次元的な広い領域におけるインキビヒクルの浸透状態を短時間で評価することが可能である。

図 3-8 に酸化重合型オフセット印刷物の再構築画像を示す。UV 硬化型オフセット印刷物と比較して、酸化重合型インキビヒクルは用紙内部に深く浸透していた。実際に、かなりのビヒクルが、表面のパルプ繊維の下まで浸透していた。また、断面像では、インキビヒクルはパルプ繊維内部には浸透しないで、パルプ繊維間の空隙に浸透している様子も観察された。この図から、インキビヒクルの浸透深さは 20 μm 以上と計測された。

このように、インキビヒクルの浸透挙動がインキの種類によって異なっていることが CLSM の再構築画像によって初めて詳細に観察できた。印刷物光沢、裏移り、プリントスルー、モットリングなどのトラブルでは、インキビヒクルがどの程度紙中に浸透しているかが問題となる。本研究はそのための有用な検証手段となり得るものである。

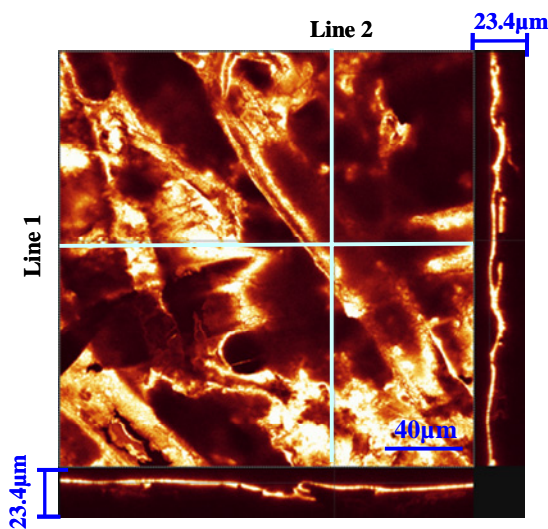


Fig.3-7 The reconstructed image of UV cure type offset prints
Oil-immersion objective lens : x63,
Digital zoom : x1

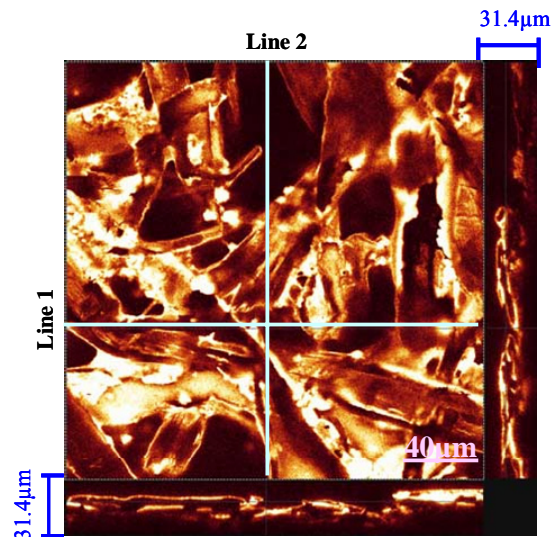


Fig.3-8 The reconstructed image of oxidation cure type offset prints
Oil-immersion objective lens :
x63, Digital zoom : x1

3.2.2.5 表面サイズによるビヒクルの浸透状態の違い

紙の表面には印刷時の紙むけ防止(表面剥離強度向上)のため、薬剤を塗布するのが一般的である。これらを総称して表面サイズ剤と呼ぶ。表面サイズ剤には種類が多く、また塗布量によっても液体(インキビヒクルを含む)の浸透性は異なるものと考えられる。

そこで、本章での方法が表面サイズ剤の種類、塗布量の異なる用紙へのインキビヒクルの浸透挙動の違いとして把握できるか検討した。ここでは、表面サイズ剤として PVA を用い、塗布量の違いによるインキビヒクルの浸透性を測定した。

図 3-9 に PVA 塗布量の異なる三種類の用紙上のオフセット印刷物の CLSM 再構築画像を示す。PVA 未サイズ紙の場合、インキビヒクルは紙の中に約 $8\mu\text{m}$ の深さまで浸透した (図 3-9(A))。しかし、PVA により表面サイズした用紙に印刷した場合、インキビヒクルは用紙表面に分布し、ビヒクルの厚さとしては約 $2\mu\text{m}$ であった (図 3-9(B),(C))。このことから、インキビヒクルは PVA 表面サイズした用紙にはほとんど浸透していないことが分かった。これらの結果は、紙に塗布した PVA が紙表面を被覆した結果、紙中へのインキビヒクルの浸透を抑制したことを示している。

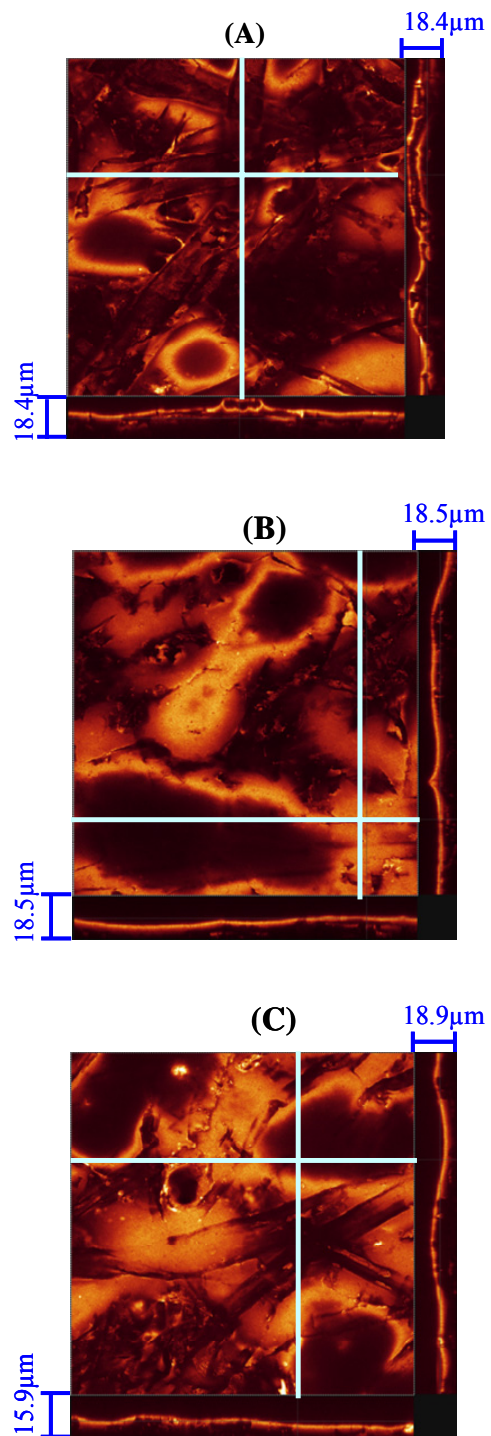


Fig.3-9 The reconstructed images of offset prints on three kinds of PVA coating paper
(A)No PVA (B)0.66g/m² PVA (C) 2.06g/m² PVA
Oil-immersion objective lens : x63, Digital zoom : x1

したがって、この CLSM によるビヒクルの観察手法を用いれば、PVA、デン

ブン、カルボキシメチルセルロース、スチレン・アクリル酸共重合体などの表面サイズ剤の種類と塗工量におけるインキビヒクルの浸透挙動を解析することも可能であることが示された。

3.2.2.6 インキビヒクルと紙層構造の同時観察

インキビヒクルが紙のどの部分に浸透しているかを詳細に観察することは、インキ浸透をコントロールするために非常に重要である。そこで、インキビヒクルと紙の構造を同時観察する方法として、インキビヒクルと用紙をそれぞれ別の蛍光剤で染色する二重染色法を適用した。この実験にはインキビヒクルの紙中への浸透が印刷適性に大きく影響する酸化重合型インキを用いた。予備的な実験結果に従い、インキビヒクルはローダミン B で染色した。また、市販用紙はアクリジン・イエローで染色した。なぜなら、ローダミン B がアルゴンレーザの 514nm の励起波長で蛍光を発するのに対して、アクリジン・イエローはアルゴンレーザの 458nm の励起波長で蛍光を発するからである。ローダミン B とアクリジン・イエローを交互に検出することにより、ローダミン B とアクリジン・イエローの再構築画像が得られた。結果を図 3-10 に示す。この図の赤色部分はインキビヒクル層 (インキ皮膜) であり、緑色部分はインキビヒクルが浸透していない用紙 (パルプ繊維及びてん料) である。そして、黄色の部分はインキビヒクルの赤色とパルプ繊維及びてん料の緑色の重なった部分を示す。再構築画像の XZ 画像及び YZ 画像から、赤色の部分はインキ皮膜として印刷物表面に多くみられ、緑色の部分はインキビヒクルが浸透していない用紙内部にみられる。アクリジン・イエローは蛍光強度がローダミン B よりかなり弱いので、用紙内部すべてが緑色として見えるわけではない。図 3-11 に高倍率におけるローダミン B とアクリジン・イエローの画像を重ね合わせた CLSM 像を示す。黄色で示された部分の多くは、紙のてん料である炭酸カルシウムの凝集部分と一致した。この結果から、インキビヒクルがてん料の凝集部分に浸透していたことが明らかとなった。てん料の凝集部分はパルプ繊維よりも多くの微小の空隙を持つため、キャピラリー現象によりインキビヒクルはてん料である炭酸カルシウムの凝集部分に浸透したと思われた。

このように、二重染色法を用いて印刷物を CLSM により観察することにより、実際にてん料部分にビヒクルが浸透している様子が詳細に確認できた。ここで

得られた結果から、この方法はインキビヒクルと紙中の繊維や添加物成分の相互作用を把握する上で非常に有用であることが示された。

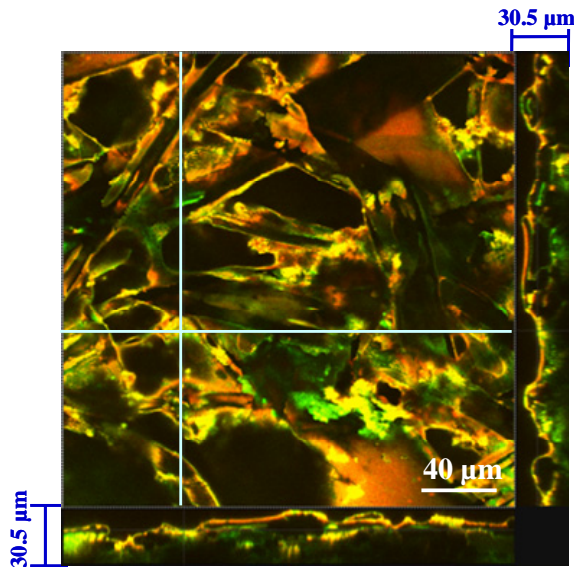


Fig.3-10 Reconstruction image of offset prints
Ink vehicle was stained with Rhodamine B (Red color). Paper was stained with Acridine Yellow (Green color). Oil-immersion lens: x63, Digital zoom: x1

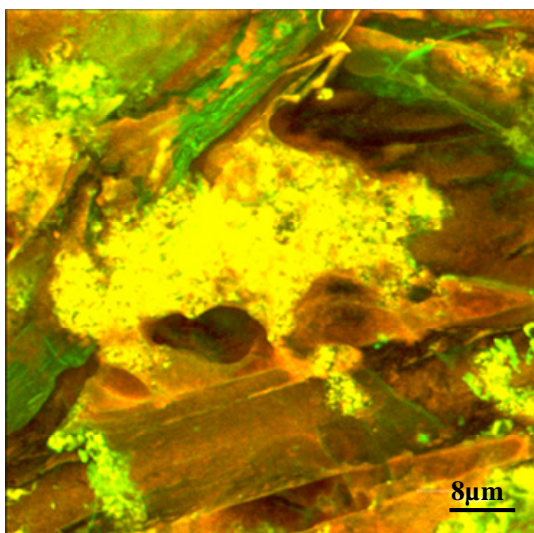


Fig.3-11 Z-stack image which overlapped with Rhodamine B and
Acridine Yellow
Oil-immersion lens: x63, Digital zoom: x4

3.3 インキビヒクルの浸透性の数値評価

3.2 項に CLSM によるインキビヒクルの浸透状態を観察する方法について述べたが、インキビヒクルの浸透性を客観的に評価するためには、ビヒクル浸透深さを数値で表す必要がある。数値評価の精度を高めるために、3.2 項で用いた CLSM の観察モードである XYZ 法よりも高解像度の断面像が得られる XZY 法による測定を試みた。XZY 法とは、顕微鏡ステージにガルバノステージを用いることにより、高速でステージを上下振動させ、レーザービームの横方向のスキャンをステージの上下振動に同期させることによって、高解像度の断面像 (以後、光学断面像と呼ぶことにする。) を直接得て、Y 方向にステージを移動させることにより複数枚の光学断面像を得るモードである。この項では、CLSM の XZY 法を用いて平滑性の異なる用紙に印刷した印刷物のインキビヒクルの浸透性の数値評価を試みた。

3.3.1 実験

3.3.1.1 実験試料

上質紙 (坪量 105.0g/m^2) において、7 段カレンダーのプレス圧を 0.5, 2.0 及び 2.8kgf/cm^2 とすることにより、平滑度が 30 秒、45 秒及び 60 秒の三種類の用紙を作製し、それぞれ試料 1, 試料 2 及び試料 3 とした。ベック平滑度法 (JIS P 8119) により用紙の表側の平滑度を測定した。

酸化重合型インキと同様、インキの硬化速度が遅く、インキビヒクルの浸透性が印刷適性に影響する油性ウェットオフセットインキ (ビヒクル主成分はロジン変性フェノール樹脂と植物油) を用いた。インキにローダミン B を 0.03wt% 加えた後十分混合し、インキビヒクルを完全に染色するため 24 時間放置した。

油性ウェットオフセットインキによる印刷は、Prüfbau 印刷適性試験機により用紙表側に行った。印刷速度は 1m/秒、印刷圧は 20kgf とした。インキ転移量は、印刷前後の用紙の重量差から算出した。そして、作製した印刷物は 3 日間室温で乾燥させた。

3.3.1.2 共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) 観察

CLSM 観察は、ライカ製 TCS-SP5 を用いた。100 倍浸漬オイルレンズ (HC PL APO, 開口数 1.40) を対物レンズとして用い、また浸漬オイルとしてライカ製の

浸漬オイル(屈折率:1.518)を用いた。励起光源には、アルゴンレーザ(出力:50mW)からの514nmの励起波長を用いた。アルゴンレーザの励起波長と蛍光波長を分離するため、ダイクロイック・ビームスプリッター(DD458/514)を使用した。ピンホールの径は用いた対物レンズに最適な大きさとして91 μm に設定した。検出波長領域は、ローダミンBの蛍光発光領域内である535nm～635nmに設定した。XZYモードにより、光学断面像(XZ像)はY軸方向に5 μm 間隔で100 μm 移動させることにより合計20箇所光学断面像を得た。光学断面像は512ピクセル×256ピクセルにより表した。

3.3.1.3 インキ浸透の数値評価

得られた画像を二値化処理し、横方向512ピクセルに分割し、用紙厚み(画面縦)方向の上下端から最初の白の画素までの距離をそれぞれ求め、残りの距離をインキビヒクル浸透深さとして数値化した。各光学断面像の浸透深さは横方向512ピクセルの平均値で表し、20枚の光学断面像の平均値として求めた。

3.3.2 結果と考察

3.3.2.1 光学断面像

図3-12に試料1にオフセット印刷した印刷物の光学断面像を示す。ローダミンBによる蛍光はインキビヒクルの分布を示しており、用紙表面に沿って数 μm 浸透していた。しかし、緑の矢印で示した部分のように表面のパルプ繊維の下にもインキビヒクルが浸透しているのがはっきりと観察された。XZYモードで直接得られた光学断面像から、印刷面の表面凹凸とインキビヒクルの浸透状態が高解像度で観察できることを確認した。3.2項で述べたXYZモードはXY平面とZの深さ情報との関係を考察するために有用であり、インキ浸透を数値評価する場合には、光学断面像を短時間で複数枚得られるXZYモードの方が適している。

図3-13及び図3-14にそれぞれ試料2及び試料3の印刷物の光学断面像を示す。平滑度が上がっても微小領域の印刷物表面の凹凸状態はあまり変わっていなかった。しかし、試料1の印刷物の光学断面像と比較して、蛍光を示す部分は用紙表面には少なく、用紙内部で観察された。特に表面のパルプ繊維の下に蛍光の強い部分が多くなっていた。このことは、インキビヒクルが用紙内部に多く

浸透したことを示している。

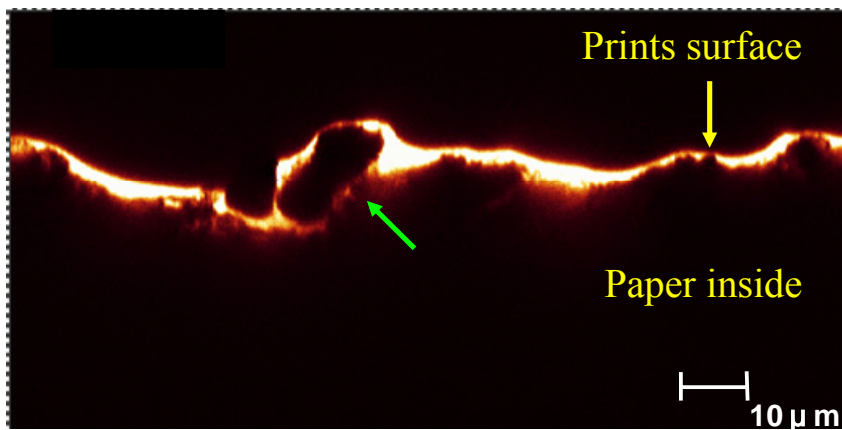


Fig.3-12 Optical cross section image of offset prints on sample 1 by CLSM
Oil-immersion lens: x100, Digital zoom: x1

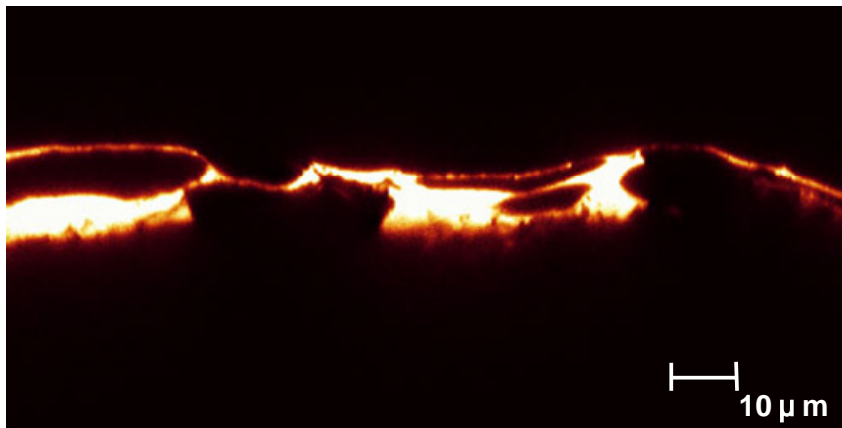


Fig.3-13 Optical cross section image of offset prints on sample 2 by CLSM
Oil-immersion lens: x100, Digital zoom: x1

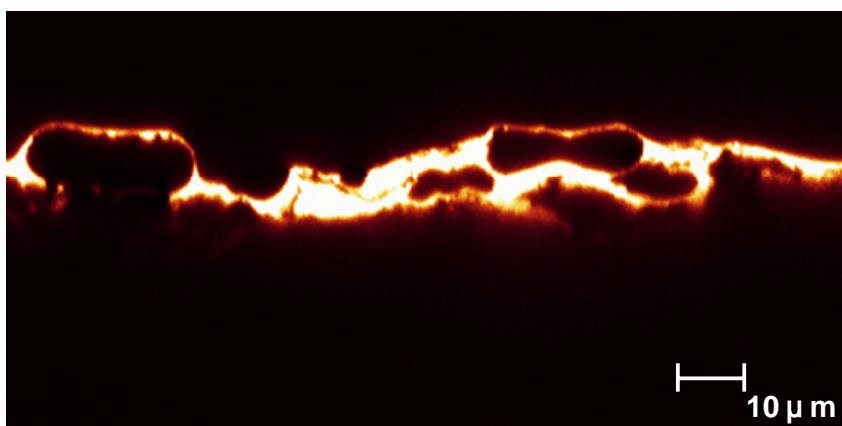


Fig.3-14 Optical cross section image of offset prints on sample 3 by CLSM
Oil-immersion lens: x100, Digital zoom: x1

3.3.2.2 ビヒクル浸透の数値評価

図 3-15 に各試料の平滑度とビヒクル浸透深さの関係を示す。一つの光学断面像の横方向長さは $125\mu\text{m}$ で、合計 20 枚測定しているの、最終的に 2.5mm の領域のインキビヒクルの浸透状態から浸透深さを算出した。一つの光学断面像は微小領域の観察であるので、結果的にかなり広い領域のデータを基に数値評価したことになり、測定のばらつきは最小限度に抑えられている。図 3-15 から、紙の平滑度が高くなるにしたがってインキビヒクルの浸透深さは深くなっていた。実際には、紙の平滑性が良くなるとインキと紙の接触面積が大きくなり、インキが紙に均一に転移するため、結果的に紙へのインキ転移量も増加する[21]。これ以上の情報を得るためには、このようなビヒクル浸透の観察とその数値評価が必要となる。

次に、図 3-16 に各試料のインキ転移量におけるインキビヒクルの浸透深さをプロットした。その結果、インキ転移量とインキビヒクルの浸透深さの間に高い相関があった。このことから、油性インキのように硬化速度が遅くインキビヒクルが用紙中に浸透する場合、インキ転移量がインキビヒクルの浸透性に影響することが示された。

CLSM により得られた光学断面像を画像処理することによって、オフセット印刷物のような薄いインキ膜厚におけるインキビヒクルの浸透深さを数値化できたことで、プリントスルーや裏移りなどのトラブル発生時においてインキビヒクルの浸透性を再評価することが可能になった。その結果として、迅速なトラブルの原因究明と再発防止に繋がるものと思われる。

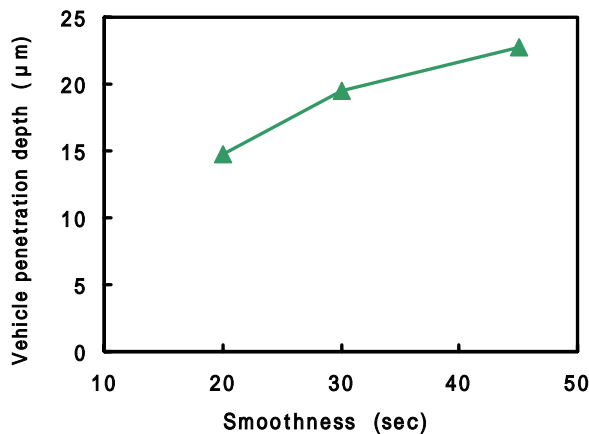


Fig.3-15 Relationship between vehicle penetration depth and paper smoothness

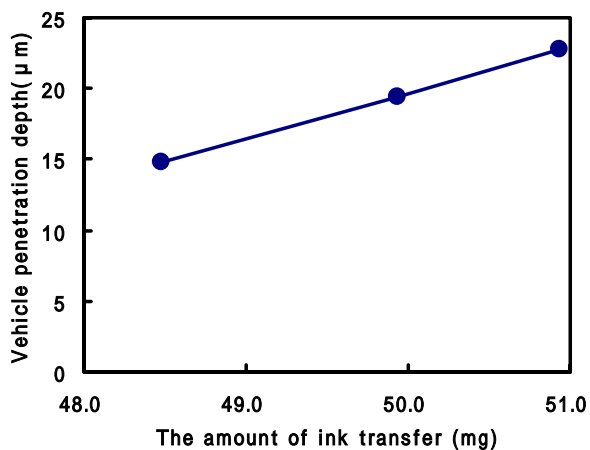


Fig.3-16 Relationship between vehicle penetration depth and the amount of ink transfer

3.4 結論

紙中へのインキビヒクルの浸透挙動を解析するために、CLSM の新しい手法を開発した。蛍光剤で染色したインキビヒクルの印刷物の CLSM 再構築画像によって、インキビヒクルの非塗工紙への浸透が詳細に観察できた。強い蛍光強度を持ち、インキへの分散性及び耐光性の高いローダミン B がインキビヒクルの染色剤として適していた。また、浸漬オイルレンズが、インキ浸透の高分解能測定に利用できた。

インキの種類又は紙の表面サイズによるインキビヒクルの浸透性の違いが、この CLSM 法によって観察できた。また、二重染色法を用いたインキビヒクルと紙の同時観察法も開発した。さらに、蛍光染色-共焦点レーザ顕微鏡法で得られた光学断面像を画像処理することにより、インキビヒクルの非塗工紙への浸透深さを数値評価することができた。

CLSM は非破壊測定法であるため、任意の観察したい場所も指定できる。そのため、印刷不良箇所のインキの浸透状態を解析することも可能である。測定時間は、ステップ数と積算時間に依存するが、約 3~5 分である。これは、印刷物の断面を FIB で作製して EPMA で分析する従来の方法と比較して、格段に早い。

文献

- [1] 谷 幸雄, *紙ハ技協誌*, 61(7)7(2007)
- [2] Gullichsen J., Paulapuro H., “Printing ; Book 13 of Papermaking Science and Technology”, Fapet Oy, Helsinki, p234 (1998)
- [3] Preston J.S., Elton N.J., Husband J.C., Legrix A., Heard P.J. , Allen G.C., TAPPI International Printing & Graphic Arts Conference Proceeding, TAPPI Press, 101 (2000)
- [4] Heard P.J., Preston J.S., Parson D.J., Cox J., Allen G.C., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 244, 67(2004)
- [5] Husband J.C., Preston J.S., Heard P.J., *Paper Technology: Coating & Inks* ,(6)19(2004)
- [6] Mattila U., Tahkola K., Nieminen S., Kleen M., International Printing & Graphic Arts Conference Proceeding, ATIP,(III) 1(2002)
- [7] 内村浩美, 尾崎 靖, 丸山誠二, 佐渡 篤, *日本印刷学会誌*, 39(1)48 (2002)
- [8] Béland M., Mangin P. J., “Surface analysis of paper”, CRC Press, USA , pp.1-40 (1995)
- [9] Dickson A.R., *Appita J.*, 58(4)72(2005)
- [10] Enomae T., Ivutin D., Isogai A., pp.577-588, 58th APPITA Annual conference & Exhibition Proceedings (2004)
- [11] Inoue S., “Handbook of Biological Confocal Microscopy”, Plenum Press, New York, pp. 1-17 (1995)
- [12] Wilson T., “Handbook of Biological Confocal Microscopy”, Plenum Press, New York, pp. 167-182 (1995)
- [13] Chen H., Swedlow J. R., Grote M., Sedat J. W., Agard D. A., “Handbook of Biological Confocal Microscopy”, Plenum Press, New York, pp. 197-210 (1995)
- [14] Sterlzer E.H.K., “Handbook of Biological Confocal Microscopy”, Plenum Press, New York, pp. 139-153 (1995)
- [15] Jang H.F., Robertson A. G., Seth R.S., *Tappi J.*, 74(10)217(1991)
- [16] Jang H.F., Robertson A. G., Seth R.S., *J. Material Sci.*, 27, 6391(1992)
- [17] Jane H.F., Howard R.C., Seth R.S., *Tappi J.*, 78(12)131(1995)
- [18] Jane H.F., Amiri R., Seth R.S., Karnis A., *Tappi J.*, 79(4)203(1996)

[19] Jang H.F., Seth R.S., *Tappi J.*,81(5)167(1998)

[20] Jang H.F., *J. Pulp Paper Sci.*,24(7)224(1998)

[21] 市川家康, ”わかりやすい紙・インキ・印刷の科学”p.143-p.180, 印刷局朝陽会, 東京(1968)

第4章 塗工紙の三次元観察法と塗工紙へのインキ浸透の観察

4.1 はじめに

第3章では蛍光染色-共焦点レーザー顕微鏡法による非塗工紙へのインキビヒクル浸透の観察手法の開発及びこの方法により得られたいくつかの知見について述べたが、第4章では同じ手法による塗工紙の塗工層構造及び塗工紙へのインキ浸透の観察について述べる。

塗工層の構造は、不透明度、平滑性及び光沢度等の紙の物理的及び光学的特性に強い影響を与える。塗工層の不透明度は、塗工顔料だけでなく、空隙量や空隙の分布によっても変化する。また、塗工層の表面粗さや液体吸収性は、インキ転移性、インキ吸収性や印刷光沢などの印刷品質に影響する重要な要素である。さらに、塗工紙の表面強度は、高粘度インキを使用するオフセット印刷においては重要な性質であるが、この性質は原紙への塗工液の浸透度合いによって影響される。高品質印刷用紙である塗工紙やインキジェット専用紙はより高い印刷適性が要求されるが、そのためには、塗工層構造の詳細な観察及び解析により得られた結果とインキ濃度、インキ光沢、網点再現性などで評価される印刷適性との関係を議論する必要がある。

一方、塗工紙へのインキセットやインキ浸透のメカニズムを解明することも、印刷製品の品質を向上させるために重要である。まず、インキのセットであるが、この特性は裏移りと大いに関係がある。これまでに、裏移り濃度を時間の関数で表すことによってセット性を評価した研究[1]やマイクロプローブを印刷物表面に接触させて、インキのタックの変化からセット性を評価した研究[2]がある。また、塗工紙へのインキのビヒクル、染料及び顔料の浸透及び転移は、最終的に印刷濃度や印刷光沢などの印刷品質に影響することが知られている。特にインキジェット印刷で、染料や顔料の用紙内部への浸透は印刷濃度の低下を引き起こすため、できるだけ用紙表面に定着させることが好ましい[3]。そのため、これら染料及び顔料の塗工紙への浸透状態を詳細に評価できる方法が必要である。また、一般のオフセット印刷においては、インキの顔料と樹脂は塗工層の表面に保持されていると感覚的に考えられている。しかしながら、インキビヒクルの塗工紙への浸透状態については実際に確認されたわけではない。そのため、これらの現象を実際に測定することは、塗工紙の印刷品質向上を目

指すためにたいへん重要である。

これまでに、いろいろな分析方法により塗工層の構造や塗工層中のバインダーの分布が測定されてきた。印刷前後の塗工層表面の微小構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM)により観察できる。しかし、塗工層の内部構造やインキ浸透状態の観察には、SEMによる測定では不十分である。そこで、塗工層の内部構造を観察するために、ミクロトーム等で塗工紙を切断して、フラットな断面を作製し、その断面をSEM観察する手法が主に用いられてきた。しかし、この方法では、カオリンや炭酸カルシウムのような塗工顔料の分布は反射電子像によってコントラストの違いとして観察できるが、塗工バインダーの分布は分析できない。そこで、四酸化オスミウム (OsO_4)でバインダーを化学修飾し、電子線マイクロアナリシス (EPMA)により塗工層の断面を観察する方法が提案された[4-8]。これらの研究により、塗工層バインダーの深さ方向の浸透状態に関する知見が得られている。四酸化オスミウムはスチレン・ブタジエン-ラテックスの炭素の不飽和二重結合 ($\text{C}=\text{C}$)に選択的に付加するため、塗工バインダーの分布が上に述べた方法により得られる $\text{OsM}\alpha$ 線のマッピング像から求められる。しかしながら、この手法では広い領域を一度に観察することが難しく、さらに観察までに数日を要してしまう。

塗工バインダー分布を分析するために、さらにいくつかの方法が提案されている。この中の一つに紫外吸収分光法がある。しかし、この方法では塗工層のラテックス量は定量できるものの、測定深さが他の方法と比較して深いため表面だけでなく内部のラテックスまで含めて検出してしまう欠点がある[9]。また、表面組成の分析に用いられる X 線光電子分光法 (XPS)でも塗工表面のバインダーの測定は可能であるが、平面マッピングはまだ一般的でない[10]。全反射吸収-赤外分光法 (ATR-FTIR)も有用であるが、この方法での測定深さは約 $2\mu\text{m}$ であり、約 $10\mu\text{m}$ 以下の塗工層表面の観察としては不向きである[11]。Forsström は SEMの反射電子像の画像処理により塗工バインダーの分布を測定する方法を提案したが、複雑な解析が必要であるため、一般的でない。[12]。レーザ誘導プラズマ分光法 (LIPS)による分析では、レーザにより塗工層をスパッタリングしながら測定するため、深さ方向の塗工層に関する情報が得られる。しかし、試料は破壊され、塗工層が除去される過程で何が生じているかは不明である[13]。

最近共焦点ラマン分光法により、塗工層の組成マッピング像が得られている

[14-16]。この方法では、炭酸カルシウムに対するラテックスの分布が平面方向で $2\mu\text{m}$ のピクセルサイズの画像として得られている。ラマン分光法によれば塗工紙に関する多くの情報が得られるが、増白剤やカオリンを含む塗工紙は、それらから発せられる蛍光がラマン分析を妨害するという欠点がある。最近、X線微小断層撮影法により紙の三次元構造に関する情報が非破壊で得られるようになってきた[17-20]が、X線を集束できる大きさとしては約 $1\mu\text{m}$ が限界であるため、現状では塗工層構造の詳細な観察は難しい。

以上述べてきたように、塗工紙の塗工層構造を解析することも難しいが、塗工紙に印刷した印刷物のインキ浸透状態を評価することはさらに困難である。インキ浸透状態を評価するためには、試料の構造の現状を維持した状態で断面を作製し、断面側から観察する必要がある。しかし、多くの断面作製法は、作製時に物理的な力を加えるため塗工層の構造が変化したり、また包埋樹脂法の場合には印刷物中のインキビヒクルが包埋樹脂に溶出し、浸透挙動が観察できないことがある[21]。また、断面作製には通常1~2日を要し、たとえ最新の断面作製法として知られる集束イオンビーム装置(FIB)[22,23]を用いたとしても、数時間を要する。さらに、FIB断面像では一度に広い領域を観察することができない。本実験の目的を達成するためには、試料にダメージを与えないで、広い領域におけるインキの浸透を一度に観察できる方法が必要となる。

共焦点レーザ顕微鏡(CLSM)により塗工紙上の印刷物の表面凹凸を観察した研究例[24]や、江前らとMuckらのように染料型インキジェットインキの浸透や広がりをCLSMのXYZ法による再構築画像により観察した研究例もある[25,26]。

第4章では、第1に塗工層を観察する新しい方法として、蛍光染色-共焦点レーザ顕微鏡(CLSM)法を開発した。その方法により塗工紙を観察した結果について述べる。次に、CLSMにより塗工紙へ吐出されたインキジェットインキの浸透状態の観察結果を述べる。さらに、これまで不可能とされていた塗工紙に印刷されたオフセット印刷物のインキビヒクルの浸透状態を測定した。そのために、第3章で用いた二重染色法により塗工層とインキビヒクルをそれぞれ別の蛍光剤で染色し、CLSMによる同時観察を行った。

4.2 塗工紙の三次元観察法の確立

4.2.1 実験

4.2.1.1 試料

市販塗工紙 (一般塗工紙, 軽量塗工紙, ダブル塗工紙) と市販インキジェット写真専用光沢紙を用意した。また, 塗工紙において蛍光剤により染色される物質を特定するため, 塗工用顔料に炭酸カルシウム (Carbopaque, Imerys 社製, 平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$), カオリン (KCS, Imerys 社製, 平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$), 塗工用バインダーとしてカルボキシル化スチレン・ブタジエン-ラテックス (SB-Latex:620NA, Dow Chemical 社製) を用いて, 4 種類の塗工カラー液 (塗料) を作製した。

表 4-1 に塗工カラー液の配合を示す。塗工用原紙には坪量 80.3g/m^2 の市販上質紙を用い, ロッドバーコーターによる片面塗工により, 試作塗工紙を作製した。

Table 4-1 Coating color formulations

Samples	A	B	C	D
Kaolin	0	50	50	100
Calcium carbonate	100	50	50	0
SB-latex	10	10	20	10
Dispersing agent	0.01	0.01	0.01	0.01
Thickener	0.5	0.5	0.5	0.5
Coating weight(g/m^2)	48.1	47.5	47.2	49.2

Base paper 80.3g/m^2 : Sample E

4.2.1.2 塗工紙の染色

第 3 章において, 非塗工紙へのインキビヒクルの浸透挙動を共焦点レーザー顕微鏡で観察した。この時, インキビヒクルをローダミン B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) で染色することにより, ビヒクルの紙への浸透挙動を追跡することができた。本章では塗工紙をローダミン B で染色することにより, 共焦点レーザー顕微鏡で観察する方法を試みた。塗工紙の染色には 0.03% のローダミン B エタノール溶液を用いた。各塗工紙は, このローダミン B エタノール溶液に 3 分間浸漬後 5 分間純

粋なエタノールで洗浄した後、乾燥して観察試料とした。

4.2.1.3 CLSM 観察

CLSM 観察には、ライカ社製 CLSM (TCS-SP2)を用いた。顕微鏡は数種類の対物レンズを装備しているが、この研究において 100 倍のオイル浸漬対物レンズ (HCX PL APO, NA1.40)を用いた。浸漬オイルには、ライカ製の屈折率 1.518 のオイルを用いた。オイル浸漬対物レンズの Z 方向の分解能は、通常顕微鏡で用いられるドライレンズの 3 倍以上である。このオイル浸漬対物レンズを用いることにより、 $0.6\mu\text{m}$ 以下の Z 軸方向の光学的分解能を得ることができる[27]。

CLSM により塗工紙の構造を観察するために、主に 514nm の励起波長のアルゴンレーザ (出力: 50mW)を用いた。また、蛍光を反射光と分離するために、ダイクロイック・ビームスプリッター (DD458/514)を使用した。検出器前のピンホールの直径は Z 方向の分解能を上げるため $50\mu\text{m}$ に固定し、検出波長領域は $535\text{nm}\sim 635\text{nm}$ とした。さらに、対物レンズ以外に 1 倍、1.2 倍、2 倍及び 4 倍のデジタルズームを用いた。

共焦点画像は、XYZ 及び XZY のスキャンモードにより得た。XYZ モードでは、XY (紙の平面方向)フレームを Z 軸方向に $0.1\mu\text{m}$ ステップで動かして、各平面断層画像を得た後ソフトウェアにより再構築画像として表した。また、各平面画像を一枚の画像にした重ね合わせ画像は最大強度投影法により表した。XZY モードでは、XZ (紙の断面方向)フレーム画像を直接得て、Y 軸方向に $2.0\mu\text{m}$ ステップで連続して観察した。それぞれのフレームの画像は 1024 ピクセル $\times 1024$ ピクセルにより表した。

また、蛍光スペクトルは CLSM の波長スキャンモードにより得られた。

4.2.2 結果と考察

4.2.2.1 蛍光染色-CLSM 法による塗工層の観察

図 4-1 に蛍光染色していない市販塗工紙の CLSM による Z 軸方向の重ね合わせ画像を示す。この図は 514nm の励起波長により 704V の高感度検出ゲインで得られた蛍光画像である。塗工紙には白く見せるために一般的に蛍光増白剤がわずかに添加されているが、その蛍光増白剤が CLSM により粒子として観察された。このように、検出ゲインを高くすると塗工層中の蛍光増白剤の分布が観

察できた。

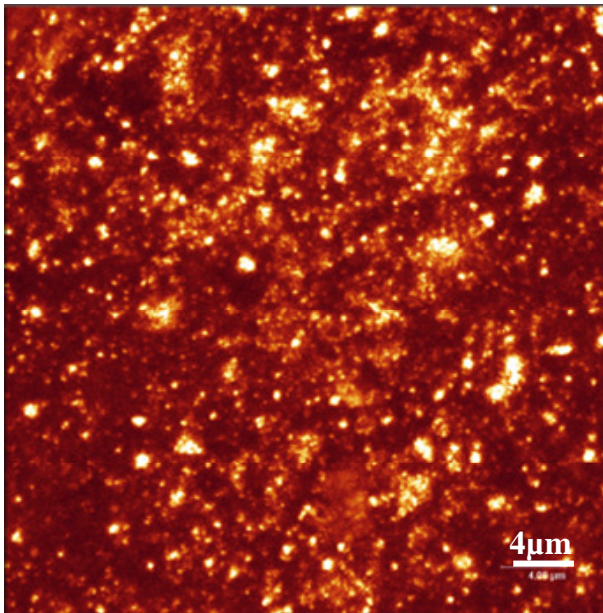


Fig.4-1 Z-stack images of the commercial coated paper
EX: 514nm, Detected range : 530nm-630nm
Detector gain : 704V,Oil-immersion objective lens X100, Zoom X4

図 4-2 に市販塗工紙のローダミン B による染色前後の CLSM による Z 軸方向の重ね合わせ画像を示す。この場合の検出ゲインは図 4-1 で検出された蛍光増白剤が検出されないレベル (410V)まで下げている。そのため、ローダミン B の染色前の試料 (図 4-2(A))からは蛍光が全く検出されないで、黒色画像である。それに対して、染色後の試料 (図 4-2(B))はローダミン B の蛍光の分布から塗工層構造が観察できた。明るい領域はローダミン B が高濃度である領域を示す。

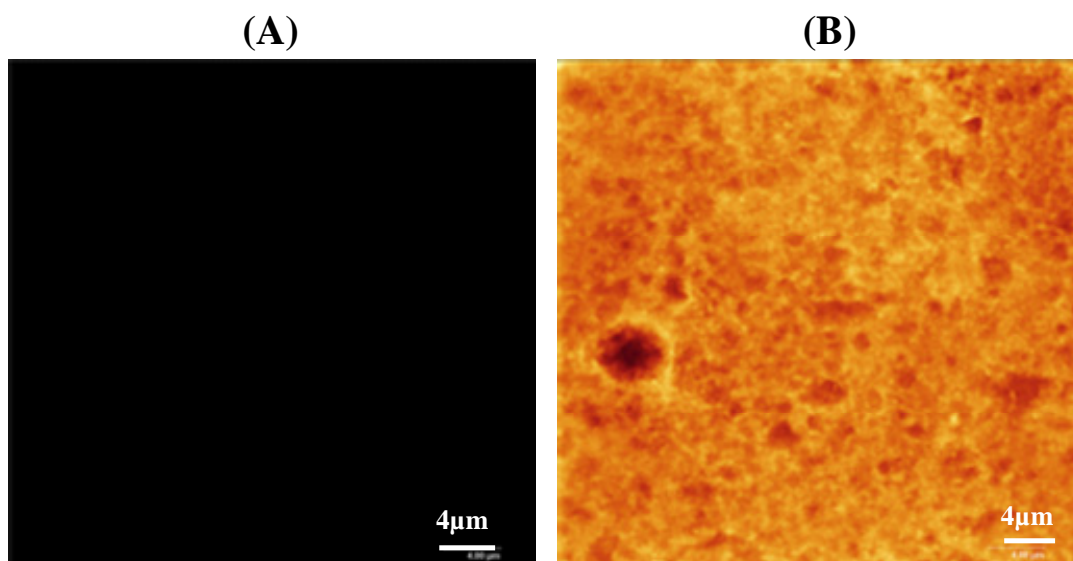


Fig.4-2 Z-stack images of the commercial coated paper
 EX: 514nm, Detected range:530nm-630nm, Detector gain:410V
 Oil-immersion objective lens X100, Zoom X4
 (A) Before stained with Rhodamine B, (B) After stained with Rhodamine B

図 4-2 の結果から、塗工層がローダミン B により染色されることが明らかとなった。次いで、塗工層中の染色される物質を特定する実験を行った。スチレン・ブタジエン(SB)-ラテックスフィルム、カオリン及び炭酸カルシウムを、それぞれサンプルビンの中でローダミン B のエタノール溶液に 3 分間浸漬後 5 分間エタノールで洗浄し、スライドガラス上で乾燥した。そして、各試料の蛍光スペクトルを得た。

図 4-3 に励起波長 514nm における各試料の蛍光スペクトルを示す。カオリンはわずかな蛍光を示し、炭酸カルシウムは全く蛍光を示さなかった。それに対して、SB-ラテックスフィルムは強い蛍光を示した。この結果は、SB-ラテックスがローダミン B により強く染色されたことを示している。蛍光スペクトルとしては図示していないが、塗工カラーのバインダーとして用いられるデンプンと、原紙の表面サイズ剤として用いられるポリビニルアルコール (PVA) はローダミン B により染色されなかった。ローダミン B は塩基性染料であり、酸性部分に定着することが知られている[28]。SB ラテックスにはカルボキシル基が含まれており[29], そのためにローダミン B が SB ラテックスを染色したと考えられた。

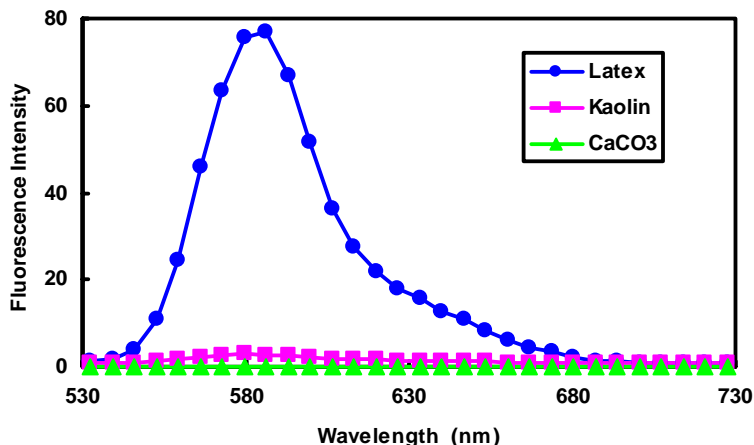


Fig.4-3 Fluorescence spectra of latex, kaolin and CaCO₃ stained with Rhodamine B
EX: 514nm

次に、図 4-4 に試作塗工紙 (表 4-1)の蛍光スペクトルを示す。原紙である試料 E はわずかに染色されて少し蛍光を示したのに対して、他の試料の塗工層は強い蛍光を示した。そして、カオリンの含有量の増加により蛍光強度は弱くなっていた。また、蛍光スペクトルの最大ピークは、わずかではあるがカオリン含有量の増加に従って、長波長側にシフトしていた。このシフトはカオリンによって引き起こされたと考えられる。なぜなら、カオリン粒子は扁平な六角板状であるため、塗工層と平行に近い状態で積層される傾向がある[30]。このような積層状態では透過性の低い短波長領域の蛍光を遮蔽する。しかしながら、CLSMにより検出された蛍光領域は 535nm~635nm であったので、ピークのシフトは塗工層の観察そのものには影響していなかった。

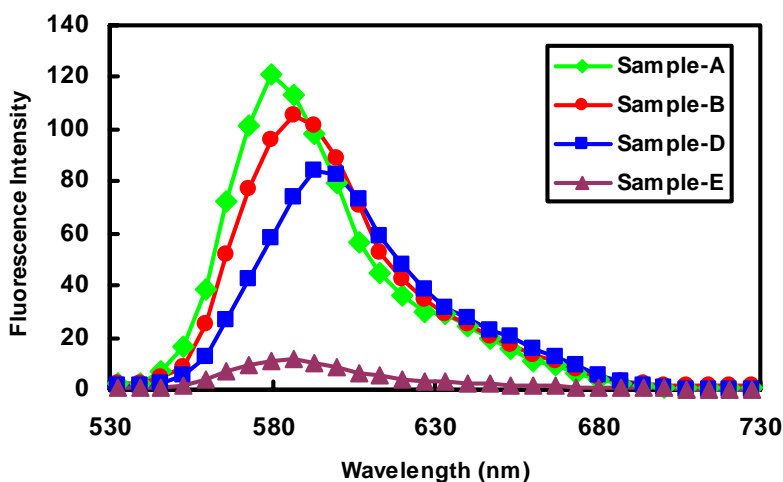


Fig.4-4 Fluorescence spectra of sample-A, sample-B, sample-C, sample-D and sample-E stained with Rhodamine B
EX: 514nm

図 4-5 に試作塗工紙の試料 A, B 及び D の CLSM 像(A)と SEM 像(B)を示す。CLSM 像において, 試料 B と試料 D に蛍光を示さない比較的大きな黒色の領域が観察された。これらの領域は SEM 像において数 μm の大きさを観察されるカオリン粒子と一致した。図 4-3 に示されるように, 炭酸カルシウムもカオリンと同じくローダミン B で染色されないが, 炭酸カルシウムのみを塗工顔料として用いた試料 A においても, カオリンのような蛍光のない数 μm の大きさの黒色部分は観察されなかった。これは炭酸カルシウム粒子の大きさがカオリンよりもかなり小さく, SEM からも認識できるように均一に分散しているためである。

図 4-6 に試料 B 及び C の蛍光スペクトルを示す。ラテックス含有量の多い試料 C の蛍光強度は試料 B の蛍光強度より高かった。図 4-3 に示すように, ラテックスは測定波長領域で強い蛍光を示したが, ここで得られたラテックス配合量を変えた試作塗工紙の蛍光スペクトルの測定結果から, 実際の塗工紙においてもラテックスの量とローダミン B の染色による蛍光強度に相関関係があると予測される。

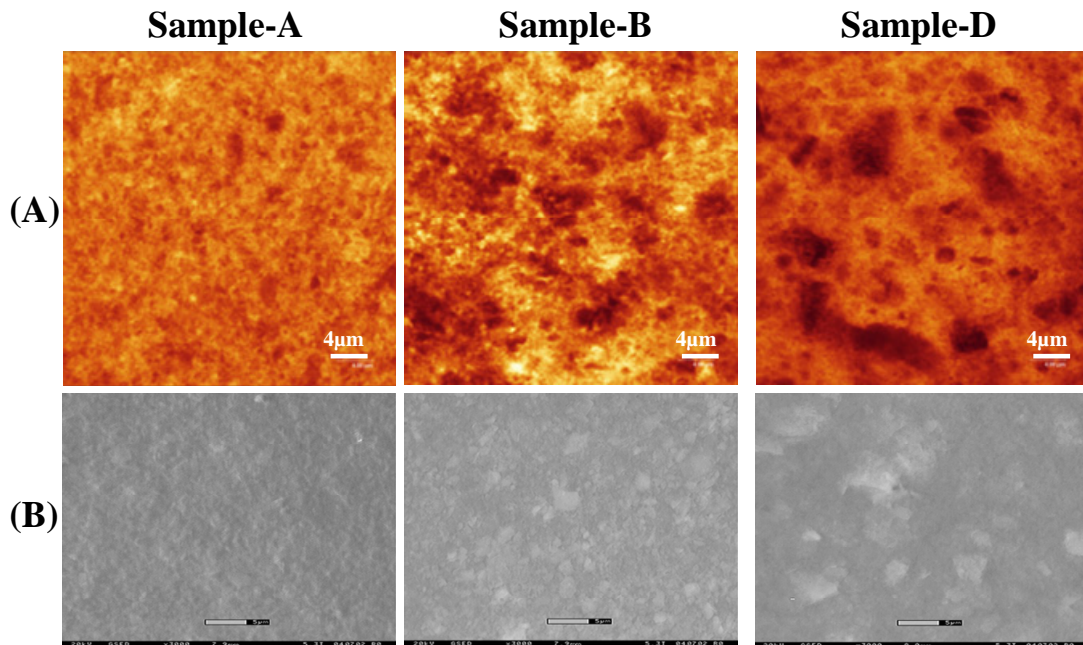


Fig.4-5 CLSM images (A) and SEM images (B) of sample-A, sample-B and sample-D

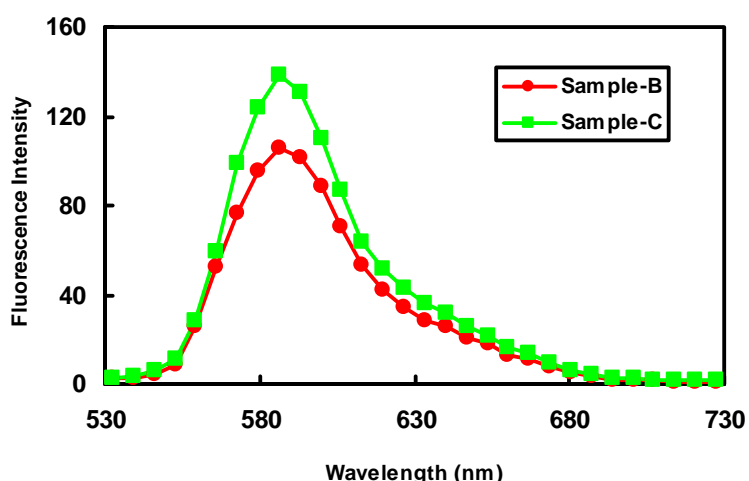


Fig.4-6 Fluorescence spectra of sample-B and sample-C stained with Rhodamine B
EX: 514nm

4.2.2.2 塗工紙への浸漬オイルの影響

CLSM 観察では、高分解画像を得るために浸漬オイルレンズを使用することが一般的であることは前に述べた。測定条件によっては浸漬オイルから気泡が発生する可能性がある。もちろん気泡の発生はCLSM 観察上好ましくない。図4-7 に浸漬オイル滴下後すぐに観察した市販塗工紙の塗工層の Z 軸方向の重ね合わせ画像 (図 4-7(A))と浸漬オイル滴下後 2 日後に観察した同じ塗工紙の塗工層の Z 軸方向の重ね合わせ画像 (図 4-7(B))を示す。重ね合わせ画像では、塗工層中の気泡が黒色の丸として観察された (矢印部分)。連続平面断層画像の動画再生により、これらの気泡は球形であることが分かり、形状の違いからカオリンと容易に区別できた。そして、浸漬オイル滴下 2 日後の蛍光像 (図 4-7(B))においても気泡が観察されたことから、観察前から塗工層中にあったことになり、塗工過程において生じた気泡であることが明らかとなった。これらの結果から、ここでの実験条件下では浸漬オイルから気泡の発生はないことが確認できた。この気泡が塗工過程で生成したものであることから、蛍光染色-CLSM 法により塗工層中の気泡が簡単に観察できることが分かった。市販塗工紙の場合、高速で塗工を行うため、乾燥条件によっては塗工層に気泡が生じ、印刷物品質に悪影響を与える場合がある。気泡を簡単に観察する方法はこれまでなかったため、この方法は気泡の有無を確認する手段として有効である。ここで述べた蛍光染色-CLSM 法によれば気泡の有無とインキ浸透との関係を求めることができる。

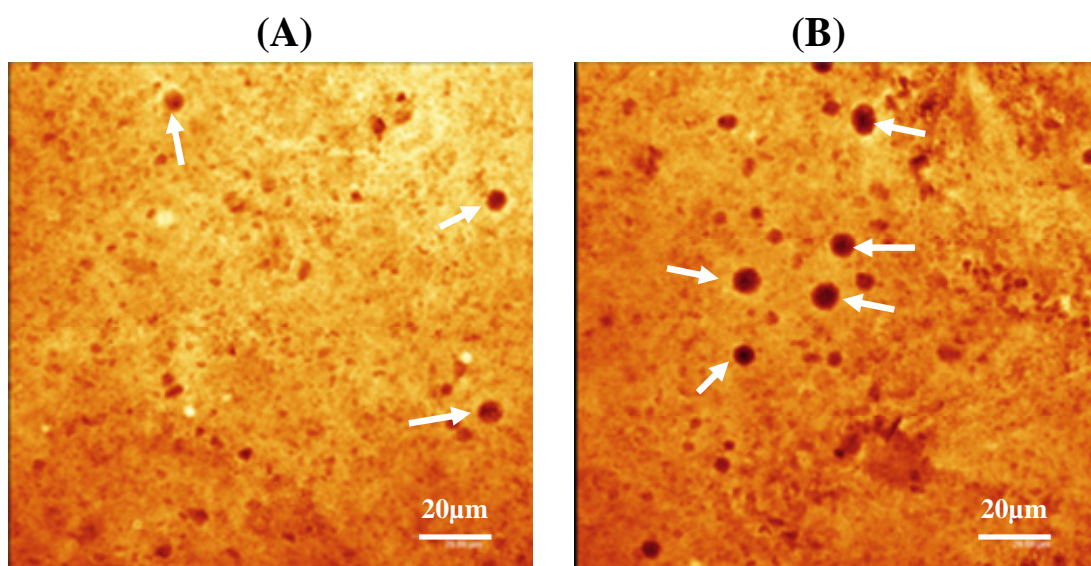


Fig.4-7 Z-stack images of the commercial coated paper stained with Rhodamine B
 (A)Just after dropping the immersion oil, (B) 2 days later after dropping the immersion oil
 Oil-immersion objective lens X100, Zoom X1

4.2.2.3 塗工層の深さプロファイル

図 4-8 に市販塗工紙の XYZ 法による再構築画像を示す。この画像中には、わずかに露出している繊維を覆う塗工層とともに、いくつかの黒色気泡が観察される。ここではオイルレンズを使用しているが、前項で明らかにしたように、これらの気泡はオイル中で発生したものではなく、塗工層中に存在するものである。図中の下側の断面像は直線 1 上の塗工層の XZ 断面の再構築画像、右側の断面像は直線 2 上の塗工層の YZ 断面の再構築画像を示す。再構築画像の厚さは $18.4\mu\text{m}$ であったため、蛍光層の厚さが実測できる。そして、平均塗工層厚さは約 $14\mu\text{m}$ と計測できた。また、直線 1 上の気泡が XZ の再構築断面画像でも確認できる。これらの断面の再構築断面像は XY 平面上の任意の直線上で得ることができるため、広い領域における気泡の数や大きさ、さらに塗工層の厚さの分布状態など塗工層構造を観察することが可能である。

図 4-9 に図 4-8 に示される XYZ 法による観察で用いた市販塗工紙の XZY 法による光学断面像 (XZ 画像)を示す。このように、塗工層の連続光学断面像を XZY 法によっても得ることができた。XZY 法による断面像の特長は、“**第3章 3.3 インキビヒクルの浸透性の数値評価**”でも述べたように、XYZ 法による再構築画像より高分解能の光学断面像が得られることである。通常、紙自身の構造や印刷物の断面を観察するためには、試料の樹脂包埋や切断等の非常に煩雑な

前処理を行う必要がある。しかし、ここで示した XZY 法では蛍光剤による染色の簡単な前処理だけで、これまでの方法と比較して短時間で広い領域の塗工層構造を観察することが可能である。さらに、Y 軸方向にレーザビームスキャンを移動させることによって、一連の塗工層断面を非破壊で観察できることは大きなメリットである。

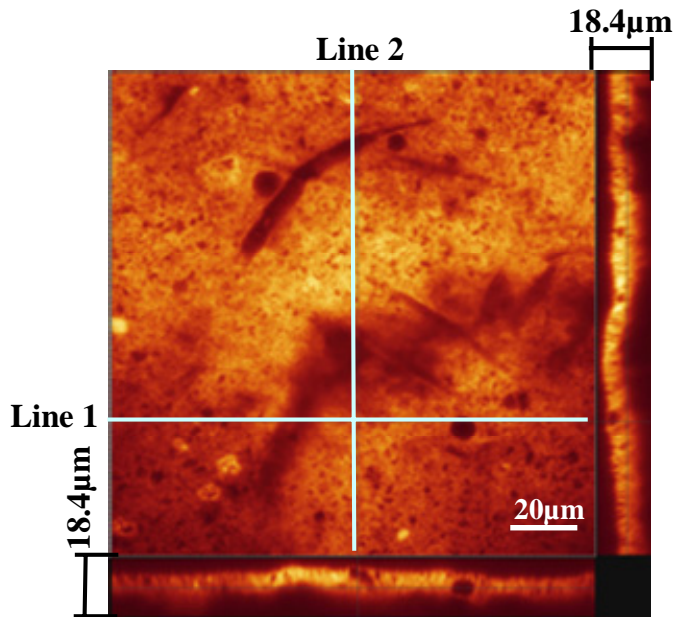


Fig.4-8 Reconstructed image of the commercial coated paper by XYZ method
Oil-immersion objective lens X100, Zoom X1

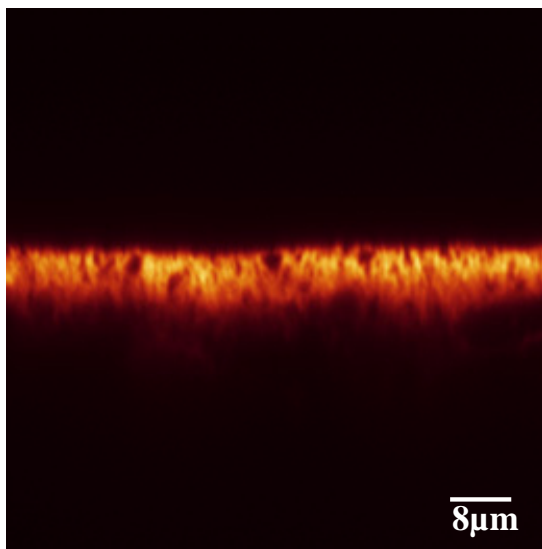


Fig.4-9 Cross section image of the commercial coated paper by XZY method
Oil-immersion objective lens X100, Zoom X2

4.2.2.4 各塗工紙の観察例

ここでは前述したオイルレンズを用いた XYZ 法及び XZY 法により各種塗工紙の塗工層を観察し、それぞれの特徴を観察した。

(1) 軽量塗工紙

図 4-10 に軽量塗工紙の XYZ 法による再構築画像を示す。再構築断面像の厚さは $18.4\mu\text{m}$ であり、この試料は軽量塗工紙であるので塗工量は少なく (通常は $12\text{g}/\text{m}^2$ 以下)、塗工層の厚さとしては約 $10\mu\text{m}$ であった。ここで示している XY 平面像は、塗工層と原紙との界面付近の断層像である。青矢印で示した部分は繊維同士の交叉部であり、この部分を観察すると、下部繊維の交叉部表面が蛍光により明るい状態であることが分かる。すなわち、塗工バインダーは繊維が重なり合った部分に集中していた。そして、Z 方向に XY 平面を動画再生することによって、三次元的な観察も容易にできる。そして、バインダーが繊維の重なり合った部分にもぐりこんでいることを初めて明らかにできた。また、XZ 像の赤矢印で示したように、塗工バインダーは原紙のパルプ繊維の下に浸透していることもこの方法によって簡単に観察できた。

図 4-11 に XZY 法による軽量塗工紙の光学断面像 (XZ 像)を示す。前述したように、XZY 法による XZ 像は、図 4-10 の再構築画像の XZ 像と比較して高い解像度である。表面の蛍光部分は塗工層であり、その下の暗い部分は繊維層である。ここでよく観察すると暗い繊維層の中にうすい蛍光部分がみられる。これは原紙へ塗工バインダーが浸透していることを意味する。軽量塗工紙では塗工層が薄いため、塗工層厚さは原紙表面の凹凸に大きく影響されることになる。図 4-11 の光学断面像 (XZ 像)でも、原紙のパルプ繊維が盛り上がった部分の塗工層は薄く、凹んだ部分の塗工層は厚く分布している様子が示される。そして、Y 方向に連続断面像として動画再生すれば、試料を破壊することなく塗工原紙の粗さと塗工バインダーの分布を同時に詳細に観察できる。特に軽量塗工紙の場合、塗工量が少ないため原紙へ塗工バインダーが浸透すれば塗工層中に残存するバインダー量が比較的小さくなり、塗工紙品質に悪影響を及ぼす。したがって、軽量塗工紙の場合、CLSM を用いたバインダーの分布を把握することは重要な意味をもつ。

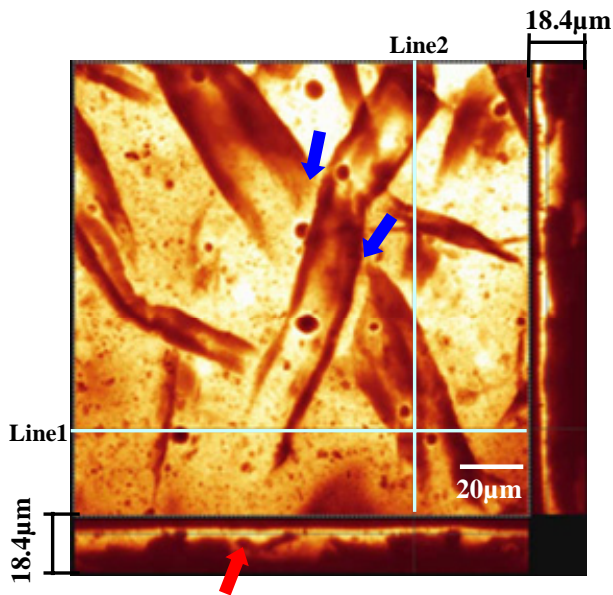


Fig.4-10 Reconstructed image of the light coated paper by XYZ method
Oil-immersion objective lens X100, Zoom X1

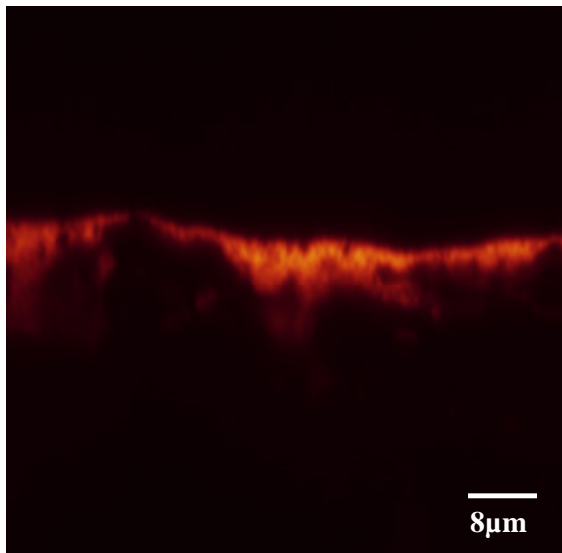


Fig.4-11 Cross section image of the light coated paper by XZY method
Oil-immersion objective lens X100, Zoom X2

(2) ダブル塗工紙

図 4-12 にダブル塗工紙の XZ 像を示す。ダブル塗工紙とは、塗料を 2 回塗工する塗工紙であり、最初に塗る塗工層（下塗り層）で原紙表面の穴や凹みを埋めて平滑な面とし、この上に 2 度目の塗工層（上塗り層）を設けてより平滑性を高めた塗工紙である。ここでは、二層の塗工層が蛍光のコントラストの違いとして観察できた。前述したように、塗工バインダーである SB ラテックスはローダミン B で染色される。ここで用いたダブル塗工紙の上塗りの塗工バインダーは SB-ラテックス 10.5 部、デンプン 4 部に対して、下塗りの塗工バインダーは SB-ラテックス 15 部、CMC (カルボキシメチルセルローズ)0.7 部であった。このように、SB ラテックス以外にも上塗り、下塗り用のバインダーには異なる成分が含まれ、またそれぞれの含有量も異なっていた。図 4-12 において、二層が蛍光のコントラストの違いとして識別できたが、染色の強さは、バインダー含有量だけでなく、バインダーの種類にも依存するものと思われる。このように、ダブル塗工層の境界はローダミン B の染色の違いとして、容易に観察できた。従来の方法は、塗工紙の断面を作製して、SEM により塗工層の塗工顔料の粒子の大きさと形状の違いにより二層構造を識別していた。それに対して、CLSM は非破壊分析法であり、下塗り塗工層と上塗り塗工層のバインダーの違いにより二層構造を観察できることが示された。

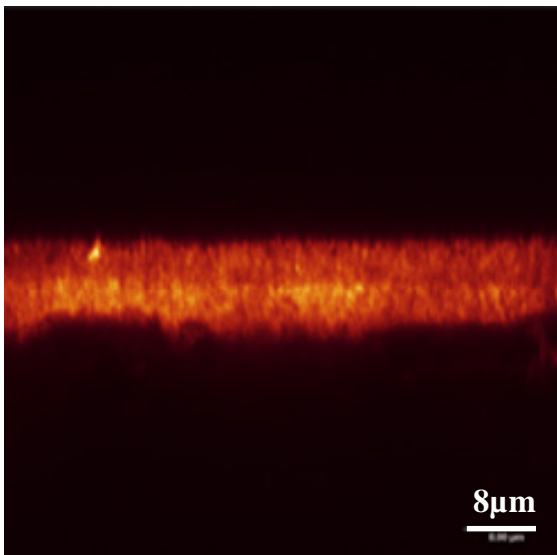


Fig.4-12 Cross section image of the double coated paper by XZY method
Oil-immersion objective lens X100, Zoom X2

(3) インキジェットプリンター (IJP)用写真専用光沢紙

図 4-13 にインキジェットプリンター (IJP)用写真専用光沢紙の重ね合わせ画像を示す。図中には明るい斑点が数多く観察された。これらの斑点はローダミン B による染色前には全く観察されなかったものである。前に述べたように、通常の塗工紙用の塗工顔料にはカオリンや炭酸カルシウムを使用するが、インキジェットプリンター用紙には塗工顔料にシリカを使用する。これは、インキの吸収能力、インキ受容層の透明性、記録保存性を上げるためである。EPMA による分析により、これらの斑点はシリカの凝集物ではないことが示された。同じ成分が均一に分布していれば、蛍光の分布も均一である。シリカとバインダーだけの系ではバインダーの不均一な分布は確認できなかったことから、インキジェット用光沢紙のバインダー成分以外のローダミン B に強く染色される添加剤が含まれる可能性があるかと推定された。

図 4-14 に IJP 用写真専用光沢紙の XZ 像を示す。この図では二層が蛍光のコントラストの違いとして観察できた。各層をそれぞれ顕微 FTIR により分析した結果、表層 (暗い色)はアクリレートとシリカ、第二層 (明るい色)はアクリル樹脂とシリカと同定された。インキジェット専用用紙では、インキジェットインキに用いられる染料は一般的にアニオン性であり、染料定着性のないシリカを顔料として用いる場合は定着剤としてカチオン性ポリマーが必要であり[31]、塗工層にカチオン性ポリマーを加えることで染料インキ中の色材を表面近くに留め、さらにシリカを用いて塗工層の光透過率を高く設計することで、高い発色性を実現している[3]。同時に、表層は鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げるキャストコーティングによりインキ受容層と光沢層を併せ持つキャストコート層となっている。これらの理由により、IJP 用写真専用光沢紙は二層構造となっていると考えられた。

以上述べた結果から、添加剤がローダミン B に強く染色される場合には、添加剤の分散挙動を把握するために、この方法を用いることができる。また、IJP 用写真専用光沢紙のように、塗工層の二層が異なった蛍光発色成分で構成されている場合、これらの成分の蛍光剤による染色の違いにより、CLSM の蛍光画像として可視化できた。さらに、目視で判断できない異物等の混入などの確認も容易であり、品質チェックにも利用可能であると思われる。

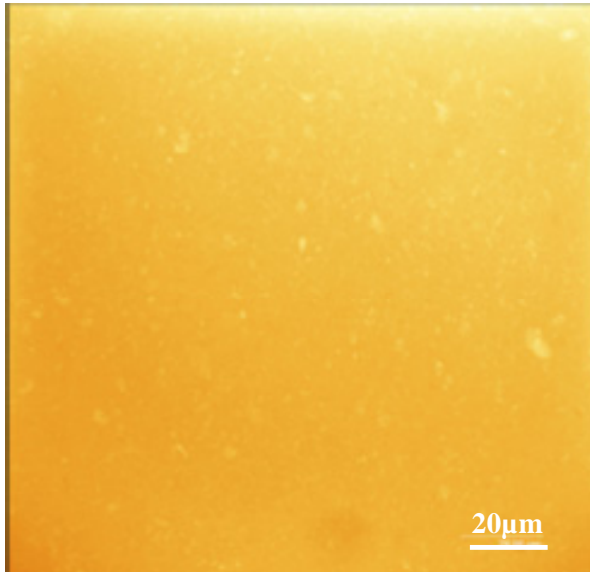


Fig.4-13 XY frame of ink jet printer's photo gross paper
Oil-immersion objective lens X100, Zoom X1

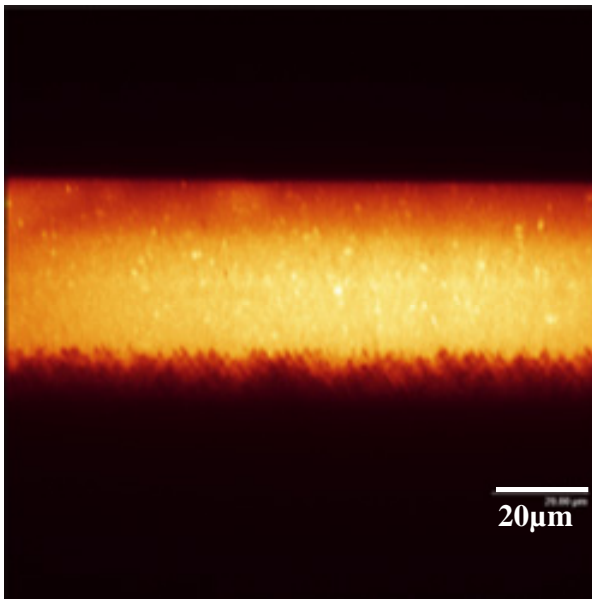


Fig.4-14 Cross section image of ink jet printer's photo gross
paper by XZY method
Oil-immersion objective lens X100, Zoom X1.2

4.3 塗工紙へのインキ浸透の観察

ここまでに、塗工紙の三次元観察法として蛍光染色-共焦点レーザ顕微鏡法の適用性について述べてきた。ここでは、同法による塗工紙へのインキ浸透性の観察法について述べる。また、インキジェット方式がオフィスや家庭内で普及するに従い、インキジェット専用紙に加え、汎用の塗工紙、さらには上質紙への印刷も要求されるようになってきた。本項では、インキジェット専用紙に加え、市販の塗工紙についても印刷時のインキ浸透挙動を観察した。

4.3.1 実験

4.3.1.1 試料

市販の写真光沢型インキジェット専用紙、市販の艶なしインキジェット専用紙及び 4.2 で用いた市販の一般塗工紙をインキジェット印刷用紙として使用した。また、市販の塗工紙はオフセット印刷にも用いた。

染料タイプ及び顔料タイプの二種類のプリンターをインキジェットプリンターとして用意した。染料タイプのプリンターは EPSON 社製 Stylus Photo820, 顔料タイプのプリンターは EPSON 社製 Stylus C84 であった。印刷は高品質の写真や画像印刷用のベスト写真モードにより行った。第 3 章で示したように、マゼンタ顔料及びマゼンタ染料は 514nm の励起波長において蛍光を発するため、印刷物のマゼンタ低濃度部分と高濃度部分をそのまま CLSM により観察した。

また、クロマト法によるインキビヒクルとローダミン B の分離の有無の確認のため、炭酸カルシウム (Carbopaque[®] IMERYYS) 43.5%, カオリン (KCS[®] Kaolin IMERYYS) 43.5%及び SB ラテックス (620NA,Dow Chemical Co.) 13%の塗工カラーを作製し、ロッドバーコーターによりポリエチレンフィルム上に塗工量 65 g/m² の塗工皮膜を形成させ、供試した。

4.3.1.2 試料の染色

“第 3 章 3.2.2.6 インキビヒクルと紙の同時観察”において非塗工紙と同様、市販塗工紙の染色に 0.03wt%アクリジン・イエローのエタノール溶液を用いた。塗工紙は、このエタノール溶液に 3 分間浸漬した後、純粋なエタノールで 5 分間洗浄後、乾燥させて準備した。インキビヒクルの染色には、第 3 章で用いた方法と同じローダミン B を用いた。0.03wt%のローダミン B をシアンインキに

加え、十分に攪拌し、分散させ、印刷前にシアンインキ中のインキビヒクルを十分に染色するために24時間インキを放置した。そして、ローダミンBで染色したインキをアクリジン・イエローで染色した塗工紙に印刷した。オフセット印刷は、Prüfbau印刷適性試験機により、印刷速度1m/s、印刷圧力100kgfの条件で行った。インキ転移量は 1.3g/m^2 であった。

4.3.1.3 CLSM測定

蛍光画像は、CLSM (ライカ製 TCS-SP2)を用いて得た。63倍の浸漬オイルレンズ (HC PL APO, NA1.32)と100倍の浸漬オイルレンズ (HCX PL APO, NA 1.40)を対物レンズとして用い、ライカ製の浸漬オイル (屈折率 1.518)を使用した。アルゴンレーザ (出力 50mV)からの458nmと514nmの励起波長をCLSMによる観察に用いた。458nmの励起波長における検出波長は470nm~600nmの領域で、514nmの場合は535nm~635nmの領域とした。458nmの励起波長は塗工紙の塗工層の観察に用い、514nmの励起波長は自家蛍光を持つマゼンタインキジェットインキとローダミンBにより蛍光染色したシアンインキの観察に用いた。励起波長と蛍光波長を分けるためにビームスプリッター(DD458/514)を用いた。共焦点画像を得るためのピンホールの直径はZ方向の分解能を上げるため $50\mu\text{m}$ に固定した。対物レンズを変えるだけでなく、1倍、2倍及び4倍のデジタルズームも用いた。

共焦点画像はXYZ及びXZYモードの両方により得た。XYZモードの場合、XY(紙の平面)の連続画像をZ方向(厚さ)に $0.1\mu\text{m}$ ステップで得て、最大強度投影像により重ね合わせ画像として表示した。XZYモードにおいて、試料ステージの深さ方向への高速移動とレーザビームの走査を同期させることにより光学断面像(XZ像)を得た。XZ面(紙の断面)のY方向への連続画像は $0.25\mu\text{m}$ 間隔で得られた。各画像は1024ピクセル×1024ピクセルで表示した。

4.3.2 結果と考察

4.3.2.1 各種塗工紙へのインキジェットインキの浸透の違い

514nmの励起波長でマゼンタ染料とマゼンタ顔料は蛍光を持つため、インキの分布を直接CLSMにより観察できた。図4-15は市販の写真光沢型インキジェット専用紙に印刷したマゼンタ染料インキのCLSM重ね合わせ画像を示す。図

4-15(A)のまったく蛍光を示していない黒色の部分はマゼンタインキがない部分で、(A)及び(B)のうす暗い部分は蛍光を示すマゼンタインキに他の色のインキ(シアン)が重なった部分である。低濃度の印刷部(図 4-15(A))では、ドット(オフセット印刷の網点、グラビア印刷のセルに相当)の形状がきれいな円を示していた。高濃度の印刷部(図 4-15(B))では、ドットが重なり合っているのが分かる。これは、インキジェット印刷ではドットの数で濃淡を表すという特徴によるためである。

図 4-16 は市販の写真光沢型インキジェット専用紙に印刷したマゼンタ染料インキの光学断面像(XZ 像)を示す。染料の浸透は CLSM の光学断面像により直接観察できた。染料インキは、高濃度の印刷部(図 4-16(B))ではほぼ 20 μm 浸透していたが、低濃度の印刷部(図 4-16(A))では浸透深さは約 4 μm しかないことが分かった。この結果から、染料インキの用紙に着弾する一つのインキ液滴の浸透深さは約 4 μm であり、インキ濃度を上げるために複数回インキ液滴を着弾させると塗工層のかなり深くまで浸透することが分かった。また、ここで用いた写真光沢型インキジェット専用紙には“4.2.2.4 各塗工紙の観察例 (3)”と同じ用紙を用いた。高濃度の印刷部の断面像(図 4-16(B))でも、図 4-14 で観察された二層構造の表層として観察されたキャストコート層の染料インキは明るく見え、それより深い第二層のインキ受容層の染料インキはやや暗くなって見えている。このことから、表層には染料インキを定着させる定着剤が付与されていることが推測できる。このように、CLSM によるインキの定着及び浸透挙動から、用紙の層構造の役割を明らかにできた。

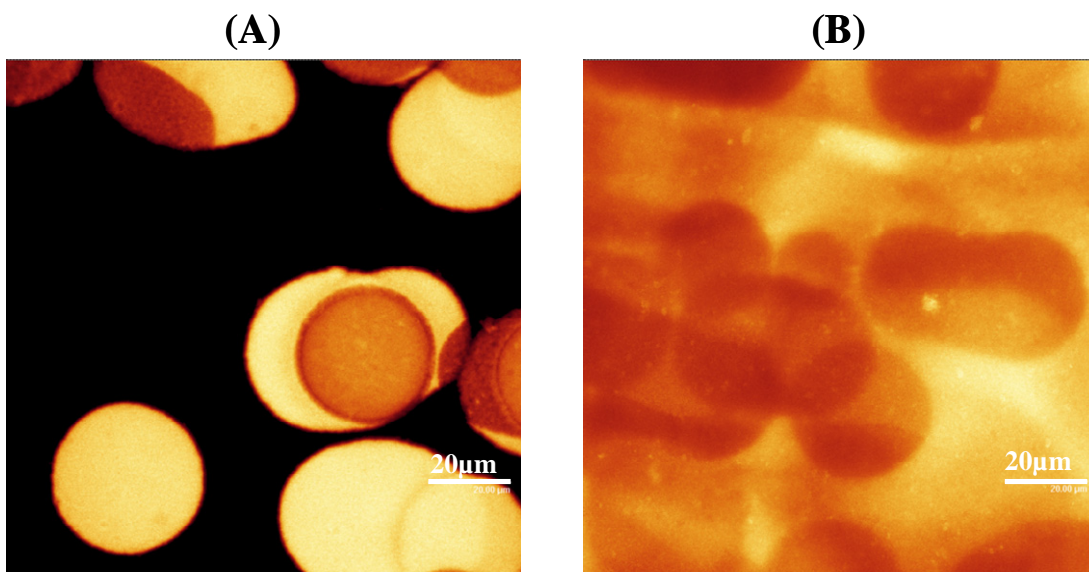


Fig. 4-15 The Z-stack (maximum intensity projection) images of magenta low concentration parts (A) and magenta high concentration parts (B) of dye type ink on the photo gross paper
Oil-immersion lens X63,Digital zoom X 2

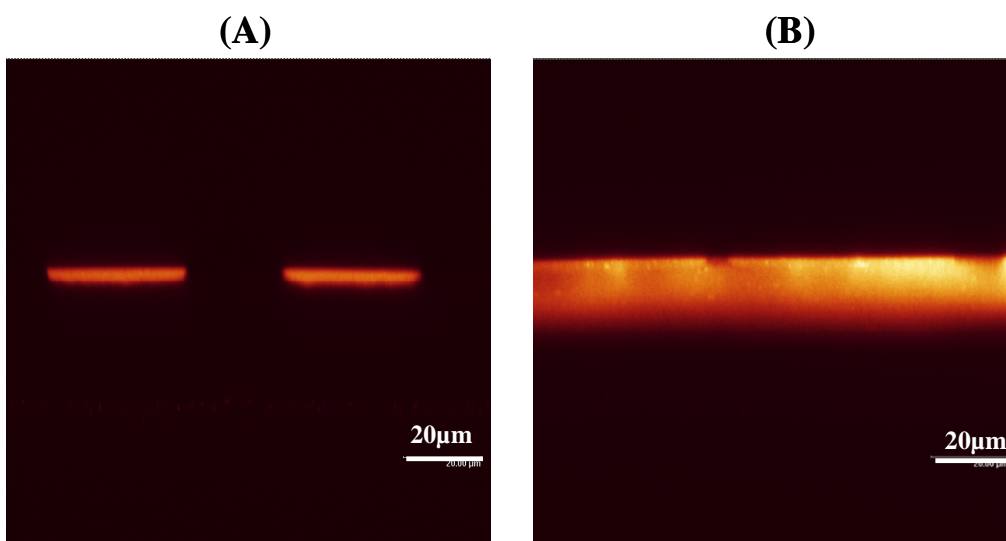


Fig. 4-16 The cross section (XZ) images of magenta low concentration parts (A) and magenta high concentration parts (B) of dye type ink on the photo gross paper
Oil-immersion lens X63,Digital zoom X 2

図4-17は市販の写真光沢型インキジェット専用紙に印刷したマゼンタ顔料インキの CLSM 重ね合わせ画像を示す。低濃度の印刷物 (図 4-17(A))は染料型インキと異なり、ドット形状が横に流れた楕円であった。顔料型インキを専用光沢紙に印刷する場合、顔料固形分が表面に堆積したままの状態が存在し、塗工

層内部に浸透しないため、インキの浸透速度が著しく遅くなる[32]。そのため、マゼンタの液滴が着弾し、浸透が完了していないうちに別のマゼンタの液滴がすぐ隣に着弾すると、二つの液滴が重なり横に流れた楕円のように観察されたと推定された。高濃度の印刷物 (図 4-17(B))では、同色 (マゼンタ)の多数の液滴が着弾後に重なり合い、その結果として縞模様として観察されたと考えられる。しかし、蛍光を示さないシアンや黒などの別の色の着弾した暗い部分がドットの形状に近い形として確認できることから、顔料型インキの場合には色の異なる液滴は着弾後お互いに混ざり合わないで、着弾のわずかな時間差の中でそれぞれの色の液滴がセットしたと考えられる。

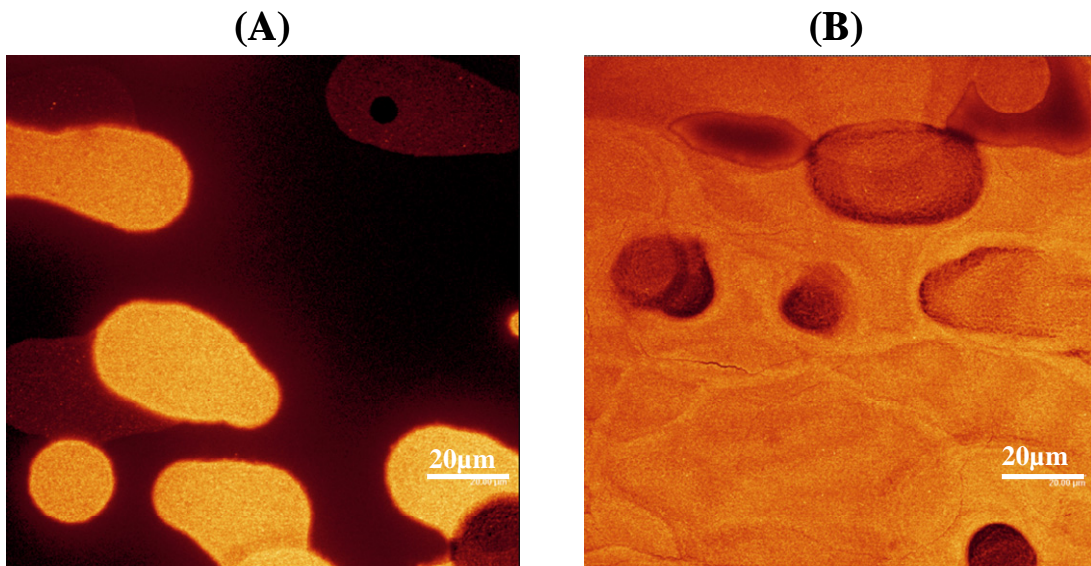


Fig. 4-17 The Z-stack (maximum intensity projection) images of magenta low concentration parts (A) and magenta high concentration parts (B) of pigment type ink on the photo gross paper
Oil-immersion lens X63, Digital zoom X 2

図 4-18 は市販の写真光沢型インキジェット専用紙に印刷したマゼンタ顔料インキの光学断面像 (XZ 像)を示す。インキ顔料は、高濃度印刷部においても紙中に浸透しないで、紙表面だけに転移していた。マゼンタ顔料は粒子径が約 200nm であり、インキジェット専用紙の 20nm~30nm 以下のシリカ微粒子が作る細孔[33]には侵入できないため、用紙に浸透しなかったと考えられる。図 4-18(B)の高濃度印刷部のマゼンタインキの蛍光分布は平らではなく、矢印で示した部分が盛り上がっていた。この用紙は平滑であるのでマゼンタインキの下に蛍光

を持たない黒又はシアンインキが着弾した後、マゼンタインキが着弾した結果であると推測された。このことから、色の異なる顔料インキは混ざり合っていないことが分かる。この結果は、表面側からの観察結果 (図 4-17(B))と一致した。

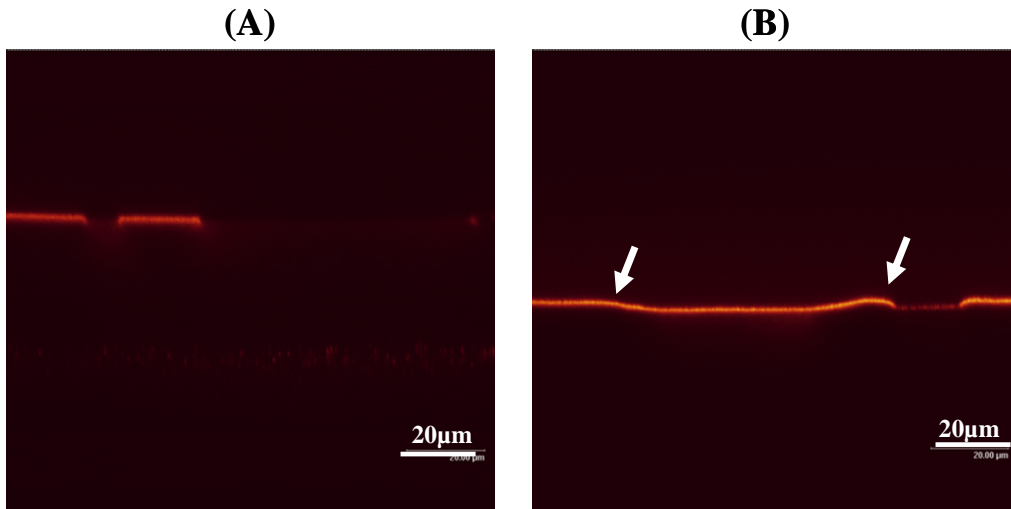


Fig.4-18 The cross section (XZ) images of magenta low concentration parts (A) and magenta high concentration parts (B) of pigment type ink on the photo gross paper Oil-immersion lens X63, Digital zoom X 2

図 4-19 は市販の艶なしインキジェット専用紙に印刷した染料型インキと顔料型インキの光学断面像 (XZ 像)を示す。艶なしインキジェット専用紙の断面を SEM により観察するとシリカ粒子は数 μm ~10 μm のブロックを形成しているのが確認できる (図 4-20)。艶なしインキジェット専用紙は、シリカなどの顔料にバインダーとして PVA, その他に定着剤を助剤として加えたコーティングカラーを塗工した単層構造であり、表面が平滑な光沢紙と異なり、インキを容易に吸収できるようにポーラスな表面を持つ。その艶なしインキジェット専用紙に染料型マゼンタインキにより印刷した部分を CLSM の光学断面像で見ると、マゼンタインキは塗工層中に均一に浸透し、シリカブロックの塗工層断面構造を浮き上がらせていた。なお、ローダミン B などの蛍光剤で塗工紙を染色しなくても、マゼンタ染料インキによりベタ印刷した部分を CLSM により観察すれば、塗工層の構造を非破壊で観察できることになる。

染料型インキに対して、顔料型インキはシリカのブロックの外側が強い蛍光を示し、ブロックの内部は薄暗くなっており、顔料型インキはブロック内部にはほとんど浸透していなかった (図 4-19(B))。前に述べたように、顔料型インキ

の場合、インキ顔料は顔料粒子より大きなシリカブロック表面の空隙には浸透するが、ブロック内部のシリカ微粒子間の微小な空隙までは浸透できないことが分かる。また、インキジェット専用光沢紙へは顔料インキが全く浸透していなかった (図 4-18)が、艶なしインキジェット専用紙には顔料インキの一部が浸透していた。これは、光沢紙の表面の細孔が顔料粒子より小さくて、顔料粒子が塗工層内に浸透しなかったのに対して、艶なしインキジェット専用紙のシリカブロックには、インキ顔料の粒子径より大きな空隙が存在していることによる。

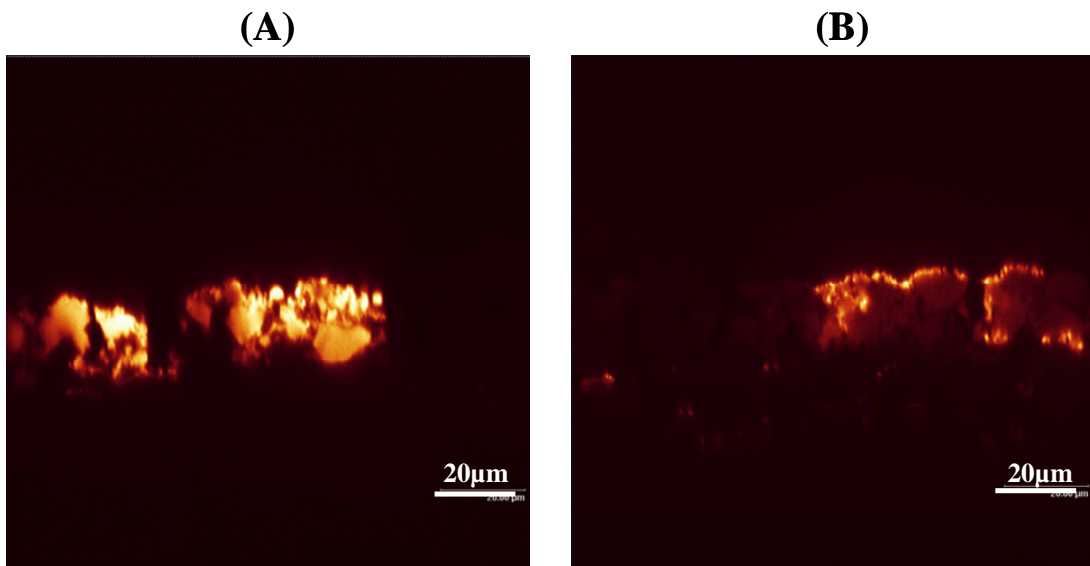


Fig. 4-19 The cross section (XZ) images of dye type ink and pigment type ink on the magenta low concentration part into the IJP matte paper
(A) Dye type ink, (B) Pigment type ink
Oil-immersion lens X63,Digital zoom X 2

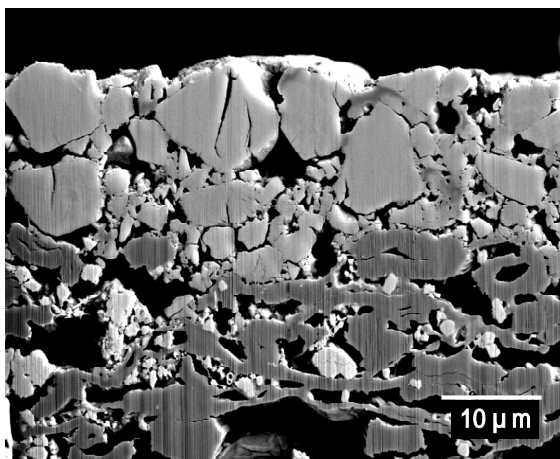


Fig. 4-20 SEM image on the cross section of IJP matte paper

図4-21は市販塗工紙への染料型及び顔料型インキジェットインキによる高濃度印刷部の光学断面像(XZ像)を示す。染料型インキは塗工層だけでなく、原紙の部分まで浸透していた。約10 μm の塗工層厚さに対して、染料インキの浸透深さは20 μm より大きかった。そして、染料が塗工層表面に定着しなかったため、印刷濃度が低下し、しかも着弾したドットが平面方向に広がり、かつ濃度にムラが出たため、印刷品質は不良であった。以上の結果から、染料型インキを用いる場合には市販塗工紙は適さず、塗工層顔料としてシリカ、バインダーとしてカチオンポリマーを含むPVA等の親水性ポリマーを使用した専用塗工紙上に印刷する必要があることが分かった。また、顔料型インキでは、図4-21(B)に示されるように写真光沢型インキジェット専用紙での蛍光の示すインキ厚さ(図4-18(B))よりも約2倍厚くなっていた。この結果から、市販塗工紙上での印刷では顔料インキの顔料成分が塗工層内部に数 μm 程度浸透していたことが分かった。しかし、顔料型インキによる印刷品質は良好であった。

従来はインキジェットプリント用インキとしては染料型インキのみが用いられていた。このインキでは市販塗工紙に対しては良好な印刷物品質が得られていない。最近になり顔料型インキが開発され、市販塗工紙へのインキジェット印刷が可能になった。ここで用いた共焦点レーザ顕微鏡による印刷断面の観察から、これらの理由が明らかになった。また、今後さらに高品位な印刷が可能になる染料インキ用及び顔料インキ用塗工紙の開発が新たに求められてくると思われるが、ここで用いた方法は必要な平面及び断面部分を非破壊で容易に観察できるため、これらの開発には非常に有効なツールであると考えられる。

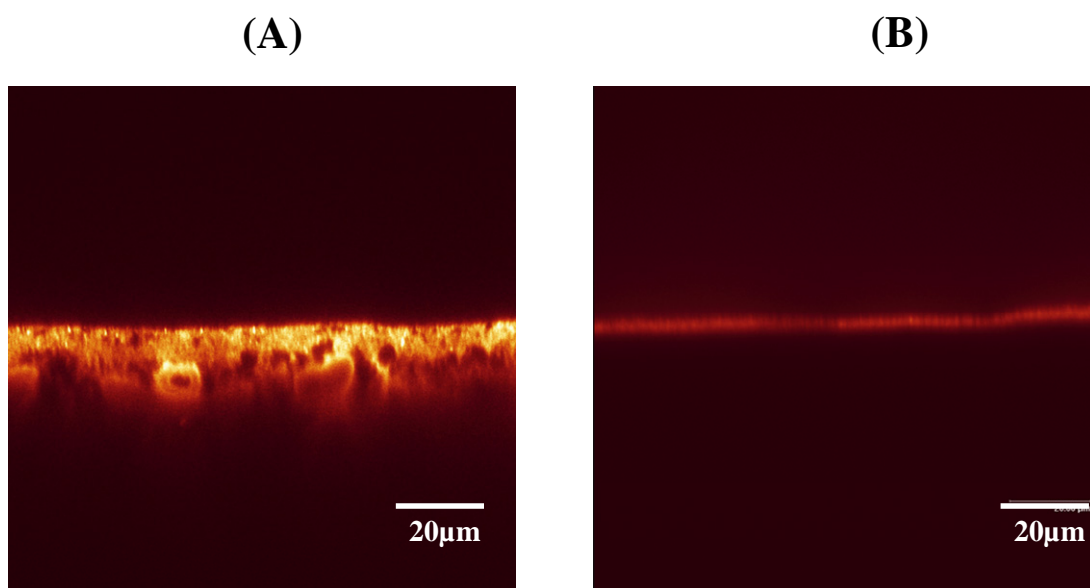


Fig. 4-21 The cross section (XZ) images of dye type ink and pigment type ink on the high concentration part into the commercial coated paper
 (A) Dye type ink, (B) Pigment type ink
 Oil-immersion lens X63, Digital Zoom X 2

4.3.2.2 塗工層へのオフセットインキビヒクルと蛍光剤の浸透挙動

インキジェットインキ中のマゼンタ染料とマゼンタ顔料は励起波長 514nm で蛍光を示すため、直接 CLSM 法により観察できた。しかし、オフセットインキの浸透挙動を観察する場合、インキビヒクルを染色する必要がある。インキビヒクルをローダミン B で染色して、このインキによりオフセット印刷する場合、ビヒクルが塗工層に浸透する時に微細な空隙を持つ塗工層にインキ中のローダミン B が分離して吸着される可能性がある。染色インキビヒクルを含むインキによりオフセット印刷した時の CLSM 法による塗工層へのインキ浸透測定には、この問題を整理する必要がある。そこで、インキビヒクルとローダミン B の分離の有無についてクロマト法により測定した。まず、ポリエチレンフィルム上に塗工した塗工層の端をローダミン B によりビヒクルを染色したシアンインキに浸した。シアンインキは塗工層を伝わって上昇を開始する。一定時間経過後試料を取り出して、インキビヒクルが上昇した領域の境界線を CLSM と光学顕微鏡により観察した。前者はローダミン B、後者はインキビヒクルの上昇距離をそれぞれ測定するために用いた。図 4-22 に 24 時間浸漬後の試料の CLSM 重ね合わせ画像と光学顕微鏡画像を示す。CLSM 重ね合わせ画像は 514nm の励起

波長における平均強度投射像として表わした。光学顕微鏡画像は透過光下で得たが、CLSM と光学顕微鏡の画像は同じ場所を示してある。図に示す距離“a”はインキとの界面からローダミン B の上昇距離を示し、距離“b”はインキビヒクルの上昇距離を示す。ここでは、ローダミン B がインキビヒクルと分離したため、a の b に対する比 (a/b) は 1 より小さかった。

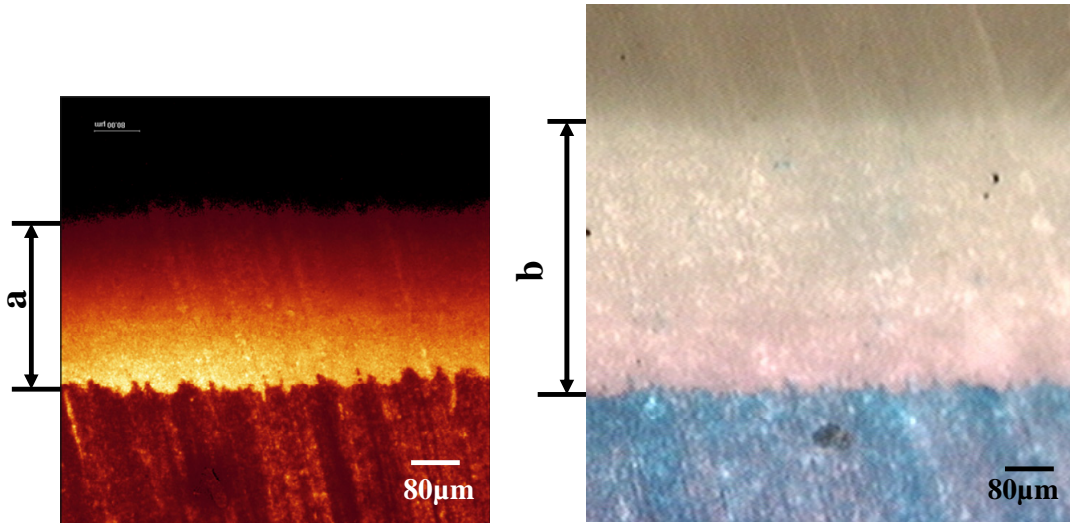


Fig. 4-22 The CLSM Z-stack image and optical microscope image of the coated sample of 24 hours later after soaked in ink
 Left: CLSM Z-stack image, Right: Optical microscope image by transmitted light
 a : Distance of Rhodamine B climbing, b : Distance of vehicle climbing

図 4-23 は、クロマト法による浸漬時間に対する染料とビヒクルの移動距離の比 (a/b)を示す。この図に示されるように、48 時間後には、比(a/b)はほぼ 0.5 で一定になっていた。このことは、ローダミン B がインキビヒクルの 50%の距離しか移動しないことを示す。ここでの結果からは、油性オフセットインキビヒクルの塗工層中への浸透深さをこの蛍光染色-CLSM 法により評価することは適当ではないことが分かった。一方、蛍光染料はビヒクルの浸透深さの半分までは浸透していたので、塗工層へのインキ浸透時の表面付近におけるビヒクル分布は蛍光染色-CLSM 法により十分に評価できることが明らかとなった。

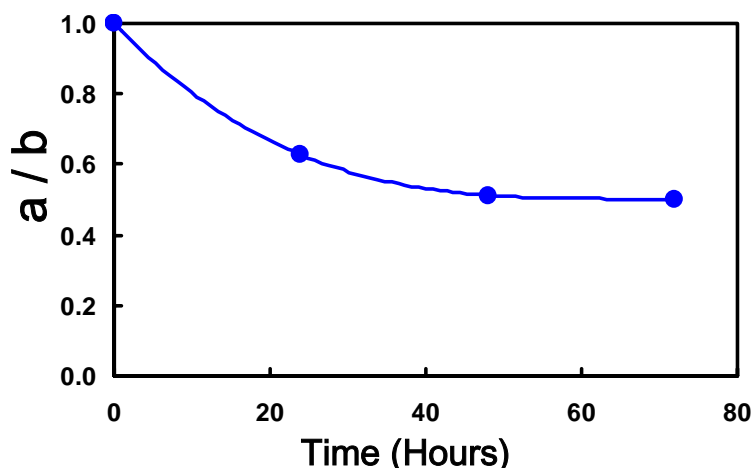


Fig. 4-23 Relative affinity between ink vehicle and Rhodamine B

4.3.2.3 オフセットインキビヒクルと塗工層の同時観察

次に、上で得られた結果を踏まえて、塗工層とオフセット印刷後の塗工層表面に分布するインキビヒクルの同時観察を行った。塗工層とインキビヒクルを識別するために、ここでは二重染色法を適用した。ローダミン B はインキビヒクルを染色するために、アクリジン・イエローは塗工層の染色に用いた。前に述べたように、ローダミン B は 514nm の励起波長で蛍光を示し、アクリジン・イエローは 458nm の励起波長で蛍光を示す。二つの蛍光染料の発光領域が重なるため、ローダミン B とアクリジン・イエローの検出を交互に行うことにより、インキビヒクルと塗工紙を同時に観察した。

図 4-24 は CLSM の重ね合わせ画像 (最大強度投射像)として得られたアクリジン・イエローとローダミン B の分布である。この図は 4 倍のデジタルズームと 100 倍のオイル浸漬対物レンズにより高倍率観察を行った結果である。緑色は塗工紙を染色したアクリジン・イエローからの蛍光を表わし、赤色はシアンインキビヒクルを染色したローダミン B からの蛍光を表わす。最大強度投射像とは、数十枚から 100 枚の XY 平面画像をそれぞれ 1 枚の画像として重ね合わせ、ピクセルごとに Z 方向の中で最も強く検出された蛍光を色により表示したものである。そのため、緑色に見える部分は塗工層からの蛍光が強く、インキビヒクルからの蛍光が弱い領域を示している。反対に、赤色に見える部分はインキビヒクルからの蛍光が強く、インキビヒクルが集中している領域を示す。また、黄色の部分は、塗工層からの蛍光とインキビヒクルからの蛍光が重なっ

て検出され、塗工紙内部にインキビヒクルが浸透した部分を示している。この二重染色-CLSM法により、今まで求めることができなかった塗工紙におけるインキビヒクルの分布が初めて観察できた。この方法を用いることにより、塗工紙製造において塗工条件により変化する塗工層構造とその時のインキビヒクルの浸透状態との関係を明確にすることが可能となり、今後の塗工紙の開発に大いに貢献できる。

また、図 4-25 に印刷物表面から $0.1\mu\text{m}$ の深さにおける CLSM の XY フレーム像を示す。ここでいう印刷物表面とは、CLSM により Z 方向に蛍光画像を得た中で最初に画像として蛍光が検出された XY フレーム像のことと定義した。印刷物は拡大観察すると全くの平坦ではなく、大きなうねりを持っている。そのため、印刷物表面では図の左上の部分のように、CLSM により何も検出されていない黒色の部分も観察される。ここでは、薄い赤色で示される印刷部分にいくつかの $2\mu\text{m}$ 以上の赤い斑点 (白矢印) が観察された。図 4-26 に示すように、同じインキをポリエチレンフィルムに印刷しても、赤い斑点は観察されなかった。液体吸収性のないポリエチレンフィルム上のインキに赤い斑点が認められないことから、これがインキ自身の濃度ムラに基づくものではないことが分かる。さらに、塗工紙表面を SEM により観察した二次電子像を図 4-27 に示す。この図からは塗工紙表面に赤い矢印で示される $1\mu\text{m}$ 以下のいくつかの小さな空隙がみられた。したがって、インキビヒクルがこのような塗工層表面付近の空隙に充填された結果、CLSM では赤い斑点として観察されたと考えられる。最表面はバインダーに覆われているため SEM では小さな空隙にしか見えないが、実際にはその下に大きな空洞があり、インキビヒクルが充填されることが確認された。空隙部分には、インキビヒクルが充填されるため、空隙のない部分とは明らかにインキビヒクルの濃度に違いがあると考えられた。塗工層中のこのような空隙は印刷物濃度の局所的な不均一性の原因となり、印刷物としては好ましくない。このため、塗工層中に微小な空隙が存在するか、確認する必要がある。上に述べた結果から、インキの入り込む塗工層表面付近の空隙の大きさと分布を評価する新しい方法として、CLSM による二重染色法が利用されることが示された。この方法は、今まで困難であった印刷適性に関する塗工層表面の品質評価に有用である。

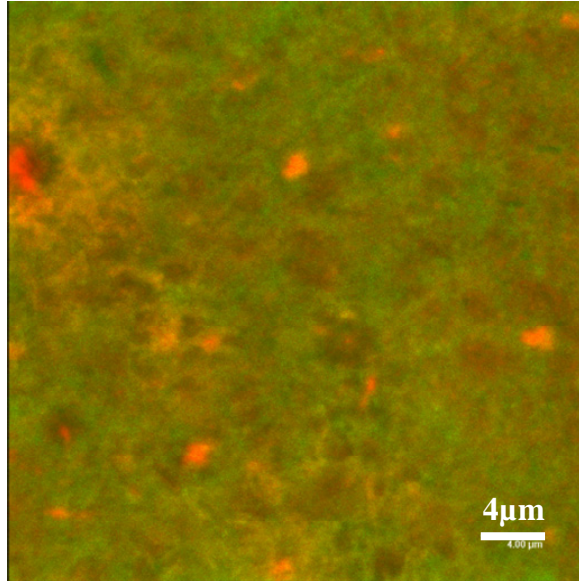


Fig.4- 24 The distribution of Acridine Yellow and Rhodamine B as z-stack (maximum intensity projection) of CLSM
Green color expresses Acridine Yellow as coated paper, and Red color expresses Rhodamine B as cyan offset ink vehicle.

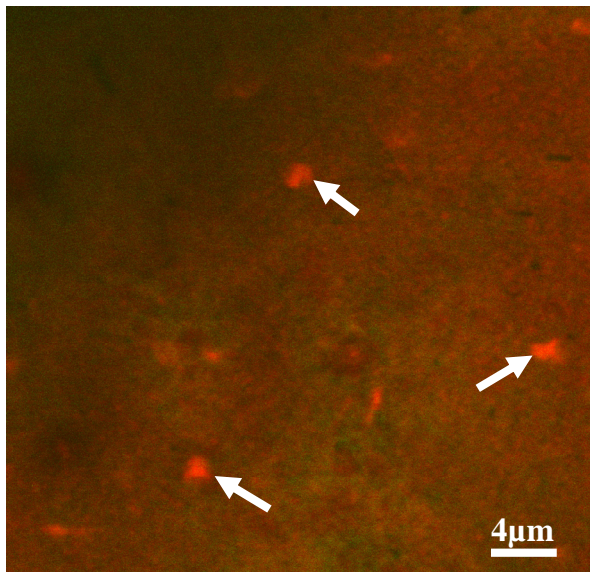


Fig. 4-25 The distribution of ink vehicle and coated layer on the frame of 0.1 μ m depth from printing surface
This frame is the position of 2nd step from printing surface.
Oil-immersion lens X100, Digital zoom X 4

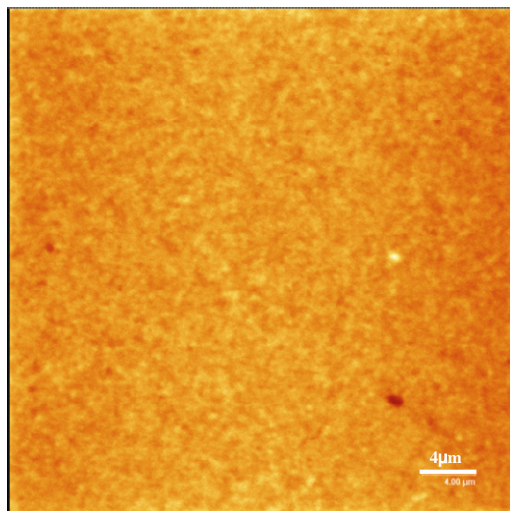


Fig.4-26 The distribution of ink vehicle with Rhodamine B printed on the polyethylene film

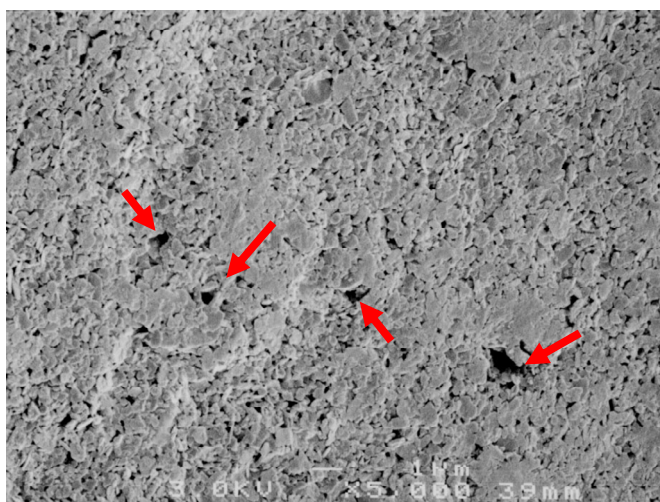


Fig.4-27 SEM image of the coated paper

図 4-28 に印刷物表面から $0.5\mu\text{m}$ の深さにおける CLSM のフレーム像を示す。すなわち、このフレームの位置は、深さ方向において印刷物表面から 5 番目のステップ位置である。市販塗工紙の塗工顔料には炭酸カルシウムとカオリンとを用いるが、図 4-5 に示すように炭酸カルシウムの粒子径はカオリンに比べ非常に小さい。またカオリンは不規則な板状の形状を持つ。さらに図 4-3 に示されるようにカオリンは蛍光剤で染色されない。したがって、この図中の暗い領域を指す矢印の部分はカオリンと同定できる。カオリンは蛍光剤で染色されな

いにもかかわらず、その表面は暗い色であるがわずかに赤色を示しているので、インキビヒクルが板状粒子のカオリン表面に沿って広がったものと考えられる。図 4-29 は図 4-28 の XY フレームより深さ方向にさらに $0.2\mu\text{m}$ 深い位置 (表面から $0.7\mu\text{m}$ の位置)の第 7 フレーム像を示す。図 4-28 のカオリンと同じ位置において、 $0.2\mu\text{m}$ 深い部分からは図 4-28 でみられたカオリン表面のわずかな赤色が消失したことからカオリン粒子内にはインキビヒクルは浸透しないといえる。この方法を用いることにより、顔料内部へのインキビヒクル浸透の有無が容易に観察できることが示された。図 4-30 に印刷物表面から深さ $1.2\mu\text{m}$ にある塗工層内でのインキビヒクルの分布を示す。ここでは、矢印で示される赤い領域はインキビヒクル濃度が高い部分であり、空隙内部で確認された。図 4-25 で示された空隙は物理的な構造に由来して発生したものであるが、図 4-30 に示される大きな空隙は球状の塗工紙の製造過程で混入した気泡によるものである。この気泡は図 4-7 及び図 4-8 でも観察されていた。そして、インキビヒクルが気泡による空隙に充填されていたことから、塗工層中に気泡による空隙が多いとビヒクルがその部分に充填されるため、不均一なインキビヒクルの浸透を起こすことが証明された。このことから、塗工過程で気泡を発生させない塗工条件が塗工紙の製造に求められることになる。

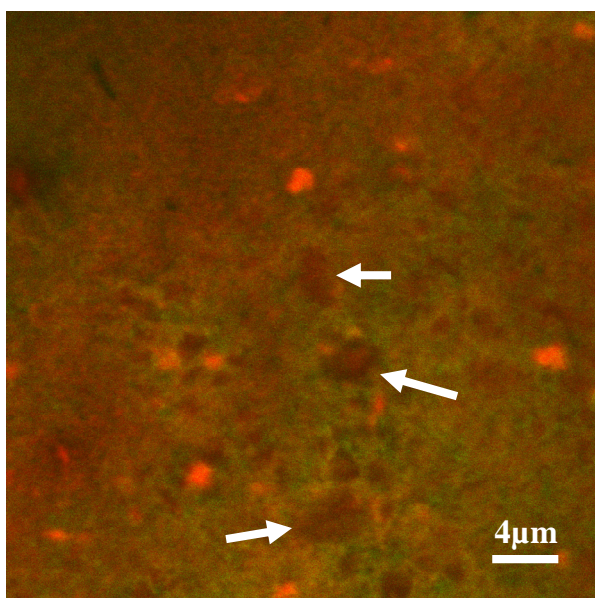


Fig. 4-28 The distribution of ink vehicle and coated layer on the frame of $0.5\mu\text{m}$ depth from printing surface
This frame is the position of 5th step from printing surface.
Oil-immersion lens X100, Digital zoom X 4

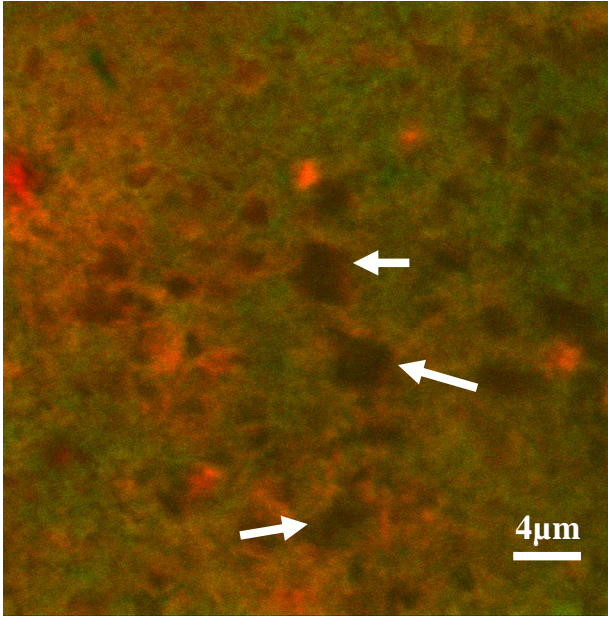


Fig. 4-29 The distribution of ink vehicle and coated layer
on the frame of 0.2 μ m deeper than XY frame in Fig.4-28
This frame is the position of 7th step from printing surface.
Oil-immersion lens X100, Digital zoom X 4

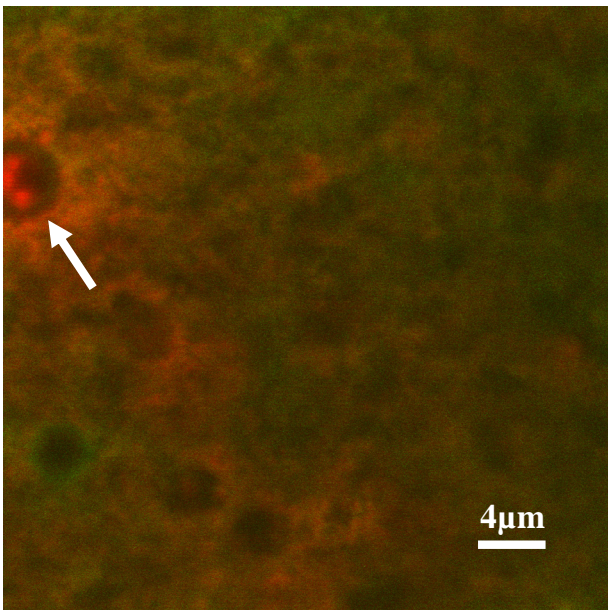


Fig. 4-30 The distribution of ink vehicle and coated layer on the frame
of 1.2 μ m depth from printing surface
This frame is the position of 12th step from printing surface.
Oil-immersion lens X100, Digital zoom X 4

4.4 結論

塗工紙の塗工層の内部を観察するために CLSM を用いた新しい手法を開発した。塗工バインダーはローダミン B により染色されたが、塗工顔料であるカオリン、炭酸カルシウム及び原紙はローダミン B によりほとんどあるいは全く染色されなかった。このローダミン B の選択的吸着により、塗工層のバインダー成分の分布がローダミン B の蛍光の分布から測定できた。また、塗工層中の気泡は蛍光を示さない部分として観察できた。このように、試料を蛍光剤 (ローダミン B) で染色するだけの簡単な前処理で、塗工層の光学断面像が非破壊で得られ、得られた画像から紙への塗工バインダーの浸透深さが評価できた。従来より、塗工紙を切断することにより断面を作製し、塗工バインダーの浸透深さを評価していたが、本論文で用いた方法により短時間で広い領域を測定することができた。この方法によれば、塗工工程における乾燥条件の管理及び結果のフィード・バックを迅速に行うことが可能になるため、塗工紙製造工程における品質管理上大きなメリットとなる。

蛍光染色 CLSM 法により、数種類の塗工紙を観察した結果、得られた具体的な結論は以下のとおりである。まず、軽量塗工紙の場合、塗工バインダーが原紙に浸透しているのが観察できた。この方法を用いて、塗工条件を変更した場合における塗工バインダーの浸透性を評価することによって、材料コストを抑えた最適塗工条件を見出すことができる。また、ダブル塗工紙の二つの塗工層もバインダーを染色した蛍光のコントラストの違いにより観察できた。ここで提案した方法は、これまでの断面観察法と比べ非常に容易である。同様に、IJP 写真専用光沢紙の二種類のポリマーと二層の塗工層も画像コントラストの違いから識別できた。この方法によれば、いくつもの分析装置を用いても分析が困難である IJP 写真専用光沢紙の構造を、容易に評価できると考えられる。

また、インキジェットインキ中のマゼンタ染料及び顔料を直接 CLSM により観察できた。そして、いくつかの用紙におけるこれらの浸透挙動が評価できた。この手法により印刷後のインキの染料又は顔料の浸透深さが測定できた。

次いで、ローダミン B で染色したオフセットインキビヒクルの市販塗工紙の塗工層へのクロマト展開挙動を CLSM と光学顕微鏡により測定した。その結果、ローダミン B は塗工層に浸透する過程においてインキビヒクルから分離することが分かった。したがって、この方法では市販塗工紙へのオフセットインキビ

ビクルの浸透深さを評価することは不適當であった。しかし、塗工層表面付近のインキビヒクルの分布挙動を測定することは可能であった。

次いで、塗工層とインキビヒクルを分けて観察するために、二重染色法を適用した。その結果、インキビヒクルがカオリン表面に沿って広がっている様子が観察できた。また、この方法により、インキビヒクルが塗工層表面の空隙や塗工層内部の気泡に充填されていたことを初めて確認できた。

このように、CLSM 法は、塗工紙に印刷した後のインキビヒクル、顔料及び染料の挙動を解析するために優れた手法であることが示された。この方法によれば、試料前処理が容易であり、得られた一連の画像から詳細な解析も可能で、また広い領域まで非破壊で観察できる。

文献

- [1] 渡辺鋼市郎,甘利武司, *紙パテ協誌*,42[8],697(1988)
- [2] Xiang Y., Bousfield D. W., *J. Pulp Paper Sci.*, 26[6],221(2000)
- [3] 小池直正,加藤 真, *日本画像学会誌*,43[2],246(2004)
- [4] 濱田忠平,河野昌宏, *紙パテ協誌*,39[6],447(1985)
- [5] 河野昌宏,濱田忠平, *紙パテ協誌*,40[3],295(1986)
- [6] 濱田忠平, *紙パテ協誌*,48[7],873(1994)
- [7] Whalen-Shaw M., Eby T., *Tappi J.*,74(12)188(1991)
- [8] Chinga G., T. Helle, *J. Pulp Paper Sci.*, 29(4), p.119 (2003)
- [9] Fujiwara H., Kline J.E., *TAPPI J.*, 70(12), 97 (1987)
- [10] Groves R., G.P. Matthews, J. Heap, M.D. McInnes, J.E. Penson, C.J. Ridgway, 12th Fundamental Research Symposium Proc. Oxford,2003, p. 1149
- [11] Halttunen M., M. Löija, T. Vuorinen, P. Stenius, J. Tenhunen, and E. Kenttä, Proc. TAPPI Coating Conf. ,2001, p. 174
- [12] Forsström U., Academic Dissertation, Helsinki University of Technology, Finland p. 99 (2003)
- [13] Häkkänen H.J. and J.E.I. Korppi-Tommola, Proc. TAPPI Advanced Coating Fund. Symp. ,1999, P. 191
- [14] He P., S. Bitla, D.W. Bousfield, C. Tripp, *Applied Spect.* 56(9): 1115 (2002)
- [15] Vyörykkä J., D.W. Bousfield, T. Vuorinen, *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, 19(2),

218 (2004)

- [16] Vyörykkä J., K. Juvonen, D.W. Bousfield, T. Vuorinen, *TAPPI J.*, 3(9): 19 (2004).
- [17] Shaler S.M., D.T.Keane, H.Wang, E. Landis, L. Mott and L. Holmman, TAPPI Proceedings of Product and Process Quality Conference, 1998, p. 89-96
- [18] Samuelson E.J., O.W. Gregersen, P.J. Houen, T. Helle, C. Raven and A. Snigirev, *J. Pulp Paper Sci.*, 27(2), p.50 (2001)
- [19] Bruas N., J.M. Serra, J.F.Block and E. Boller, *ATIP*, 55(4) p.12 (2001)
- [20] Kondo Y., Aidun C.K., TAPPI Coating Conference, Session 6: Coating Structure II, Toronto(2005)
- [21] Preston J., Nutbeem C., Heard P., Wygant R., International Printing & Graphic Arts Conference Proceeding: Session 6, Cincinnati, USA(2006)
- [22] Uchimura H., Ozaki Y., Kimura M., International Printing & Graphic Arts Conference Proceeding, Quebec, Canada, 1998, p121
- [23] Uchimura H., Ozaki Y., Kimura M., International Printing & Graphic Arts Conference Proceeding, Vancouver, Canada, 2004, p199
- [24] Béland M., Mangin P. J., "Surface Analysis of Paper", CRC Press, USA, 1995, pp.1-40
- [25] Enomae T., Ivutin D., Isogai A., 577, 58th APPITA Annual conference & Exhibition Proceedings (2004)
- [26] Muck T., Hladnik A., Prof. Papermak., 2(10) 62(2004)
- [27] Sterlzer E.H.K., Plenum Press, New York, 1995, pp. 139-153
- [28] 有機合成化学協会, 染料便覧, 丸善, 1970, p.542
- [29] 荒井隆夫, 富増 弘, 紙パテ協誌, 43[2], 213(1989)
- [30] 村井宗一, 紙塗工-高分子ラテックスの応用, 高分子刊行会, 1986, p.202
- [31] 大林哲治, インクジェット記録におけるインク・メディア・プリンターの開発技術, 技術情報協会, 2000, p.61
- [32] 村山浩一, 井上邦弘, 矢竹正弘, 興呂加奈, 中村友紀, Imaging Conference JAPAN 2007 論文集, A-5
- [33] 末広省吾, 日本画像学会誌, 42(2), 173(2003)

第 5 章 共焦点レーザー顕微鏡による印刷物のバックトラップモットリングの解析

5.1 はじめに

第 3 章及び第 4 章において、塗工紙及び印刷物の共焦点レーザー顕微鏡の新しい観察法について記述した。第 5 章ではこれら共焦点レーザー顕微鏡の観察法を応用して、実際に印刷不良として問題となっているバックトラップモットリングの解析を行った。

バックトラップモットリングは、多色オフセット印刷ユニットで発生する印刷濃度ムラに関するトラブルである[1,2]。先刷りのインキが後刷りのインキローラーに取られると、ベタ部やシャドウ部においてインキが不均一に着くため、濃度の不均一な梨地状のムラが出る現象である。ルーペによる観察では着肉形状は良好であるものの、肉眼では数 mm^2 の領域におけるインキの濃度ムラとして観察される。バックトラップモットリングの発生原因はさまざまであり、それぞれ、インキ、印刷条件及び紙に起因する場合が考えられている[3]。具体的に列挙すると①インキが発生原因：軟らかいインキを使用したときやインキを盛りすぎたとき、②印刷条件が発生原因：過剰な印圧を与えたときや湿し水を過剰供給したとき、③紙が発生原因：表面は緻密であるが、マクロ的に細孔ムラのある紙を使用したとき、などに発生しやすい。このトラブルは、塗工紙を使用した大量印刷時に発生することが多い。インキや印刷条件が原因となる場合は、印刷時の調整により改善が図られるが、紙に起因する場合には紙の種類やロットを変更する等の大きなアクションが必要となる。そのために、これまで多くの製紙技術者が塗工紙のバックトラップモットリングに関する研究を行っている。その中で、紙へのインキの不均一なセット性がバックトラップモットリングの原因の一つであることが明らかにされている [4]。この不均一なインキセット性を引き起こす原因として、まずバインダーマイグレーションが挙げられる。バインダーマイグレーションとは、塗工液中のバインダーが塗工層の乾燥工程で乾燥温度の影響により表面近くに浮き上がり、塗工層表面のバインダーの分布が不均一になる現象である。そのため、バインダーが多く分布する部分はバインダーが塗工層表面の微小細孔を充填するように存在するため、吸液性が低下する。紙全体で見れば液体吸収性が不均一となるため、バックトラ

ップモットリングを引き起こすことになる。しかし、塗工表面のバインダー分布が均一である塗工紙でもバックトラップモットリングが生じる場合があるため、紙への不均一なインキセット性の原因となる塗工層の構造的な要因については必ずしも明確になっていない。

これまでに、様々の分析手法によりバックトラップモットリングが生じた塗工紙の構造的特徴が評価されてきた。Tomimasu[5]や Arai [6] らは、X線光電子分光法 (XPS)により塗工紙の最表面におけるバインダーと顔料の濃度を定量した。そして、バックトラップモットリングには塗工層のバインダーマイグレーションが影響していると考察した。一方、二つの他の研究グループは、XPSを用いてバックトラップモットリングと表面の化学成分との間に相関関係がないことを報告している[7,8]。しかしながら、XPSでは照射するX線の空間分解能の限界から、バインダーや顔料の表面分布を得ることは困難であるため、さらに踏み込んだ研究には至っていない。また、紫外線吸収分光法は塗工バインダーの分布と量を測定できる[9]が、この方法は表面において高感度ではない。その他、顕微 ATR (全反射吸収) 法/IR (赤外分光) 法による塗工紙のバインダー分布が、バインダーの特定波数の赤外吸収ピークによるマッピングから測定されている[10]が、バックトラップモットリングとの間に良い相関関係はみられなかった。Whalen-Shaw[11]や河野ら[12]は電子線マイクロアナリシス (EPMA)によりバックトラップモットリングを解析した。しかし、この方法では広い領域が一度に観察できないため、実際に発生するバックトラップモットリングの現象と分析結果が異なる場合があった。また最近、共焦点ラマン顕微鏡により塗工紙の塗工層の詳細な組成マッピング像が得られている[13-15]。これらの研究ではスペクトルのピーク強度比により、塗工紙表面の炭酸カルシウムに対するラテックスの分布が、 $2\mu\text{m}$ の分解能で得られている。測定結果は、顕著にバックトラップモットリングを発生した試料が、良好な印刷物の試料と同じように均一なラテックスの組成分布を示していた。この結果は、バックトラップモットリングの原因がラテックスの不均一性だけではないことを示している。また、Shenらは $1\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ液体ブリッジプローブにより塗工紙の液体吸収性を測定した。そして、液体吸収の不均一性とバックトラップモットリングの発生との間には強い相関があることを示した[16]。しかし、この手法では、この不均一性がどのような原因で起こるかまでは分からない。

我々はこれまでに共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM)を用いて、非塗工紙及び塗工紙への印刷インキの浸透状態や塗工層の構造解析を行ってきた[17-19]。さらに、著者は本論文第3章において、蛍光剤で染色したインキにより印刷し、共焦点レーザー顕微鏡を用いて蛍光を観察することによりインキの浸透性を解析してきた。また、第4章において述べたように蛍光剤で染色した塗工紙を共焦点レーザー顕微鏡により観察することで、塗工層の構造を解析する手法も開発した。

そこで第5章では、CLSMによるバックトラップモットリングを発生した印刷物の観察と蛍光染色-CLSM法を用いて、バックトラップモットリングが発生した塗工紙の塗工バインダーの分布やインキ用樹脂の浸透状態を観察し、バックトラップモットリングの発生原因の一つを明らかにした。また、併せてSEM, XPS 及びイメージング IR 装置をこれら塗工層の詳細な分析に用いた。

5.2 実験

5.2.1 試料

印刷良好な塗工紙2種類 (試料 A, B)とバックトラップモットリングが発生した塗工紙2種類 (試料 C, D)を観察試料として用いた。これは以前 Xiang らにより用いた試料と同じである[4]。ここで用いた4種類の塗工紙は、S.D.Warren Technology Center (アメリカ)において、同一塗工カラー配合、塗工量及び塗工原紙を用い、乾燥条件のみを変えて製造したものである。原紙は坪量 150 g/m^2 の北米の製紙工場で製造された汎用の紙である。片面塗工、塗工量 22 g/m^2 という条件で塗工し、塗工層は赤外乾燥とエアーホイル乾燥の組み合わせで水分6%まで乾燥した。最後に、ソフトニップカレンダーによる表面仕上げをオンラインで行った。塗工カラーの組成は、No.1 高白色度クレー50部、焼成クレー10部、微粒子クレー40部、外割でSBラテックス14部及びでんぷん2部とその他添加剤であった。それぞれの塗工紙に市販オフセットインキで6色印刷機により印刷し、印刷物中のシアンとマゼンタの二色だけを観察した。

また、CLSMによる蛍光強度とカレンダー圧との関係を得るために別に試作塗工カラーを作製し、PEフィルム上に塗布した。試作塗工層の塗工量は 65 g/m^2 であり、塗工機にそれぞれ0, 50, 100kN/mのニップ圧によりカレンダー(1ニップ, 25°C)をかけ、次いで蛍光染色を行った。塗工カラーの組成は炭酸カルシウム (IMERYYS 社製 Carbopaque) 50部、カオリン (IMERYYS 社製 KCS カオリン) 50

部及びSB-ラテックス (Dow Chemical 社製 620NA) 15 部であった。

5.2.2 塗工紙の染色

塗工紙の染色剤として第4章と同じローダミンBを用いた。ローダミンBは514nmの励起波長で強い蛍光を発する。ローダミンBを0.03%エタノールに溶解させた溶液に各試料を3分間浸漬後5分間エタノールで洗浄し、乾燥して観察試料とした。

5.2.3 インキビヒクルの染色

ローダミンBをインキビヒクルとしてあまに油変性アルキド樹脂に0.03%加え、十分に攪拌した。あまに油変性アルキド樹脂には、酸化重合させるために1%のオクチル酸コバルトを添加している。アルキド樹脂は染色を確実にするため、24時間静置した。CLSMによるインキ浸透の測定用試料は、ローダミンBで染色したあまに油変性アルキド樹脂を、各塗工紙上に50 μ l滴下後、30秒後に拭き取り、1日放置して完全に硬化させたものを用いた。

5.2.4 CLSM 観察

CLSM 観察には、CLSM (ライカ製 TCS-SP2)を使用し、40倍のオイル浸漬対物レンズ (HC PL APO, NA 1.25)及び100倍のオイル浸漬対物レンズ (HCX PL APO, NA1.40)を用いた。浸漬オイルには、ライカ製の屈折率1.518のオイルを用いた。観察用には514nmの励起波長のアルゴンレーザを用い、励起光と蛍光を分離するため、ダイクロイック・ビームスプリッター (DD458/514)を使用した。検出器前のピンホールの直径は第4章と同様に50 μ mに固定し、検出波長領域は535nm~635nmとした。また、XZYモードでは2倍のデジタルズームを用いて、高倍率で観察した。共焦点画像は、XYZ及びXZYのスキャンモードにより得た。XYZモードでは、XY(紙の平面方向)フレームをZ軸(紙の深さ)方向に0.1 μ mステップ毎に得た後、最大強度投影図とした重ね合わせ画像により表した。XZYモードでは、XZ(紙の断面方向)フレームを直接得ることにより、5.0 μ mステップでY軸方向に移動させながら25フレーム連続して観察した。それぞれのフレームの画像は1024ピクセル×1024ピクセルにより表した。また、CLSM画像の蛍光強度は256階調の擬似カラーとして表した。

5.2.5 その他の測定

塗工紙断面における塗工顔料の分布の観察には SEM を用いた。各試料断面の反射電子像は、電子線加速電圧:15kV, 作動距離 (WD):16.5mm という条件で SEM (日立社製 S-3000N 型)により得た。

今回用いた試料のバックトラップモットリングの原因が単純なバインダーマイグレーションであるかを確認するために XPS を用いた。各試料の表面元素濃度は XPS (パーキンエルマー社製 PHI-5600ci 型)により測定した。測定条件は、X線源として MgK α 線を 15kV, 出力 200W で照射し、測定面積は 800 μm^2 , チャンバー内の真空度は 10^{-6} Pa, 測定角度は 45° であった。表面元素濃度はナローキャンモードを用いて、パスエネルギー58.7eV, ステップ幅 0.5eV という条件で測定した。

また、塗工紙表面における SB-ラテックスの分布状態が及ぼすバックトラップモットリングへの影響に関する知見を得るためにイメージング FTIR を用いた。イメージング FTIR 装置 (パーキンエルマー社製 Spotlight300)の顕微部に 2cm^2 のセレン化亜鉛 (ZnSe)のクリスタルを装着し、全反射吸収 (ATR)法により各試料表面の $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 領域における C-H 伸縮振動の 2900cm^{-1} の吸収ピークによるイメージング測定を行った。用いた赤外スポット径は $6.25\mu\text{m}$ であった。

塗工層のカレンダー掛けと蛍光染色強度の関係を求めるために、蛍光分光光度計 (日立社製 F-4500)による蛍光スペクトルを得た。測定には 514nm の励起波長を用い、蛍光検出波長領域は $535\text{nm} \sim 700\text{nm}$ であった。

5.3 結果と考察

5.3.1 印刷物の観察

図 5-1 に試料 A~D の印刷物の低倍率 (10 倍)における光学顕微鏡像を示す。試料 A 及び B は印刷された網点が均一な濃度で分布しているのに対し、試料 C 及び D はバックトラップモットリングによる印刷不良として不均一な濃度の網点が観察された。このように数 mm^2 以上の領域の観察によりバックトラップモットリングの有無を確認することができる。しかし、図 5-2 に示すように、光学顕微鏡によりさらに高倍率 (約 40 倍)で観察し、網点ドット間の色の違いを比較すると、試料 C 及び D の網点の鮮明度がやや低いものの、インキ転移状態に

明確な違いは確認できなくなる。

図 5-3 に試料 A~D へのシアンとマゼンタの二色印刷物の CLSM の重ね合わせ画像を示す。第 3 章で示したように、マゼンタ顔料は CLSM の 514nm の励起波長では強い蛍光を発する。この図の明るい領域 (黄色~白色)はマゼンタインキの転移した部分を示す。それに対してシアン顔料は、514nm の励起波長では蛍光を示さず、シアンインキの転移した部分は暗い領域 (黒色~茶色)となった。蛍光画像として、試料 A 及び試料 B におけるマゼンタ及びシアンの網点の形状は明瞭であったが、試料 C 及び試料 D のそれぞれの色の網点形状は全くの不明瞭であった。つまり、バックトラップモットリングの発生と網点形状との間に強い相関関係がみられた。これらの印刷物はマゼンタ、シアンの順で印刷され、試料 C 及び試料 D に関しては、マゼンタインキのバックトラップ現象によりシアンインキが十分に転移しなかったと推測される。その結果、シアンインキが十分に転移した試料 A 及び試料 B では、マゼンタからの蛍光強度の濃淡が明確に観察されていた。しかしながら、図 5-2 に示したように試料 A 及び B と試料 C 及び D を比較して、シアンインキの分布の違いは光学顕微鏡では観察できなかった。すなわち、光学顕微鏡観察ではマゼンタ及びシアンインキが隣接して交互に存在することが認識できるが、両者の境界の鮮明さについては必ずしも十分には識別できないということである。

これらのことから、CLSM を用いてマゼンタとシアンの重ね刷り印刷部の蛍光の分布から、網点形状の明確さを比較することによって、バックトラップモットリングを発生した印刷物を直接評価できることが分かった。

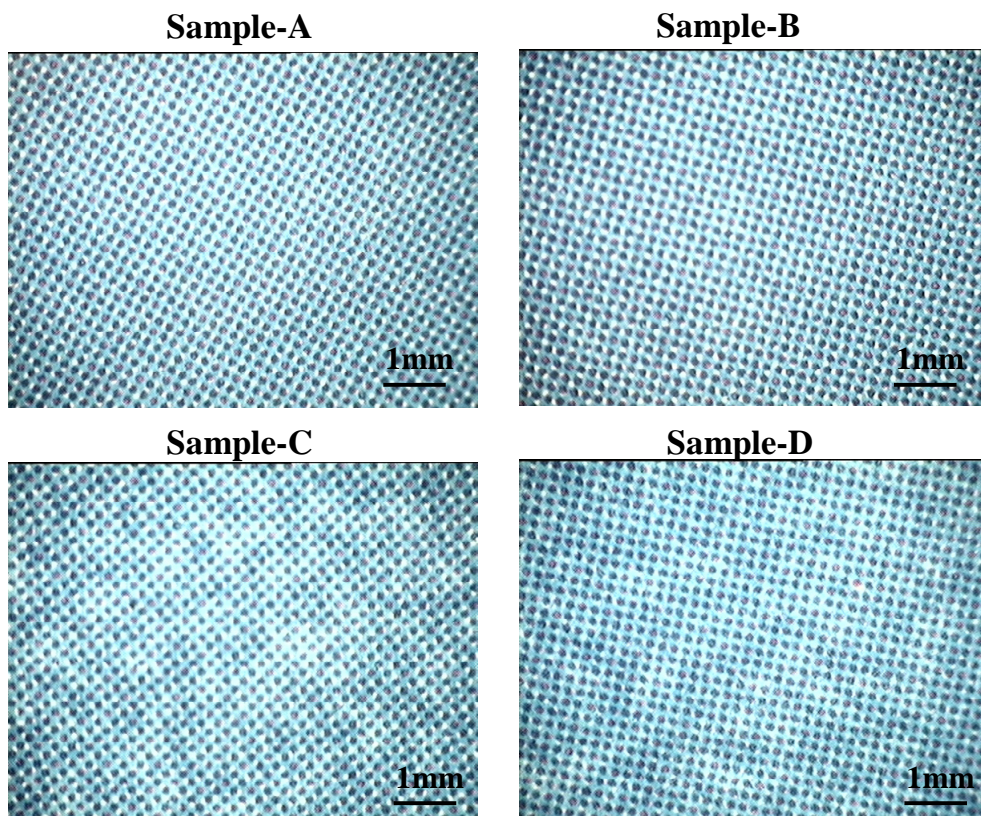


Fig.5-1 Optical images of offset prints
 Samples A and B have no print mottle and sample C and D have mottle.

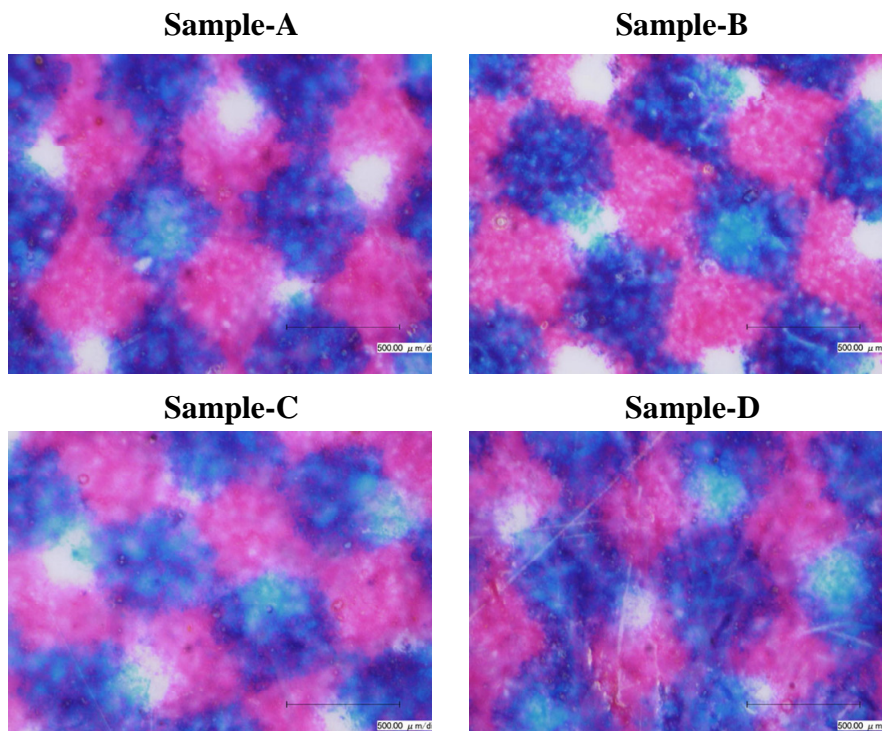


Fig.5-2 Optical images of offset prints (High magnification)
 Samples A and B have no print mottle and sample C and D have mottle.

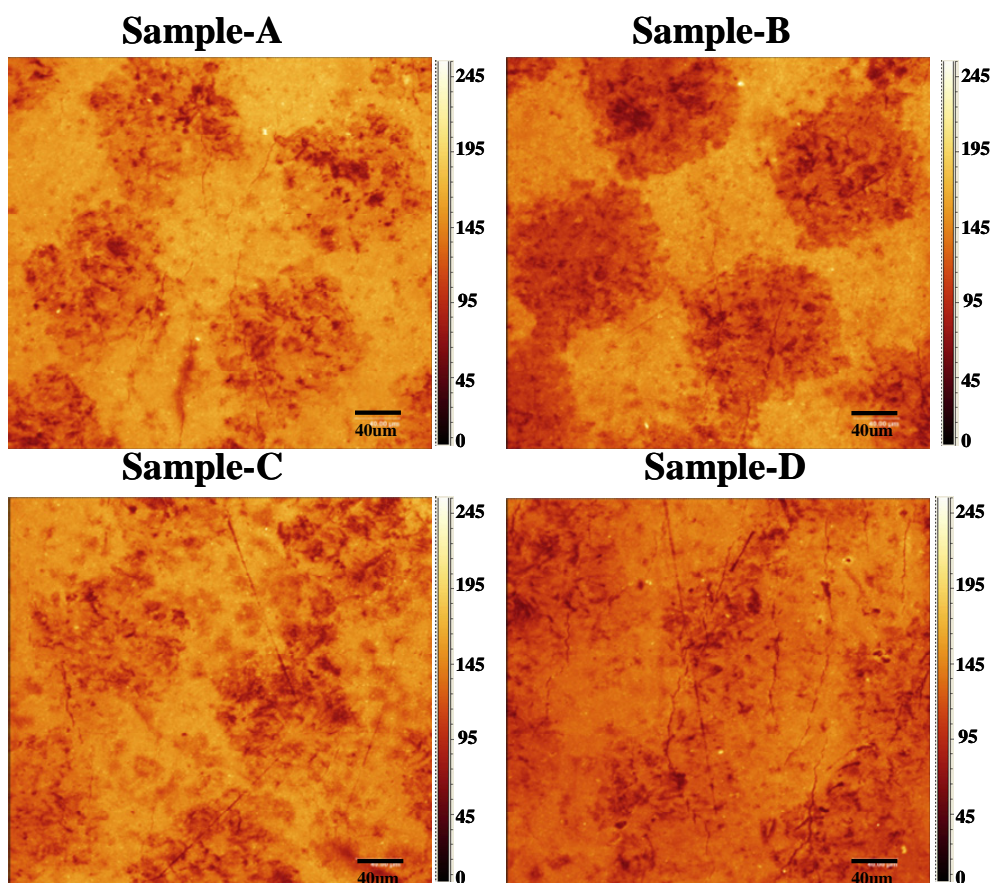


Fig.5-3 Z-stack images of offset prints by CLSM
 Samples A and B have no print mottle and sample C and D have mottle.
 EX: 514nm Detected range : 535nm-635nm
 Oil-immersion objective lens X40, Digital zoom X 1

5.3.2 塗工層構造の観察

表 5-1 に XPS による塗工紙の元素濃度の測定結果を示す。バックトラップモットリングの発生にバインダーマイグレーションが関与しているとする、SBラテックスやデンプンなどのバインダーに由来する塗工層表面の炭素濃度が高くなる。しかしながら、試料 A 及び試料 B のバックトラップモットリングを発生しなかった塗工紙と試料 C 及び試料 D のバックトラップモットリングを発生した塗工紙を比較すると、炭素を含む全ての元素の濃度に試料間で顕著な違いはみられなかった。この結果から、これらの試料には表面化学組成の違いとして示されるバインダーマイグレーションが発生しているとは考えにくいといえる。

Table 5-1 Atomic concentrations on coated papers by XPS (atom%)

Element	Sample-A	Sample-B	Sample-C	Sample-D
C	50.7	52.7	53.9	51.2
O	34.9	34.8	32.7	34.4
N	1.7	1.2	2.4	1.4
Si	6.6	5.5	5.7	6.4
Al	5.4	4.9	4.6	5.5
Ca	0.7	0.9	0.7	1.1

図 5-4 に各塗工紙の断面の SEM 像を示す。塗工顔料の分布が SEM の反射電子像により観察できる。バックトラップモットリングによる印刷不良の塗工紙の塗工層の構造は、明らかに印刷良好な塗工紙とは異なっていた。四つの試料は同じ原紙に同じ塗工がされたにもかかわらず、試料 A 及び試料 B は均一な厚さの塗工層を形成し、試料 C 及び試料 D の塗工層厚さは不均一であった。

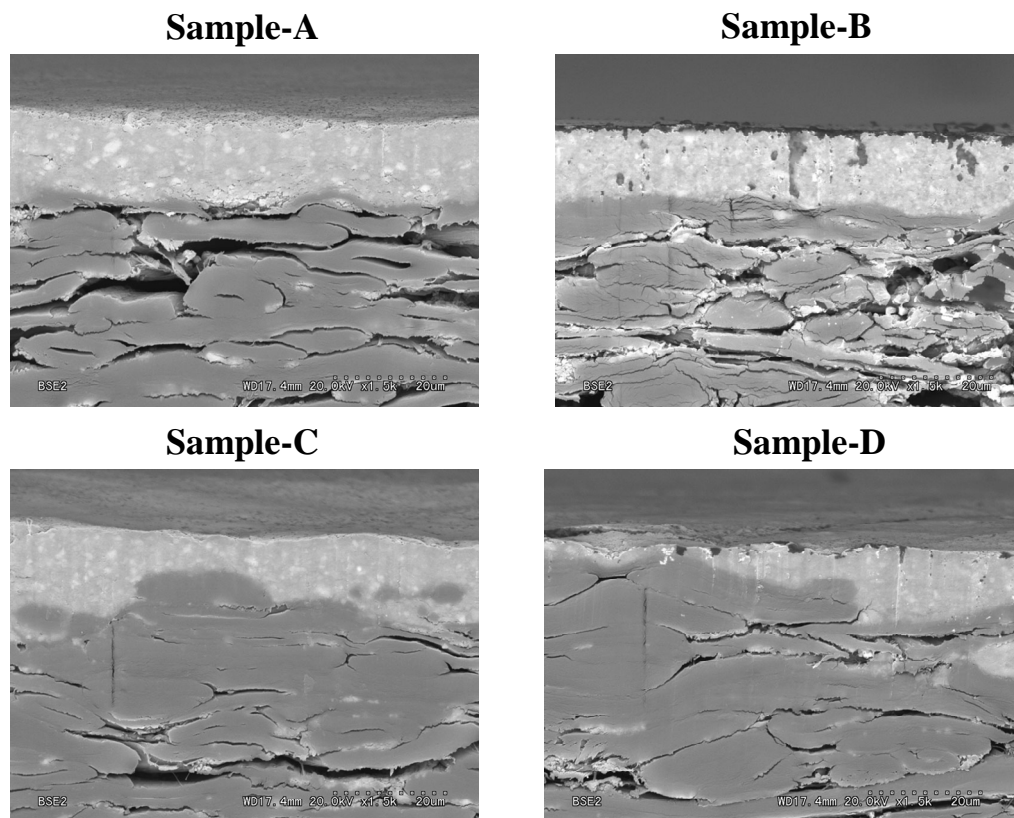


Fig.5-4 SEM images of cross section of coated papers
Samples A and B have no print mottle and sample C and D have mottle.

図 5-5 に CLSM の XZY モードによる塗工紙の光学断面像(XZ 像)を示す。本方法では、塗工バインダーは選択的にローダミン B により染色されるため、蛍光画像として、塗工層のラテックスバインダーの分布と位置が容易に認識できる。図 5-4 に示したような SEM と本図の CLSM の両方で同じ場所は観察できないが、塗工バインダーの分布は SEM による塗工顔料の分布と類似していた。試料 A の塗工バインダー層の最小厚さは $10.6\mu\text{m}$ 、試料 B では $7.9\mu\text{m}$ でかなり平滑な塗工バインダー層であるのに対して、試料 C は $4.8\mu\text{m}$ 、試料 D では $2.2\mu\text{m}$ であった。したがって、厚さが不均一であるうえに、塗工バインダー層の厚さ自体にも違いがあることが分かる。

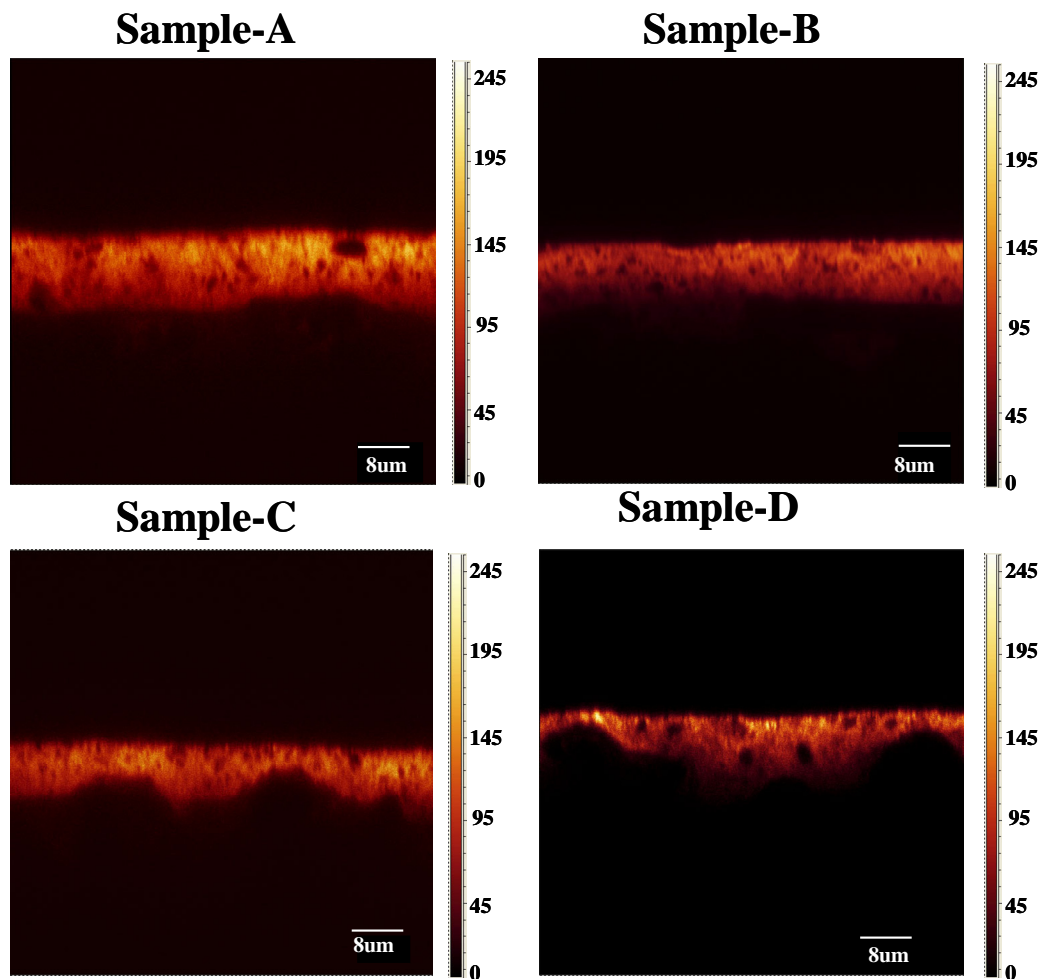


Fig.5-5 XZ images of coated papers stained with Rhodamine B
 Samples A and B have no print mottle and sample C and D have mottle.
 EX: 514nm Detected range : 535nm-635nm
 Oil-immersion objective lens X100, Digital zoom X 2

表 5-2 に各試料それぞれの光学断面像 (XZ 像)における塗工層の平均厚さと標準偏差を示す。各フレームにおいて一定の間隔で 5 点測定し、25 フレームの計 125 点の平均値として塗工層厚さを求めた。図 5-2 は各試料の代表例を示しただけであるが、このような広範囲にわたる測定結果からも、試料 A 及び B が試料 C 及び D よりも塗工層の厚さのばらつき (標準偏差)が小さいことが分かった。なお、図 5-4 及び図 5-5 は各試料の SEM 及び CLSM 測定結果の代表例として示してある。表 5-2 に示す結果からは広範囲にわたる測定法では試料 A~D 間での塗工層厚さに大きな差異がみられないことが分かる。試料 A, B と C, D 間では厚さ変動の標準偏差のみに差が認められるということである。この結果から、良好な印刷品質の用紙は均一な厚さの塗工層を形成し、印刷不良の用紙は厚さのばらつきの大きな塗工層を形成していることが明らかになった。

Table 5-2 Average thickness and standard deviation of the coated layer in XZ frames

	Average thickness(μm)	Standard deviation
Sample-A	10.1	1.6
Sample-B	9.5	1.3
Sample-C	9.8	4.6
Sample-D	9.3	4.7

n=125

図 5-6 に CLSM の XYZ 法による試料 A~D の重ね合わせ画像(最大強度投影図)を示す。この図は塗工層表面から深さ方向に $0.1\mu\text{m}$ ステップ毎に画像を得て、同一箇所 (ピクセル)内での蛍光の最大強度を測定した結果であり、塗工バインダー成分の濃度分布を示している。試料 A は一部不均一な蛍光のコントラストを示したが、全体的にはほぼ均一な蛍光分布であった。また、試料 B の重ね合わせ画像はかなり均一な蛍光分布であった。しかしながら、試料 C 及び試料 D では顕著なコントラストの違いを示していた。特に、試料 D には、塗工層表面に黒く示された部分(黒色矢印)がみられた。繊維は蛍光剤で染色されないため、これらの黒色の部分は塗工層が薄すぎて繊維層を測定したためと考えられる。

試料はローダミン B により塗工バインダーを染色しているため、コントラストの変化は不均一な塗工カラーの分布により生じていると考えられた。また、試料 C 及び試料 D 中の明るい部分 (白色矢印) は薄い塗工層の部分と一致していた。これは、CLSM により $0.1\mu\text{m}$ ステップで得られた蛍光画像を表面から順に観察することにより容易に確認できた。これまでの我々の研究において、ラテックス濃度の異なる塗工紙間で蛍光強度を比較した結果から、ラテックス濃度の低い塗工紙より高い塗工紙の蛍光強度が高いことが分かっている[19]。これらのことから、蛍光強度の高い部分は CLSM 像では明るく見えるため、薄い塗工層の部分でラテックス濃度ムラが発生している可能性がある。そこで、塗工層表面におけるラテックス濃度ムラの有無を確認するため、FTIR-ATR イメージング分析を行った。

図 5-7 に FTIR-ATR イメージングによる各試料の塗工バインダー分布を示す。イメージング像は、塗工バインダーに含まれる C-H 伸縮振動の 2900cm^{-1} の吸収ピークの強度を左のカラーバーにより表した。吸光度のスケールが各試料で異なっているのは、各試料間における ATR との密着性の違いによる。そのため、試料間のバインダー濃度の比較は難しい。しかし、塗工紙のような平坦な表面を持つ試料の場合には、ATR 結晶に同一荷重で密着されているため試料中のバインダーの分布の観察は可能となる。ATR 結晶として ZnSe を用いたため、 2900cm^{-1} の吸収ピークにおける測定深さは約 $0.6\mu\text{m}$ であった[20]。図 5-7 から、試料 A 及び B のバインダーの分布と試料 C 及び D のバインダーの分布には大きな違いはなく、図 5-6 にみられるような原紙のパルプ繊維の形状を示すような塗工バインダーの不均一さは確認できなかった。つまり、試料 C 及び D の蛍光強度の不均一な分布は、塗工バインダー濃度分布の不均一さによらないことが分かった。

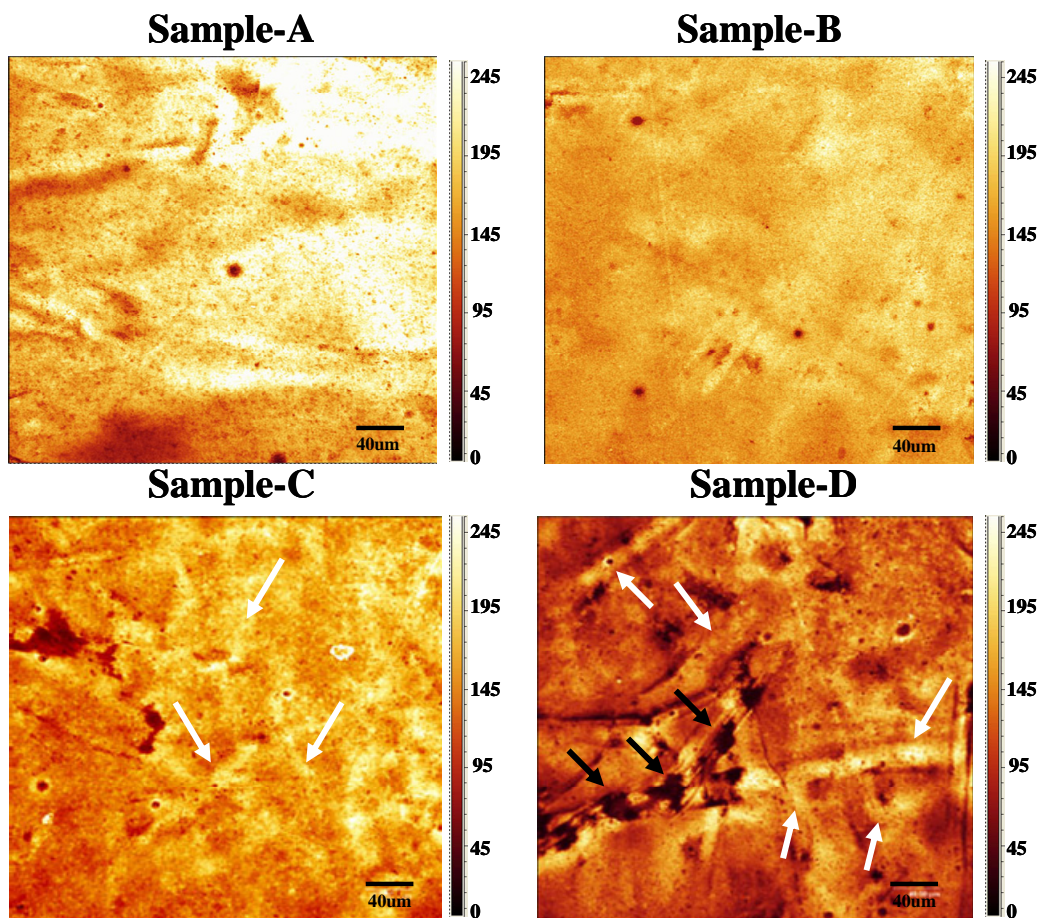


Fig.5-6 Z-stack images of coated papers stained with Rhodamine B
 Samples A and B have no print mottle and sample C and D have mottle.
 Bright regions (white arrows) indicate a thin coating layer in that location.
 Black regions (black arrows) indicate no coating layer.
 EX: 514nm Detected range : 535nm-635nm
 Oil-immersion objective lens X40, Digital zoom X 1

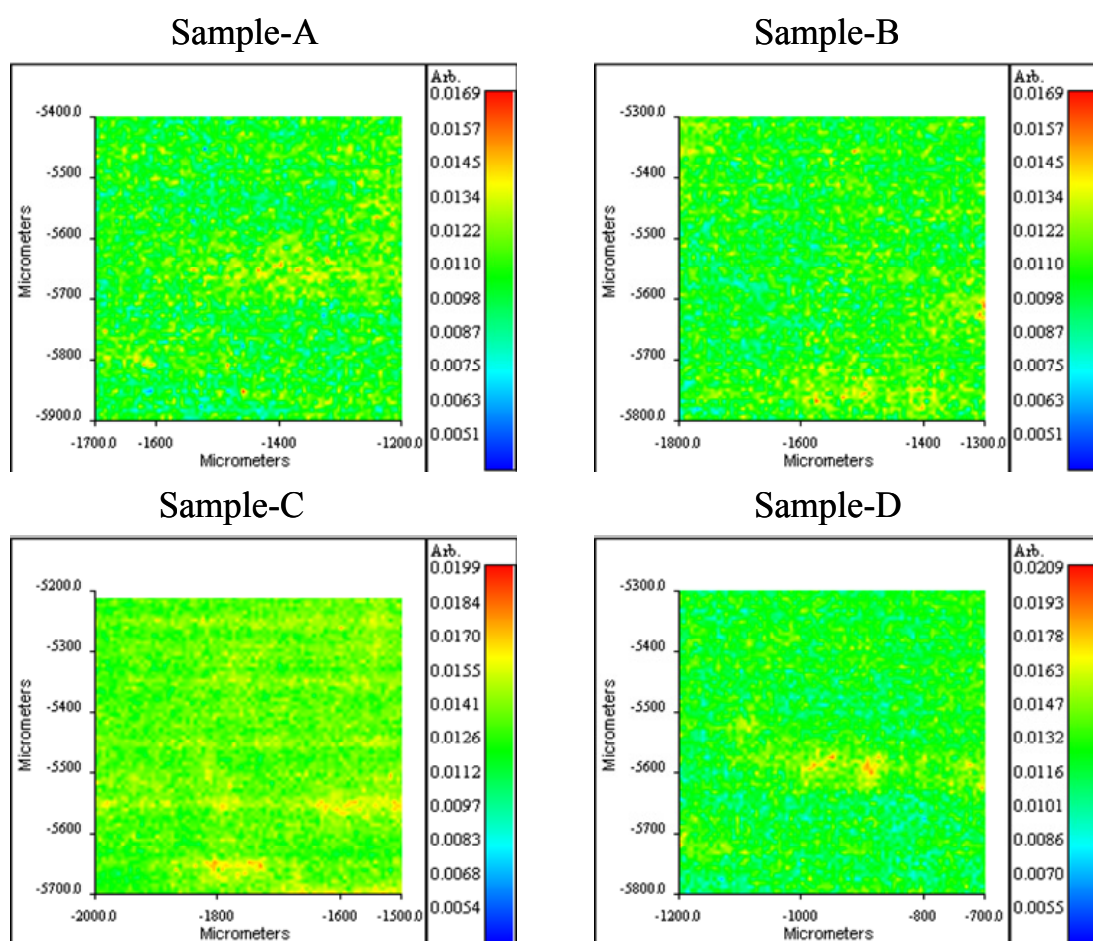


Fig.5-7 FTIR images of coated papers by ATR method
 FTIR images were expressed by the absorbance of C-H stretch vibration on 2900cm⁻¹

図 5-8 にローダミン B で染色した試作塗工層の蛍光スペクトルを示す。各試料の塗工層は異なったニップ圧でカレンダー掛けした。この図から、塗工層のニップ圧を増加させるに従い蛍光強度は増加することが分かる。塗工層はカレンダー掛けをする際、ローラ間のニップを通過するが、この時塗工層は圧縮され、細孔容積は減少する。そして、ニップ圧を増加させると塗工層の細孔容積はさらに減少する[20]。ここでは塗工層の染色後、塗工紙に残存する余剰のローダミン B はエタノール洗浄により除去したが、その洗浄時間は 5 分間に設定した。カレンダー掛けのニップ圧の違いで蛍光強度が異なった原因として、一部のローダミン B が洗浄されきれず、微小の細孔に残存する可能性が考えられた。表面が平滑である塗工紙において、塗工層の薄い部分とは他の部分よりも下地の原紙に厚みがあることを意味する。塗工紙のカレンダー掛けでは塗工層と

もに原紙も圧縮される。原紙には空隙と細孔が存在し、圧縮初期にはこれらがまず変形する。しかし、繊維が多数積載している厚い部分では圧縮とともに空隙、細孔が潰され、急激に圧縮弾性が増加し、弾性率は繊維実質部（繊維壁）の値に近づく。この状態では薄い塗工層に大きな圧縮変形が生じることになる。したがって、塗工層の薄い部分の細孔容積はほかの部分よりも減少することが予想できる。そして、小さな細孔部分に残存したローダミン B の影響により、薄い塗工層の蛍光強度が強くなったと考えられた (図 5-6 下段)。

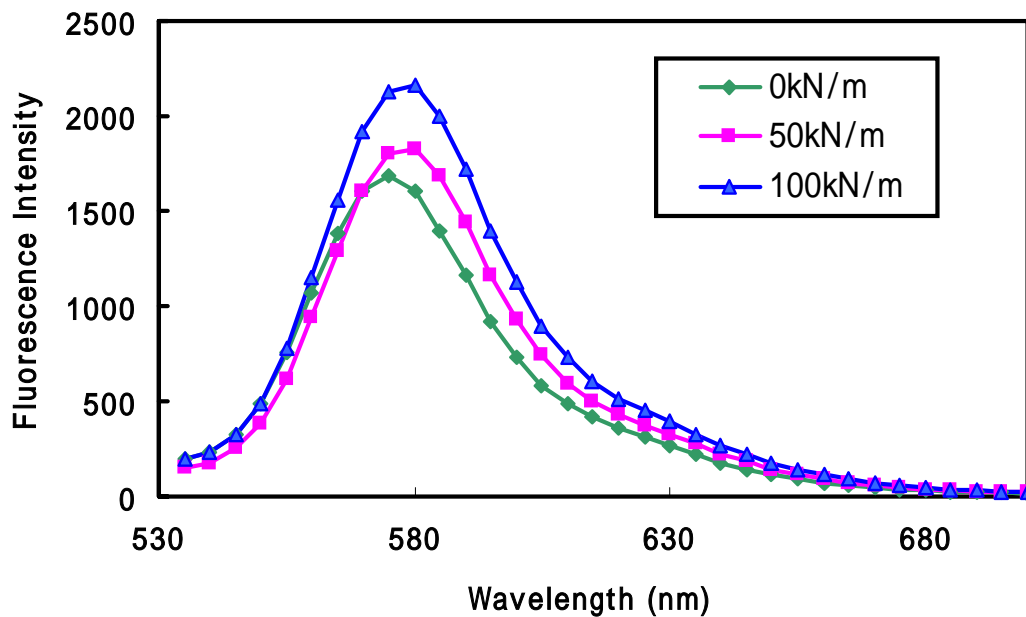


Fig.5-8 Fluorescence spectra of coated layer stained with Rhodamine B

5.3.3 インキビヒクルの分布の観察

以上の結果を踏まえて、次に塗工層への実際のインキビヒクルの浸透挙動を観察した。図 5-9 に各塗工紙に浸透したローダミン B により染色したオフセットインキ中のアルキド樹脂の重ね合わせ画像 (最大強度投影図)を示す。アルキド樹脂は塗工紙に浸透した後酸化重合により完全に硬化したので、ローダミン B は CLSM の観察中に浸漬オイルに全く溶解しなかった。塗工層の表面付近のインキビヒクル (アルキド樹脂)の浸透挙動がこの染色法により観察できた。図中のコントラストの違いはアルキド樹脂を染色した蛍光剤 (ローダミン B)からの蛍光の強度分布を示しているため、暗いコントラストの部分はアルキド樹脂が塗工層中に浸透していない領域を示す。

印刷品質の良い塗工紙 (試料 A, B) の場合、アルキド樹脂は均一に浸透していたが、バックトラップモットリングが発生した塗工紙 (試料 C, D) では、アルキド樹脂は不均一に浸透していた。特に、アルキド樹脂は薄い塗工層領域にほとんど浸透していなかった。ここに示すように、比較的広い領域におけるビヒクルの浸透挙動がこの染色法によって可視化することができた。ここで得られた結果は、図 5-3 の二色印刷物の CLSM 像の観察結果とも一致した。以上のことから、バックトラップモットリングが発生した塗工紙へはインキビヒクルが不均一に浸透したと推定された。Shen らも、液滴ブリッジプローブを用いて液体吸収が不均一な塗工紙にバックトラップモットリングが発生すると述べている [16]。図 5-9 の試料 C 及び D の重ね合わせ画像は、アルキド樹脂の不均一な吸収が不均一な塗工厚さを持つ塗工層に生じたことを示している。さらに、アルキド樹脂は細孔容積が減少したと考えられる薄い厚さの塗工層部分に浸透しなかったと推定された。この結果から、細孔容積のような物理的不均一さが、バックトラップモットリングの発生原因として考えられた。

オフセット印刷の代表的なトラブルの一つであるバックトラップモットリングの主な原因は、塗工紙製造時に塗工層内で発生するバインダーマイグレーションと考えられてきた。塗工層に起因するバックトラップモットリングは塗工層中に本来ある液体吸収を担う細孔の割合が減少して、インキ受容性が低下することによる。コート層塗布後の乾燥工程において、乾燥条件によってはコーティングカラー中のバインダーが塗工層表面へ移動してしまう。塗工層表面にある細孔をバインダーが充填してしまうため、インキ受容性が低下する現象をバインダーマイグレーションと呼ぶ。本章での検討結果からは、別の要因で塗工層表面の細孔量が減少する場合もあることが示された。それは原紙の厚さムラに基づく、塗工層にかかるカレンダー圧力の不均一分布によるものである。このことから、塗工紙を製造する場合の原紙中の繊維積層数の変動(これを地合ムラと呼ぶ)を極力抑制することが重要であることが認識された。

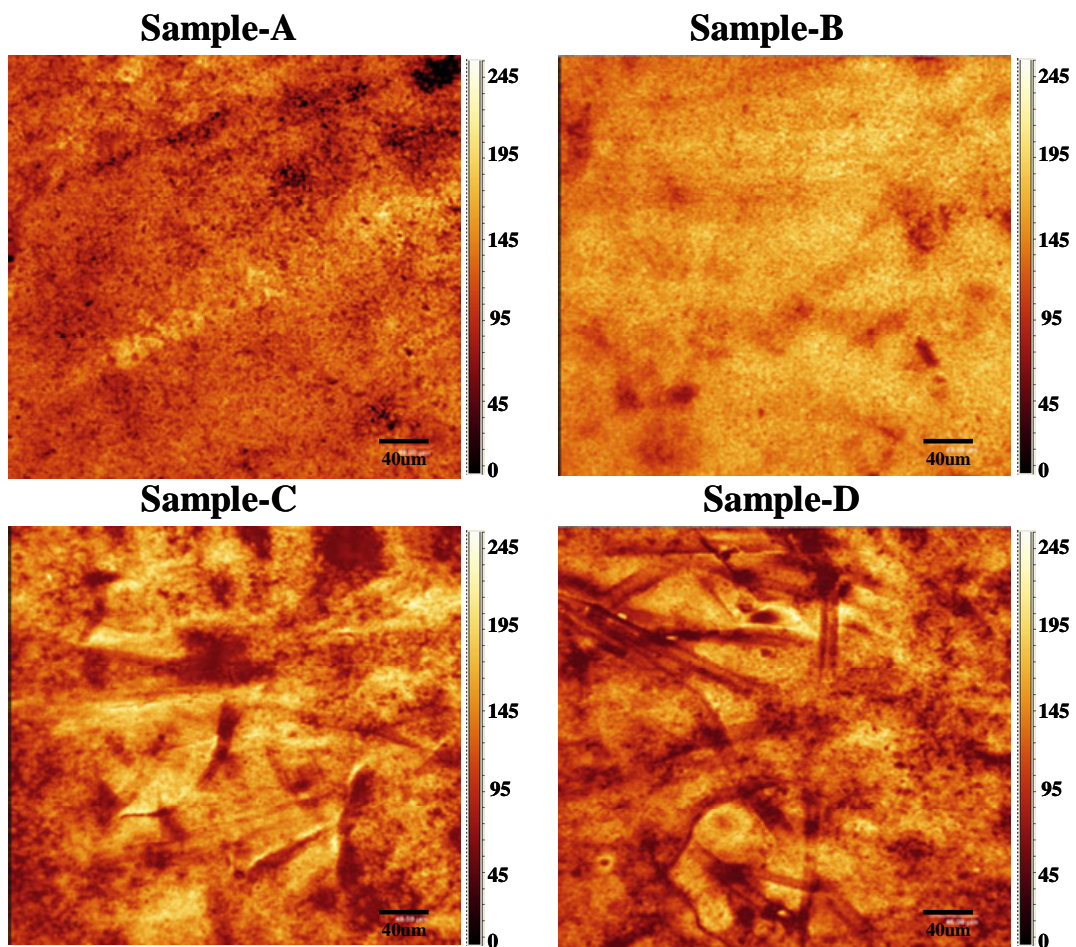


Fig.5-9 Z-stack images of resin stained with Rhodamine B
 Samples A and B have no print mottle and sample C and D have mottle.
 EX: 514nm Detected range : 535nm-635nm
 Oil-immersion objective lens X40, Digital zoom X 1

5.4 結論

共焦点レーザ顕微鏡をバックトラップモットリングの解析に用いた。バックトラップモットリングによる印刷不良は、マゼンタインキの蛍光の不均一として直接 CLSM により観察できた。そして、印刷不良の印刷物では、マゼンタ顔料に由来する網点の蛍光の分布は不鮮明であった。

塗工紙の構造を蛍光染色-CLSM 法により解析してみた。結果として、不均一な塗工層厚さを持つ塗工紙にバックトラップモットリングが発生した。また、塗工層の細孔容積は塗工層厚さの薄い部分で減少し、物理吸着した蛍光染色剤がその部分に残ったが、蛍光強度のコントラストは薄い塗工層厚さの部分で強くなったと考えられる。

さらに、塗工紙へのインキビヒクルの浸透挙動を、CLSMにより蛍光染色したビヒクルの蛍光分布として観察した。その結果、インキビヒクルの浸透の不均一な塗工紙がバックトラップモットリングの発生原因となることが分かった。また、ビヒクルは薄い塗工層の部分にはほとんど浸透しなかったが、この現象も塗工層表面の細孔容積の減少に起因すると考えられた。

本実験で示した樹脂の浸透の分布をCLSMにより観察する方法により、塗工層におけるインキ樹脂の浸透性の違いを可視化することができた。そして、その結果としてバックトラップモットリングの発生原因の一つを特定できた。

文献

- [1] Isoard J.C., TAPPI Coating Conference Proceeding, p143(1983)
- [2] Eldred N.R., International Printing & Graphic Arts Conference Preprints, Technology Section, CPPA,23(1986)
- [3] 五十嵐幹雄,“オフセット印刷技術”,p.45,日本印刷技術協会,東京(2006)
- [4] Xiang, Y., Bousfield D.W., Hassler J., Coleman P., Osgood A., *J. Pulp and Paper Sci.*, 25(9)326(1999)
- [5] Tomimasu H., Ogawa S., Sakai Y., Yamasaki T., Ogura T., Coating Conference Proceedings, p.35,TAPPI PRESS, Atlanta(1986)
- [6] Arai T., Yamasaki T., Suzuki K., Ogura T., Sakai Y., *Tappi J.*, 71(5)47(1988)
- [7] Kim-Habermehl, L., Wittbrodt, E., McCoy, J., Langolf, B. Pollack, M., Roper, J., Stolarz, J., Rolf, M., Int. Printing and Graphics Arts Conf.,Quebec City, Quebec,Canada,October 6-8,1998,CPPA,Montreal,Canada, pp. 71-77(1998)
- [8] Xiang Y., Bousfield D.W., Coleman P.S., Osgood A., TAPPI Coating Conference Proceeding, p45(2000)
- [9] Fujiwara H., Kline J. E., *Tappi J.*, 70(12)97(1987)
- [10] Halttunen M., Stenius P., Löjja M., Tenhunen J., Vuorinen T., Kenttä E., Coating and Graphic Arts Conference Proceedings, p.203,TAPPI PRESS, Atlanta(2001)
- [11] Whalen-Shaw M., Eby T., *Tappi J.*, 74(12)188(1991)
- [12] 河野昌宏,濱田忠平,紙パテ技協誌,40[3],295(1986)
- [13] Bitla S., Tripp C, Bousfield D.W., *J. Pulp Paper Sci.*,29(11)382(2003)
- [14] Vyorykkä J., Vuorinen T., Bousfield D.W., *Nordic Pulp Paper Res. J.*,

19(2)218(2004)

- [15] Vyorykkä J., Vuoinen T. , Bousfield D.W., Vourinen T., *TAPPI JOURNAL* , 3(9)19(2004)
- [16] Shen Y., Bousfield D. W., Heinigen V., Donigian D., *J.Pulp Paper Sci.*, 31(3)105(2005)
- [17] Ozaki Y., Bousfield D.W., Sharer S.M., *J.Pulp Paper Sci.*, 31(1)48(2005)
- [18] Ozaki Y., Bousfield D.W., Sharer S.M., *TAGA Journal*, Vol.3,17(2006)
- [19] Ozaki Y., Bousfield D.W., Sharer S.M., *TAPPI J.*, 5(1)1(2006)
- [20] 田隅三生, “FT-IR の基礎と実際” p.67,東京化学同人,東京(1986)
- [21] 室井宗一, “高分子ラテックスの応用-紙塗工紙” p.228,高分子刊行会,京都(1986)

第6章 印刷ブランケットへのインキ成分の浸透挙動の評価

6.1 はじめに

第5章までは、印刷物を直接観察して印刷適性の評価について論じてきた。印刷適性は、インキと紙の相互作用によって変化する特性であるが、インキが紙に転移するまでの印刷機上、特に印刷版面におけるインキの状態を一定に保つことも印刷品質の安定化において重要となってくる。オフセット印刷においては、インキが印刷ブランケットに転写された後に紙などの基材に印圧によって移されるため、インキが転写されるブランケットの物理的変化は印刷品質に大きく影響することになる。印刷ブランケットは、表面層として硫酸バリウムや水酸化アルミニウムなどのてん料を充填したニトリルゴムなどのゴム層、下層部には印圧によるゴム層のへたりを補強するための補強布から成り、ゴム層と補強布は接着剤で固定されている。インキ成分に含まれる溶剤や紫外線 (UV) 硬化型インキのビヒクル成分であるアクリレートはブランケット表面のゴム層に徐々に浸透していく[1]。その結果、溶剤の浸透によるブランケットゴムの膨潤や剥離 [2]が引き起こされ、また UV 硬化型インキにおけるビヒクル中の一部のアクリレート成分や重合開始剤のブランケットへの浸透により、紙に転移したインキの硬化が不十分となる場合もある[3]。これらの理由のため、インキに含まれる成分のブランケットへの浸透挙動を把握することは重要な課題であったが、その評価法は難しく、これまで有効な方法は提案されてこなかった。

そこで我々は、オフセットインキ中の溶剤成分及びブランケット洗浄用溶剤のブランケットへの浸透挙動を共焦点レーザ顕微鏡により観察した。また、UV 硬化型インキのブランケットへの浸透については IR イメージング装置 (“Appendices 7. IR イメージング法”に記述)を用いて観察した。そして、これらの方法により、インキ成分のブランケットへの浸透挙動の評価を試みた。

第6章では、ブランケットへのインキ成分の浸透挙動について、異なったインキ成分に対して別の観察方法を適用したため、二つの項目としてそれぞれ議論する。

6.2 共焦点レーザー顕微鏡による印刷ブランケットへの溶剤浸透の評価

オフセットインキ中の溶剤成分は、インキセットの過程で大気中への蒸発と基材の紙に浸透する。同様に、オフセット印刷ブランケットにインキが転移するときも、インキ中の溶剤の一部はブランケット中に浸透する。また、ブランケット上の汚れを除去するためのブランケットの洗浄過程での洗浄溶剤もブランケットに浸透する。ブランケットに浸透したこれら溶剤は、ブランケットのゴムを膨潤させるため、印刷品質に影響を与えることになる。また、ブランケットゴムと補強布の接着層まで溶剤が浸透するとブランケットの力学的強度の低下を招き、ブランケットゴムの剥離を起こすことにもなる。そのため、安定した印刷品質を得るために、ブランケットの劣化程度及び交換時期を把握する必要がある。そのため、溶剤のブランケットへの浸透状態を評価しなければならない。

基材中の残存溶剤量は、パーミアンドトラップインジェクター、サーマルデソープションコールドトラップインジェクター、熱重量分析 (TG) 装置などを装備したガスクロマトグラフ-質量分析法によって定量されてきた[4-6]。しかし、これらの方法からはブランケット内部の溶剤の分布に関する情報を得ることはできない。また、 ^{14}C によりラベル化した樹脂バインダーを用いたマイクロラジオオートグラフィにより、木材中の樹脂バインダーの浸透状態を観察した研究もある[7]が、この方法を応用して、 ^{14}C によりラベル化した溶剤を準備したとしても、 ^{14}C ラベル化溶剤も蒸発により消失するため、ブランケットにおける溶剤浸透を観察することはできない。さらに、プラスチック中の特定元素を持つ染料の分布の観察に電子線マイクロアナリシス (EPMA)を用いた研究[8]もあるが、時間経過におけるブランケットへの溶剤の浸透を EPMA により観察するには、断面作製、蒸着処理などの前処理に時間がかかりすぎるため、ブランケットへの溶剤浸透の観察には適用できない。また、溶剤を色素によって着色し、ブランケットの断面方向から観察する方法も考えられるが、ブランケットそのものが着色されているため、溶剤を染色して判別するのは困難である。

第3章及び第4章において、著者らは共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM)により紙へのインキ浸透を観察した[9,10]。すなわち、蛍光染料によりインキビヒクルを染色し、紙中における蛍光分布から、インキビヒクルの浸透状態を観察した。

この方法は、最小限の試料の前処理で、高解像度の蛍光画像を得られる点の特長である。

そこで、この項では、印刷ブランケットへの溶剤浸透を蛍光染色-共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM)法により観察する方法について検討した。溶剤に蛍光剤を溶解させ、溶剤が揮発した後に残存した蛍光剤のブランケットにおける分布から、溶剤の浸透性を評価した。

6.2.1 実験試料

6.2.1.1 実験材料

異なった表面ゴム形状を持つ三種類の Day International 社製オフセット用ブランケット (ブランケット A, ブランケット B, ブランケット C)を用意した。ブランケット A は茶色, ブランケット B はピンク色, ブランケット C は青色に着色されたブランケットゴムで, 膜厚はそれぞれ 380 μm , 435 μm , 440 μm であった。

オフセットインキ溶剤としてトルエン, ブランケット洗浄溶剤として芳香族炭化水素 (Aromatic 100)と脂肪族炭化水素 (NAPHTHA)を用いた。

予備実験した十種類以上の蛍光染料のうち, ナイル・レッドだけが三種類の溶剤に溶解したため, 蛍光染料としてナイル・レッドを選定した。ナイルレッドは可視光レーザー光の照射により少し退光する傾向が認められる[9]が, 本実験での短時間照射による蛍光分布像では退光の影響はないことを確認した。各溶剤における蛍光染料の濃度は, トルエンと芳香族炭化水素では 0.03wt%, 脂肪族炭化水素ではナイル・レッドの溶解性が悪かったため, 濃度は 0.005wt%に調整した。

6.2.1.2 実験試料作製

表面方向からのブランケットゴム層の観察には, ナイル・レッドを添加したトルエン 50 μl を各ブランケットに塗布した。

断面方向からブランケット中の溶剤浸透を観察するために, 図 6-1 に示す手順で実験試料を作製した。①ナイル・レッドを溶解させたそれぞれの溶剤を各ブランケット上に塗布した。②溶剤塗布 60 秒後ブランケット表面に残った溶剤を拭き取った。③一定時間経過後, はさみを用いて幅約 5mm のブランケットの切

片を作製し、スライドガラス上に両面テープにより固定し、CLSM 観察を行った。

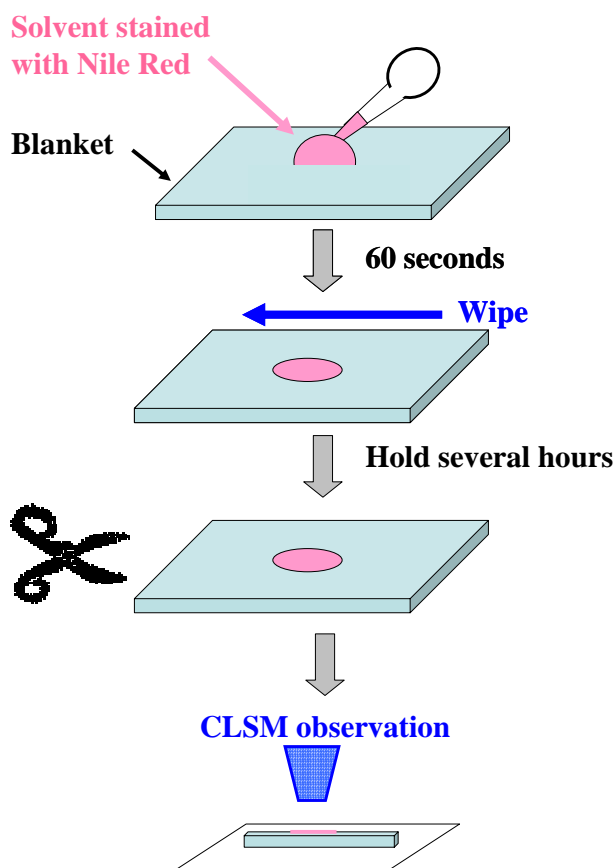


Fig.6- 1 Sample preparation for CLSM cross section observation

6.2.2 分析方法

6.2.2.1 共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) 観察

CLSM 観察は、ライカ製 TCS-SP2 を用いた。ブランケット表面の観察には 40 倍の浸漬オイル対物レンズ (HC PL APO, NA 1.25) を用い、ブランケット断面の観察には 10 倍のドライ対物レンズ (HC PL APO, NA 0.4) を用いた。また、浸漬オイルにはライカ製の屈折率 1.518 のオイルを用いた。

蛍光を反射光と分離するために、ダイクロミックビームスプリッター (DD458/514) を用いた。アルゴンレーザー (出力:50mW) からの 514nm の励起波長を用い、510nm~520nm の波長領域を反射像として検出し、535nm~635nm の波長領域を蛍光像として検出した。この条件では、ブランケットからは蛍光は検出されなかった。また、検出器前のピンホールの直径は各対物レンズに最適な大きさにコンピュータ上で設定した[11]。

ブランケット表面の溶剤の分布は、表面側から深さ方向に 0.4 μm ステップで得られた共焦点画像の重ね合わせ画像から観察した。また、ブランケット断面における溶剤の分布は切断した断面側から深さ方向に 3 μm ステップで得られた 30 枚の共焦点画像を重ね合わせた画像から観察した。各ステップにおける共焦点画像は 1024 ピクセル \times 1024 ピクセルとした。

6.2.2.2 その他の分析

各ブランケット表面は、無蒸着でそのままのブランケット表面を観察するため、環境制御型走査型電子顕微鏡 (ESEM:フィリップス・エレクトロン・オプティクス製 Electron Scan E-3 型)の二次電子像の観察と、X 線検出器付低真空型走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX:日立製 SEMEDX)による反射電子 (BSE)像の観察と元素分析を行った。

各ブランケットとトルエンとの動的接触角測定は、接触角計 (協和界面科学製自動接触角計 CA-X 型)を用いた。トルエンの液滴をブランケットに滴下して、1 秒ごとの液滴の画像を 30 秒間得て、各画像におけるトルエンとブランケット界面の接触角を算出した。

6.2.3 結果及び考察

6.2.3.1 ブランケットの表面形状

図 6-2 に三種類のブランケットの二次電子 (SE)像 (上段)及び反射電子 (BSE)像 (下段)を示す。上段の SE 像から、ブランケット A ではゴム表面が磨耗した構造をしていた。ブランケット B は直径 5-20 μm の空隙を多数持ち、ブランケット C はゴムチップを積層した構造をしていた。下段の BSE 像では、明るく示された部分が充填材を示しているが、三種類のブランケットのコントラストを比較することにより充填材の分布と量の違いが観察できる。ブランケット C には表面のゴムチップのほとんどが白い画像として観察され、充填材がかなり含まれていることが分かる。元素分析の結果、充填材はシリカであった。また、ブランケット A の充填材もシリカであったが、含有量はブランケット C より少なかった。ブランケット B の充填材はアルミナであり、ブランケット A と C とは異なっていた。また、含有量もかなり少なかった。

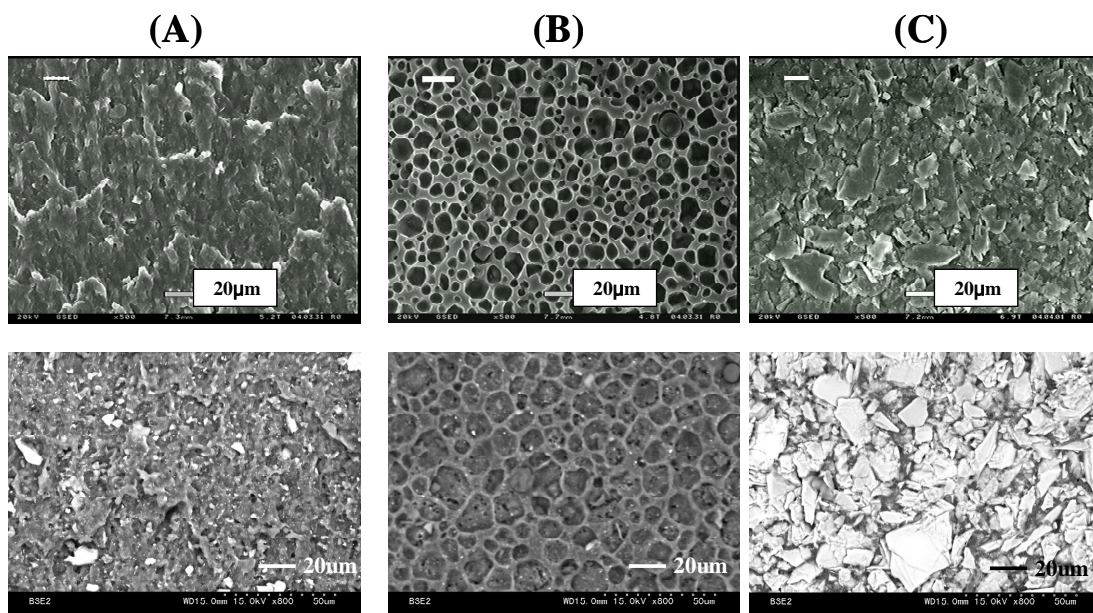


Fig.6-2 SE images (top) and BSE images (bottom) of three blankets
(A) blanket A, (B) blanket B, (C) blanket C

6.2.3.2 ブランケット表面のトルエンの浸透性

ブランケットに塗布したトルエンは、大気中への蒸発し、同時にブランケットへ浸透する。ブランケットへ浸透したトルエンも最終的には蒸発し、ブランケット中には残らない。そこで、蛍光染料をトルエンに溶解させ、ブランケットに残った蛍光染料の分布を CLSM により観察することで、ブランケット表面付近のトルエンの浸透性について評価した。

図 6-3 に 3 つのブランケットの CLSM による重ね合わせ画像を示す。明るい部分がトルエンに溶解させたナイルレッドからの蛍光であり、ブランケット表面付近のトルエンの浸透性を表している。ブランケット A の表面付近には、ブランケット B 及び C と比較して、かなり均一にトルエンが浸透している様子が観察できた。ブランケット B では、表面の空隙部分の蛍光強度が高いが、空隙の周囲からも蛍光が検出されていた。これは、トルエンが最初に空隙に充填された後、ブランケットゴムに浸透した結果と考えられる。ブランケット C の蛍光分布は不均一であり、トルエンの浸透も不均一であったと考えられる。図 6-2 (C)の反射電子像からも観察されたように、この原因は充填材を多く含むゴムを積層した構造にあると考えられる。

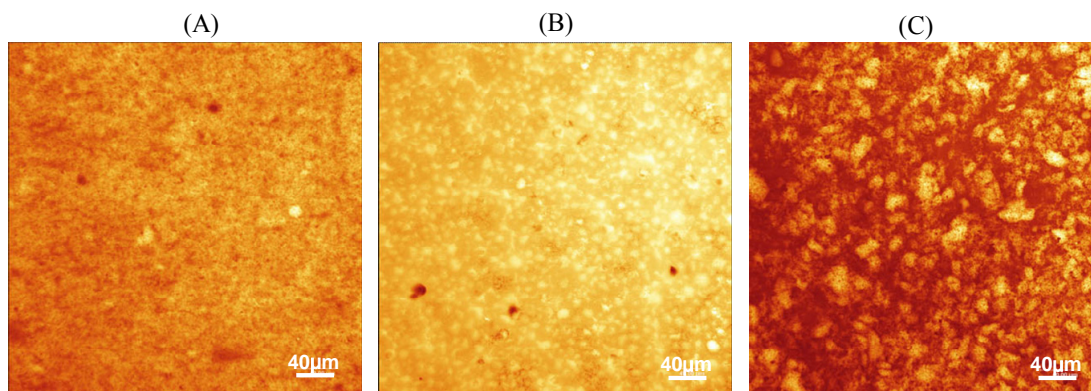


Fig.6-3 CLSM stack images for the three blankets

(A), (B) and (C) are for blankets A, B and C, respectively.

いずれにしても、ブランケット表面付近のトルエンの浸透挙動を蛍光染色-CLSM 法により観察できることが示された。そして、ブランケットの違いによるブランケット表面付近のトルエンの浸透性の違いも観察できた。しかしながら、ブランケットは着色されているため、レーザー光は $200\mu\text{m}$ 以上の厚さを持つブランケット内部まで進入しない。実際に、40 倍の浸漬オイル対物レンズを用いると、表面から $30\mu\text{m}$ の深さまでしか CLSM で観察できなかった。

上記の理由により、ブランケットへの溶剤浸透の観察には物理的に作製した断面を用いた。

6.2.3.3 ブランケット断面のトルエンの浸透性

図 6-4 にブランケット A のトルエン浸透 72 時間後の CLSM 像を示す。図 6-4 (A)の反射像からブランケットの断面形状が観察できる。はさみで簡単に切断した粗い断面であっても、CLSM 画像を重ね合わせることで鮮明なブランケットの断面像が得られた。断面像からゴム層と補強布が観察され、ブランケット A のゴム層の厚みは $380\mu\text{m}$ と計測された。また、蛍光像は平均強度投影図により表し、蛍光分布からトルエンが均一に内部に浸透しているのが分かる (図 6-4 (B))。当然ながら、トルエンが浸透していないブランケットからは蛍光は検出されないが、蛍光像中に矢印で示す斑点状に蛍光が検出されていた。この理由としては、はさみで断面を作製したときに蛍光染料の一部が散乱したためと考えられる。

さらに、図 6-4 (C)に示す反射像と蛍光像の重ね合わせ画像から、ブランケッ

トの断面形状とトルエンの浸透深さを同時に観察でき、ブランケットへのトルエン浸透位置を特定することが容易になった。実際に、蛍光はゴム層と補強布との界面まで検出されており、ブランケット A に塗布して 72 時間後には、トルエンはゴム層の厚さ 380 μm まで浸透していることが分かった。

このように、ブランケットの断面を CLSM 観察することにより、ブランケット表面側からは観察できない溶剤の浸透状態を蛍光画像として観察できた。

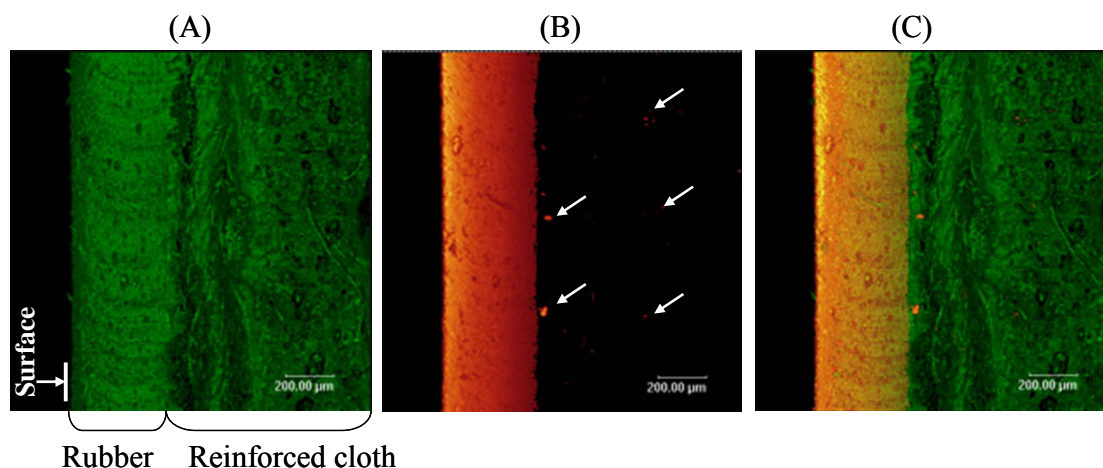


Fig.6-4 CLSM images of blanket A cross sections 72 hours later after contact with toluene
(A)Reflected image (B) Fluorescence image (C) Overlap of the two images

図 6-5 にトルエン塗布後のブランケット A 断面の CLSM 像の時間変化を示す。蛍光強度はブランケットゴム層の深い部分で弱くなっており、ブランケット内に徐々に浸透したことを示している。蛍光検出された端はブランケット表面に対してほとんど平行だったので、溶剤の浸透深さを計測するのは容易であった。

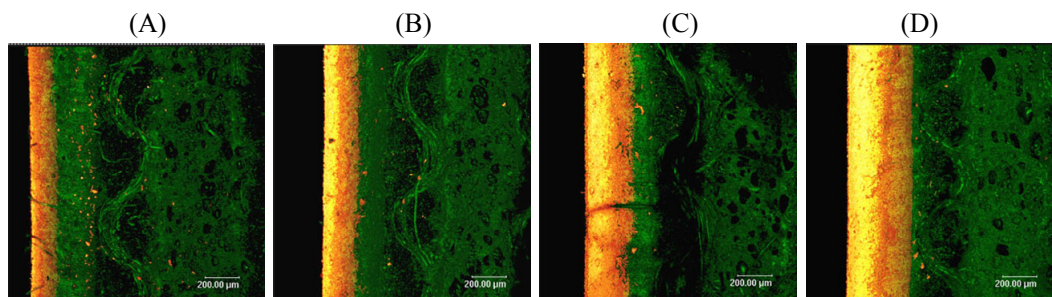


Fig. 6-5 CLSM images of the cross section of blanket A after contact with toluene
(A), (B), (C) and (D) are 3, 11 45, and 120 hours after contact, respectively.
Green is the reflected light and orange is the fluorescent light.

6.2.3.4 各ブランケットにおける各溶剤の浸透性

図 6-6 に 3 種類の溶剤のブランケット A への塗布後の経時時間と浸透深さの関係を示す。全ての溶剤が塗布後 3 時間まで急速にブランケットに浸透し、その後浸透速度は緩やかになった。トルエンは塗布後 72 時間でゴム層と補強布との界面、すなわち浸透深さ 380 μm まで浸透し、120 時間後でも補強布には浸透しなかった。この結果は、ブランケットゴムの剥離の観点から考えると、トルエンは潜在的に塗布後 72 時間以降、ゴムと補強布とを接着した接着剤と相互作用を起こす可能性があることを示す。また、芳香族炭化水素系及び脂肪族炭化水素系の溶剤も 120 時間経過後にはゴム層と補強布との界面に達することが分かった。ブランケット A への溶剤浸透の速さは、トルエン、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素の順であった。

全ての溶剤浸透は、拡散過程によると考えられる。ポリマー内の拡散は Fick の拡散方程式(1)に従う。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここで、C はポリマー中の溶剤濃度、D は拡散係数、t は時間、x は表面からの深さである。拡散した溶剤の先端の濃度が 10% と仮定すると、浸透深さ(δ)は次式(2)によって表される。

$$\delta = 2.4\sqrt{Dt} \quad (2)$$

ブランケット A におけるトルエンの浸透では、測定結果と一致する拡散係数の桁数は $10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ であった。この数値はポリマー中の拡散として妥当な値であり、図 6-6 に示した式(2)の曲線からも明らかである。トルエンの浸透はゴム層と補強布との界面で停止するので、式(2)から導かれた曲線もそこが終点となる。また、脂肪族炭化水素の拡散係数はトルエンより 1 桁以上小さい結果となった。

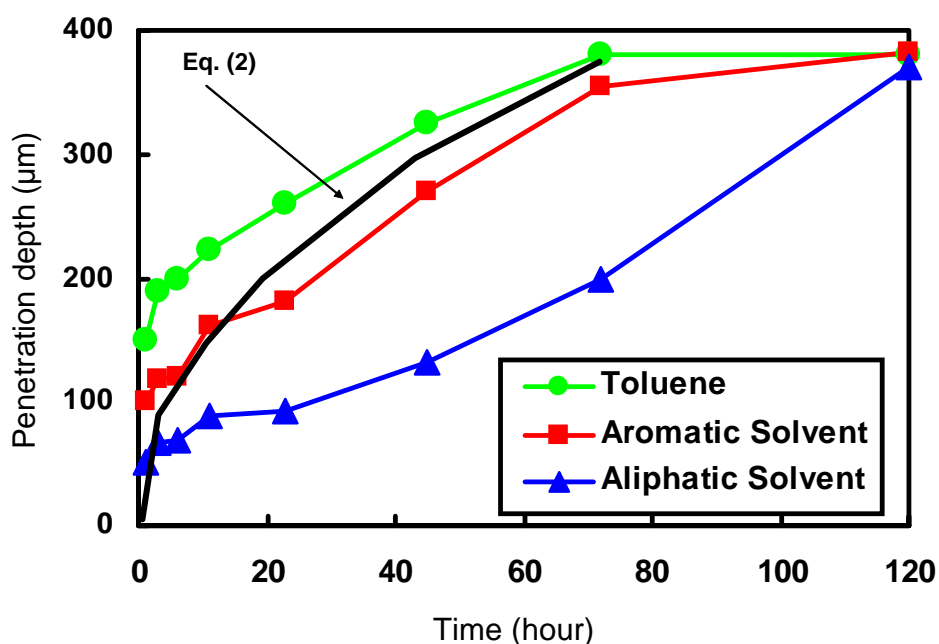


Fig. 6-6 Relationship between penetration depth of solvents in the blanket-A and time
The solid line is the results from Eq. (2) with a diffusion coefficient of $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

図 6-7 に各ブランケットにおけるトルエン浸透深さと塗布後の経時時間の関係を示す。各ブランケットのゴム層の厚みは異なるので、ゴム層と補強布との界面に到達する時間はブランケット A では 120 時間、ブランケット B では 72 時間であったが、ブランケット C では 120 時間経過しても界面まで到達していなかった。しかし、ブランケット間のトルエンの浸透速度は、ブランケット $B > A > C$ であった。表面に空隙構造を持つブランケット B は、溶剤を保持し、その拡散を助ける働きがあると考えられる。逆に、充填材の多く含まれるブランケット C の浸透速度が遅いことから、充填材が溶剤の拡散を抑制する効果があると考えられる。

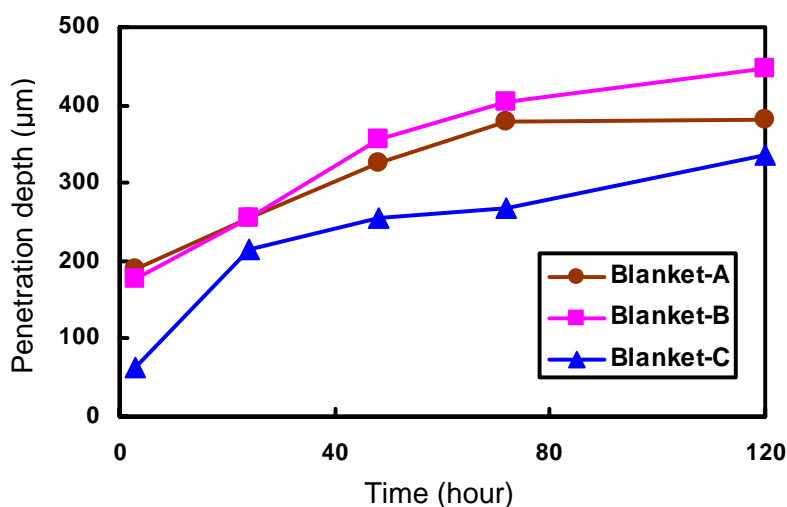


Fig.6-7 Relationship between penetration depth of toluene and the holding time

図 6-8 に各ブランケットとトルエンとの動的接触角を示す。ブランケット A は最も小さい接触角を示し、ブランケット B は最も高い接触角を示した。ブランケット B の表面の空隙構造が、接触角の高い原因と考えられた。また、ブランケット B の接触角は短時間で大きく減少した。これは、ブランケット表面の空隙内にトルエンが急速に充填したためと考えられる。動的接触角の結果から、ブランケットの表面形状の違いは接触角に大きく影響するが、図 6-7 と図 6-8 を比較するとブランケット間で一定の傾向が認められず、溶剤とブランケットの濡れはブランケット内への溶剤浸透に影響しないことが分かった。

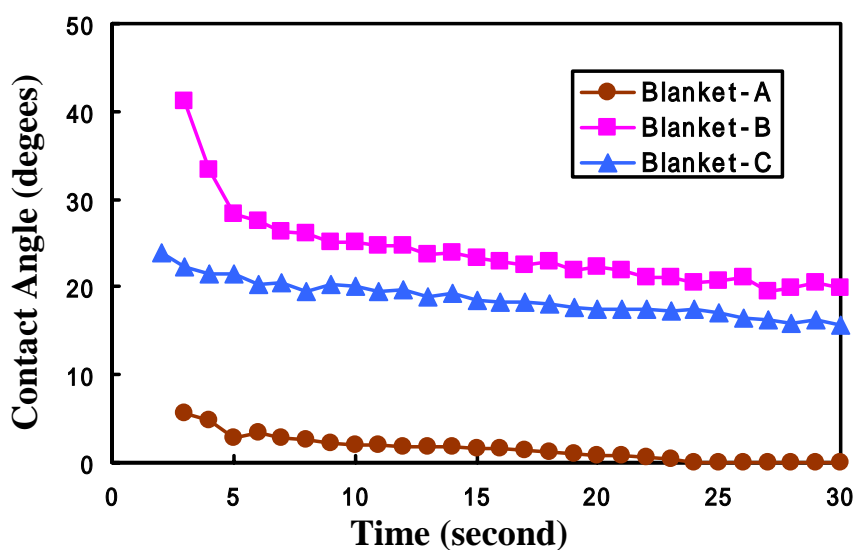


Fig.6-8 Dynamic contact angle of toluene on each blanket

図 6-9 及び図 6-10 に芳香族炭化水素系及び脂肪族炭化水素系の各溶剤におけるブランケットにおける浸透深さと経過時間の関係を示す。異なったブランケットにおけるこれらの溶剤の浸透速度の順は、トルエンの結果と同じであった。すなわち、ブランケット B に最も速く浸透し、ブランケット C が最も遅い浸透性を示した。特に、脂肪族炭化水素はブランケット C に全く浸透しなかった。この理由は明らかではないが、ブランケットの形状と充填材の含有量が脂肪酸炭化水素系溶剤の浸透に影響していると推定される。

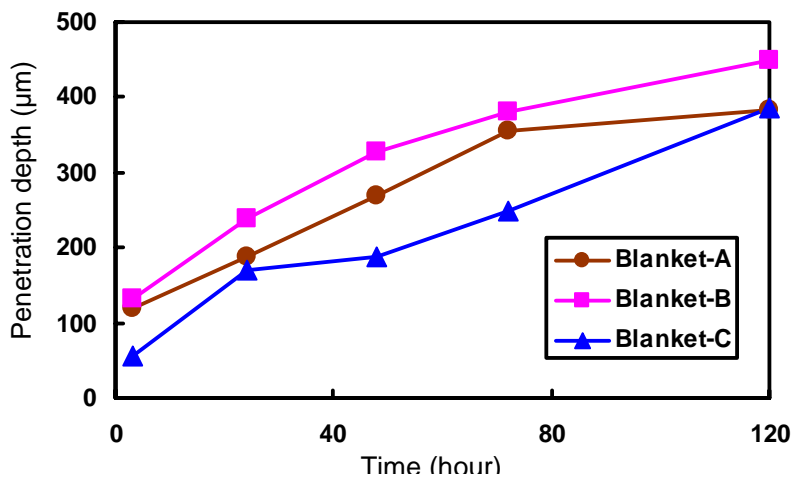


Fig.6-9 The relationship between penetration depth of aromatic solvent and time

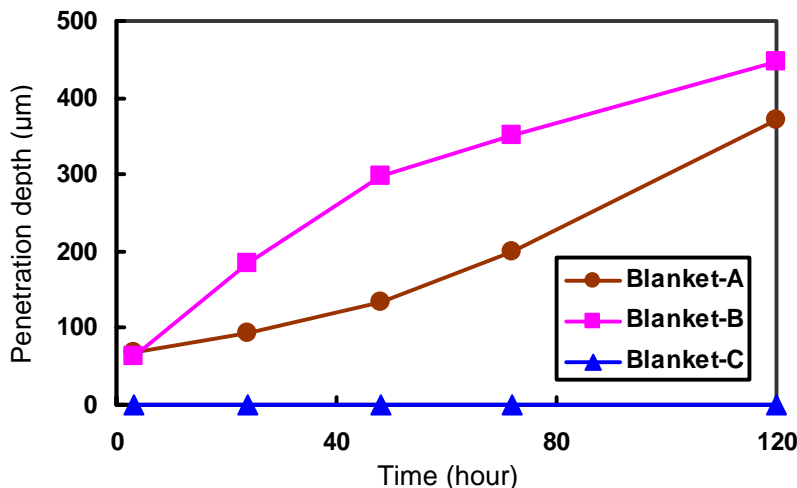


Fig.6-10 The relationship between penetration depth of aliphatic solvent and time

ニップ圧や印刷温度による溶剤浸透性の変化などは今後の研究課題である。そして、次のステップとして実際の印刷機上でのブランケットへの溶剤の浸透挙動の観察が考えられる。その場合には、インキにナイルレッドを加えて印刷

し、時間毎に印刷機を止めてブランケットの一部を切り取り、CLSM で観察することになる。少し煩雑な作業であるが、これまで全くわからなかった印刷機上で溶剤浸透挙動の有益なデータが得られると思われる。

6.3 IRイメージングによる印刷ブランケットへのアクリレートの浸透挙動の観察

最近、脱溶剤化の観点から紫外線 (UV) 硬化型インキがオフセット印刷に普及している[12]。アクリレートが UV 硬化型インキのビヒクルとして用いられ、印刷ブランケットとアクリレートの相互作用によって、ブランケットの状態さらには印刷品質に影響を与える。また、UV 硬化型インキ中のアクリレートが印刷機上でインキを移動させる転移ローラであるゴムロールに吸収され、乾燥不良や密着不良などの印刷障害を起こすことが知られている[13]。新しいブランケットのゴムにアクリレートが浸透すれば、ゴムロールの場合と同様に乾燥に影響を与える可能性がある。そのため、アクリレートのブランケットへの浸透状態を把握することは重要な研究テーマである。しかし、印刷ブランケットへのアクリレートの浸透挙動を解析した研究はこれまで見られない。また、UV 硬化型インキに含まれる重合開始剤の印刷ブランケットへの浸透性について考察した研究もない。6.2 項で、共焦点レーザ顕微鏡 (CLSM) により印刷ブランケットへの溶剤の浸透について述べた。溶剤のような単成分は、蛍光剤により染色することで CLSM によって観察できる[14]が、インキビヒクルのような混合物においてはこの方法では各成分の浸透状態を識別できない。

印刷ブランケットへの UV 硬化型のインキビヒクルの浸透挙動を明らかにするため、IR イメージング装置を用いた。IR イメージング装置は、顕微赤外分光法のマッピング分析から発展し、改良されて高速イメージング装置となった。用いた IR イメージング装置は、直線上に 16 個の検出器を搭載しており、16 個の IR スペクトルが同時に得られるため、高速イメージングが可能となる。イメージング用のスペクトルデータは、試料台を平面方向に自動的に操作することによって連続的に取得する。そして、スペクトルデータの中の 2930cm^{-1} の C-H の伸縮振動や 1720cm^{-1} の C=O 伸縮振動などの特定波数における吸収ピークが化学成分のマッピングに利用される。

しかし、個々の成分が類似した IR スペクトルを持つ多成分系の場合、特徴的なピークから各成分を識別することは困難である。そこで、データ解析を単純

化し、各成分の化学的な違いを明確にするために主成分分析 (PCA)が用いられる[15,16]。PCA は、データの中の最も重要な特徴を表す変数の組み合わせを見出すために用いられる統計手法である。PCA は、これまでに土壌の識別[17]、ガソリン粗悪品の分析[18]、コーヒー豆の定性分析[19]など複雑な IR スペクトルを単純化させるために用いられてきた。また、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS)により得られた複雑な質量スペクトルをイメージング像に変換する場合にも PCA が用いられている[20,21]。その中で、Sun らは塗工紙におけるインキ浸透について、TOF-SIMS により得られたデータを PCA 解析による主成分イメージング像として観察した[20]。

ここでは上で述べた、IR イメージング装置を用いて印刷ブランケットへのアクリレートの浸透挙動を解析した。ブランケットへのアクリレートと UV 硬化型オフセットインキは、特定波数の吸収ピークを用いたイメージングにより解析し、UV 硬化型インキビヒクルの各成分のブランケットにおける分布は PCA 解析を用いて画像化した。

6.3.1 実験

6.3.1.1 実験試料

住友ゴム製の UV 硬化型インキ用ブランケットと金陽社製の UV 硬化型インキ及び酸化重合型インキの併用型ブランケットを用いた。そして、UV 硬化型インキ用ブランケットをブランケット 1、UV 硬化型インキ及び酸化重合型インキの併用型ブランケットをブランケット 2 とした。各ブランケットのゴムは織布製の補強層に貼り付けられていた。ゴムの材質はブランケット 1 がイソプレンゴム、ブランケット 2 がアクリルゴムであった。ブランケット 1 の充填剤にはアルミナとシリカが用いられ、ブランケット 2 の充填剤にはシリカや酸化鉄等が用いられていた。ブランケットのゴム層の厚みは、ブランケット 1 が約 350 μm 、ブランケット 2 が約 550 μm であった。

希釈剤としてのアクリレート A(日本ケミカル社製 MANDA)と UV 硬化型マゼンタオフセットインキ(大日本インキ製 Septer DX)を浸透試験に用いた。アクリレート A の粘度は 0.09Pa \cdot s、UV 硬化型オフセットインキの粘度は 60.24 Pa \cdot s であった。

インキビヒクル中の各成分がどのようにブランケットに浸透するかを明らか

にするため、標準的な UV 硬化型インキビヒクルを作製し、ブランケットへの浸透試験試料とした。ビヒクル組成を表 6-1 に示す。

Table 6-1 Vehicle Composition

Monomer (Dipentaerythritol Hexaacrylate)	40%
Oligomer (Urethane Acrylate)	30%
Pre-polymer (Diallyl Telephthalate Prepolymer)	20%
Photo initiator (α -Amino Acetophenone)	10%

6.3.1.2 IR イメージングの前処理

IR イメージングの前処理として、次の手順で試料を作製した。(1) アクリレート及びインキをそれぞれブランケット(1cm×1cm)上に一定量(40 μ l)塗布した。(2) 一定時間経過後にブランケット上に残った余分なアクリレート等は拭き取った。(3) 精密カッター (JUSCO 社製) を用いて裏面側から切断して断面を作製した。なお、裏面側から断面を作製した理由は、切断時に切刃に付着したアクリレートがブランケット断面に付着するのを避けるためである。(4) 得られたブランケット断面の IR イメージング分析を行った。

6.3.1.3 IR イメージング

IR イメージングは、IR イメージング装置 (パーキンエルマー社製, Spotlight300) により行った。各試料の断面を赤外顕微鏡の試料台にセットし、反射測定モードにより測定を行った。6.25 μ m × 6.25 μ m の赤外ビームサイズを用いて、700 μ m × 2000 μ m 領域に対して測定し、合計 25840 個のスペクトルを得た。この装置は高速イメージングが可能であり、今回用いた試料の場合、一つの試料の測定時間は約 20 分であった。取得したすべての反射スペクトルは、Kramers-Krönig (K-K)変換処理を行った後に吸光度に変換した。K-K 変換により、反射スペクトルのひずみ補正ができる[22]。

6.3.2 結果及び考察

6.3.2.1 ブランケットへのアクリレートの浸透

図 6-11 にブランケット 1 及び 2 のゴム, アクリレート A 及び UV 硬化型インキの IR スペクトルを示す。1735 cm^{-1} のカルボニル基(C=O)の強い吸収ピークがアクリレート A と UV 硬化型インキから検出された。UV 硬化型インキのカルボニル基もインキビヒクル中のアクリレートに由来する。しかし, ブランケット 1 及び 2 のゴムはこの波数領域にほとんどピークが確認されなかった。このことから, IR イメージング装置により 1735 cm^{-1} の C=O の吸収ピークを特定波数のピークとして指定すれば, アクリレートとブランケットを識別できることが分かった。

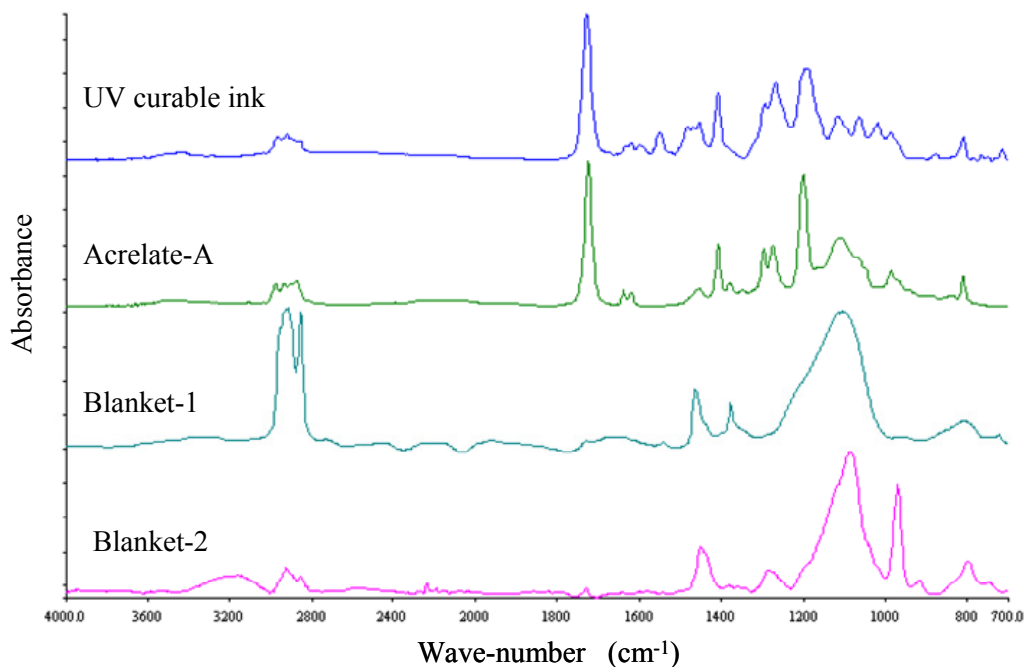


Fig. 6-11 IR spectra of blanket rubbers, acrylate-A and UV curable ink

図 6-12 にアクリレート A をブランケット 1 に塗布後 30 分経過後のブランケット断面の光学顕微鏡画像 (上段)とその画像の赤枠中の IR イメージング像 (下段)を示す。IR イメージング像として, 全吸光度による画像 (図 6-12(1))と 1735 cm^{-1} の特性吸収ピークによる画像 (図 6-12(2))を示した。各画素における吸光度の強度はカラーバーによって表した。全吸光度による画像から, ブランケット断面が確認でき, 1735 cm^{-1} の特性吸収ピークによる画像からアクリレート A のブランケットゴムへの浸透状態が可視化できた。

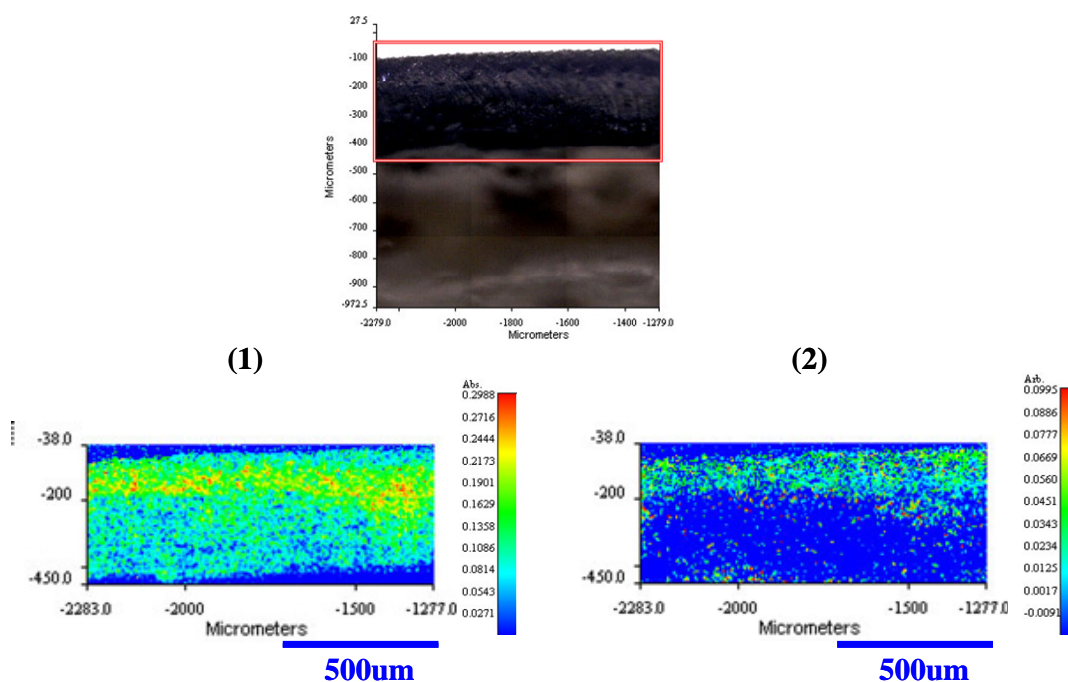


Fig.6-12 Optical microscope image on the cross section of blanket-1 (top) and imaging IR maps (bottom) 30 minutes after acrylate-A was dropped on blanket. IR imaging was carried out in the frame on the cross section of blanket-1.
 (1) Total absorbance map (2) Single frequency map at 1735cm^{-1}

図 6-13 にブランケット 1 にアクリレート A を塗布し、一定時間経過後のブランケット断面における 1735cm^{-1} の C=O 吸収ピークの IR イメージング像を示す。アクリレートは、塗布直後には浸透がほとんど確認できなかったが、1 時間後ではゴム層の中央付近まで均一に浸透していることが分かった。また、24 時間後にはゴム層全面にアクリレートが浸透していた。そして、48 時間経過するとアクリレートはゴム層と補強布の境界まで到達して境目に溜まっていたことが明らかになった。図には示さないが、ブランケット 2 も同じ傾向であった。

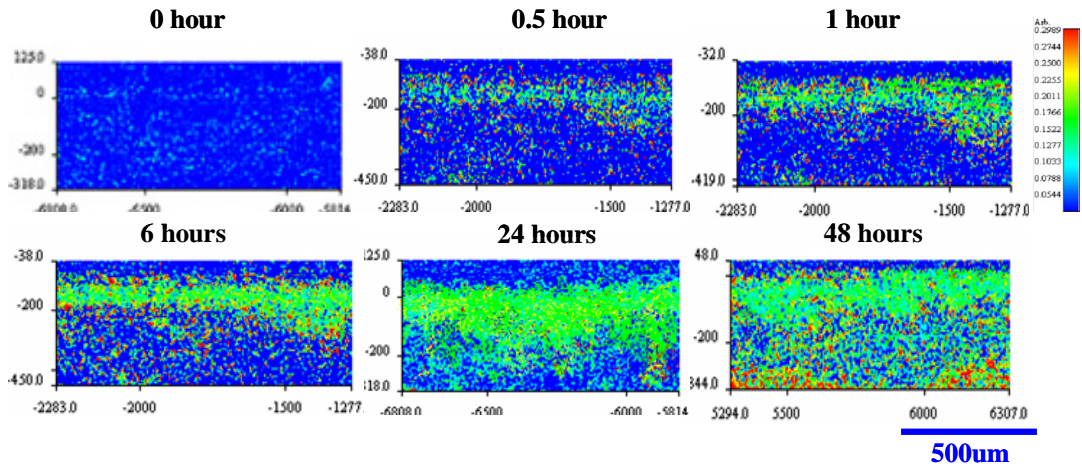


Fig. 6-13 Single frequency maps at 1735cm^{-1} (C=O stretching vibration) of acrylate-A on the cross section of blanket after various time periods
Blanket-1 was used.

図 6-14 にブランケット 1 及び 2 にアクリレート A を塗布した後の放置時間と浸透深さの関係を示す。浸透深さは各イメージング像のアクリレート A の分布から平均値として求めた。この結果から、印刷ブランケットへのアクリレート A の浸透挙動を数値的に把握でき、二種類のブランケットへの浸透速度はほぼ同じであると考えられた。そして、48 時間後には、ブランケット 1 及び 2 共にブランケット厚さ部分まで浸透していた。

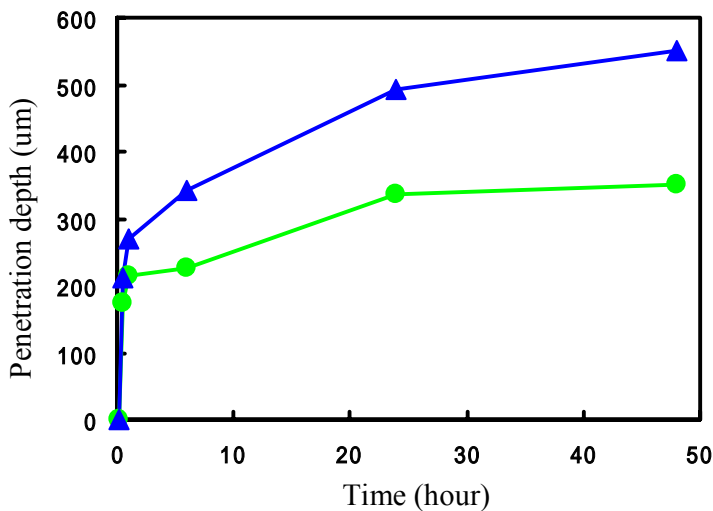


Fig. 6-14 Relationship between penetration depth and time after acrylate-A dropping
:Blanket-1, :Blanket-2

図 6-15 にアクリレート A と同様にブランケット 1 及び 2 に UV 硬化型オフセットインキを塗布後の放置時間と浸透深さの関係を示す。UV 硬化型オフセットインキの粘度はアクリレート A の粘度よりもかなり高かったが、両者の浸透挙動はほとんど同じであった。この現象を明らかにするため、ブランケットへのアクリレートのモノマーとオリゴマー成分及びプレポリマーの浸透挙動を IR イメージング装置によって解析した。この場合において、インキビヒクルの各成分の浸透挙動を同時に評価するため、モノマー、オリゴマー、プレポリマー及び重合開始剤を混合した UV 硬化型インキビヒクル(表 6-1)を作製し、評価に用いた。

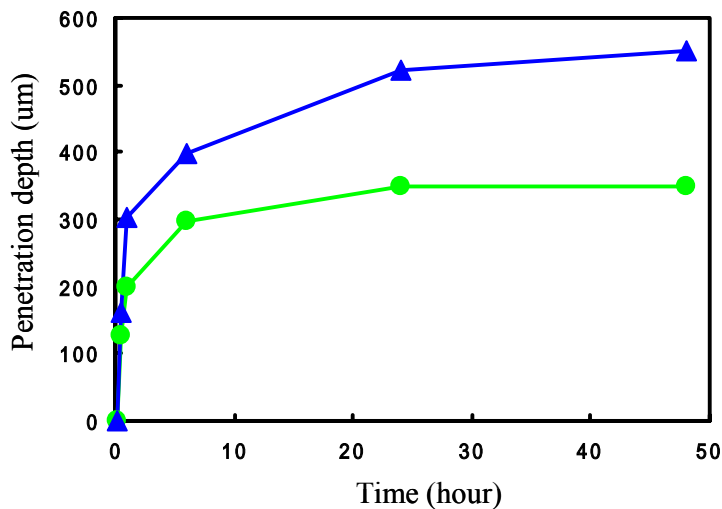


Fig. 6-15 Relationship between penetration depth and time after UV curable ink dropping
▲:Blanket-1, ●:Blanket-2

6.3.2.2 UV 硬化型インキビヒクル成分の浸透

図 6-16 にブランケット 1 のゴム及び補強布、アクリレートモノマー、アクリレートオリゴマー、プレポリマー及び重合開始剤の IR 反射スペクトル (2000~700 cm^{-1})を示す。アクリレートモノマーとオリゴマー及びプレポリマーは化学構造中に必ずカルボニル基 (C=O)を含むため、これら樹脂の浸透挙動の違いを 1735 cm^{-1} のカルボニル基 (C=O)からは識別できなかった。また、アクリレートの違いを明らかにする別の特性吸収ピークは見つからなかった。

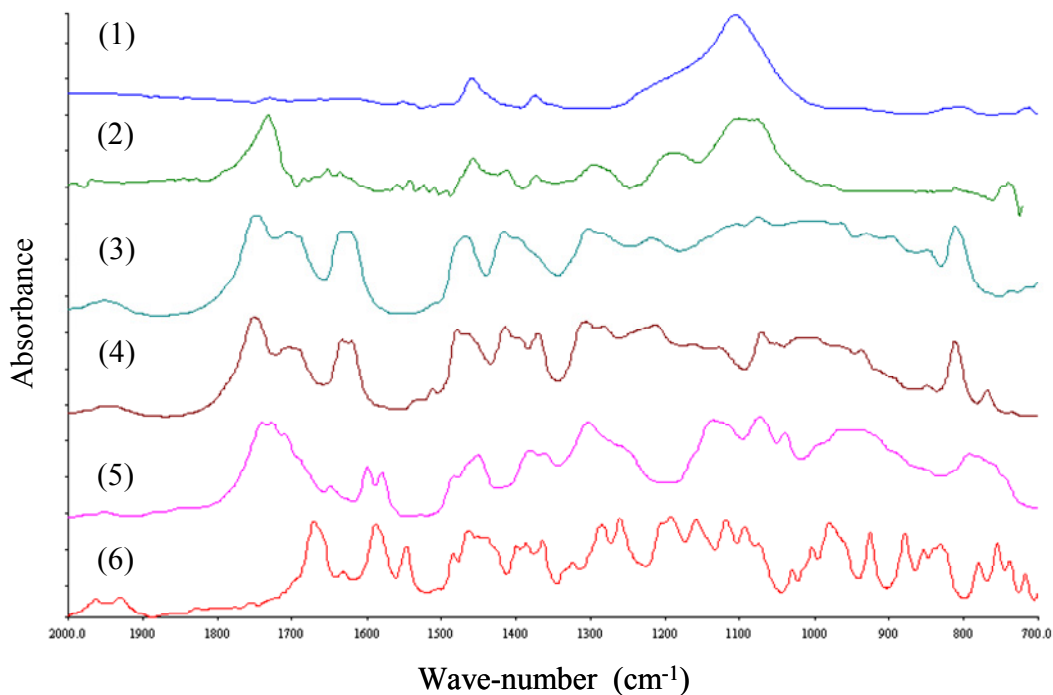


Fig. 6-16 IR reflection spectrum (2000 to 700 cm^{-1}) of (1) rubber of blanket-1, (2)reinforcement cloth, (3)acrylate monomer, (4)acrylate oligomer, (5) pre-polymer and (6)photo initiator

そこで、アクリレートモノマーとオリゴマー及びプレポリマーを識別するために主成分分析 (PAC) を適用した。IR イメージング装置によるブランケット断面の IR スペクトルを PCA により統計的に処理し、6 つの主成分 (PC) スペクトルに分離した。図 6-17 に PCA により得られた 6 つの PC スペクトルを示す。PC1 が基の IR スペクトルに対して最も寄与率が高く、PC6 が最も寄与率が低くなる。この場合、PC1 はブランケット 1 のゴムに由来し、PC2 は補強布に由来した。PC3 の特徴的なピークは図 6-16 のアクリレートモノマーの IR ピークとほぼ一致したため、PC3 はアクリレートモノマーに由来することが分かった。同様に、PC5 及び PC6 はプレポリマー及び重合開始剤に由来した。しかし、PC4 については、図 6-16 のアクリレートオリゴマーの IR スペクトルとは異なっていた。その理由として、アクリレートオリゴマーの IR スペクトル中の主要ピークはアクリレートモノマーの主要ピークとほとんど同じであったため、PCA 解析において PC4 はオリゴマーとモノマーの吸収ピークのわずかな違いが強調された差スペクトルとして表れたためである。また、アクリレートオリゴマーとプレポリマーの IR スペクトルは大きく異なっていたため、PC5 はプレポリマーの IR

スペクトルと一致した結果を示した。これらのことから、PC4 はアクリレートオリゴマーに由来していると考えることができる。

また、用いたアクリレートモノマーとアクリレートオリゴマーは室温では液体であるため、それぞれのアクリレートを単独でブランケットに塗布後一定時間経過後にブランケット断面における各アクリレートの分布について 1735cm^{-1} の特性吸収ピークによっても評価を行った。特に図には示さないが、PC3 及び PC4 のイメージング像は、アクリレートモノマー及びオリゴマー単独のイメージング像の浸透挙動とほとんど一致した。この結果から、PC3 がアクリレートモノマー、PC4 がアクリレートオリゴマーを示すことが確認できた。これらのことから、PC スペクトルによるイメージングを行うことにより、多成分系インキビヒクル中の各成分のブランケットへの浸透挙動を同時に解析できることが明らかとなった。

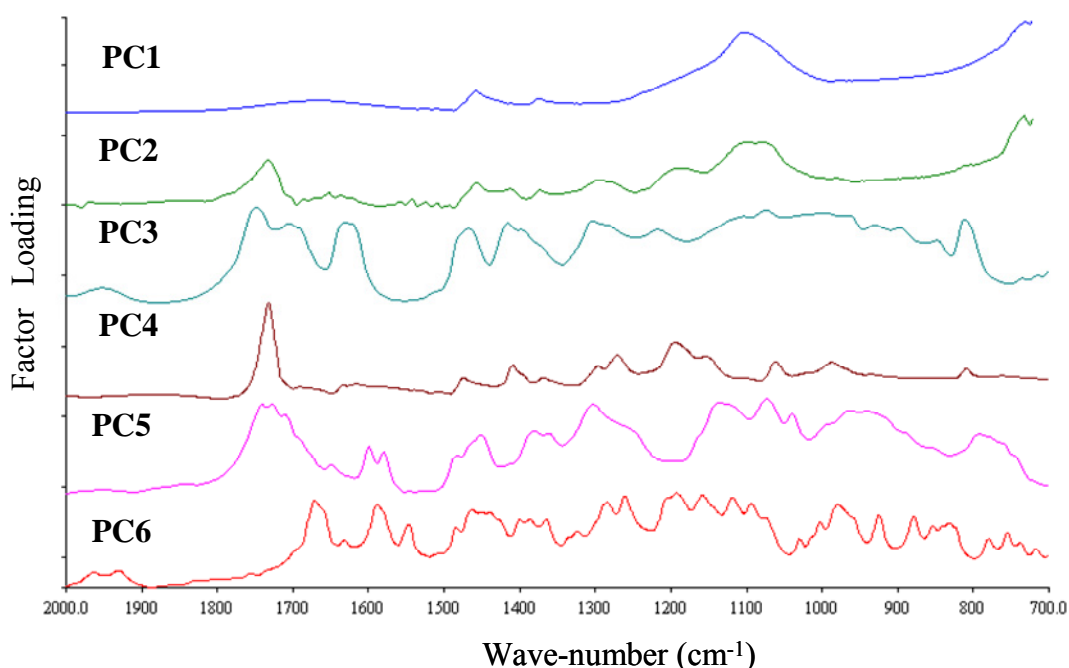


Fig. 6- 17 Six PC spectra (2000 to 700cm^{-1}) obtained by PCA
Blanket-1 was used.

図 6-18 にアクリレートモノマー、アクリレートオリゴマー、プレポリマー及び重合開始剤それぞれを特徴とする PC3, PC4, PC5 及び PC6 のブランケット 1 における各イメージング像を示す。各ブランケット断面はインキビヒクルをブランケットに塗布後一定時間経過してから IR イメージング装置により測定を

行った。結果として、ブランケット 1 へのアクリレートの浸透速度はプレポリマー (PC5)が最も遅く、次にアクリレートオリゴマー (PC4), そしてアクリレートモノマー (PC3)が最も速かった。また、重合開始剤 (PC6)はアクリレートモノマーと共にブランケットに浸透していた。同様の結果がブランケット 2 についても得られた。

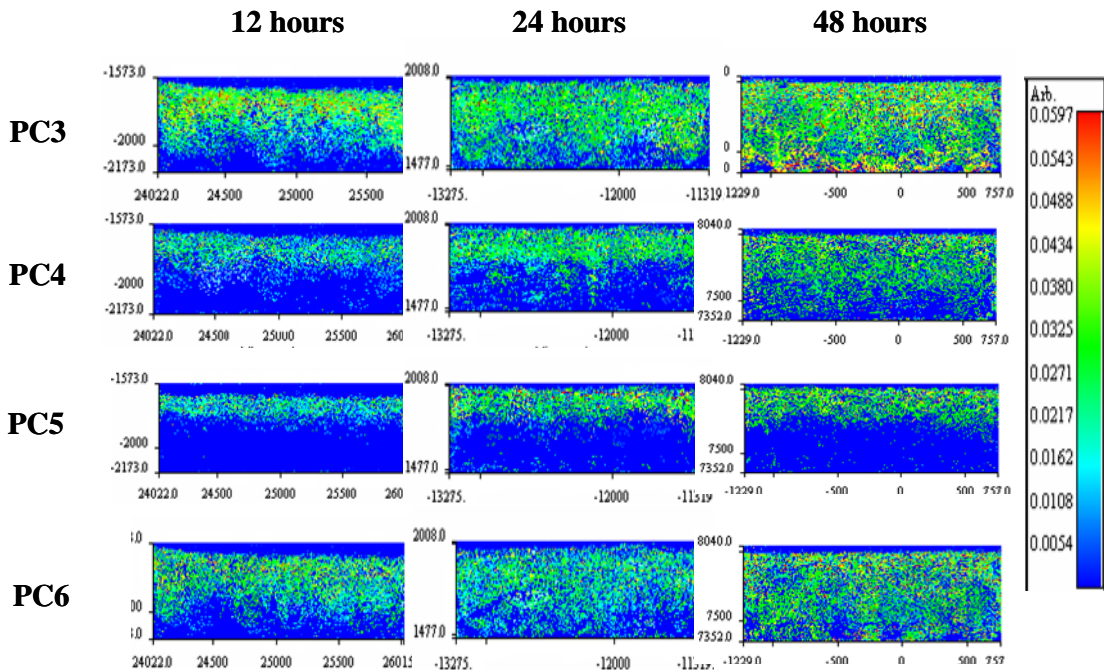


Fig.6-18 Each image contrast of PC3, PC4, PC5 and PC6 several hours after UV curable ink vehicle dropping on blanket-1

各ビヒクル成分の浸透挙動の結果から、図 6-14 及び図 6-15 に示した低粘度のアクリレート A と高粘度の UV 硬化型オフセットインキの浸透挙動がほとんど同じであった理由として、アクリレート A はアクリレートモノマーそのものであり、UV 硬化型オフセットインキにもアクリレートモノマーが含まれており、 1735cm^{-1} の C=O 基の特性吸収によるイメージング分析から得られた図 6-14 及び図 6-15 の結果は最も速く浸透するアクリレートモノマーの浸透挙動を示していたためであると考えられた。

図 6-19 に各ブランケットにおける UV 硬化型インキビヒクルの塗布後の時間と浸透深さとの関係を示す。アクリレートモノマーはブランケットゴムと補強布との境界に最初に到達した。次に、アクリレートオリゴマーが続いた。しか

し、プレポリマーはインキビヒクルを塗布後 48 時間後でもブランケットゴム層の中間までしか浸透していなかった。重合開始剤は、図 6-18 の結果と同様に、モノマーと共にブランケットに浸透していた。この理由として、低分子量の重合開始剤はアクリレートモノマーによく溶解した結果と考えられた。

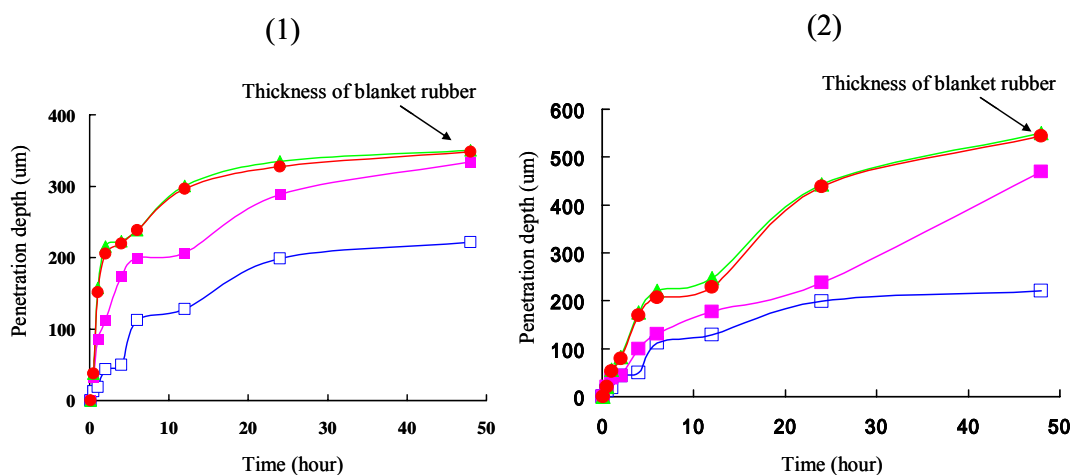


Fig. 6-19 Relationship between penetration depth and time after UV curable ink vehicle dropping

(1) Blanket-1 (2) Blanket-2

:acrylate monomer, :acrylate oligomer, : pre-polymer, :photo initiator

重合開始剤がモノマーと一緒にブランケットに浸透したことから、新しいブランケットではアクリレートや重合開始剤が浸透するため印刷物の UV 硬化性は悪くなり、印刷適性に影響を与えられられる。しかし、ブランケットをしばらく使用することによって、アクリレートや重合開始剤の浸透が落ち着き、印刷物の UV 硬化性は安定することが今回の分析結果から予想できる。そのため、新しいブランケットを使用する前には、アクリレートを用いた慣らし運転が必要であることが分かった。

このように、印刷ブランケットにおける UV 硬化型インキビヒクル中の各成分の浸透挙動が主成分分析を用いたブランケット断面の IR イメージングによって初めて解析できた。この方法は、印刷ブランケットだけでなく、転移ローラなどのゴムへの UV 硬化型インキビヒクルの浸透状態を解析する方法としても応用できるため、安定した印刷を行うための慣らし運転時間の指標として利用できるものとする。

6.4 結論

印刷ブランケットへの溶剤の浸透挙動を CLSM を用いて観察した。蛍光剤 (ナイルレッド) を溶解した各溶剤をブランケット上に塗布し、溶剤の揮発した後に残存したナイルレッドのブランケット表面及び断面での蛍光分布を CLSM により観察した。

その結果、溶剤のブランケットへの浸透状態を詳細に観察することができた。溶剤の浸透性は、ブランケットの種類及び溶剤の種類によって異なることが分かった。また、浸透速度は、ブランケットと溶剤の濡れとは相関関係がないことも明らかとなった。

蛍光剤を溶解した溶剤の CLSM 観察は、はさみで切り取った断面でよいから、試料作製が簡単であり、得られた蛍光像から溶剤の浸透を詳細に観察できることが大きな特長である。

この方法は印刷機に取り付けたブランケットにおける溶剤の浸透挙動の評価にも応用できるため、ブランケットとインキや紙との相互作用を研究するために有用である。

また、印刷ブランケットにおける UV 硬化型インキビヒクルの浸透挙動について、IR イメージング装置を用いた赤外スペクトルの官能基分析から評価できた。

ブランケットゴムにおけるアクリレートの分布は、アクリレートに由来する 1735cm^{-1} の特性吸収 (C=O 伸縮振動) ピークによって観察できた。

また、ブランケットにおける多成分系の UV 硬化型インキビヒクルの各成分の浸透挙動が主成分分析を用いたブランケット断面の IR イメージングによって初めて解析することができた。その結果からは、アクリレートモノマーが最も速く浸透し、次にアクリレートオリゴマーが浸透し、プレポリマーは最も遅く浸透することが示された。そして、インキビヒクルを塗布後 48 時間後にはアクリレートモノマーとオリゴマーはブランケットゴムと補強布との境界まで到達したが、プレポリマーはインキビヒクルを塗布後 48 時間後でもブランケットゴム層の中間までしか浸透していなかった。さらに、重合開始剤はモノマーと共にブランケットに浸透していた。

文献

- [1] 市川家康, “わかりやすい紙・インキ・印刷の科学”p.241-p.253, 印刷局朝陽会, 東京(1968)
- [2] J. MacPhee, “Fundamental of Lithographic Printing, Vol.1 Mechanics of Printing”,p.47-p.121, GATF Press.(1998)
- [3] 五十嵐幹雄, “オフセット印刷技術 トラブル解決”p.169-p.170, 日本印刷技術協会,東京(2006)
- [4] B.S.Middleditch, A. Zlatkis and R.D.Schwartz, *J. Chromatogr. Sci.*,26(4)150(1988)
- [5] G.N. Ghebremeskel, J.K. Sekinger and L.H. Concienne, *Pap. Meet Rubber Div. Am. Chem. Soc.*,145(8)20(1994)
- [6] R.Kunze, D. Neubert, K Brademann-Jock and U. Erhardt, *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 53(1)27(1998)
- [7] R.M.Nussbaum, E.J.Sutcliffe and A. Hellgren, *J. Coating Technology*,70(3), 878(1998)
- [8] V. Ravichandran and S.K. Obendorf,*Textile Res. J.*,60(3)149(1990)
- [9] Y. Ozaki, D.W. Bousfield and S.M. Sharer, *J.Pulp &paper Sci.*, 31(1)48(2005)
- [10] Y. Ozaki, D.W. Bousfield and S.M. Sharer, *Journal of Graphic Technology*, Vol.3,(1) 50(2006)
- [11] T. Wilson, pp. 167-182, “Handbook of Biological Confocal Microscopy”, Plenum Press, New York (1995)
- [12] R.W. Stowe , TAGA proceedings, 89 (2004)
- [13] 浅尾 栄次, *印刷雑誌*,90,[10],59(2007)
- [14] Y.Ozaki, D.W.Bousfield, and S. M. Shala, *TAGA J.*, **3**, 119 (2007)
- [15] A.Green, M.Berman, P.Switzer, M. D. Craig, *Ieee Trans. On Geosci. & Remote Sci.*, **26**,[1], 65 (1998)
- [16] J. B.Lee, S. Woodyatt, M Berman, *Ieee Trans. On Geosci. & Remote Sci.*, **28**,[3] 295 (1990)
- [17] G. N. Elliott, H. Worgan, J. Draper, J. Scullion, D. Broadhurst, *Soil Biol. Biochem.*, **39**[11] 2888 (2007)
- [18] R. C. C. Pereira, V. L. Skrobot, I. C. P. Fortes, V. M. D. Pasa, *Energy & Fuels*, **20**, [3] 1097 (2006)

- [19] E. Marengo, M. C. Liparota, E. Robotti, M. Bobb, M. C. Gennaro, *Talanta* ,**66**, [5] 1158 (2005)
- [20] E. X.Vanden, P.Bertrand, *Surf. Interface Anal.*, **25**[11]878 (1997)
- [21] L. Sun, R. N. S.Sodhi, R. Farnood, D.W. Reeve, Proceeding of Int. Printing & Graphic Arts Conf., 95 (2004)
- [22] 錦田 晃一,西尾 悦男,“チャートで見る FT-IR” ,講談社,(1990)p.202

第7章 塗工紙におけるグラビアインキのキャラクタリゼーション

7.1 はじめに

第2章から第6章まで、主にオフセット印刷物を対象に議論を進めてきた。オフセット印刷では、インキがいくつものローラを経て、最終的に印刷ブランケットに転写された後に紙などの基材に印圧によって移される。そして、印刷の濃淡は網点の大きさにより表される。それに対して、グラビア印刷は“**第1章 1.4 印刷の種類と印刷適性試験機**”で説明したように、寸法が同じセルにインキを充填し、余分なインキをドクターで掻き取って基材に印圧で移すだけの簡単な機構である。そして、印刷の濃淡はセルの深さの違いによる転移インキ量の差により表される。そのため、オフセットインキとグラビアインキの流動特性は大きく異なり、オフセットインキの粘度は30~300Pa・sであるのに対し、グラビアインキの粘度は0.05~0.2 Pa・sである[1]。その結果、グラビア印刷物とオフセット印刷物では印刷時のビヒクルの浸透挙動や印刷後の印刷光沢も大きく異なると考えられる。

我々はこれまでに、表面分析法として、EPMA (電子線マイクロアナリシス)、TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法)及びXPS (X線光電子分光法)などを用いて用紙中のサイズ剤のキャラクタリゼーションを行ってきた[2-5]。また、これらの分析法を紙に適用した場合の適用範囲や測定結果については、いくつかの総説及び研究論文がある[6-12]。さらに、上に述べた各種分析機器による表面分析法は、オフセット印刷物評価にも応用されている。例えば、EPMA を用いて印刷ムラと塗工ラテックスの分布との関係が明らかにされ [13,14]、またTOF-SIMS を用いた印刷インキ着色剤のフラグメントイオンによる分析 [15]や印刷物断面上のインキに由来するフラグメントイオンのイメージング像からのインキ浸透性などが評価されている[16]。さらに、SIMS によって印刷物のインキ顔料の深さ方向分布を測定した研究 [17]や、表面処理したポリエチレンにおける水性インキの印刷性の評価 [18]、塗工紙に印刷したインキの分布をXPSにより分析した例もみられる[19]。

一方、これまでグラビア印刷物を各種分析機器により詳細に分析した研究は少ない。そこで、第7章ではEPMA, TOF-SIMS, XPS 及び光干渉型顕微鏡法などの分析機器を用いて、塗工紙に印刷されたグラビアインキのキャラクタリ

ゼーションを行った。

本章では、まず光干渉型顕微鏡、水銀圧細孔量測定装置及びブリストー試験器を用いて塗工層の表面粗さや細孔分布と印刷光沢や吸液特性との関係を求めた。次いで、EPMAを用いて元素マッピングによる塗工層表面組成とインキ顔料分布を同時に観察し、TOF-SIMSにより塗工紙へ転移したインキ最表面におけるインキ顔料とビヒクルの分布挙動を求め、さらに、XPSを用いて印刷物最表面の元素濃度からインキ顔料の露出割合を測定した。

7.2 塗工紙の構造と印刷適性との関係

グラビア印刷用に用いた塗工紙の特性を把握し、各分析方法により得られた結果の考察に資するために、グラビア印刷用塗工紙の表面粗さと印刷光沢の関係及びグラビア印刷用塗工紙の細孔分布及び吸液特性についてそれぞれ実験を行った。

7.2.1 実験試料

7.2.1.1 試作塗工紙

白色度、光沢度などの用紙品質と印刷適性の観点から、市販されているほとんどの塗工紙は、カオリンと炭酸カルシウムの二種類の塗工顔料を混合して塗布されている。そこで、表面形状の異なるグラビア印刷用塗工紙をカオリン及び粒子径の異なる炭酸カルシウムを顔料に用いることにより調製した。表 7-1 に塗工カラー液の配合を示す。平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ のカオリン(白石カルシウム製カオグロス)と平均粒子径 $4.0\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム 1 (白石工業製ツネックス E) と平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム 2 (白石工業製ブリリアント 15)を用い、4 種類の塗工カラーを調製した。原紙には坪量 64g/m^2 の市販上質紙を用い、塗工試験機として CLC コーターを用いて塗工速度 500m/min 、塗工量約 13g/m^2 の片面塗工を行い、スーパーカレンダー処理を行った(線圧 120kN/m 、ニップ数 2 回、ロール温度 25°C)。得られた塗工紙の紙質特性を表 7-2 に示す。ここでは表面粗さを PPS smoothness (パーカープリントサーフ平滑度)で表した。単位は μm である。

7.2.1.2 グラビア印刷

グラビアインキは、アクリル樹脂(ビヒクル)とフタロシアニンブルー(青色顔料)を n-プロパノールと水の混合溶剤に分散させて作製した。グラビア印刷は、印刷局式グラビア印刷適性試験機により印刷速度 45m/min, 印刷圧力 50kN/m で行った。印刷物は、グラビアセルの深さによって、グレースケール No.0 から No.14 までハイライト部からシャドウ部に変化する (図 7-1)。また、図 7-2 に試料 B におけるグレースケール No.0, No.5, No.9, No.13 の印刷部の光学顕微鏡像を示す。グラビアセルの土手の部分はドクターでインキを掻き取られるが、実際には土手の部分にもインキが付着し、グレースケール No が大きくなると土手にもインキが付着する傾向が強くなる。また、シャドウ部においてはインキが塗工層全面を被覆するわけではなく、グレースケール No.13 の場合においてもセル中央部に位置する部分にはインキの表面張力による影響のため、インキが全く付着していない白い部分が観察される。そして、他の試料のシャドウ部においても同様にインキが付着していない白い部分が存在した。この現象は実際のグラビア印刷物製造中にも認められる。

Table 7-1 Coating color formulations

Sample	A	B	C	D	E	F
Kaolin	20	20	50	50	80	80
Calcium carbonate 1*	80	-	50	-	20	-
Calcium carbonate 2*	-	80	-	50	-	20
SB-latex	15	15	15	15	15	15
Dispersing agent	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Thickener	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

*: The average diameter of calcium carbonate 1 was 4.0 μ m.
The average diameter of calcium carbonate 2 was 0.15 μ m.

Table 7-2 Coated paper properties

Sample	A	B	C	D	E	F
Coating weight (g/m ²)	12.6	14.6	12.7	12.5	13.3	13.5
Brightness (%)	84.7	87.9	83.4	85.2	81.4	83.5
Opacity (%)	87.5	89.5	87.8	88.8	86.6	86.8
PPS smoothness (μm)	1.79	1.14	1.61	1.24	1.30	1.21

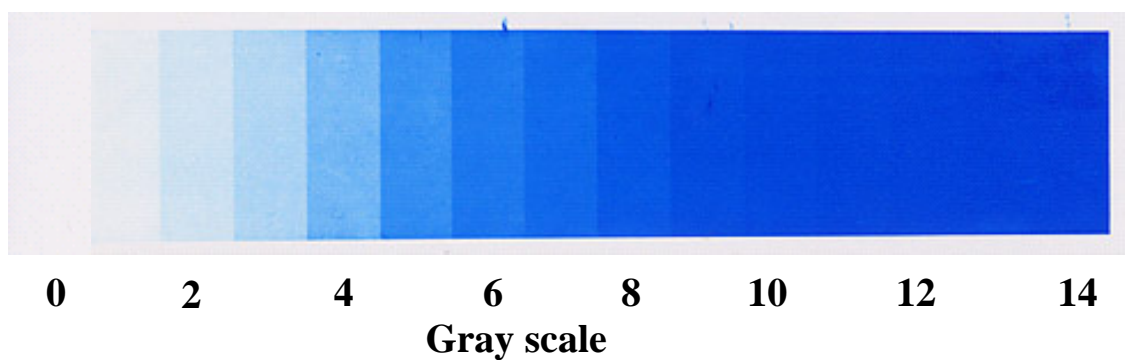


Fig.7-1 Gravure test prints

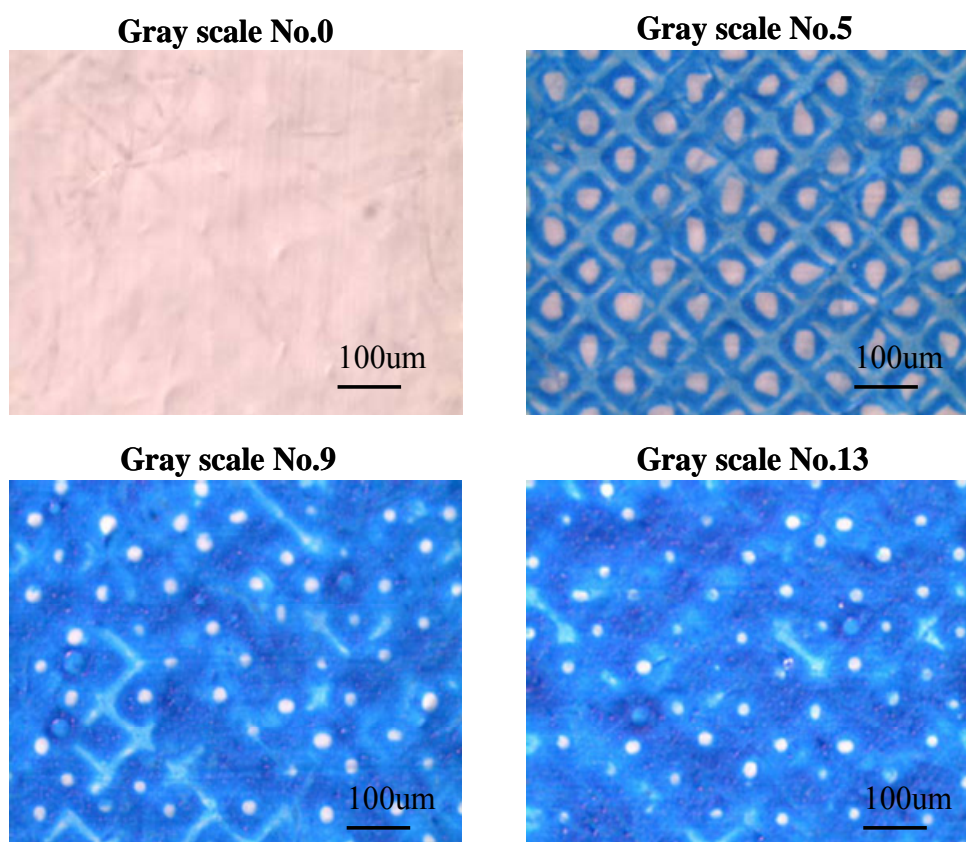


Fig.7-2 Optical microscope images of each gray scale number of Sample-B

7.2.2 光干渉型顕微鏡による表面粗さと印刷光沢の関係

オフセット印刷における印刷光沢は、白紙平滑性とインキのスプリットパターンのレベリングに依存するといわれている[20]。“スプリットパターンのレベリング”とはインキが用紙に転移する際、インキ表面に入った亀裂のインキ乾燥後における平滑性のことである[21]。しかし、グラビア印刷の場合、セル内のインキを加圧により紙へ転移させるため、印刷面にセル形状に倣った凹凸が出現するなら、さらに高濃度印刷部分では紙上に転移したインキ顔料が盛り上がるなら、印刷前後での印刷光沢変化の様子もオフセット印刷の場合と異なる可能性がある。ここでは、グラビア印刷時の用紙の表面粗さと印刷光沢の関係について検討した。

7.2.2.1 光沢度と表面凹凸の測定

印刷物の光沢度の測定は、各試料の全てのグレースケールにおいて行い、JIS P8142 に準拠し、入射角 60 度で測定した。

塗工紙の印刷前後の表面凹凸の測定には、菱化システム社製光干渉型顕微鏡 (マイクロマップ SX520ME 型) を用いた。光干渉型顕微鏡の詳細は“**Appendices 5.光干渉型顕微鏡**”に記載している。20 倍の対物レンズにより wave モードで $800\mu\text{m} \times 620\mu\text{m}$ の領域を CCD カメラで検出した。0.1 μm 以上のうねり成分を除去後、平均粗さを求めた。印刷物の表面凹凸の測定には、グレースケール No.13 の部分を用いた。

7.2.2.2 結果と考察

図 7-3 に表 7-1 中の試料 A～D の各グラビア印刷物のグレースケールにおける印刷光沢を示す。グレースケール No.0 における光沢度はインキの全く転移していない塗工層表面の光沢度を示す。各試料間の印刷光沢を比較すると、試料 B と D が最も高く、次に試料 C

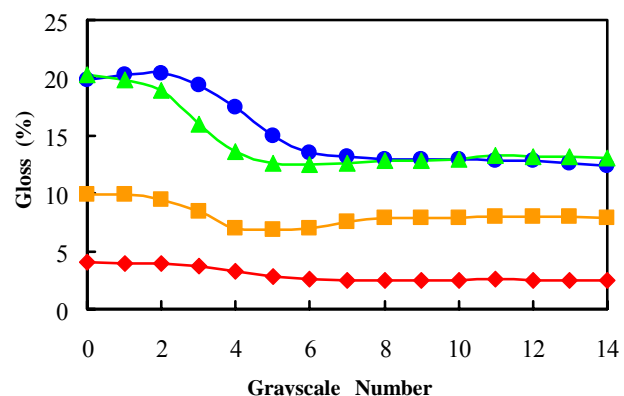


Fig.7-3 Relationship between print gloss and grayscale on gravure prints
Sample A, Sample B, Sample C, Sample D

であり、試料 A が最も低かった。試料 B, D ではカオリンと粒子径の小さい炭酸カルシウムを用いている。この場合には、両者の配合比による差は認められなかった。一方、粒子径の大きい炭酸カルシウムを配合した試料 A, C の光沢度は低く、また配合比の影響も認められた。

グレースケール No.2 から No.6 にかけて印刷濃度の増加によって、印刷光沢が減少していた。また、白紙光沢の高い塗工紙 (試料 B, D)において印刷光沢の減少が大きいことも分かった。そして、グレースケール No.8 以降で各試料とも光沢度はほぼ一定であった。

さらに、実際の印刷面の表面形状を計測するために、光干渉型顕微鏡 (マイクロマップ)を用いた。図 7-4 にマイクロマップによる試料 A の印刷前の塗工面 (グレースケール No.0)と印刷面 (グレースケール No.13) の表面形状計測結果を示す。表面凹凸は右のカラーバーにより色分けされている。各色の分布から、塗工面及び印刷面での粗さにあまり違いがみられないことが分かった。図 7-5 に同様に試料 B の塗工面(グレースケール No.0)と印刷面 (グレースケール No.13) の表面形状計測結果を示す。試料 A と同じく、塗工面及び印刷面の粗さにはあまり違いがみられなかった。しかし、粒子径の大きな炭酸カルシウムを用いた試料 A (図 7-4)と比較すると、粒子径の小さい炭酸カルシウムを用いた試料 B (図 7-5)の表面粗さの変動が小さいことが分かる。図には示さないが、試料 C 及び D の塗工面と印刷面の表面粗さも、試料 A 及び B と同じ傾向であった。

グラビア印刷では版面の凹部 (セル)に低粘度のインキを詰め込み、これを用紙上に転移させる。印刷時には圧胴により加圧されるため、セル同士を仕切っている土手が紙を押し付けてエンボス状になる可能性と、高濃度印刷セル部ではインキ転移量が多く、この部分ではインキ顔料が盛り上がる可能性が考えられた。図 7-3 に示すように、グレースケール No.8 以降では各試料とも光沢度はほぼ一定であり、これらの値の大小はグレースケール No.0 の塗工紙の光沢度の順序と一致していた。さらに、図 7-4, 7-5 の結果からはマイクロマップにより、グラビア印刷前後の平面における表面形状には違いが少なく、塗工層の炭酸カルシウムの粒子径に違いのある塗工紙間で表面形状に大きな違いがみられた。以上の結果から、今回のグラビア印刷物の印刷光沢は、セルの土手によるエンボス効果や印刷後のインキの盛り上がりによる影響はほとんどなく、印刷前の塗工紙の平滑性に大きく依存していることが分かった。

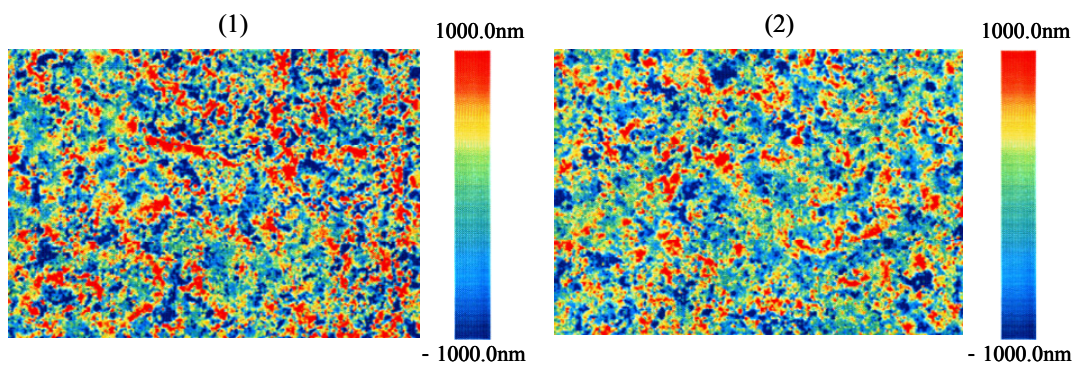


Fig. 7-4 Distribution of surface roughness by micromap
 (1) Sample A (2) Gravure prints of grayscale No.13 on sample A

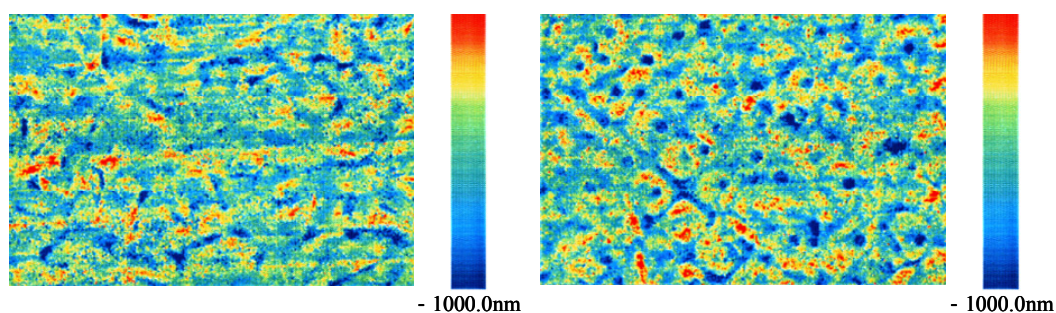


Fig. 7-5 Distribution of surface roughness by micromap
 (1) Sample B (2) Gravure prints of grayscale No.13 on sample B

7.2.3 塗工紙の細孔分布

7.2.3.1 塗工紙の細孔分布の測定

表 7-1 に示した各塗工紙の空隙特性を比較するために、細孔分布を測定した。測定には、水銀圧細孔量測定装置 (島津製作所製オートポア 9200 型)を用いた。

7.2.3.2 結果と考察

紙の液体受容性には当然のことながら紙中の空隙量及び細孔分布が関与する。水銀圧入法により塗工紙中の細孔分布を求めると、 $1\mu\text{m}$ ～数 μm の範囲と $0.1\mu\text{m}$ 以下にそれぞれピークが存在することが知られている[22]。前者は紙層構造中に存在する細孔径であり、後者は塗工層に存在する細孔の分布に対応している。塗工紙の印刷表面はほぼ完全に塗工層で覆われており、印刷時の吸液性は塗工層中に存在する細孔に着目し、議論すればよいことになる。図 7-6 に各試料の水銀圧細孔測定による半径 $0\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲での細孔分布を示す。図 7-6(1)～(3)

はそれぞれカオリン及び炭酸カルシウム含有量が同じで、使用した炭酸カルシウムの粒子径のみが異なる試料の組み合わせである。したがって、これらの図に示したそれぞれの試料間の細孔分布の差は、粒子径の異なる炭酸カルシウムが形成しうる空隙構造の違いに帰属できる。試料 B, D, F ではいずれの場合も細孔半径 $0.05\mu\text{m}$ 付近にピークが存在し、しかも炭酸カルシウムの配合量が低下するにしたがって、ピーク強度が低下した。また電子顕微鏡からは、平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムは均一に分散することなく、多数の粒子が凝集して、いわゆる二次粒子を形成している[23]。そして、二次粒子内に無数の細孔が形成される。したがって、このピークは平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムが集合して形成した細孔であると考えられる。一方、粒子径の大きな炭酸カルシウムは単位重量当たりの表面積が小さく、相対的に細孔を形成する能力が小さいため、炭酸カルシウムの配合割合が高いほど、この範囲での細孔ピークが不鮮明になると考えられる。

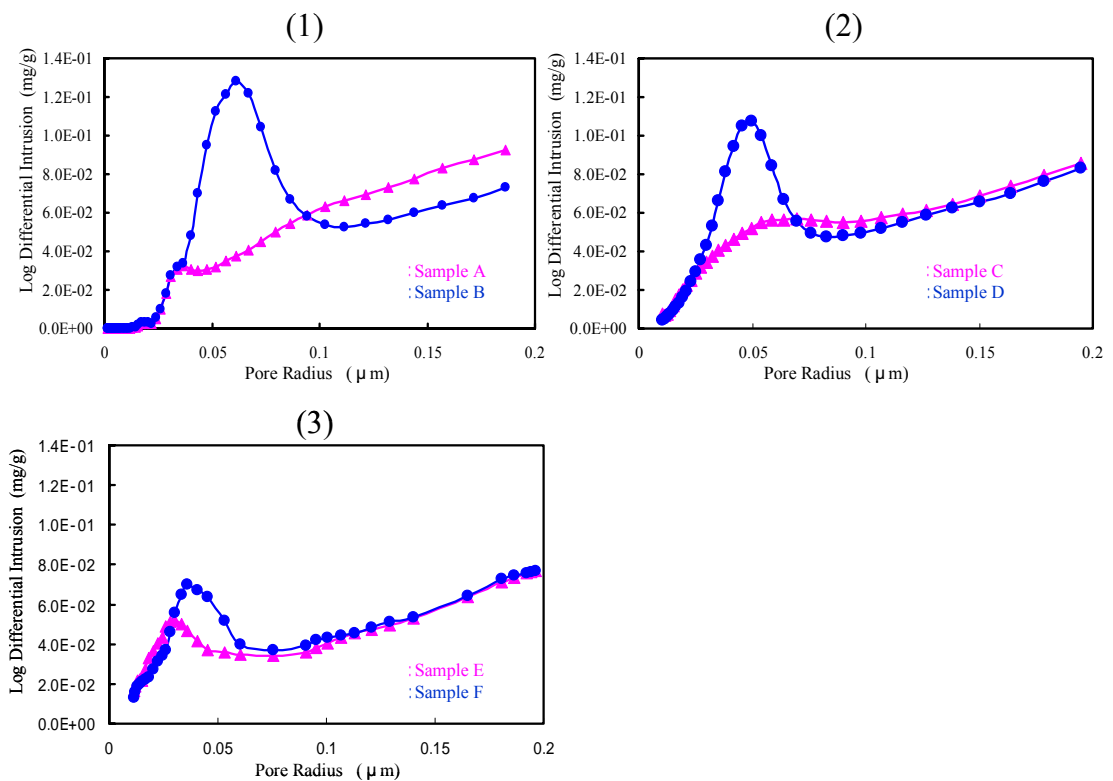


Fig.7-6 Pore distribution of coated papers
 (1) Sample A and Sample B (2) Sample C and Sample D (3) Sample E and Sample F

7.2.4 ブリストー法による吸液特性

7.2.4.1 塗工紙の吸液性の測定

表 7-1 に示した各塗工紙の吸液特性評価に、ブリストー試験器 (熊谷理機工業製 No.2072- I 型)を用いた。ブリストー試験器, データ処理法などについては“**第 1 章 1.5.2 液体動的吸収試験器(ブリストー試験器)**”に記述してある。

7.2.4.2 結果と考察

ブリストー法による表 7-1 に示した試料 A~F の測定結果を図 7-7 (1)~(3)に示す。塗工顔料の配合割合が同じで、塗工顔料中の炭酸カルシウムの粒子径のみが異なる試料同士を比較するため、それぞれ試料 A と B, C と D, E と F の組み合わせでまとめている。

第 1 章の図 1-10 に示すように、水を非塗工紙に接触させた場合、吸収時間の平方根と水の転移量 V とは図 1-11 に示すような関係になる。紙にサイズ処理(滲み止め)すると、水が紙繊維の表面を濡らしてから吸収が始まるまでの時間、すなわち濡れ時間 T_w が現れる。しかし、図 7-7 に示される塗工紙の測定結果からは明確な濡れ時間は認められなかった。

図 7-7 (1)~(3)の吸収時間の平方根 (横軸)に対する水の吸収量 (縦軸)のプロットはいずれも直線となった。この直線の勾配を吸収係数といい、水の吸収速度を表す指標となる。直線の勾配が大きいほど水の浸透性が高い。それぞれの組み合わせで比較すると、炭酸カルシウムの粒子径の小さい試料の水の浸透性がいずれも高かった。特にカオリン配合量が少なく、炭酸カルシウム配合量が多い試料 A, B 間の差が顕著であった。一方で試料 C, D 間及び E, F 間での浸透性の差は小さかった。これらの結果は、図 7-6 に示される細孔分布の違いによるものと考えられる。

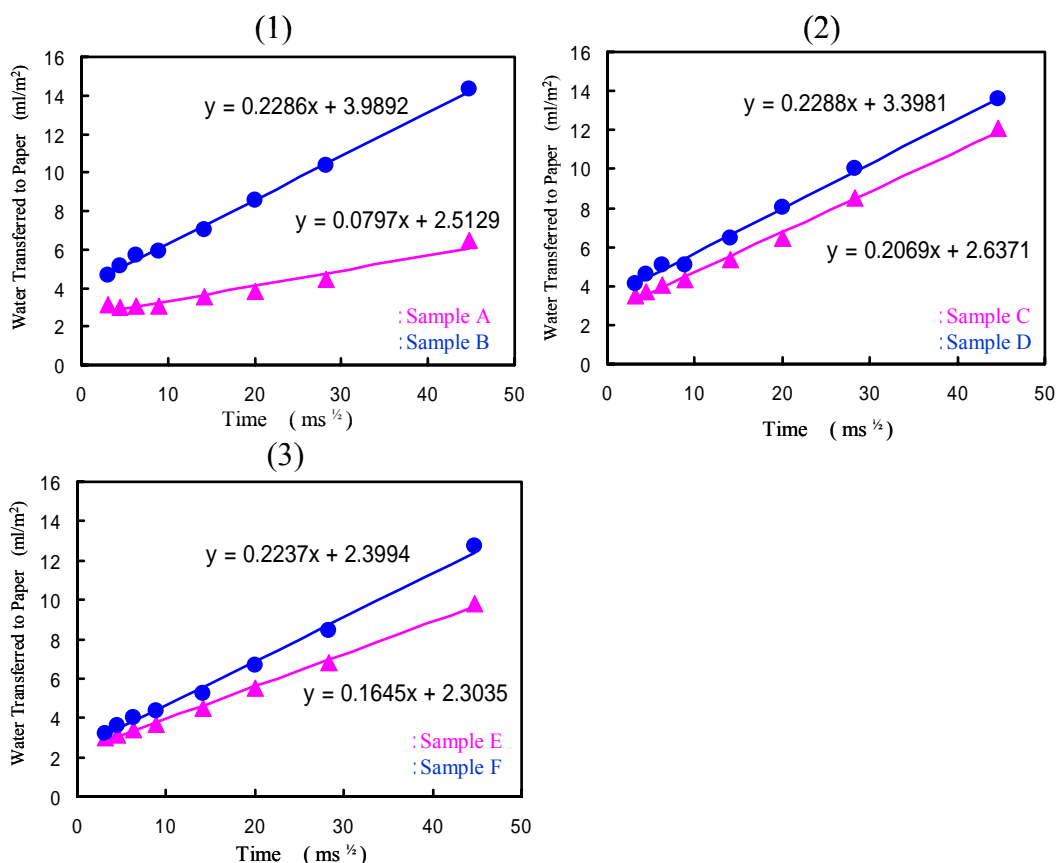


Fig.7-7 Amount of water transferred to the coated papers on a square-root time scale
 (1) Sample A and Sample B (2) Sample C and Sample D (3) Sample E and Sample F

7.3 EPMA による塗工紙印刷表面のマッピング分析

グラビア印刷面の表面形状とインキの吸収特性を変化させるために作製した、炭酸カルシウムの種類及び配合比率を変えた塗工紙へ、実際にグラビア印刷を行った。そして、EPMA により塗工紙の表面形状の違いによるインキ顔料の分布を観察した。

7.3.1 実験

7.3.1.1 実験試料

“7.2 塗工紙の構造と印刷適性との関係”に用いた表 7-1 に示す試料 A~D 上に 7.2 と同様の条件で印刷したグラビア印刷物のグレースケール No.13 からそれぞれ採取して用いた。

7.3.1.2 EPMA 測定

EPMA は波長分散型検出器を装備した日本電子製 JXA-8100 型 EPMA を用いた。塗工紙試料に対し約 10nm の厚さに Au を蒸着後、SiK α 線、CaK α 線及び CuK α 線により 150 μ m \times 100 μ m 領域を加速電圧 20kV、ビーム電流 5×10^{-8} A の条件でマッピング分析した。EPMA の原理及び特長に関する説明は“**Appendices 2. EPMA**”に記載してある。

7.3.2 結果及び考察

7.3.2.1 炭酸カルシウムの粒子径の違い

図 7-8 に試料 A のグレースケール No.13 におけるグラビア印刷物表面の反射電子像 (BSE 像)と Si, Ca 及び Cu のマッピング像を示す。Si のマッピング像は塗工層中のカオリン, Ca のマッピング像は炭酸カルシウム, Cu のマッピング像はグラビアインキ中の顔料 (フタロシアニンブルー)の分布をそれぞれ示している。各マッピング像の元素濃度 (%)は右のカラーバーにより表し, マッピング像における平均元素濃度 (%)をカラーバーの下に示した。グレースケール No.13 の印刷物表面ではグラビアインキが塗工紙上にかなり転移しているはずであるが, 反射電子像ではインキの分布は確認できず, 単に塗工層の表面構造を表した像として観察された。その理由は, グラビアインキの平均原子量に比べてカオリンと炭酸カルシウムの平均原子量がかなり大きく, 反射電子像では塗工顔料だけが明るく観察されたためである。しかし, 反射電子像からは塗工層中のカオリンと炭酸カルシウムのそれぞれの組成分布までは観察することができない。カオリンと炭酸カルシウムの分布状態を観察するためには, Si と Ca のマッピング像を比較する必要がある。図 7-8 に示す試料 A は炭酸カルシウムがカオリンに比べて多く配合されているが, 表面の Ca の平均元素濃度は配合割合から算出される値よりも高くなっていた。さらに, 炭酸カルシウムの分布には濃度ムラがあり, 濃度の高い部分と反射電子像の白い部分はかなり一致した。そして, 高濃度部分の広がりには炭酸カルシウムの粒子径に近い大きさであった。また, 反射電子像の黒い部分は塗工層表面のくぼみと考えられるが, Cu の濃度の高い箇所は, 反射電子像で黒く観察されている箇所と一致した。このことから, グラビアインキはこのくぼみ部分に多く押し込められていると考えられた。

図 7-9 に試料 B のグレースケール No.13 におけるグラビア印刷物表面のマッ

ピング分析結果を示す。試料 A と比較して、反射電子像に大きなくぼみは存在せず、Ca もほぼ一定濃度で均一に全面に分布していることが分かった。また、Cu の検出強度の強い部分と反射電子像のくぼみとは必ずしも一致していなかった。

炭酸カルシウムの配合が多い塗工カラーから作製した塗工紙の観察結果から次のことが分かる。炭酸カルシウムの粒子径が大きいと反射電子像観察により示されるように表面にくぼみが多く存在する。一方、液体の吸収性を支配する細孔量は少なく(図 7-6(1)), インキの吸収速度も遅かった(図 7-7(1))。その結果、インキは表面くぼみ部分に長く充填され、なかなか塗工層内部に吸収されない。印刷後のグラビアインキの乾燥は“1.2.2.3 インキ乾燥”で説明したように、溶剤の蒸発によるものである。溶剤の蒸発とは印刷直後インキから直接蒸発する場合と一旦紙中に吸収されてから蒸発する場合がある。試料 A の場合、インキからの蒸発が主流と考えられ、塗工層表面くぼみ中に充填したインキ顔料がそこに多く残存することになる。

一方、炭酸カルシウムの粒子径が小さいと、反射電子像に示されるように大きなくぼみは観察されず、塗工層中の Si, Ca の濃度分布も比較的均一だった。一方で、塗工層上に残存するインキ顔料濃度を表す Cu 濃度分布には試料 A と同様のムラが認められた。この試料の塗工層中の細孔量は多くかつ細孔径は分布を持つ。したがって、液体吸収速度にも局所的なばらつきがあり、インキの吸収速度は一定でないことが分かる。

以上のことから、図 7-2 に示す高濃度インキ転移領域(この場合グレースケール No.13)でも、局所的にはインキのムラが存在することが分かった。

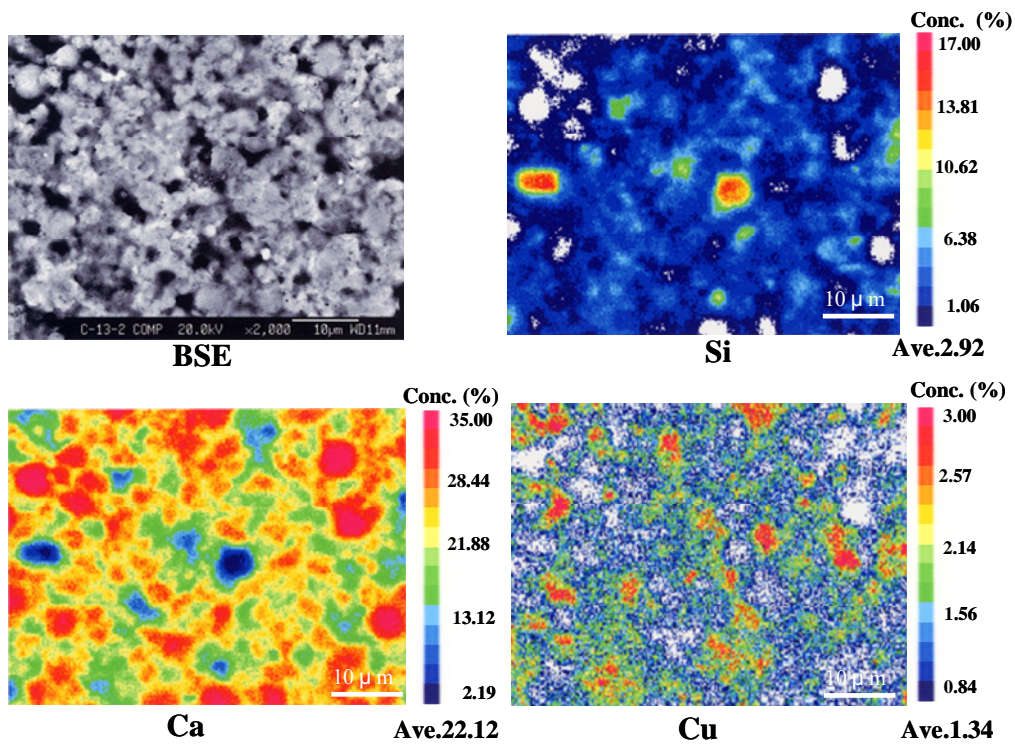


Fig.7-8 Comparison of the backscattered electron image (BSE) and Cu, Si and Ca mapping images of the gravure print (Grayscale No.13) on sample A

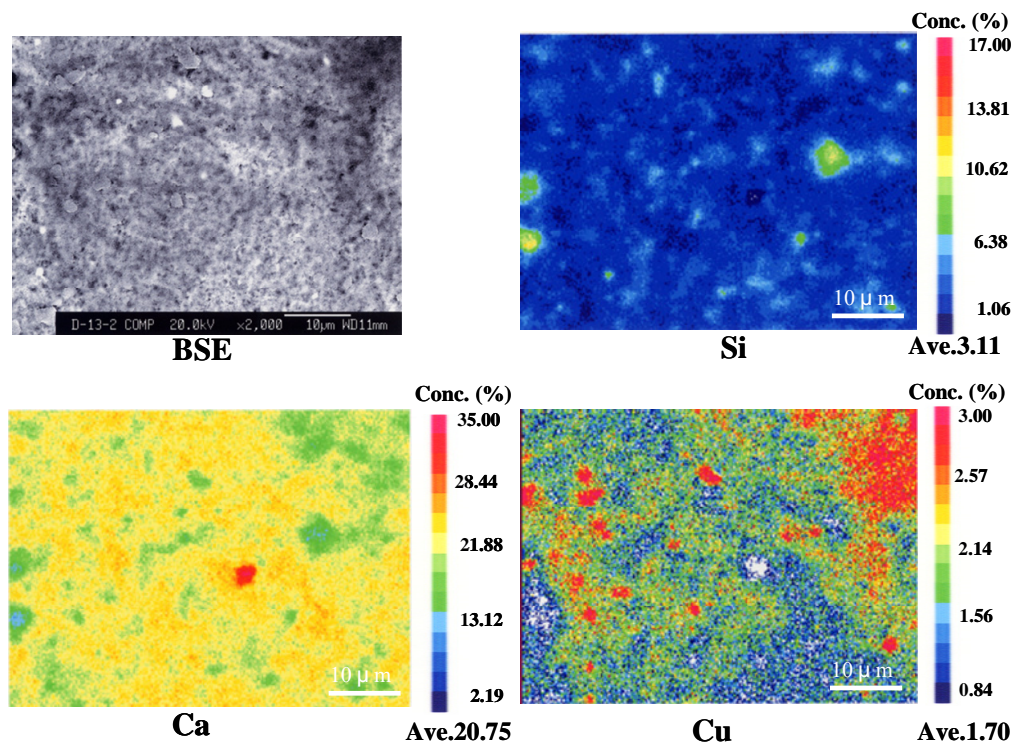


Fig.7-9 Comparison of the backscattered electron image (BSE) and Cu, Si and Ca mapping images of the gravure print (Grayscale No.13) on sample B

7.3.2.2 塗工顔料の配合の違い

図 7-10 に試料 C のグレースケール No.13 におけるグラビア印刷物表面のマッピング結果を示す。図 7-8 に示す炭酸カルシウム配合割合が 80% の試料 A の反射電子像では、多くのくぼみが観察されたが、炭酸カルシウム配合割合が 50% の試料 C では反射電子像に試料 A に見られるような大きなくぼみは確認できなかった。そして、試料 A と C における Si と Ca の平均濃度の比 (Si/Ca) はそれぞれ 0.132 と 0.645 であり、試料 C の (Si/Ca) の値は試料 A の約 5 倍であり、配合割合の増加以上に高くなっていた。試料 E と F の表面を XPS (X 線光電子分光法) で分析すると、炭酸カルシウム 20% 配合されているにもかかわらず、Ca がほとんど検出されなかった。カオリンは扁平な粒子であり、第 4 章で述べたように、塗工層に対して平行に近い状態で積層すると考えられる。試料 C の (Si/Ca) 値が高く、XPS 測定で Ca 検出量が少ないという結果は、カオリン配合割合が多くなると塗工層表面にはカオリンの存在割合が配合比よりも大きくなることを示している。また、試料 C の Cu 分布にもムラがみられたが、図 7-10 の反射電子像には図 7-8 の試料 A に見られるような塗工層表面にくぼみがほとんど観察されないことから、グラビアインキがくぼみ中に押し込められたとは考えにくい。Cu のマッピング像の赤色は塗工層表面に転移したインキ顔料の多い部分であるので、図 7-9 で議論した場合と同様に転移するインキ量は局所的には不均一であると考えられる。

図 7-11 に試料 D のグレースケール No.13 のグラビア印刷物表面のマッピング分析結果を示す。反射電子像の中央部の上下方向には他の試料では見られなかった亀裂が確認された。この亀裂付近は、Si、Ca 及び Cu のマッピング像全てで濃度の低い部分として観察されている。このことから、凹んだ形状のため検出器との角度の変化により、この部分の各元素の検出効率が落ちた結果である。くぼみの理由として、グラビアセルの土手部分が印圧により押し込められて発生した可能性があるが、ここでの議論に対する本質的な問題ではない。また、反射電子像で検出された粒子 (黄色矢印) から銅が強く検出されたことからインキ顔料の凝集体と考えられ、亀裂部分に単に付着しただけと考えられる。亀裂の部分を除くと、試料 B (図 7-4) と同様に Si と Ca はほぼ均一に分布しているのに対して、Cu は不均一に分布していた。このように炭酸カルシウムの粒子径が小さい場合 (試料 B 及び D) では、塗工顔料の配合割合が異なっても塗工層表面

にくぼみはないが、これまでの議論と同様にインキ顔料に局所的なムラがみられるということになる。

以上の結果から、塗工層表面のくぼみを減少させるには、炭酸カルシウムの粒子径を小さくすることが効果的であることが分かる。しかし、くぼみの存在の有無にかかわらず、目視では十分にインキが転移している試料 A~D のグレースケール No.13 でも $50\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ の測定領域内でインキ顔料はいずれの場合も局所的には不均一に分布していることが示された。

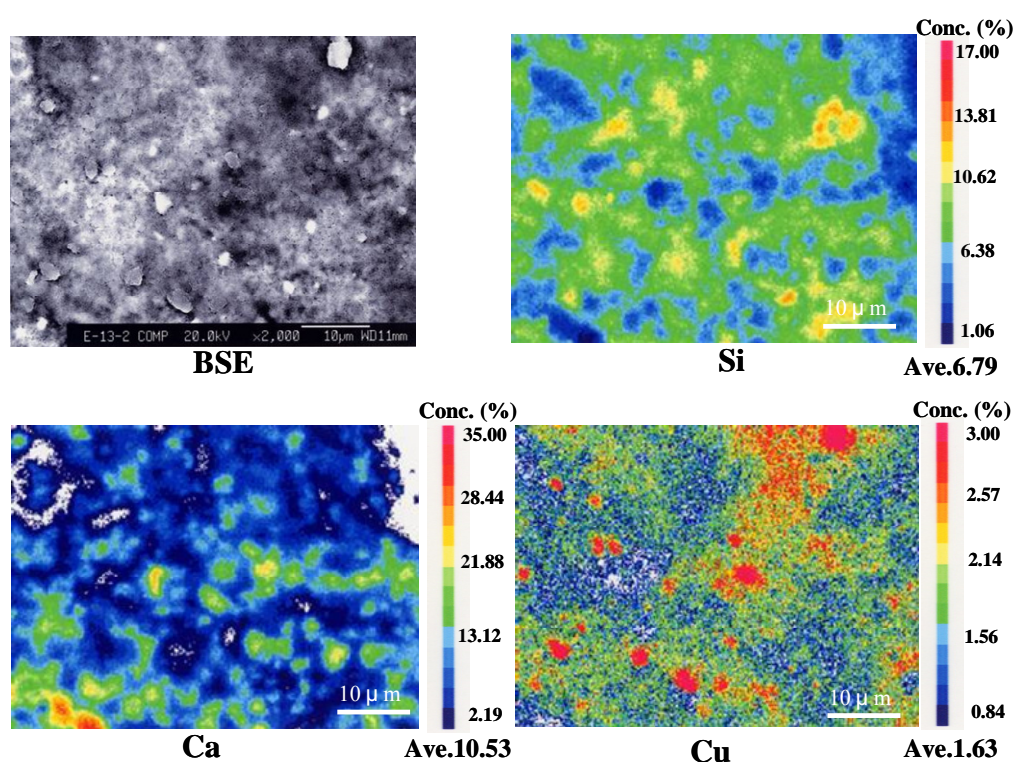


Fig.7-10 Comparison of the backscattered electron (BSE) image and Cu, Si and Ca mapping images of the gravure print (Grayscale No.13) on sample C

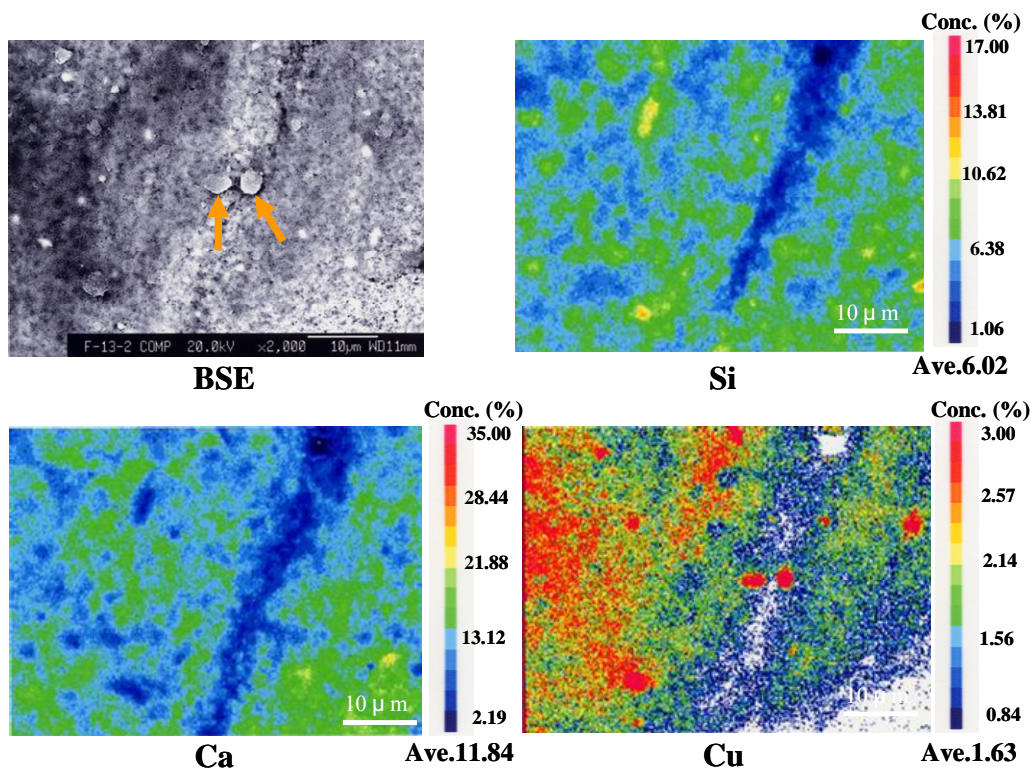


Fig.7-11 Comparison of the backscattered electron image (BSE) and Cu, Si and Ca mapping images of the gravure print (Grayscale No.13) on sample D

7.4 TOF-SIMS による塗工紙上のビヒクル分布の分析

塗工紙上に印刷した場合，第 2 章で記述した四酸化オスミウム (OsO_4)による化学修飾を行うと，インキビヒクルだけでなく塗工層のバインダー成分であるスチレン-ブタジエンラテックスにもオスミウムが付加する[24]ため，インキビヒクルの表面分布の観察にオスミウム化学修飾法を用いることができない。そこで塗工紙上のインキビヒクルの観察に TOF-SIMS によるイメージング分析を行った。TOF-SIMS の説明は“**Appendices 4.TOF-SIMS**”に示してある。

7.4.1 実験

7.4.1.1 実験試料

“7.2 塗工紙の構造と印刷適性との関係”に用いた表 7-1 に示す試料 A～D と PET フィルム上に 7.2 と同様の条件で印刷したグラビア印刷物からそれぞれ採取して用いた。

7.4.1.2 TOF-SIMS 測定

TOF-SIMS の測定には、アルバック・ファイ（株）製 TRIFTTM II を用いた。ガリウムイオンを加速電圧 15kV, ビーム電流 600pA で測定領域 60 μ m \times 60 μ m に 5 分間照射することにより質量スペクトルを得た。また、ガリウムイオンを加速電圧 15kV, ビーム電流 600pA で測定領域 150 μ m \times 150 μ m に 5 分間照射することにより各々の二次イオンイメージング像を得た。

7.4.2 結果及び考察

7.4.2.1 質量スペクトル

図 7-12 に代表例として、インキビヒクル、試料 C の塗工紙及び試料 C に印刷したグラビア印刷物（グレースケール No.13）の+イオンの質量スペクトルを示す。インキビヒクルから検出され、塗工紙からは検出されないインキビヒクルに関するフラグメントイオンとしては、赤丸で囲んだ $C_9H_{11}O^+$ (135amu)及び $C_{14}H_{13}O^+$ (197amu)があった (図 7-12(A))。そして、グラビアインキで塗工紙に印刷した印刷物の質量スペクトルからは、塗工紙及びインキビヒクル由来のフラグメントイオンに加えて、インキ顔料であるフタロシアニン由来のフラグメントイオンとして青丸で囲んだ Cu^+ (63amu)が確認できた (図 7-12(C))。なお、他の試料 (試料 A, B 及び D)の場合でも同じ傾向であった。

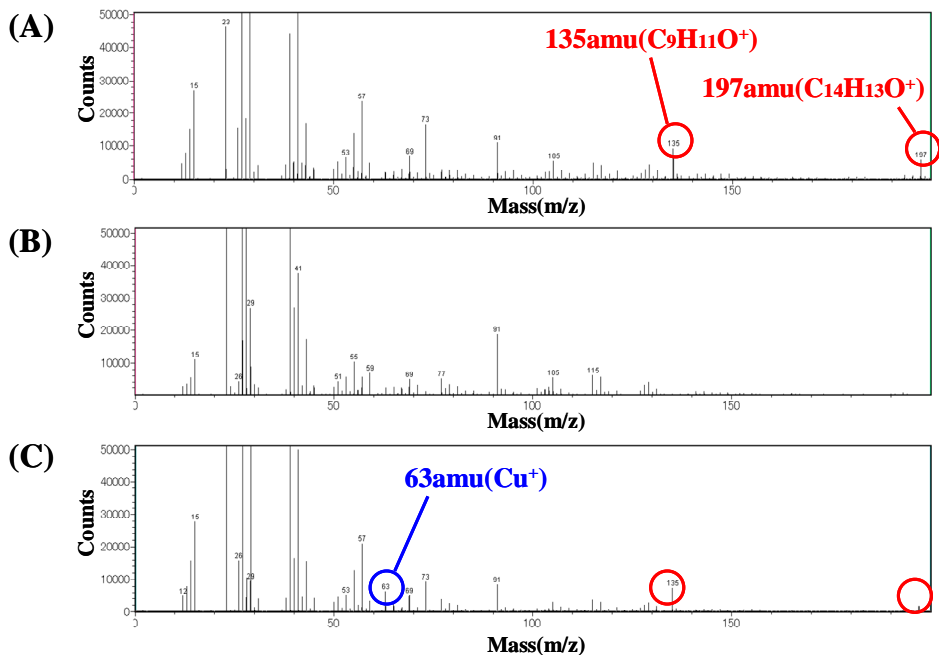


Fig.7-12 Positive ion mass spectra by TOF-SIMS
 (A) Ink vehicle (B) Sample C (C) Gravure prints (Grayscale No.13) on sample C

7.4.2.2 TOF-SIMS によるイメージング像

図 7-13 に試料 A のグレースケール No.13 の塗工顔料のカオリン由来の Si⁺(28amu), 炭酸カルシウム由来の Ca⁺(40amu), グラビアインキ顔料由来の Cu⁺(63amu)及びグラビアインキビヒクル由来の C₉H₁₁O⁺ (135amu) の TOF-SIMS によるイメージング像を示す。明るい部分が検出強度の高い部分を示し、暗くなるに従って検出強度が弱くなる。Si⁺及び Ca⁺のイメージング像において両者はほぼ同じ分布を示した。グレースケール No.13 においてもインキが転移していない部分があり、TOF-SIMS では塗工層が表面に露出している部分として存在することが分かった。逆に Cu⁺のイメージング像からインキ顔料の分布はコート層の露出していない部分と一致した。しかしながら、C₉H₁₁O⁺ のイメージング像から、インキビヒクルはインキ顔料の分布とは異なり、ほぼ全面に分布していることが分かった。この結果は、TOF-SIMS で検出される 1nm の最表面ではインキ顔料とインキビヒクルでは分布に違いがあることを示している。

図 7-14 に試料 B のグレースケール No.13 の各イメージング像を示す。試料 A とは異なり、矢印で示されたグラビアセルの土手の部分が Si⁺及び Ca⁺のイメージング像で明るい部分として観察された。それ以外にも塗工層が露出した部分が見られた。この結果は図 7-2 の光学顕微鏡像の観察結果と一致した。また、

図 7-13 と同様に、 Cu^+ の分布は塗工層の露出していない部分を表した。 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$ のイメージング像では、インキビヒクルは全面を被覆していたが、塗工層の露出した部分のインキビヒクルはわずかに少ない結果を示した。この理由として、図 7-7 (1)に示したように、試料 B の吸液性は試料 A よりも大きいことから、インキビヒクルの深さ方向への浸透が速く、横方向への広がりが少なかったためと考えられた。

図 7-15 及び図 7-16 に試料 C と D それぞれのグラビア印刷物のグレースケール No.13 の Cu^+ 及び $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$ のイメージング像を示す。試料 C と D も試料 A と B と同様に、塗工層の露出した部分と Cu^+ の検出されない部分は一致したため、 Si^+ 及び Ca^+ のイメージング像は省略した。図 7-15 及び図 7-16 共に、試料 A と同じようにインキ顔料の検出されない部分 (白矢印)が認められたが、この部分にもインキビヒクルは分布していた。

これらのイメージング分析の結果から、グラビアインキにおいて塗工紙にセットするまでの時間の中でインキビヒクルだけが横方向に広がる傾向にあると考えられる。

図 7-17 に PET フィルムに印刷したグラビア印刷物のグレースケール No.13 の Cu^+ 及び $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$ のイメージング像を示す。この場合、塗工紙とは異なり、ほとんど Cu^+ が検出されなかった。塗工紙に印刷した場合には、インキビヒクルは塗工層中に浸透するが、基材が PET では、インキは基材に浸透せず、蒸発のみにより乾燥する。塗工紙表面ではビヒクルが浸透するため、顔料成分が表面に露出するが、PET ではビヒクルは PET 表面に残り、乾燥過程で印刷物表面を完全に覆ってしまうため、顔料成分の銅がほとんど検出されなかったと考えられる。

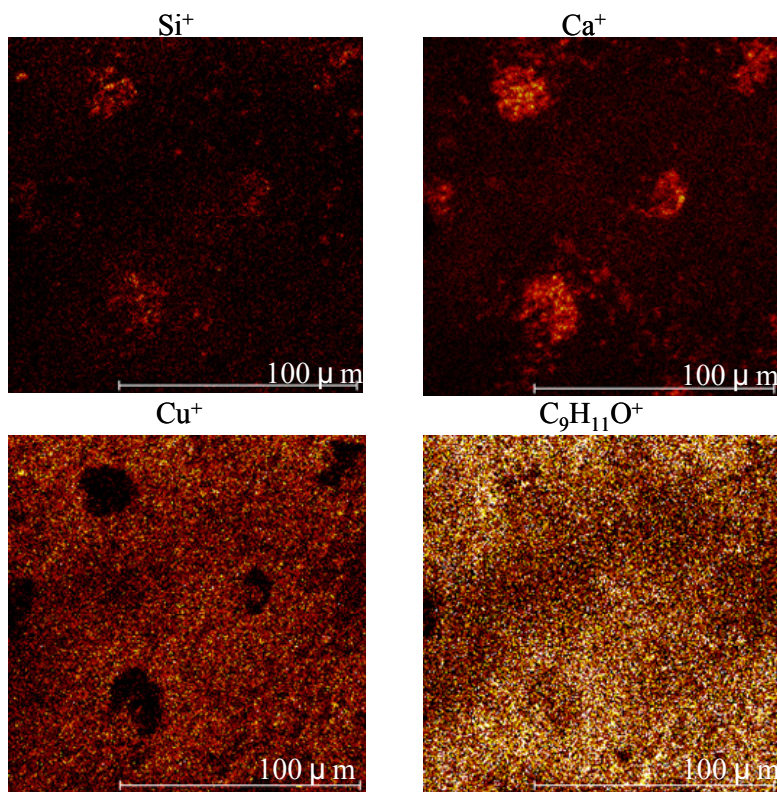


Fig.7-13 TOF-SIMS images of gravure prints (Grayscale No.13) on sample A

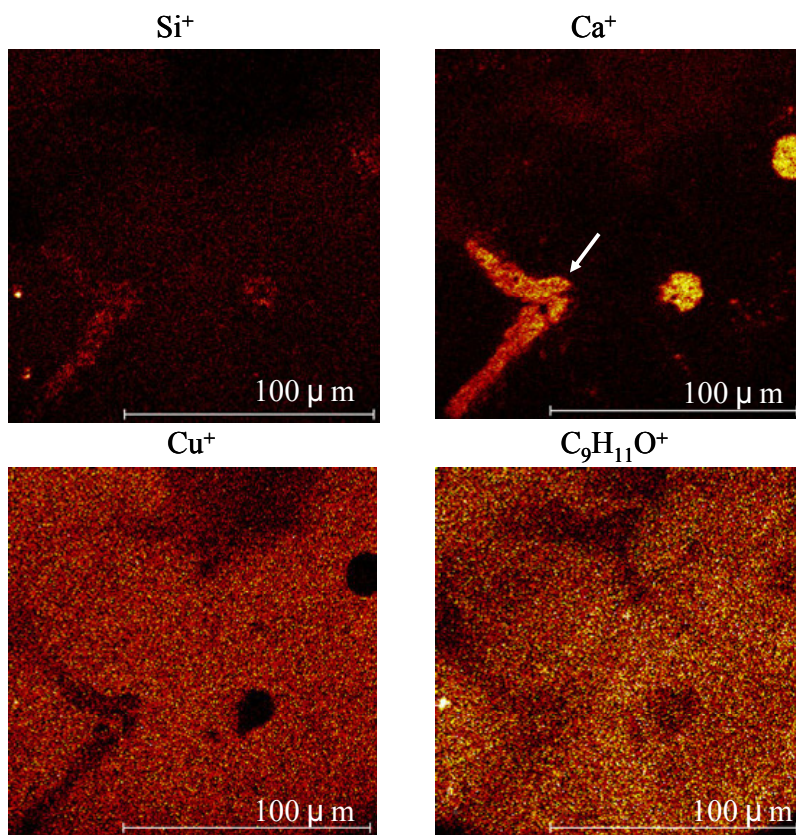


Fig.7-14 TOF-SIMS images of gravure prints (Grayscale No.13) on sample B

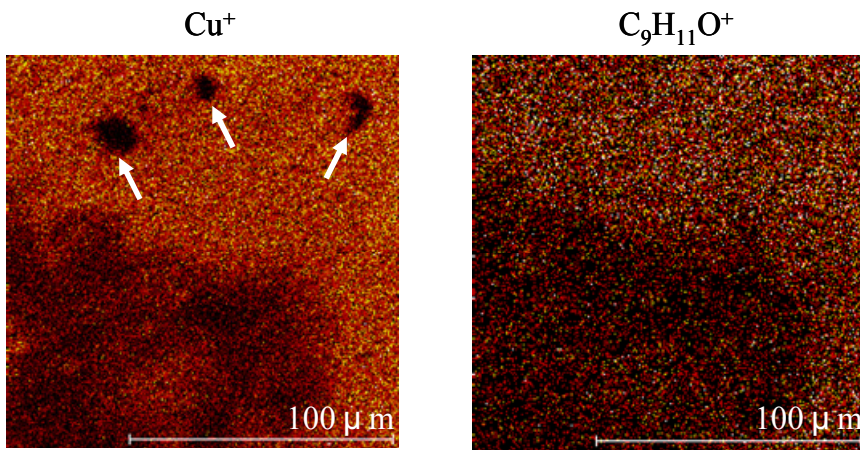


Fig.7-15 TOF-SIMS images of gravure prints grayscale No.13 on sample C

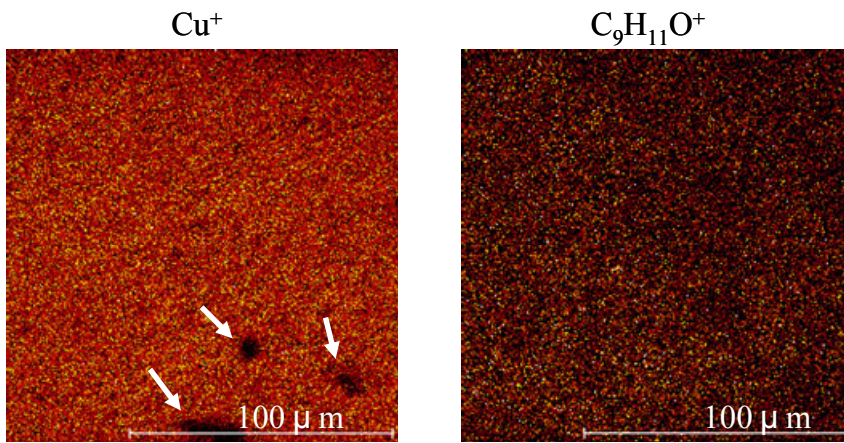


Fig.7-16 TOF-SIMS images of gravure prints grayscale No.13 on sample D

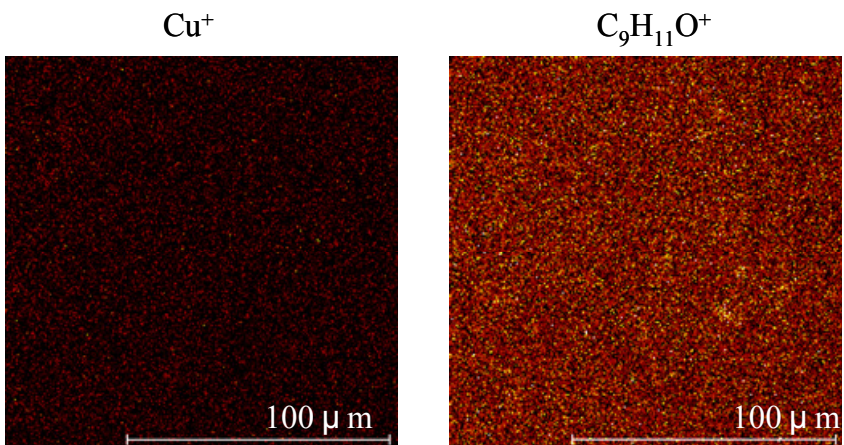


Fig.7-17 TOF-SIMS images of gravure prints grayscale No.13 on PET

7.5 XPS によるグラビアインキの浸透性の評価

紙への吸液特性の一般的な試験法として、接触角法[25,26]、超音波動的浸透測定法[27]、ブリストー法[28-33]などがある。ブリストー法による塗工紙の吸液特性については本章の前半で扱っており、顔料の組成、種類の異なる塗工紙への水の吸収速度の違いを求めている。ここでは、実際に印刷したインキの浸透性を評価するための測定方法として XPS を用いた。すなわち、グラビア印刷物表面の XPS による相対強度 ($\text{Cu}_{2p}/\text{C}_{1s}$) から得られたインキ顔料の露出率の違いにより、グラビアインキの浸透性を評価した。

7.5.1 実験

7.5.1.1 試料

“7.2 塗工紙の構造と印刷適性との関係”に用いた表 7-1 に示す試料 A～F 上に 7.2 と同様の条件で印刷したグラビア印刷物(グレースケール No.0～No.14)からそれぞれ採取して用いた。

7.5.1.2 XPS による X 線光電子スペクトルの測定

各グレースケールのグラビア印刷物表面の光電子分光測定は XPS (パーキンエルマー社製 PHI-5600ci 型)を用い、X 線源として 1253.6eV の $\text{MgK}\alpha$ 線を 15kV-200W の出力で使用した。測定時の真空度は約 10^{-6} Pa, 分析面積は $800 \mu\text{m}\phi$, 光電子の取り込み角度を 45° として各試料の測定を行った。定量モード(パスエネルギー58.7eV ステップ幅 0.5eV)により C_{1s} (結合エネルギー: 280～295eV), Si_{2p} (結合エネルギー: 100～115eV)及び Cu_{2p} (結合エネルギー: 935～970eV)のそれぞれの領域におけるピーク面積を求めて各々の相対強度 ($\text{Si}_{2p}/\text{C}_{1s}$), ($\text{Cu}_{2p}/\text{C}_{1s}$)を算出した。高分解能モード(パスエネルギー5.85eV ステップ幅 0.05eV)により高分解能 C_{1s} スペクトル(結合エネルギー: 275～300eV)も測定した。

7.5.2 結果と考察

7.5.2.1 グレースケールの XPS 相対強度

図 7-18 に試料 A 及び B のグレースケール No.0, No.6 及び No.11 の高分解能 C_{1s} スペクトルを代表例として示す。グラビア印刷ではセル中に充填された低

粘度インキが紙に転移されて画像を形成する。これまでの EPMA を用いた Cu のマッピング像及び TOF-SIMS による Cu のイメージング像から、たとえインキが大量に紙に転移した場合でもインキ顔料の分布は不均一であることが示された。ここで図 7-1 のグレースケールの各スケールを拡大して観察した結果、グレースケール No.0 はインキの転移していない塗工紙表面、No.6 はインキが塗工紙を約 70%被覆した印刷物、No.11 はインキが塗工紙表面の 90%以上を被覆した印刷物であった。試料 A と B 共にグレースケールが大きくなると 290eV 付近の塗工顔料の炭酸カルシウム由来の炭酸 (CO_3)ピーク強度(赤矢印)は減少し、285eV 付近のインキビヒクル及びフタロシアニンブルー由来の炭化水素 (C-H) のピーク強度(青矢印)が増加した。そして、C1s 全体のピーク面積もグレースケールにより異なっていた。また、他の試料の塗工紙においても、高分解能 C1s スペクトルはグレースケールが大きくなるに従って、285eV 付近の炭化水素のピーク強度が増加した。

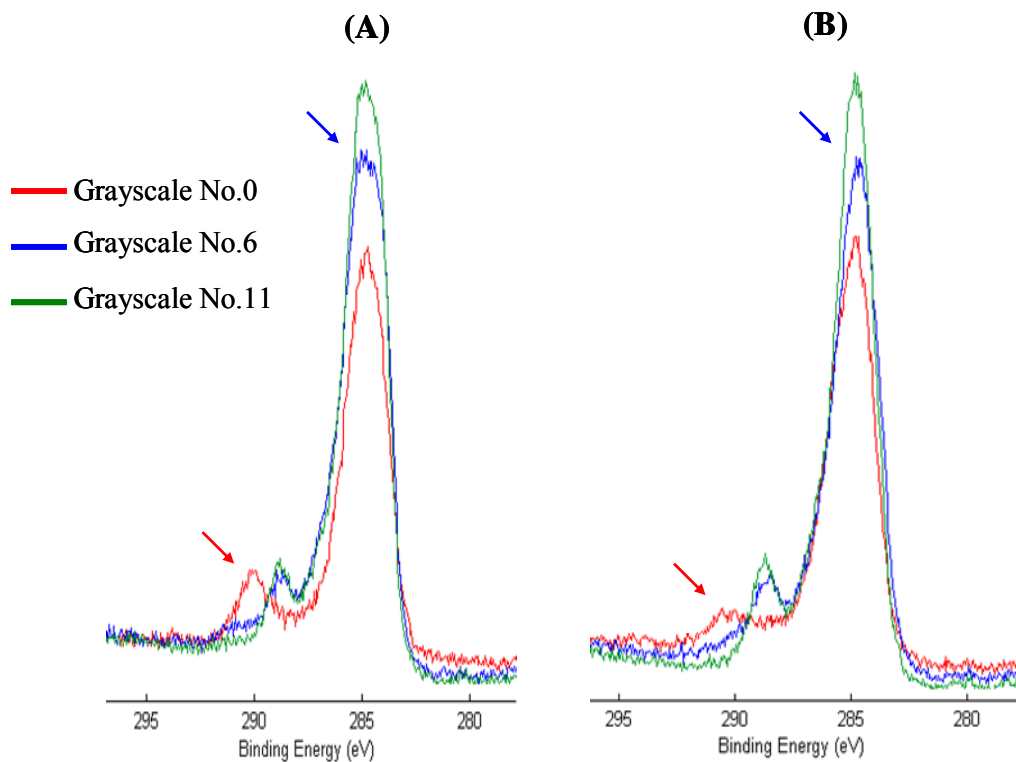


Fig.7-18 High resolution spectra of C1s
(A) Sample A (B) Sample B

図 7-19 に試料 A 及び B における相対強度 (Si_{2p}/C_{1s}) 及び相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) とグレースケールの関係を示す。 Si_{2p} の強度は塗工層中のカオリン、 Cu_{2p} の強度はインキ顔料中のフタロシアニンブルーに由来する。 C_{1s} の強度は、塗工層のバインダー (SB ラテックス) 及び炭酸カルシウムとインキのビヒクル及びフタロシアニンブルーに由来するが、図 7-18 に示されたようにグレースケールにより強度は変動する。

試料 A 及び B の相対強度 (Si_{2p}/C_{1s}) はグレースケール No.0 の塗工層表面において最も高く、グレースケールが大きくなるにつれて減少した。グレースケールが大きくなるに従い、印刷濃度が高くなり塗工層表面をインキが被覆する割合が増える。そして、試料 A における相対強度値はグレースケール No.9 以降で、また試料 B ではグレースケール No.8 以降でほぼ一定になった。相対強度 (Si_{2p}/C_{1s}) が一定に収斂したグレースケール領域では、インキの塗工紙表面への被覆割合も一定値に達したと考えられる。また、図 7-3 のグレースケールと光沢の関係を示したグラフにおいて光沢がグレースケール No.8 以降で一定となった結果とも一致していた。そして、図 7-2 に示したように、グレースケールが No.9 以降においても塗工層が露出した部分が存在するため相対強度 (Si_{2p}/C_{1s}) は 0 とはならない。もう一方の相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) はグレースケールが大きくなるに従い増加し、その後少し減少する傾向がみられた。また、試料 A と B を比較すると、相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) はかなり異なっていた。特に、グレースケールの大きい領域で顕著であった。

図 7-20 に試料 C 及び D、図 7-21 に試料 E 及び F における相対強度 (Si_{2p}/C_{1s}) 及び (Cu_{2p}/C_{1s}) とグレースケールの関係をそれぞれ示す。図 7-19 の試料 A、B と同様に試料 C、D、E 及び F においてもグレースケール No.8 以降において、相対強度 (Si_{2p}/C_{1s}) は 0 に近く、インキが塗工紙表面のほぼ全域を被覆したと考えられた。

図 7-18 に示したように、グレースケール No.8 までの相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) の C_{1s} 成分はインキビヒクル及びインキ顔料だけでなく、塗工層のバインダーと炭酸カルシウム由来の炭素も含むため C_{1s} 強度はグレースケールによって変化する。しかし、インキが塗工表面のほぼ全域を被覆しているグレースケール No.9 以降の相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) における C_{1s} 成分はインキビヒクル及びインキ顔料に由来する炭素がほとんどと考えられる。実際に、ここに図示してはいないが、

グレースケール No.9~No.14 の C_{1s} 強度はほぼ一定の値であった。

以上のことから、最表面に露出したインキ顔料の量はグレースケール No.9 以降の相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) を用いて評価できると考えられた。したがって、各試料のグレースケール No.9 以降の相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) の違いは、そのまま最表面上のインキ顔料の量の違いということになる。

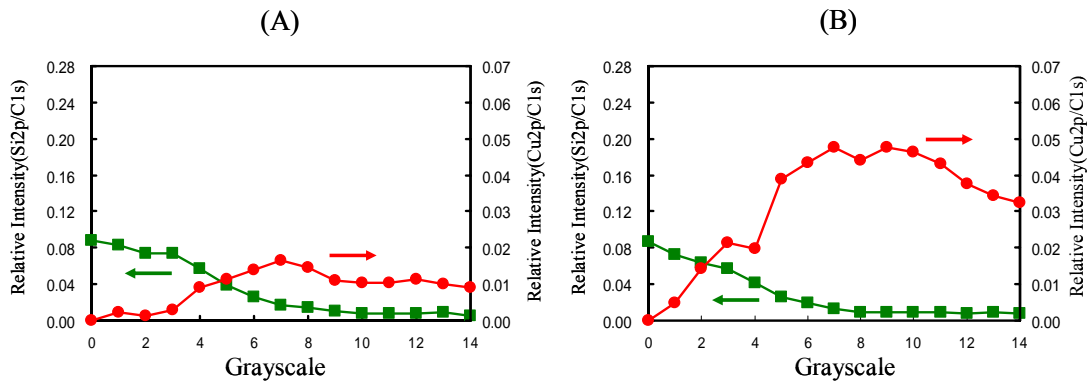


Fig.7-19 Plots of the relative intensity (Si_{2p}/C_{1s}) (green), (Cu_{2p}/C_{1s}) (red) against grayscale
(A) Gravure printing on sample A (B) Gravure printing on sample B

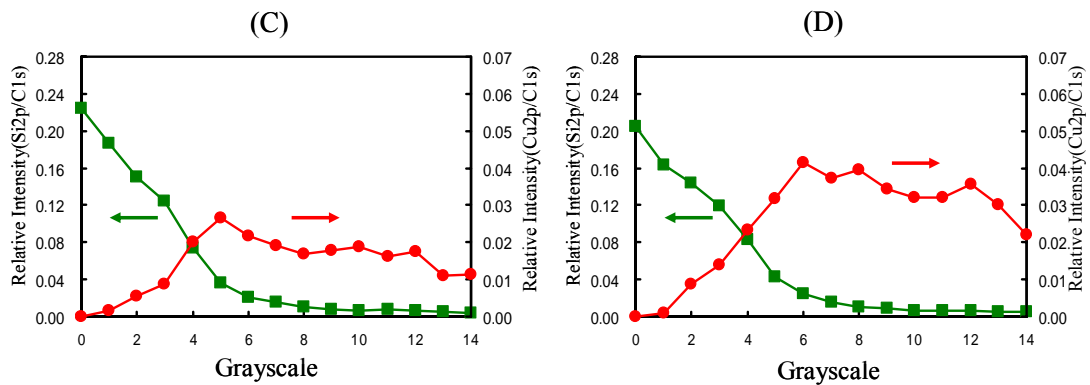


Fig.7-20 Plots of the relative intensity (Si_{2p}/C_{1s}) (green), (Cu_{2p}/C_{1s}) (red) against grayscale
(C) Gravure printing on sample C (D) Gravure printing on sample D

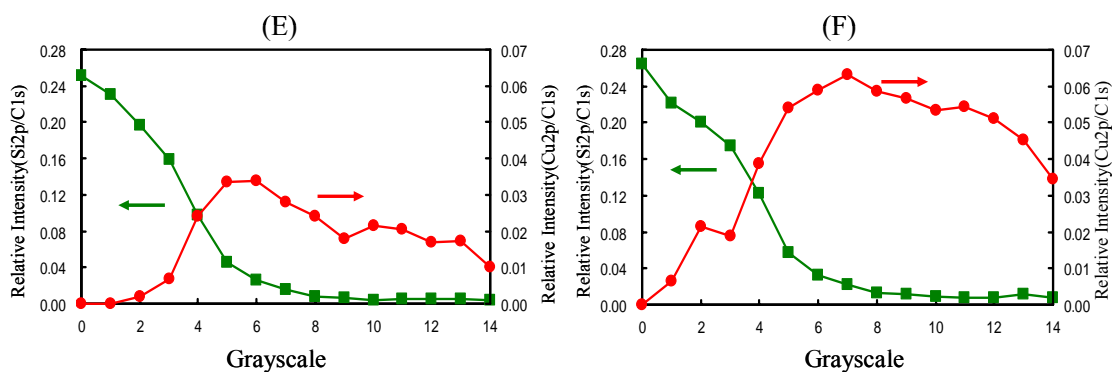


Fig.7-21 Plots of the relative intensity (Si_{2p}/C_{1s}) (green),(Cu_{2p}/C_{1s}) (red) against grayscale
(E) Gravure printing on sample E (F) Gravure printing on sample F

7.5.2.2 XPS 相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) の比較

図 7-22 に図 7-19 から図 7-21 までに示された各試料のグレースケール No.9 から No.14 までの相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) を改めて掲載する。この図中の(1)~(3)は、それぞれ塗工カラーの配合割合が同じで塗工顔料の炭酸カルシウムの粒子径が異なる試料間の比較である。試料 A と B を比較すると、相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) は試料 B の方がグレースケール No.9 以降のシャドウ部で 3~5 倍高かった。このことは、粒子径の小さい炭酸カルシウムを用いて作製した塗工紙 (試料 B) の方が印刷面におけるインキ顔料の露出率が高いことを示す。また、試料 C と D 及び試料 E と F の比較においても、相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) に違いはあるが、粒子径の小さい炭酸カルシウムを用いて作製した塗工紙の方がインキ顔料の露出率が高いという結果であった。しかし、炭酸カルシウムの配合量の違いと相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) との間に相関関係はみられなかった。この理由として、炭酸カルシウムの粒子径の違いにより空隙率は大きく変化し、液体吸収性に差が生じる。液体吸収性の低い試料 A, C, E ではインキから溶媒成分が空気中へも多く蒸発し、結果としてビヒクル成分が多く紙表面に残存したままインキがセットされる。このような場合には、図 7-17 に示したモデル実験のようにビヒクルが顔料を覆う傾向があるため、このような結果になったと考えられる。

また、図 7-22 のグレースケールの大きい領域において、各試料の相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) はやや減少する傾向を示していた。グレースケール No.の大きなセル内には大量のインキが充填されており、これらのインキが用紙上へ転移されると、ビヒクル成分は一度に紙中に吸収されず、低濃度セルと比べるとやや多

めに用紙表面に残存しながらセットされる可能性がある。図 7-17 に示されたように、PET フィルム上にグラビア印刷すると、インキ顔料はビヒクル中に埋没して TOF-SIMS では検出できなかった。このモデル実験の結果も、この考え方の妥当性を示唆している。したがって、図 7-22 の結果はインキ転移量の多いグレースケールでは塗工層表面のビヒクル量が多くなり、ビヒクルがインキ顔料を被覆する結果になったと推定される。

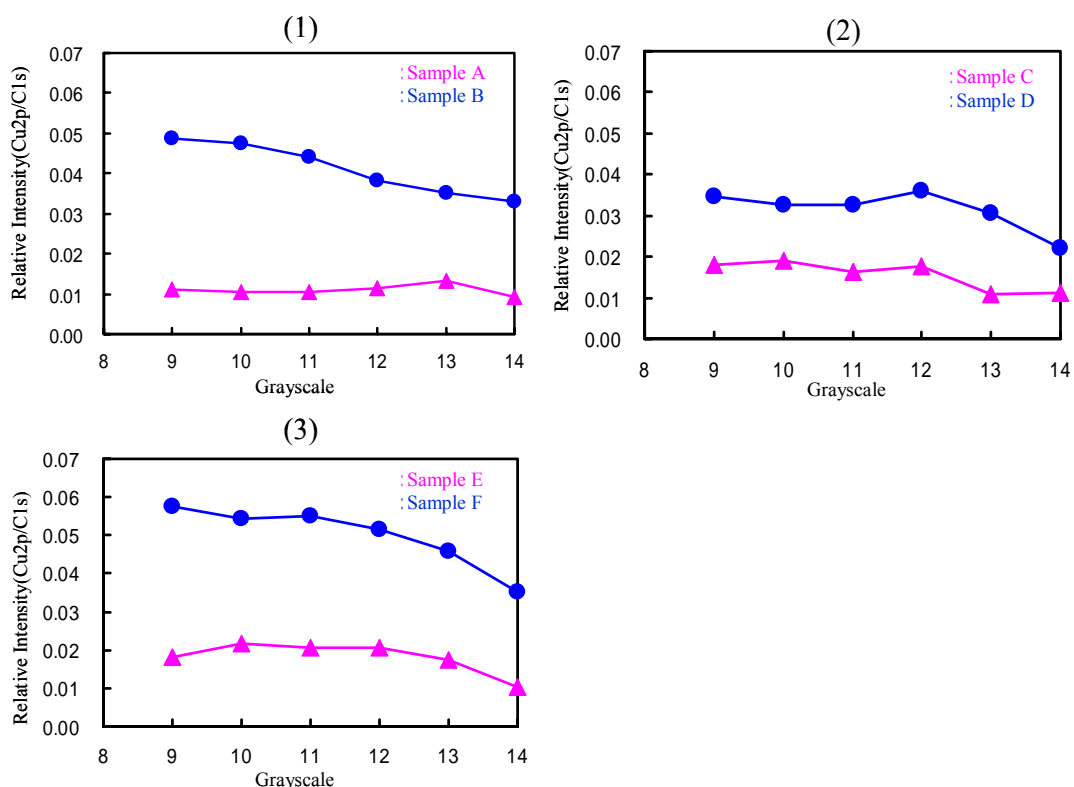


Fig.7-22 Relationship between the relative intensity (Cu_{2p}/C_{1s}) and grayscale
 (1) Sample A and Sample B (2) Sample C and Sample D (3) Sample E and Sample F

図 7-23 にブリストー法による吸液特性の実験で求めた各試料の吸収係数(K_{α})と同一試料のグレースケール No.10 における相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) をプロットした結果を示す。吸収係数 (K_{α})は、図 7-6 (1)~(3)のブリストー法による塗工紙の吸液曲線における回帰直線の傾きである。両者の間に直線関係は認められなかったが、各試料の吸収速度を示す吸収係数が大きくなると相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) も大きくなっていった。すなわち、ブリストー法による塗工紙の液体の浸透性と同一塗工紙にグラビア印刷した印刷面のインキ顔料の露出率との間には相関関係が見られた。このことから、グラビア印刷後のビヒクル浸透の速さの違いを

インキ顔料の露出率に違いによって表すことができるものと考えられる。

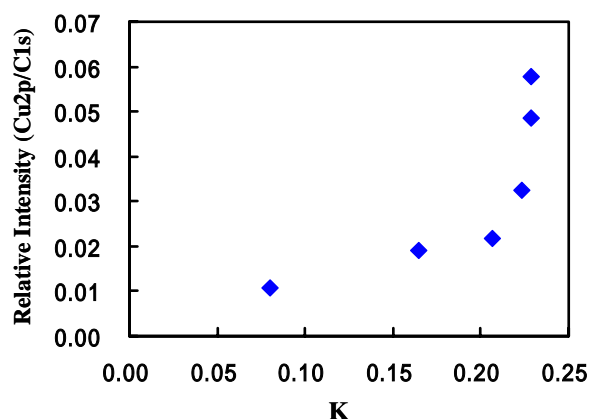


Fig.7-23 Relationship between the relative intensity (Cu_{2p}/C_{1s}) on grayscale No.10 and the absorption coefficient (K)

7.5.2.5 塗工紙へのインキセット挙動

これまで得られた結果を基にした塗工紙へのグラビアインキのセット挙動を推定したモデルを図 7-24 に示す。インキが塗工紙に印刷された直後はインキビヒクルがインキ顔料を覆っていると考えられる (図 7-24(1))。そして、インキ中の水とアルコール成分の一部は空气中に蒸発するが、多くは塗工紙に浸透する。粒子径の小さな炭酸カルシウムを用いた塗工紙では、塗工紙の塗工層に形成される細孔容積が大きいため、インキビヒクルの浸透速度は速くなる (図 7-24(2))。その結果、最終的に硬化した印刷物の数 nm の最表面においてインキ顔料が露出する割合が高くなる (図 7-24(4))。それに対して、粒子径の大きな炭酸カルシウムを用いた塗工紙では、塗工層の細孔量が少ないため液体浸透速度が遅く (図 7-24(3))、最終印刷物の最表面ではインキ顔料が露出する割合が低くなる (図 7-24(5))。

このように XPS を用いることにより、得られた印刷物のインキ顔料露出率の違いから、塗工紙へのインキ溶剤成分の浸透性を評価できた。

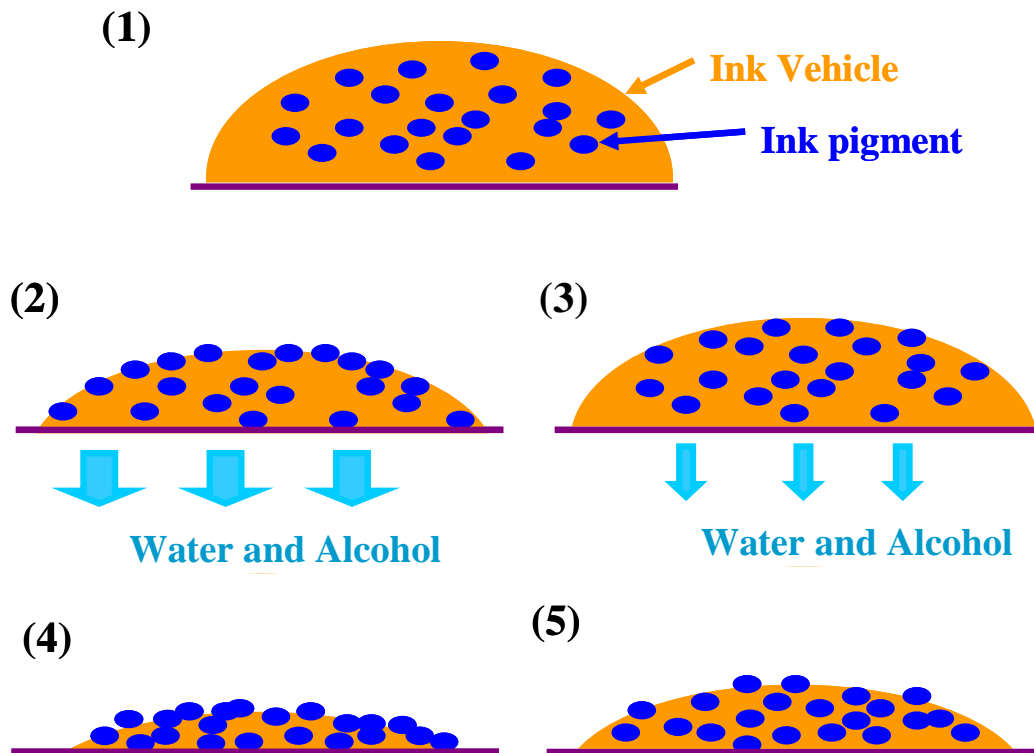


Fig.7-24 Schematic diagram of water based gravure ink setting on coated paper
 (1) Ink just after printing (2) Ink penetration on the coated paper with high liquid absorption
 (3) Ink penetration on the coated paper with low liquid absorption
 (4) Cured ink on the coated paper with high liquid absorption (5) Cured ink on the coated paper with low liquid absorption

7.6 結論

光干渉方式表面粗さ計，EPMA 及び TOF-SIMS により 4 種類の塗工紙にグラビアインキにより印刷したグラビア印刷物の表面について分析を行ない，次の結果を得た。

用紙の表面粗さが粗い試料ほど白紙光沢度が低く，さらに印刷光沢も低かった。すなわち，今回の実験において，印刷光沢は白紙平滑性に大きく依存していたことが明らかとなった。

グラビア印刷後の塗工層上におけるインキ顔料の分布状態を観察するために，EPMA 法により，インキ顔料の銅元素を $\text{CuK}\alpha$ 線によりマッピングした。この結果，粒子径の大きい炭酸カルシウムを用いた塗工紙のくぼみ部分のインキ顔料濃度が高く，ここにインキが押し込められていることが確認できた。

TOF-SIMS により印刷物の最表面（1 nm）におけるインキビヒクルに由来するフラグメントイオン $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$ (135amu) とインキ顔料からのフラグメントイ

オン Cu^+ (63amu)のイメージング像を得た。その結果、インキビヒクルはインキ顔料が転移していない部分にも存在していることが確認できた。このことから、インキビヒクルはインキ顔料よりも面方向に広がっていることが明らかとなった。

また、塗工紙にグラビア印刷した印刷物表面を XPS により分析し、以下の結論を得た。相対強度 ($\text{Si}_{2p}/\text{C}_{1s}$) から、塗工紙表面におけるインキの被覆率が分かり、印刷濃度の異なる印刷物において、インキが塗工紙のほぼ全面を被覆している部分が推定できた。インキの全面被覆部分では、相対強度 ($\text{Cu}_{2p}/\text{C}_{1s}$) からインキ顔料の露出率の違いを比較することができた。そして、粒子径の小さい炭酸カルシウムを用いて作製した塗工紙の方がインキ顔料の露出率が高かった。また、ブリストー法により得られた塗工紙の吸液速度と XPS による相対強度 ($\text{Cu}_{2p}/\text{C}_{1s}$)との間には相関関係があった。そして、インキが塗工紙表面のほぼ全域を被覆した場合、インキ転移量の増加に伴いインキ顔料の露出率が低くなる傾向がみられた。このように、XPS を用いたインキ顔料露出率の違いから、塗工紙へのグラビアインキの浸透性を印刷物上において初めて評価することができた。

文献

- [1] 一見敏夫, “印刷インキ技術”p.17-p.23, シーエムシー, 東京(1982)
- [2] 尾崎 靖, 佐渡 篤, 繊維学会誌, 52(7), 355 (1998)
- [3] Ozaki Y., Sawatari A., *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 12(4), 260-266(1997)
- [4] 尾崎 靖, 佐渡 篤, 繊維学会誌, 54(9), 467 (1998)
- [5] 尾崎 靖, 佐渡 篤, 繊維学会誌, 54(12), 638 (1998)
- [6] 高橋秀之, ふんせき, (6), 440(1997)
- [7] Scott V.D., Love G., Read S.T., “Quantitative Electron-Probe Microanalysis, second edition”, Ellis Horwood Limited(1995)
- [8] 藤田幸市, *J.Jpn.Soc. Colour Mater.*, 79[2], 81(2006)
- [9] 佐渡 篤, 紙パテ協誌, 41(7), 555-564(1987)
- [10] 佐渡 篤, 紙パルプ技術タイムズ, 29(6), 8-14(1986)
- [11] 尾崎 靖, 佐渡 篤, 繊維学会誌, 55(2)57(1999)
- [12] 尾崎 靖, 佐渡 篤, 繊維学会誌, 55(5)240(1999)

- [13] 河野昌宏,濱田忠平,紙パルプ技術協誌,40[3],295(1986)
- [14] Whalen-Shaw M., Eby T., *Tappi J.*,74(12)188(1991)
- [15] Samuels S. B., *J. Plast Film Sheeting*,6(1),17(1990)
- [16] Dalton J.S., Preston J.S., Heard P.J., Allen G.C., Elton N.J., Husband J.C., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,199 (2002)
- [17] Pachuta S. J., Staral J. S., *Anal. Chem.*,66(2),276(1994)
- [18] Sun L., Sodhi R.N.S., Sain M., Farnood R., Reeve D. W., *Proceeding 12th Int. Printing & Graph. Arts Conf.*, 95 (2004)
- [19] Preston J. S., Elton N. J., Husband J.C., Legrix A., Heard P.J., Alle G.C., *TAPPI International Printing & Graphic Arts Conference*,101,(2000)
- [20] Glatter T., Bousfield D.W., *Tappi J.*,80(7),125(1997)
- [21] 北野賀久,江前敏晴,磯貝明,日本印刷学会誌,42(2),105(2005)
- [22] 野中隆雄,鴻野銃二郎,“コーティング 第 8 章印刷適性”,p.259-p.268, 紙パルプ技術協会,東京(1993)
- [23] 大江礼三郎,吉村三郎,“塗工用顔料と製紙用てん料”,p.62, ユニ出版,東京(1989)
- [24] 河野昌宏,濱田忠平,紙パルプ技術協誌,40[3],295(1986)
- [25] TAPPI Standard T458 om-89
- [26] JIS P 8130
- [27] Triantafillopoulos N., Rosinski J. and Serafano J.: *Int. Printing Graphic Arts Conf. Proceeding* , TAPPI,1992, p279-288
- [28] 淀川満,田宮光一,藤井基治,第 69 回紙パルプ研究発表会要旨,38(2002)
- [29] 山崎秀彦,第 58 回紙パルプ研究発表会要旨,12(1991)
- [30] 山崎秀彦,第 59 回紙パルプ研究発表会要旨,18(1992)
- [31] Lyne M.B. and Aspler J.S.,*Tappi J.*,65(12)98(1982)
- [32] Aspler J.S., Davis S. and Lyne M.B.,*Tappi J.*,67(9)128(1984)
- [33] Aspler J.S., and Lyne M.B.,*Tappi J.*,67(10)96(1984)

第8章 総括

近年、オフセット印刷とともにインキジェット印刷も汎用化してきている。これらの印刷時に生ずる紙表面及び内部におけるインキビヒクルの浸透挙動を正確に把握することは、用紙の印刷適性を向上させる上で重要である。しかしながら、インキビヒクルの浸透挙動を評価するための分析手法は十分に確立されているとはいえないのが現状である。特に、これまで用紙表面のインキビヒクルの広がり及び用紙中へのインキビヒクルの浸透状態を高分解能の画像として観察することは困難であった。

また、塗工紙の塗工バインダーの分布を広域 (数 mm^2) において迅速にしかも詳細に観察する手法も確立されていないため、オフセット印刷時に印刷不良として発生するバックトラップモットリングの原因究明も十分ではない状況である。

オフセット印刷においては、インキを紙に転移する手段として用いる印刷ブランケットも印刷適性に重要な影響を与える。ブランケットへのインキ成分の浸透により、ブランケットの膨潤や紫外線硬化型インキの硬化不良を起こすにも関わらず、インキ成分のブランケットへの浸透性を観察する方法はなかった。

さらに、グラビア印刷物においては、インキ成分である溶剤の塗工紙への浸透及び蒸発が印刷適性にどのように影響を及ぼしているか解明されていないだけでなく、蒸発速度の速いアルコールがインキ浸透に影響するにもかかわらず、実際の印刷物において溶剤を含むインキの浸透性を直接評価する手法が確立されていなかった。

本論文は以上のような現状を認識し、紙、印刷物及び印刷ブランケットに対し、SEM (走査型電子顕微鏡)、EPMA (電子線マイクロアナリシス)、XPS (X線光電子分光法)、TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法)、光干渉型顕微鏡法、共焦点レーザ顕微鏡法、IR (赤外)イメージング法の表面分析法の特徴を最大限に生かし利用することにより、新しい紙の印刷適性評価法の開発を試みた。SEM法による非塗工紙表面における印刷インキビヒクルの観察 (第2章)、共焦点レーザ顕微鏡法による非塗工紙へのオフセットインキビヒクルの浸透の観察 (第3章)、共焦点レーザ顕微鏡による塗工紙の三次元観察法と塗工紙へのインキ浸透の観察 (第4章)、共焦点レーザ顕微鏡を主に用いた印刷物のバック

トラップモットリングの解析(第5章)、印刷ブランケットへのインキ成分の浸透挙動の評価(第6章)、EPMA、TOF-SIMS及びXPSなどによる塗工紙におけるグラビアインキのキャラクタリゼーション(第7章)について研究した結果をまとめたものであり、結果の概要は以下のように要約される。

第2章では、オフセット印刷物を四酸化オスミウムにより化学修飾した後、SEMの反射電子像(組成像)から、印刷物表面におけるインキビヒクルの分布を観察できたことを述べた。この方法は、硬化後のインキビヒクルに炭素の不飽和と二重結合が残存する全ての印刷物に応用でき、インキと紙の関係における情報を、紙の上のビヒクルの可視化により得ることができる新しい方法である。

このオスミウム化学修飾SEM法を用いて、反射電子像により網点印刷物のビヒクルの分布を観察し、光学顕微鏡により観察した網点印刷物の顔料の分布との比較を行った。その結果、反射電子像により測定した網点印刷物のインキビヒクルの大きさは、光学顕微鏡により観察したインキ顔料の網点より大きかった。このことから、印刷後にインキビヒクルがインキ顔料より平面方向に広がったことが分かった。

また、種類の異なる証券用紙へのインキビヒクルの広がりや浸透性の違いを、反射電子像のコントラストの差から観察できた。

今後、印刷物品質や堅牢性の評価の一つとして、第2章で述べたオスミウム化学修飾SEM法により、印刷後のインキビヒクルの広がりや浸透性を観察することが可能になる。また、数万倍の高倍率でのビヒクルの観察が可能であるため、微小領域におけるインキビヒクルのセルロース繊維への転移状態を観察することも可能である。ここで述べた分析法は、比較的汎用的な分析装置であるSEMを用いてインキビヒクルを観察する方法であるため、インキ浸透に関する品質管理及び製品開発用に、広く印刷及び製紙産業界で利用できる。

第3章では、これまでほとんど不可能であった非塗工紙上に印刷されたオフセット印刷物のインキビヒクルの浸透状態を共焦点レーザ顕微鏡(CLSM)により観察する方法について説明した。

CLSM再構築画像によって、蛍光剤で染色したインキビヒクルの非塗工紙への浸透状態が詳細に観察できたが、強い蛍光強度を持ち、インキへの分散性及び耐光性の高いローダミンBがインキビヒクルの染色剤として適していた。また、インキ浸透の高分解能測定には浸漬オイルレンズが利用可能であった。硬

化メカニズムの異なる紫外線硬化型オフセットインキと酸化重合型インキ中のビヒクルの浸透状態の違いを CLSM の三次元蛍光画像によって観察し、さらにポリビニルアルコール(PVA) を表面サイズ剤として紙に塗布することによりインキビヒクルの浸透性が抑制される様子を可視化できた。

ここでは、インキビヒクルの浸透位置を明確にするために、二重染色法を用いたインキビヒクルと紙の CLSM による同時観察法も開発した。この方法により測定した結果、実際に用紙のてん料部分にビヒクルが浸透している様子が詳細に確認できた。

併せて、蛍光染色-CLSM法で得られた光学断面像を画像処理することにより、インキビヒクルの非塗工紙への浸透深さを数値評価する方法も考案した。この方法を用いて、インキ転移量がインキビヒクルの浸透性に影響することを明らかにした。

今回開発した蛍光染色-CLSM 法により、非塗工紙へのオフセットインキビヒクルの浸透性の解析が容易になったことで、製紙条件の変化 (例えば、パルプの種類、パルプのこう解度、用紙平滑性、表面サイズ剤の種類、乾燥条件など) とインキビヒクルの浸透挙動との関係を把握することが可能となる。その結果、印刷不良への迅速な対応策の実施とともに、より高品質なオフセット印刷のための用紙の開発にも寄与できる。

第4章では蛍光染色-CLSM 法による塗工紙の塗工層構造および塗工紙へのインキ浸透性を観察した。

第4章前半では、塗工紙の塗工層構造を解析するために CLSM を用いた新しい手法を開発した。試料を蛍光剤 (ローダミン B) で染色するという簡単な前処理だけで、非破壊により塗工層の光学断面像を得ることができ、紙への塗工バインダーの浸透深さを評価できた。従来、塗工紙の塗工層構造を解析するためには、断面を作製し、その断面を SEM により観察する必要があったが、一回の測定領域は幅約 100 μm に制限されるため、広い領域の塗工層構造を測定するためには、多数枚の断面を作製しなければならなかった。今回開発した方法、すなわちローダミン B により染色した塗工層を CLSM により観察する方法であれば、500 μm ×500 μm 領域が三次元的に測定可能である。したがって、印刷不良箇所の塗工層構造を迅速にチェックすることが可能となり、迅速なフィード・バックができ、蛍光染色-CLSM 法を用いると塗工工程における乾燥条件と塗工

層構造の関係を把握できるので、塗工紙の品質安定化にも貢献できる。

第4章後半では、CLSM法によるインキジェットインキの塗工紙への浸透状態と、蛍光染色-CLSM法によるオフセットインキの塗工紙への浸透状態を観察した。印刷後のインキジェットインキ用のマゼンタ染料及び顔料は直接CLSMにより観察できた。そして、マゼンタインキ用の染料又は顔料の印刷後の浸透深さが測定でき、いくつかの用紙中への浸透挙動の違いが求められた。

非塗工紙の場合と同様に、塗工層とインキビヒクルを識別するために、二重染色法の適用を試みた。この方法により、インキビヒクルがカオリン表面に沿って広がる様子が確認できた。また、インキビヒクルが塗工層表面の空隙や塗工層内部の気泡にも充填されている状態を初めて観察できた。

このように、CLSM法は、塗工紙に印刷した後のインキビヒクル、顔料及び染料の挙動を観察するために優れた手法であった。すなわち、試料前処理が最低限であり、詳細な測定も可能で、かつ広い領域まで非破壊で観察できるため、非常に有用な方法である。特に、この方法は最近需要の伸びが著しいインキジェットの印刷品質の評価や新たなインキジェットインキや専用紙の開発に有効である。また、二重染色-CLSM法による塗工紙へのオフセットインキビヒクルの浸透挙動の測定は従来ほとんど不可能であったが、この方法を用いることにより、インキ浸透に関する新たな知見が得られると考える。

第5章では、第4章で開発した新しいCLSMの観察法と他の分析装置による分析手法を併用し、実際に印刷不良として問題となっているバックトラップモットリングの原因を探った。

バックトラップモットリングによる印刷不良は、マゼンタインキの蛍光の不均一な発光分布として直接CLSMにより観察できた。そして、印刷不良の印刷物では、蛍光により示されるマゼンタ顔料及びシアン顔料の網点間の境界線は不鮮明である傾向にあった。

また、バックトラップモットリングの発生と塗工紙の構造との関係を蛍光染色-CLSM法により求めた。その結果、不均一な塗工層厚さを持つ塗工紙にバックトラップモットリングが発生していた。また、塗工層の細孔容積は塗工層厚さの薄い部分で減少し、物理吸着した蛍光染色剤が洗浄後もその部分に残存するため、蛍光強度のコントラストは薄い塗工層厚さの部分で強くなっていた。

また、均一な塗工層を形成した塗工紙を製造するための品質管理としても蛍

光染色-CLSM 法が有効である。そして、バックトラップモットリングの直接の原因と考えられる塗工紙へのインキビヒクルの浸透性を、蛍光染色したビヒクルの蛍光分布として CLSM により観察した。正常塗工紙の浸透性と比較した結果、塗工紙のインキビヒクル浸透の不均一性がバックトラップモットリングの発生原因であることが分かった。すなわち、ビヒクルは薄い塗工層にはほとんど浸透しなかったため、塗工層の厚さの不均一性がビヒクル浸透性の不均一性を引き起こしていることが分かる。

塗工層の厚さにばらつきが生じる要因として、原紙の厚さムラ、地合ムラが考えられるため、原紙の厚さと地合を均一にすることにより、バックトラップモットリングを解決できると考えられた。

この研究の中で、バックトラップモットリングの発生原因の一つを特定し、解決策を提案したが、この結果は今後の高品質塗工紙の製造条件に反映できると考えられる。

第 6 章では、インキ成分の印刷ブランケットへの浸透挙動を共焦点レーザ顕微鏡と IR イメージング法により観察する方法について説明した。

第 6 章前半では、インキ中の溶剤成分の印刷ブランケットへの浸透状態を、蛍光染色-共焦点レーザ顕微鏡法を用いて、溶剤に蛍光剤を溶解し、溶剤が揮発した後に残存した蛍光剤のブランケットにおける分布から、溶剤の浸透性を評価した。

開発したこの方法により、これまで不可能とされていた溶剤の印刷ブランケットへの浸透状態を詳細に観察することができた。そして、溶剤の浸透性は印刷ブランケットの種類及び溶剤の種類によって異なることが明らかとなった。また、浸透速度は、ブランケットと溶剤の濡れとは相関関係がないことも分かった。

この方法は印刷機に取り付けたブランケットにおける溶剤の浸透挙動の評価にも応用できるため、ブランケットとインキや紙との相互作用を研究するために有用である。

第 6 章後半では、IR イメージング法を用いて印刷ブランケットへの UV 硬化型のインキビヒクルの浸透挙動を明らかにした。切断した印刷ブランケット断面におけるインキビヒクル成分の浸透は、特性官能基のイメージング分析により画像化し、多成分系のインキビヒクルの各成分の浸透は、得られた赤外スペ

クトルを主成分分析 (PCA)し、主成分ごとのイメージング分析により画像化し、評価する方法を開発した。

ブランケットにおけるアクリレートの分布は、アクリレートに由来する 1735cm^{-1} の特性吸収 (C=O 伸縮振動)ピークによって観察できた。

また、ブランケットにおける多成分系の UV 硬化型インキビヒクルの各成分の浸透挙動が主成分分析を用いたブランケット断面の IR イメージングによって初めて解析できた。その結果、アクリレートモノマーが最も速く浸透し、次にアクリレートオリゴマーが浸透し、プレポリマーは最も遅く浸透した。そして、インキビヒクルを塗布後 48 時間後にはアクリレートモノマーとオリゴマーはブランケットゴムと補強布との境界まで到達したが、プレポリマーはインキビヒクルを塗布後 48 時間後でもブランケットゴム層の中間までしか浸透していなかった。さらに、重合開始剤はモノマーと共にブランケットに浸透していることが分かった。

この方法は、印刷ブランケットだけでなく、転移ローラなどのゴムへの UV 硬化型インキビヒクルの浸透状態を観察する方法としても応用できるため、印刷機上での安定した印刷を行うための慣らし運転時間の指標として利用できるものとする。

第 7 章では光干渉型顕微鏡法、EPMA (電子線マイクロアナリシス)、TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法) 及び XPS (X 線光電子分光法) を用いて、塗工紙印刷時におけるグラビアインキのキャラクタリゼーションを行った。

光干渉型顕微鏡法では、用紙の表面平滑性が低いほど白紙光沢度が低く、かつ印刷光沢も低かった。このことから、グラビア印刷物においては、印刷光沢は白紙平滑性に大きく依存していたことが明らかとなった。

EPMA においては、インキ顔料の銅元素を $\text{CuK}\alpha$ 線によるマッピング像から、粒子径の大きい炭酸カルシウムを高い配合で付与した塗工紙の空隙部分のインキ顔料濃度が高く、表面の空隙にインキが押し込められていたことが分かった。

TOF-SIMS においては印刷物の最表面 (1 nm) におけるインキビヒクルに関するフラグメントイオン $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}^+$ (135amu) とインキ顔料に関するフラグメントイオン Cu^+ (63amu) のイメージング像から、インキビヒクルはインキ顔料の分布と異なり、インキビヒクルはインキ顔料よりも広がっていることが明らかとなった。

また、塗工紙にグラビアインキにより印刷した印刷物表面を XPS により分析し、インキビヒクル成分の浸透性を評価してみた。相対強度 (Si_{2p}/C_{1s}) から、塗工紙表面におけるインキの被覆率が求められた。インキが塗工紙のほぼ全面を被覆している部分では、相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) からインキ顔料の露出率の違いを比較することができた。そして、粒子径の小さい炭酸カルシウムを用いて作製した塗工紙の方が、粒子径の大きい炭酸カルシウムを使用した場合よりインキ顔料の露出率が高かった。また、ブリストー法により得られた塗工紙の吸液速度と XPS による相対強度 (Cu_{2p}/C_{1s}) との間には相関関係が認められた。そして、インキが塗工紙表面のほぼ全域を被覆した場合、インキ転移量の増加に伴いインキ顔料の露出率が低くなる傾向がみられた。

本章では、XPS を用いたインキ顔料露出率の違いから、塗工紙へのインキビヒクル成分の浸透性を印刷物上において初めて評価することができた。ここで述べたインキの塗工紙への浸透性を XPS により評価する方法は、実際の印刷物にそのまま適用できる。したがって、新規のグラビアインキやグラビアインキ用塗工紙の開発に非常に有用である。

以上、「表面分析法による紙の印刷適性評価法の開発」において得られた知見について述べてきたが、この中で開発したさまざまな分析手法を用いることで、製紙・印刷分野の印刷物品質に関する未解決の問題を解決できる可能性が高い。新たな問題が生じた際には、これら分析手法をいかに組み合わせて適用するかが問題解決の糸口となると思われる。

Appendices

1. SEM (走査型電子顕微鏡)

SEM は分解能や実用性の向上を目指してさまざまな改良がなされ、現在では研究開発や生産現場において幅広く利用されている。SEM については、原理だけでなく、前処理法から観察手法まで詳しく書かれた成書[1-3]があり、パルプ及び紙への応用を記載した総説[4-6]や印刷材料への応用を記載した総説[7]もある。

SEM は、電子線を走査しながら試料に照射した際に発生する二次電子や後方散乱電子 (いわゆる反射電子)を検出して CRT 上に像として表示する顕微鏡である。一般的な SEM の装置構成を図 1 に示す。まず、電子源で発生した電子線は電子光学系 (電子銃, 電子レンズ)によって加速されて細く絞られ、偏向コイルによって X-Y 二次元走査される。

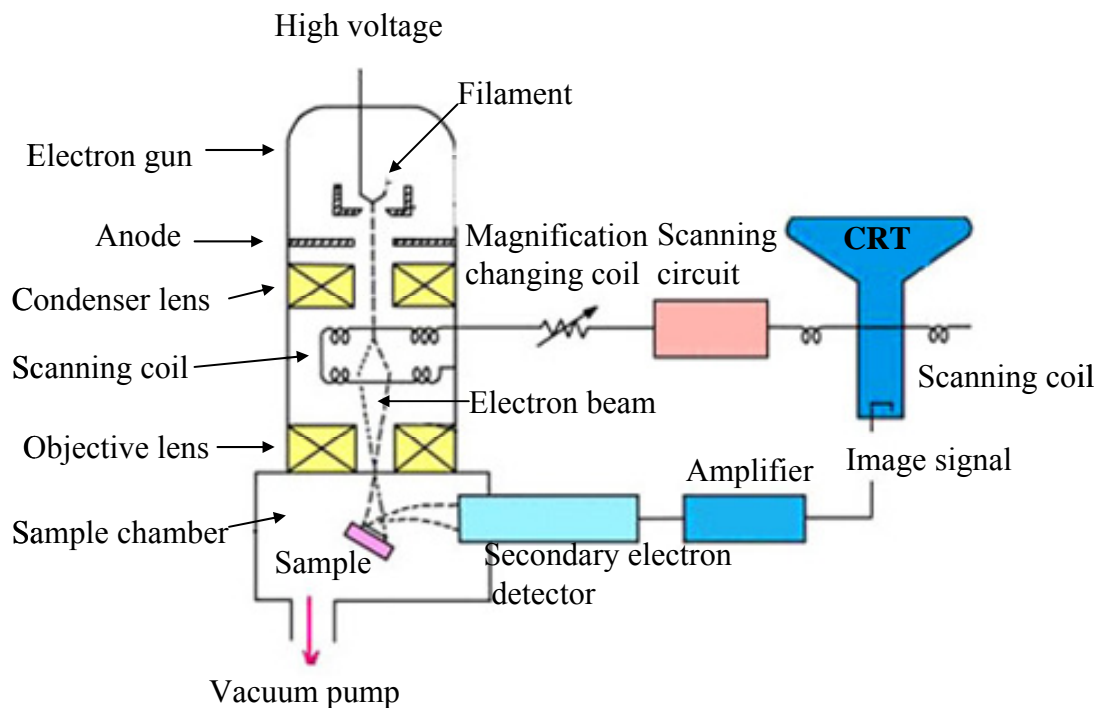


Fig.1 Components of SEM

SEM に採用されている電子銃は、熱電子放出型電子銃と電界放射型電子銃 (Field Emission, FE) に大別される。熱電子放射型電子銃はフィラメントに通電、加熱することにより、先端部から熱電子を放出する。コストパフォーマンスに優れており、普及型の SEM で利用されている。一方 FE 電子銃は、細く尖らせたチップの先端に強い電界を作用させてトンネル効果により室温状態で電子を放出させる。電子源サイズが小さく、高輝度でエネルギー幅も小さいことから高分解能 SEM に搭載される。

二次電子は、入射電子によって試料内部の電子が励起されたものであり、その保有エネルギーは入射電子のエネルギーに関係なく数十 eV 以下と低い。そのため、二次電子の脱出深さは 10nm 程度と浅く、試料表面の情報をもたらす。

後方散乱電子 (反射電子) は試料内部で相互作用を起こした後に後方に散乱して真空中に放出された電子であり、組成や凹凸情報を有する。これら二つの情報を分離する方法として、光軸に対して対照な位置に半導体検出器を設け、各々の出力信号を電気的に演算する。各々の信号を加算することによって組成 (COMPO) 像、減算することによって凹凸 (TOPO) 像が得られる (図 2)。また、後方散乱電子の保有エネルギー及び放出領域は入射電子のエネルギーに比例し、高加速電圧ほどより深い領域の情報を有する。

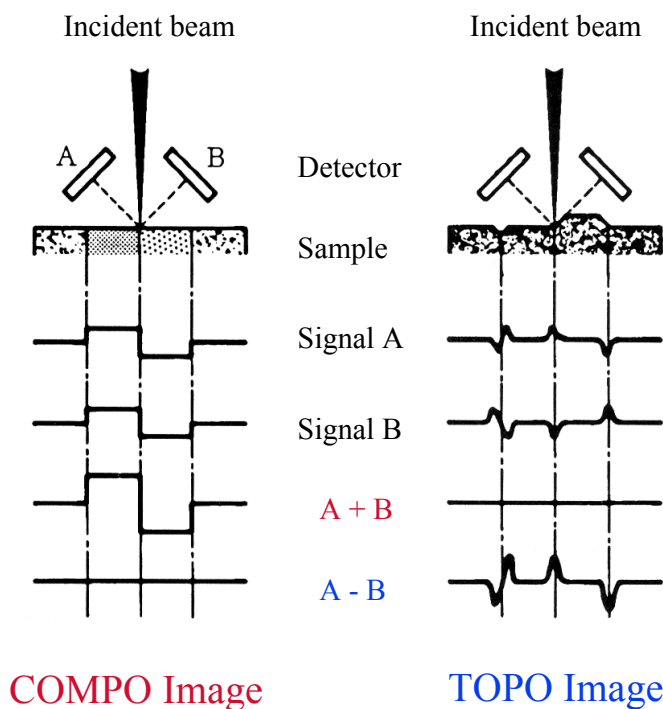


Fig.2 Comparison between COMPO image and TOPO image

紙や印刷物などの絶縁性試料を SEM で観察すると、試料表面の帯電による異常コントラストや画像の乱れを生じる帯電現象が発生する。その低減法として試料表面への導電性物質（金，白金，炭素等）のコーティングが行われる。

しかし最近では、低真空状態で観察することにより絶縁物試料でも前処理なしで観察できる低真空 SEM や環境制御型 SEM が普及してきている。試料室を低真空に保つために、対物レンズ中に電子ビームが通過できる微小な孔(差動排気絞り)で、高真空部と低真空部を別々に真空排気する構造になっている。低真空の試料室に絶縁試料を置き、そこに電子線を当てると、電子線とガス分子の相互作用によりガス分子はプラスにイオン化される。そして、プラスにイオン化されたガス分子は試料表面に帯電しているマイナスの電子と結合して帯電を中和する。この原理により、コントラストや画像の乱れのない絶縁物試料の SEM 像を得ることができる。

2. EPMA (電子線マイクロアナリシス)

EPMA については成書[8-11]に詳しく述べられているので、ここでは簡単に原理及び特徴について述べる。

加速した電子線を物質に照射（電子線による励起）したときの電子線と物質の相互作用を図 3 に示す[12]。これらのうち EPMA（Electron Probe Micro Analyzer）は、特性 X 線のスペクトルに注目して、電子線が照射されている微小領域（おおよそ数 μm^3 ）に於ける構成元素の検出及び同定及び各構成元素の比率（濃度）を分析する装置である。また、EPMA は一測定点当たりの分析領域が微小であることが特徴であるが、コンピュータによる制御や測定データ処理が進歩したことにより、単純な元素の定性分析・定量分析以外にも試料ステージを XY 方向に走査させながら測定する元素マッピングと呼ばれる面分析を行うこともできる。

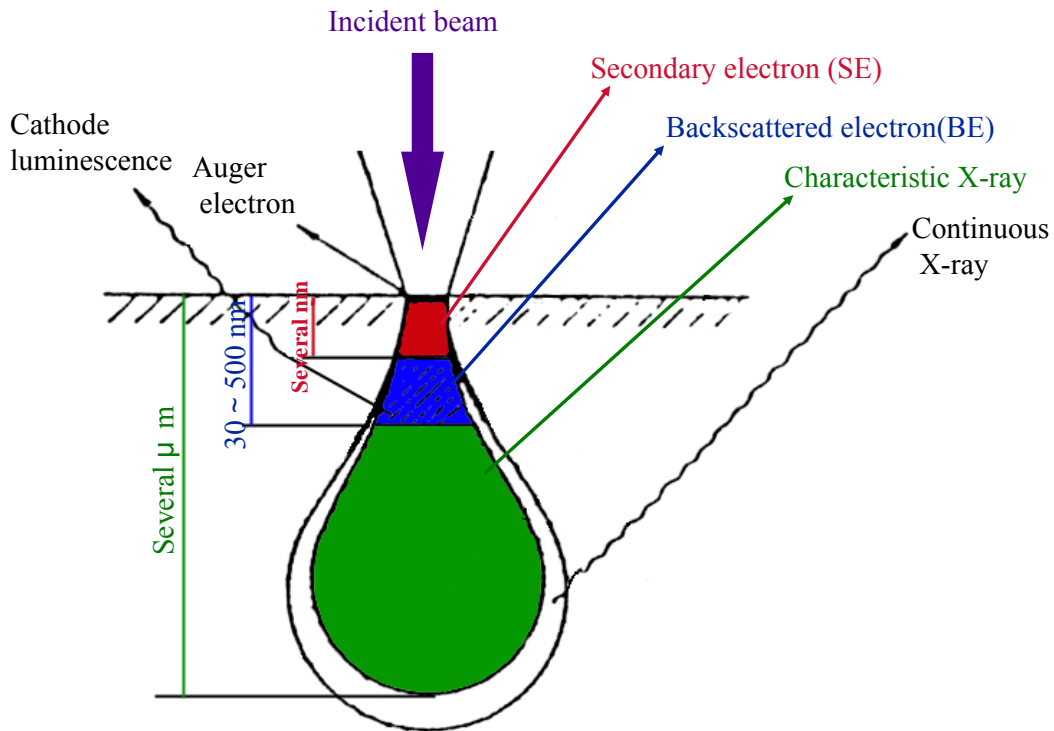


Fig.3 Beam-Sample interactions

EPMA は、照射電子と軌道電子の衝突による電子の遷移エネルギーが元素固有であること、すなわち、元素ごとに特性 X 線のエネルギーが異なることを利用して元素の定性分析と定量分析を行うことを基本としている。そして、EPMA は特性 X 線の波長と強度の情報を含むスペクトルを測定することによって分析を行うが、その測定には二種類の全く異なる仕組みの X 線分光器が利用される。

この二種類の X 線分光器のうち、一つは波長分散型の分光器で WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) と呼ばれる方式の X 線分光器である。これはブラッグ (Bragg) の回折条件によって X 線を波長ごとに異なる角度に回折させるタイプの分光器であり、X 線の回折には分光結晶と呼ばれる単結晶が用いられている。分光結晶は分光する X 線の波長範囲に合わせて格子定数の異なる数種類のものが利用される。また、X 線の検出器には比例計数管が用いられている。WDS の場合、試料の励起位置と分光結晶、さらに X 線検出器が特定の幾何光学的配置を精密に保つ機構を有し、機械的な掃引駆動によって X 線スペクトルを測定する。

もう一方はエネルギー分散型の分光器で、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) と呼ばれるタイプの X 線分光器である。EDS は液体窒素で冷却した Li ドープの Si 半導体に試料からの特性 X 線が入射する構造になっており、入射した X 線のエネルギーによって電子と正孔が半導体中に発生する。半導体には電界が印可されており、電子正孔対の発生は電気パルスとして検出される。この電気パルスの数が X 線強度に比例し、大きさは X 線のエネルギーに比例することから、電気パルスを信号処理することによってスペクトルに変換される。このため、EDS には機械的駆動部の必要がない。図 4 は、WDS と EDS のそれぞれの分光器を備えた EPMA の断面模式図である。また、表 1 にエネルギー分散型検出器(EDS)と、波長分散型検出器(WDS)の検出器のそれぞれの特徴を示す [13]。

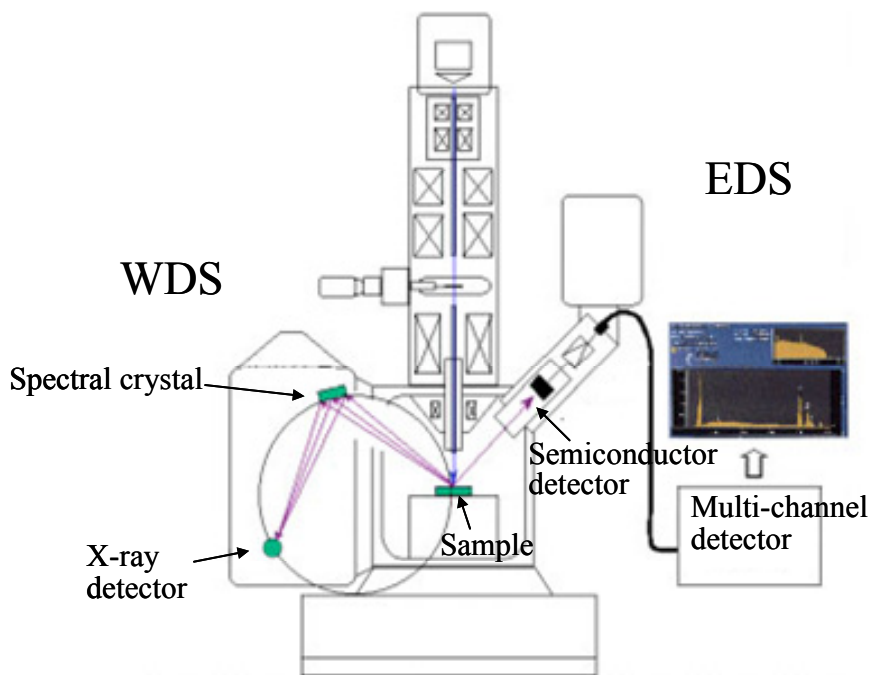


Fig.4 Section of EPMA equipped with WDS and EDS

Table 1 Comparison between WDS and EDS [13]

	WDS	EDS
Analytical element for target	Be ~ U	(B ~ F)Na ~ U
Probe current	$10^{-5} \sim 10^{-9}$	$10^{-2} \sim 10^{-12}$
Sensitivity (Limitation of detection)	High (10ppm)	Low (0.1%)
Energy resolution	High (less than 10eV)	Low (about 140eV)
Operation	Difficult	Easy

3. XPS (X線光電子分光法)

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)は別名 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれる。XPS については成書[14,15]とパルプ及び紙を含めた有機材料における総説[16-22]がある。

固体表面に X 線を照射すると、光電効果により光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーは、入射 X 線のエネルギーと電子の固体内での結合エネルギーの差となる。そこで、光電子の運動エネルギーを測定することにより、結合エネルギーが求められ、元素分析が可能となる。また、結合エネルギーは原子の化学結合状態によって一般にシフト (これを化学シフトという)するが、この化学シフト量も測定できるので、化学結合状態が推定できる。

照射する X 線のエネルギーを $h\nu$ 、軌道電子の結合エネルギーを E_b 、この電子が物質の表面から放出されたときの運動エネルギーを E_k とすると

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \cdots \cdots (1.4)$$

$h\nu$ は $AlK\alpha$ 線の場合 1486.6eV、 $MgK\alpha$ 線の場合 1253.6eV であり、 ϕ は測定装置の“仕事関数”で固有の値である。 E_k をアナライザーで測定すれば、 $E_b + \phi$ が得られる。実際の装置では標準試料の既知の E_b に対してエネルギー値が校正されているため、スペクトルの横軸は結合エネルギー E_b によって表される。

装置の概略図を図 5 に示す。エネルギー分析器及び試料ホルダーを主構成とする試料室は、 10^{-6} Pa 以上の超高真空下に保持される。

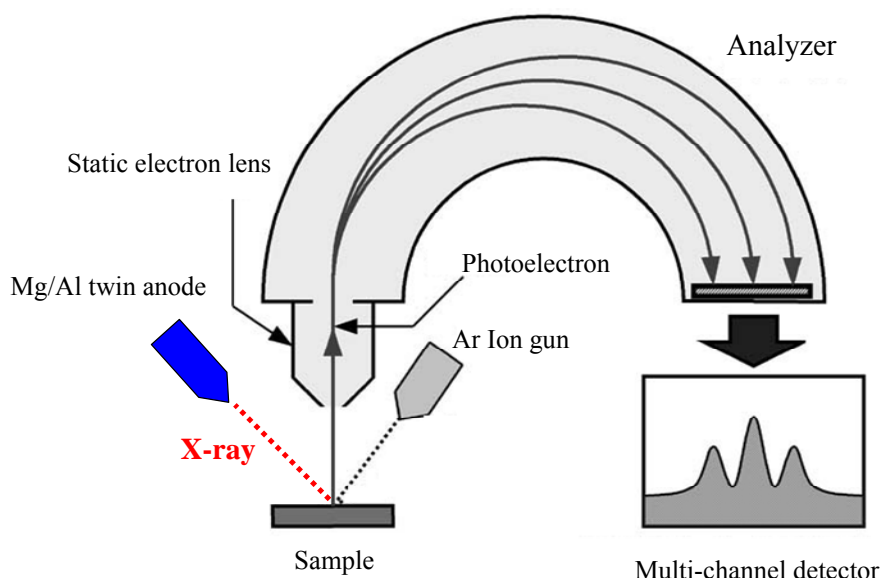


Fig.5 Components of XPS

強度が高く、線幅が狭く、安定して使用できる $AlK\alpha$ や $MgK\alpha$ の特性 X 線を励起源として用いる。また、 $AlK\alpha$ 線を分光し、単色化した X 線を用いることにより高分解スペクトルを測定することも可能である。

試料からの光電子は、電子レンズにより集光され、静電同心半球型アナライザ一部へ導かれる。ここで一定の電場の中を異なる運動エネルギーの光電子を通過させて光電子のエネルギースペクトルを測定する。その他に、通常イオン銃 (Ar^+) が設置される。このイオン銃を用いたスパッタエッチングにより、深さ方向分析や試料表面汚染の除去ができる。

XPS の特徴を次に示す。

- (1) 分析可能な元素は Li から U であり、元素間の感度差は比較的小さい。元素分析だけでなく、化学結合状態の解析が可能である。
- (2) 用いた装置の分析領域は $800\mu\text{m}$ ϕ であるが、最近の装置では数 μm ϕ のものが開発されている。
- (3) X 線の試料への侵入深さは数 μm 程度であるが、光電子の飛程は数 nm 程度であるので、試料表面から数原子層の情報を得ることができる。

- (4) 励起源が X 線であるので、試料表面に与える損傷が少ない。
- (5) 絶縁物の測定が可能であるが、チャージアップによるピークシフトに注意が必要である。

化学結合状態の解析方法であるが、化学シフトが比較的大きい C1s スペクトルの場合でも、化学シフトは 285eV~290eV の約 5eV の範囲である。また、ピークの半値幅は 1.2eV~1.7eV である。そのため、各官能基に相当するピークが重なり合うため、化学結合状態の解析には通常波形分離法を適用する。波形分離の基本波形には、ガウス関数、ローレンツ関数またはそれらの複合関数を用いる[23]。波形分離の指標として、C1s スペクトルにおける主な官能基と結合エネルギーとの関係を表 2 に示す。

図 6 に PET フィルム表面の高分解能 C1s スペクトルを波形分離した結果を示す。ベンゼン環 (ピーク 1) の C のピーク面積を 6 とすると、C-O (ピーク 2) と O=C-O (ピーク 3) の C のピーク面積は 2 になり、PET の化学構造式とよく一致していることから化学結合状態の解析法として確立された手法であることが分かる。

Table 2 Relationship between functional groups and binding energy

Functional Group	CO ₃	O=C-O	C-O	C-C C-H
Binding Energy (eV)	289.9	288.6	286.1	284.5

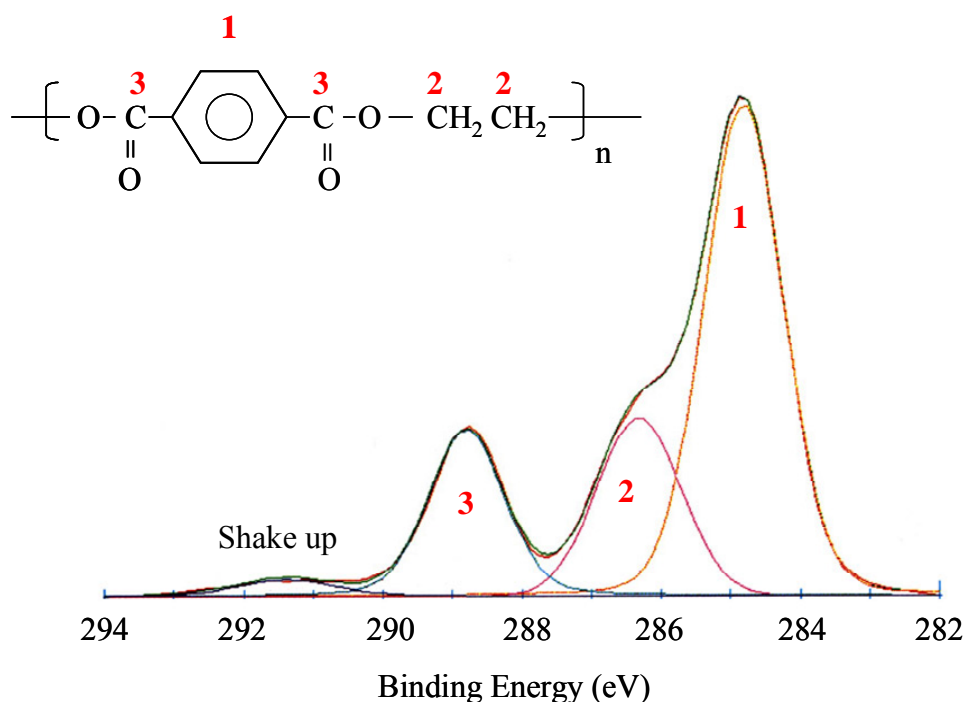


Fig.6 Curve fit of C1s Spectrum on PET

4. TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法)

SIMS (二次イオン質量分析装置)が製品化され、広く分析法として使用されるようになってほぼ30年になる。イオンビームを試料に照射して、表面から発生する二次イオンを質量分析するものであるが、質量分析計の方式により、扇型の電場と磁場を組み合わせたセクタータイプのSIMS、四重極型質量分析計を使用したQ-ポールSIMS、飛行時間型質量分析計を使用したTOF-SIMSがある。

イオン照射量が少ないTOF-SIMSは、絶縁物の測定が容易であり、有機化合物の化学構造をかなり保ったままイオン化できるので、有機化合物の同定が容易であるという特徴をもつ。

TOF-SIMSについての詳細は成書[24,25]及び総説[26-28]に述べられている。

TOF-SIMS装置のイオン光学系を図7に示す。TOF-SIMSにおいては、一次イオン (Cs^+ , Ga^+ , Au_3^+ など) をパルスで照射する。Gaなどの液体金属イオンビームは $0.1\mu\text{m}$ 以下まで細くすることができる。発生した二次イオンは一定のエネルギー (3keV) を与えられて質量分析計に導入される。その時の運動エネルギー E_{kin} と飛行時間 v との関係は式 (1.5) で表される。

$$E_{kin.} = eV_0 = mv^2 \cdots \cdots \cdots (1.5)$$

E : 電荷, V_0 : 加速電圧, m : 質量

すなわち, 飛行速度はイオンの質量に依存し, 質量が小さいほど検出器に到達するまでの時間が早くなるので, 飛行時間 t (一次イオンが試料に当たってから二次イオンが検出器に到達するまでの時間)によって質量分離ができる。飛行時間 t は式 (1.6)で表される。

$$t = L_0 / v = L_0 (m / 2eV_0)^{1/2} \cdots \cdots \cdots (1.6)$$

L_0 は試料表面から検出器までの距離を表す。この飛行時間を質量換算することにより, 二次イオン質量スペクトルとなる。

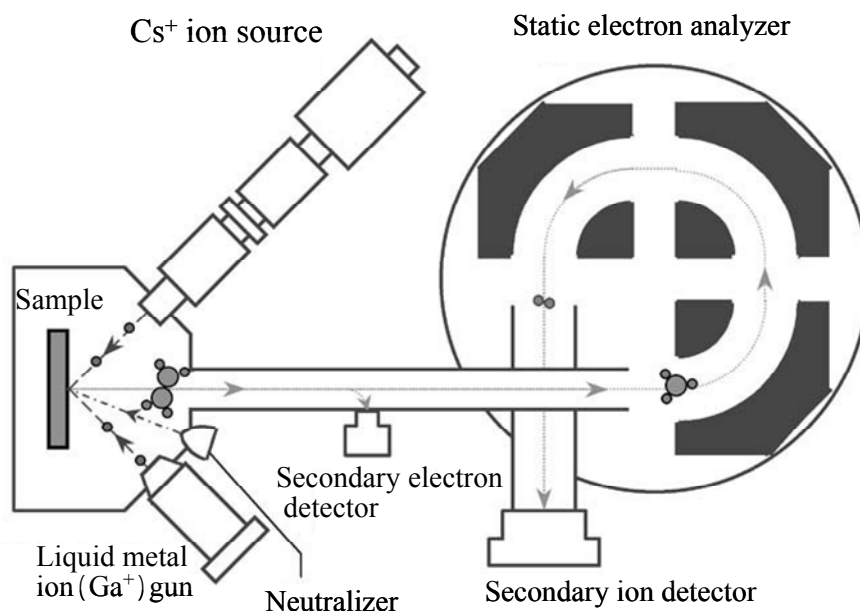


Fig.7 Components of TOF-SIMS

一次イオンのパルス幅 (0.5~50nsec)を狭くするほど質量分解能の向上が期待できる。質量範囲の上限は理論的にはないが, 現実には 10000amu 程度である。

TOF-SIMS の特徴は, (1) 表面の一分子層 (1nm)に存在する微量 (10ppm)の高分子材料を高感度に判別可能, (2) 1 μ m 以下の微小領域の分析が可能, (3) 帯電補正が容易に行える。(4) 高い空間分解能 (0.1 μ m)によりケミカルイメージングが可能であるが, (5) 未知試料の定量分析は困難である。

質量スペクトルとケミカルイメージングについて説明を加える。TOF-SIMS では, 長い分子鎖(鎖状構造)の基本分子骨格から二次イオンの情報が取得できる。

XPS が注目原子に隣接したミクロな化学結合の存在比率を定量的に評価できるのに対し、TOF-SIMS では各種二次イオンピークの解析で XPS と相補的な基本分子構造などの情報が得られる。このように、TOF-SIMS の質量スペクトルでは試料表面から直接的に、他の手法では得がたい情報が得られ、高分子材料の解析においても有効性が高く評価されている[28]。イメージング測定は、500 μm 角から 10 μm 角程度の視野が観察できるビームラスタ法と最大 9cm 角の視野を観察するステージラスタ法の二つの方式がある。TOF-SIMS では 1 ピクセルごとに質量スペクトルが丸ごと取り込まれるので、測定の前設定では、主要な質量ピーク強度を確認してイメージの取り込みを行い、測定後にスペクトルを詳細に解析して、その結果に基づき観察したい成分に起因する質量ピークのイメージングを得ることができる。

絶縁物の試料の場合、一次イオンの照射によって試料から大量の二次電子が発生するために、プラスに帯電するが、TOF-SIMS では低加速(20eV)の電子銃を試料に照射することにより、容易に中和することができる[27]。

5. 光干渉型顕微鏡

光干渉型顕微鏡とは、光干渉を利用した表面粗さ計であり、一般に精度が高く、光学部品などの精密加工面の形状精度評価には欠かせない技術となっている。また、面領域データを取得するための水平方向の機械的走査が不要であるために、測定時間が非常に短く、測定の生産性が高いことが大きな優位点である[29,30]。紙表面形状の測定にも広く応用されている[31-35]。

図 8 に装置の概略図を示す。白色光源の光は、バンドパスフィルタによって特定の波長幅の光に制限される。この光を二光束対物レンズ内では、ビームスプリッターにより分割され、測定サンプル表面と参照面表面に照射される。そして、それぞれからの反射光は CCD カメラ表面で結像される。このとき、サンプルのある測定点で二つの反射光に位相差がなければ、最も明るくなり、半波長ずれていると、最も暗くなる。この明暗をサンプル測定視野で観察すると反射ミラーまでの光路長は一定なので、サンプルの凹凸に応じて、干渉縞が形成されることになる。この CCD カメラに取り込まれた干渉縞明暗情報をアルゴリズムに基づき高さ情報に変換する。

アルゴリズムは 3 種類あり、表面が平滑で、測定視野内に干渉縞が広がって

いる場合には Phase モード，高低差が大きく，測定視野内に干渉縞が一部しか現れない場合には Wave モード，干渉縞が密で，より急峻形状の場合には Focus モードを用いる。

垂直分解能は，Phase モードで 0.01nm，Wave モードで 0.1nm，Focus モードで 5nm であり，Phase モードは SPM (走査プローブ顕微鏡)や SEM よりも高分解能である。

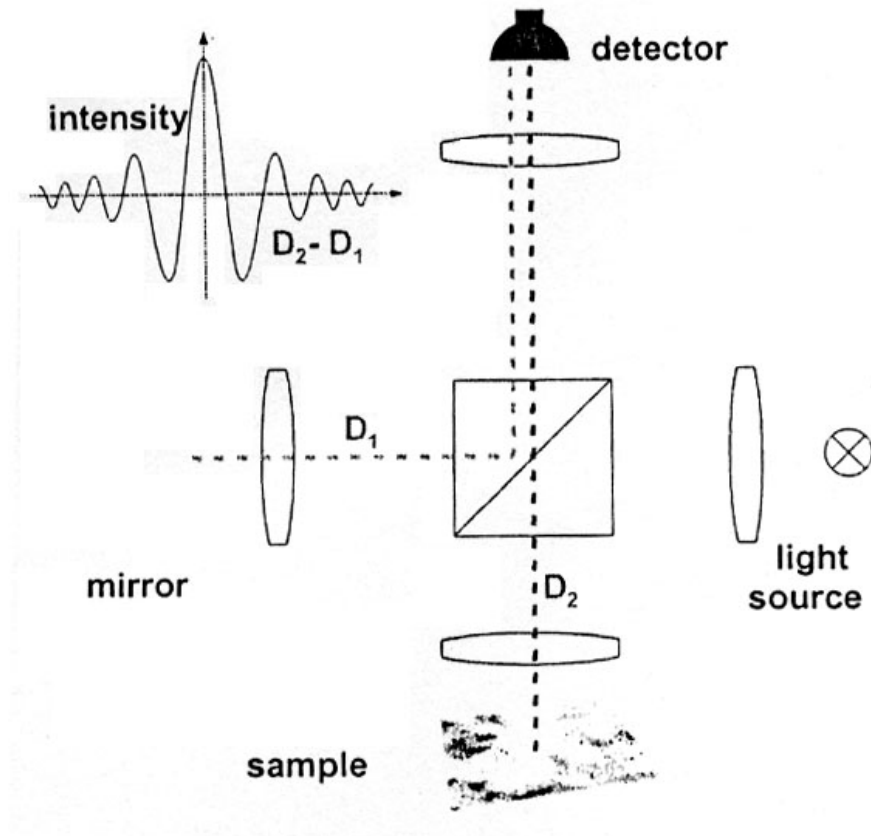


Fig.8 Components of white light optical profiler

6. CLSM (共焦点レーザー顕微鏡)

CLSM については，非破壊観察という特徴から生物・医学分野において幅広く利用されており，成書[34]に測定原理等詳しく記載されている。紙及び印刷物への報告は，当初は反射光を検出した表面形状に関するものが主であった[37-40]が，最近では蛍光を観察する論文も徐々に増えている[41-51]。

図 9 に使用した CLSM の写真，図 10 にその概念図を示す。光源としては，

Ar, Kr, He-Ne などの紫外から可視領域のレーザー光が用いられる。

レーザー光源からの特定波長の光は、ビームスプリッターを介し、対物レンズで集光され、試料に照射される。そして、試料から放出される反射光及び蛍光は、プリズム分光方式を用いて任意に選択した波長領域の光となり、さらに共焦点ピンホールを通過した光のみが光検出器で検出される。この光路中に 2 次元スキャナを配置して、試料表面にレーザースポットを 2 次元走査させている。走査の範囲や周波数は可変なので、走査範囲を狭くすることによるズームやゆっくり走査して高解像度の蛍光像を得たりすることができる。また、斜めに置かれてしまった試料でも、水平走査と垂直走査を適当に同期させ試料上を斜めに走査させることで、モニター上では見やすいように横方向に蛍光画像を表示させることもできる。

また、焦点位置以外からの反射光及び蛍光は、前述の共焦点ピンホールでカットされるため、コントラストの高い画像が得られる。

2 次元走査しながら試料ステージを Z 方向に移動させることで、試料のある高さをスライスした画像を連続取得でき、アニメーション画像として表現することや、再構築画像として 3 次元画像を構築することもできる。この方法を XYZ 法という。また、ガルバノ Z ステージを用いて Z 方向に振動させ、レーザー光の走査線と同期させることによって、光学断面像 (XZ 像) を非破壊で取得することも可能であり、この方法を XZY 法という。図 10 に XYZ 法と XZY 法の画像取得の概略図を示す。

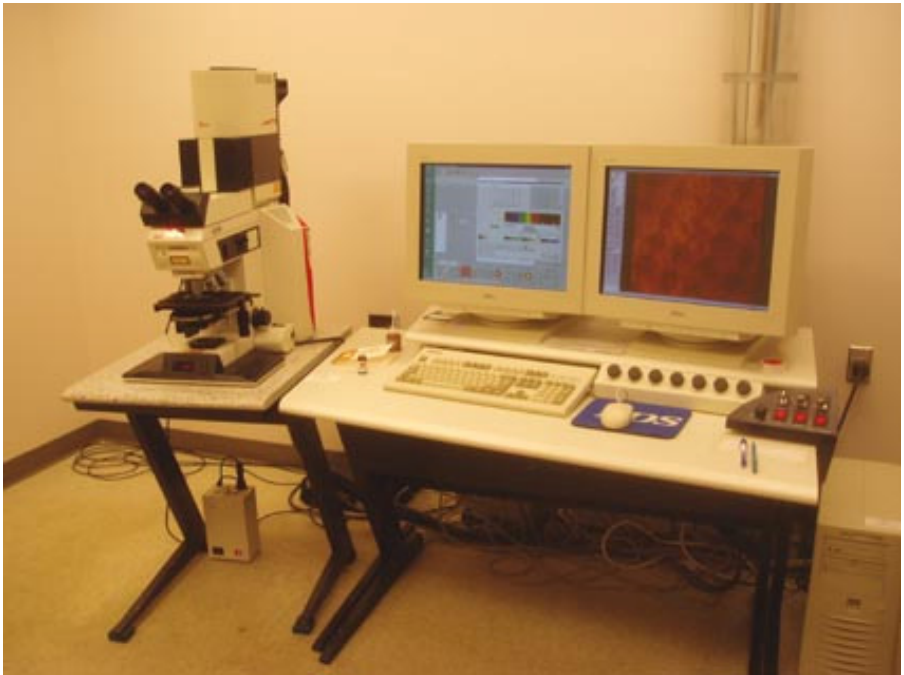


Fig.9 Picture of CLSM

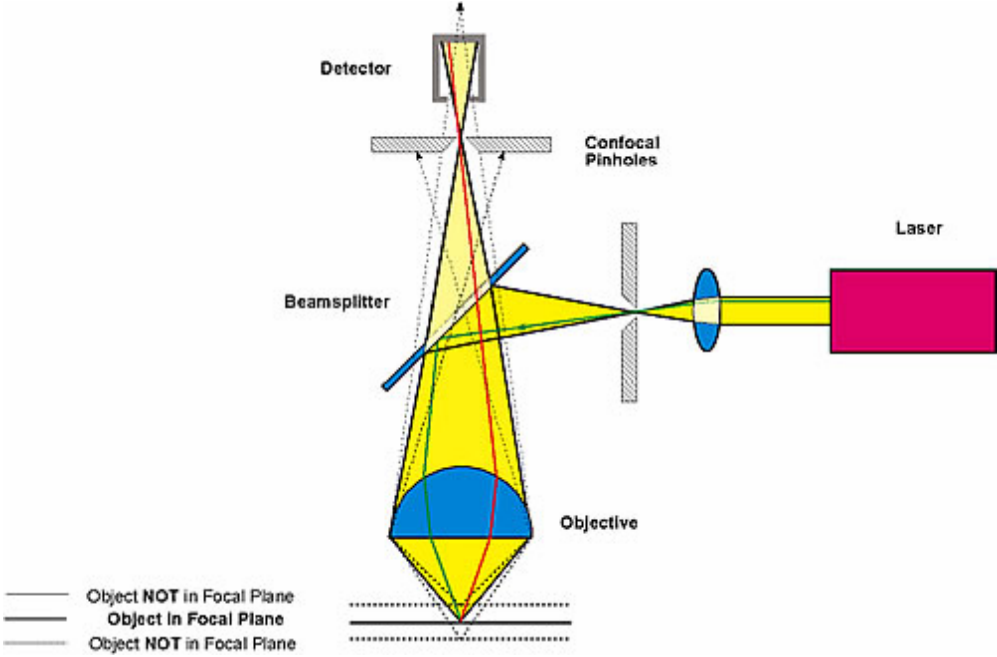


Fig.10 Components of CLSM

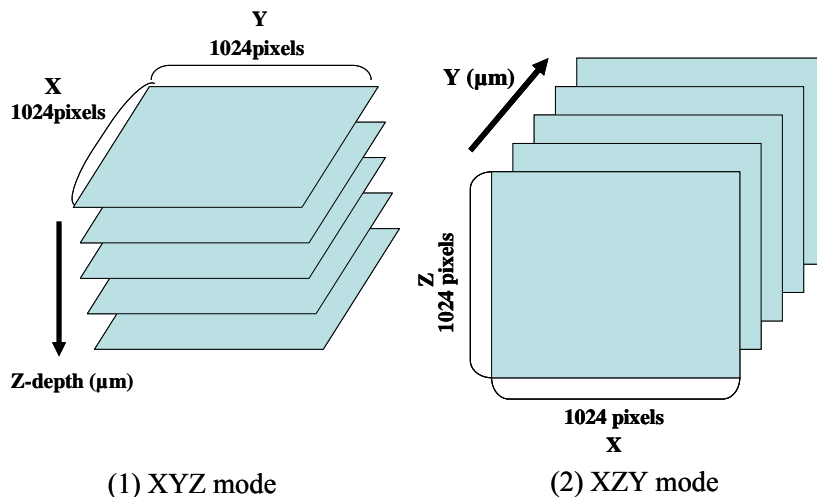


Fig.11 Scan modes of CLSM

分解能は、理論的には用いた対物レンズの開口数と光の波長から算出できるが、実際の分解能は、試料における焦点の合った平面の深さ、焦点ピンホールの大きさ、S/N比などの測定条件も影響する。図12に488nmの波長における対物レンズの開口数と理論的な分解能の関係を示す。0.45の開口数の16倍の対物レンズ (Air)では、平面方向の分解能は約0.5 μm 、Z方向の分解能は約2.5 μm となる。また、1.32の開口数の63倍の浸漬オイル対物レンズの場合、平面方向の分解能は0.1 μm 、Z方向の分解能は0.5 μm 以下になる。

そのほかの機能として、検出波長領域を自由に設定できるため、分光光度計のように蛍光スペクトルを測定することも可能である。

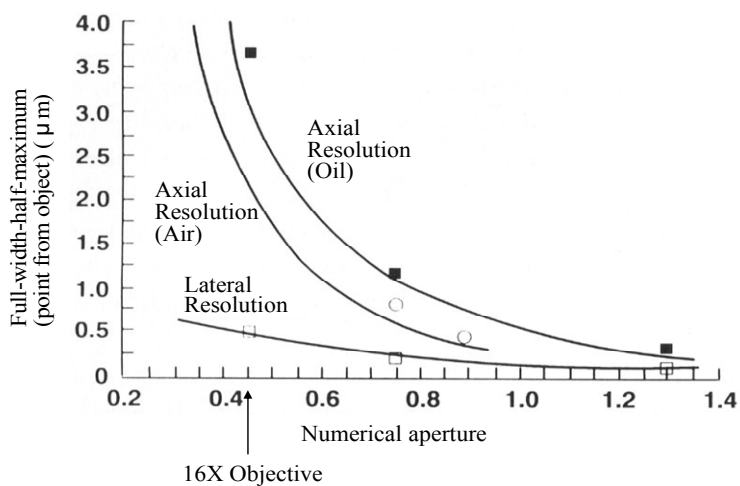


Fig.12 Relationship between resolution and numerical aperture

7. IR イメージング法

IR イメージング法は、微小部分の分子化学情報を点だけではなく、面として 2 次元的にその分布を検出する手法であり、フーリエ変換赤外分光光度法 (FTIR) のマッピング技術をベースに発展した新しい分析手法である。

高速 IR イメージングシステムの外観を図 13 に示す。本体の分光器から赤外光が顕微部に導入され、試料に照射される。自動で動く試料ステージ上の試料を透過又は反射した赤外光は MCT ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$:水銀・カドミウム・テルル) 検出器に導入され、試料上の各ポイントでの IR スペクトルを取得する。

装置の高速検出原理を図 14 に示す。MCT 検出器には異なる二種類の検出素子を搭載しており、高分解能のスペクトルを得るためには $100\mu\text{m}$ の単素子により検出し、イメージング分析では $30\mu\text{m}$ の 16 素子が直列に並んだ検出素子により測定面を高速でスキャンして一度に多くのスペクトルデータを得る。そして、ソフトウェアのグラフィック機能により赤外スペクトルの持つ情報を画像化し、官能基の分布及び強度を視覚的に表示できる。また、得られた IR スペクトルデータを主成分分析(PCA)により各成分の主成分スペクトルとして抽出し、イメージング分析することも行われている。

最近、赤外全反射吸収 (ATR)法が IR イメージング分析に利用され始めた。ATR 法は、深さ数 μm オーダーの表面分析法として利用できる。そして、試料を ATR 結晶 (例えば, Ge, ZnSe, ダイヤモンド) に密着させるだけで赤外スペクトルを得ることができ、試料に化学的及び物理的処理を加えることなく測定できるのが特長である。IR イメージング装置において、直径 12mm の半球状ゲルマニウム結晶を試料に接触させ、集光させた赤外光を結晶に照射し、試料ステージを動かしながら、各ポイントにおける ATR スペクトルから二次元面分析を行う。顕微 ATR で数時間かかるマッピング測定も、数分で測定可能である。

IR イメージング法の用途としては、材料の成分変性領域の解析、異物解析、構成成分の境界面解析、成分配合度の 2 次元分布解析、相溶性あるいは侵食性の 2 次元分布解析、その他、化学情報を必要とする 2 次元構造解析に用いられる。

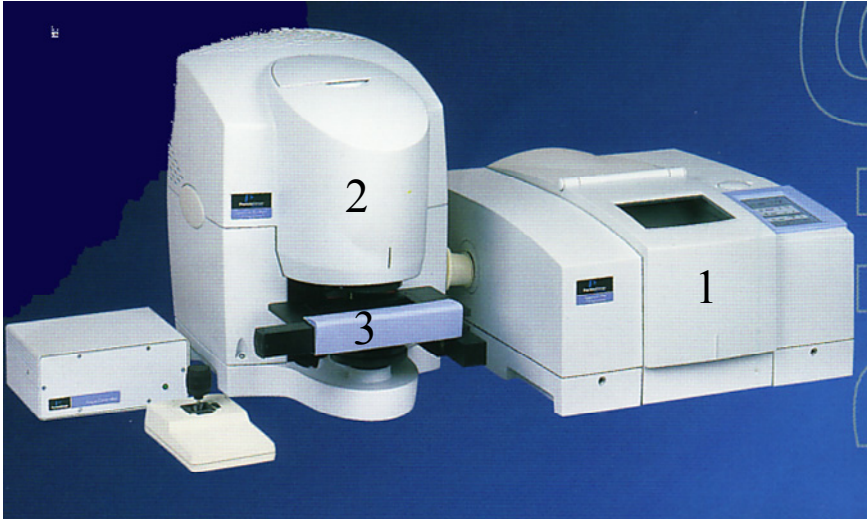


Fig.13 Picture of IR imaging system
 1. Main Spectrometer, 2. Microscope, 3. Sample Stage

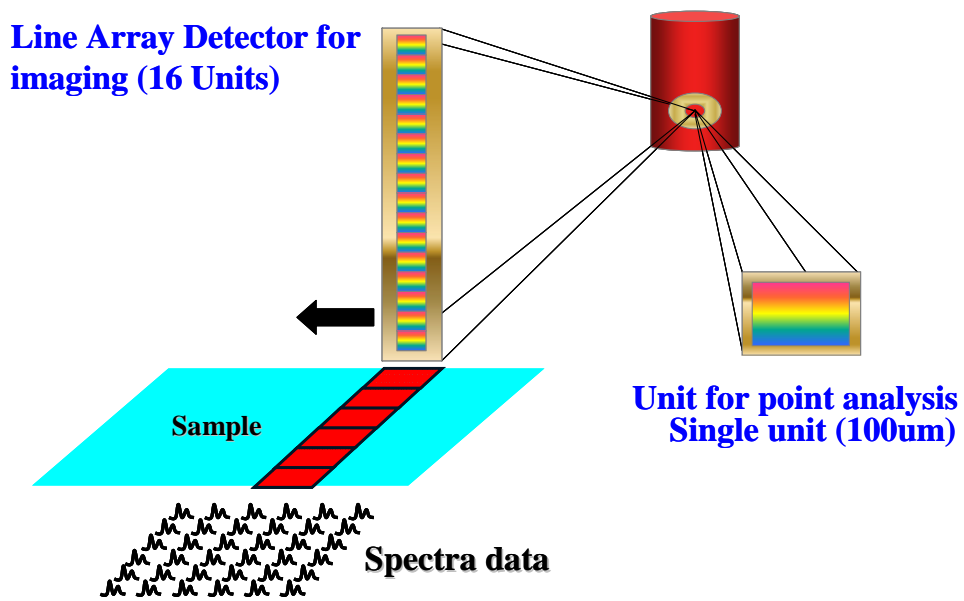


Fig.14 Principle of IR Imaging

文献

- [1] 田中敬一,永谷 隆,“図説走査電子顕微鏡”,朝倉書店(1980)
- [2] 日本電子顕微鏡学会編,“電子顕微鏡観察法”,丸善(1982)
- [3] 医学・生物学電子顕微鏡技術研究会,“よくわかる電子顕微鏡技術”,朝倉書店(1992)
- [4] Silveira G.de, Forsberg P., Connors T.E., “Surface Analysis of Paper”, p41, CRC Press(1995)
- [5] 濱田忠平,紙パテ協誌,53[5],622(1999)
- [6] 濱田忠平,紙パテ協誌,53[7],901(1999)
- [7] 渡邊俊哉,*J.Jpn.Soc. Colour Mater.*,79[3],120(2006)
- [8] 内山 郁,渡辺 融,紀本静雄,“X線マイクロアナライザー”,日刊工業新聞社(1974)
- [9] Scott V.D., Love G., Read S.T.,“Quantitative Electron-Probe Microanalysis, second edition”, Ellis Horwood Limited(1995)
- [10] 高橋秀之,ぶんせき,(6),440(1997)
- [11] 濱田忠平,紙パテ協誌,54[2],229(2000)
- [12] 二瓶好正,“固体の表面を測る”,p43,学会出版センター(1997)
- [13] 奥村豊彦,第3回表面科学基礎講座,p90(1992)
- [14] 日本化学会編,“電子分光”,学会出版センター(1997)
- [15] Briggs D., Seah M.P.,“Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy”,John Wiley & Son(1983)
- [16] 佐渡 篤,「製紙科学」-「紙の表面物性」の項(門屋 卓,臼田誠人,大江礼三郎)中外産業調査会(東京)p.601-641(1982)
- [17] 佐渡 篤,「新しい固体表面微量分析法」-「パルプ・紙・木質材料」の項(黒崎和夫外編)経営開発センター出版部,p.391-410(1986)
- [18] 佐渡 篤,紙パテ協誌,41(7),555-564(1987)
- [19] 佐渡 篤,紙パルプ技術タイムズ,29(6),8-14(1986)
- [20] 佐渡 篤,木材学会誌,43(9),701(1997)
- [21] Istone W.K.,“Surface Analysis of Paper”p235,CRC Press(1995)
- [22] 眞田則明,鈴木峰晴,*J.Jpn.Soc. Colour Mater.*,79[1],29(2006)
- [23] 筏 義人,“高分子表面の基礎と応用(上)”,化学同人(東京)p.79 (1986)

- [24] Briggs D., Seah M.P., “Practical Surface Analysis, vol2, Ion and Neutral Spectroscopy”, John Wiley&Sons,Chichester(1992)
- [25] Benninghoven A., Rudenauer F.G., Werner H.W., “Secondary Ion Mass Spectrometry”, John Wiley&Sons,Chichester(1989)
- [26] 星 孝弘,*Polyfile*,(9),55(2002)
- [27] 藤田幸市, *J.Jpn.Soc.Colour Mater.*,79[2],81(2006)
- [28] 星 孝弘,*高分子*,55(5),352(2006)
- [29] 佐藤 敦, *表面技術*,57(8) 554(2006)
- [30] 中村 寿, *光アライアンス*,13(7) 24(2002)
- [31] 富士田嘉介, 松田信弘, 松井尚, 座間義明, *紙ハコ技協誌*,56(9)1302(2002)
- [32] 岡内主器, *トライボロジスト*,46(10),759(2001)
- [33] 山内龍男, *トライボロジスト*,46(10),747(2001)
- [34] 松田信弘, 市橋孝雄, 座間義明,*紙ハコ技協誌*,54(4)461(2000)
- [35] Soysouvanh D., Eymin-Petot-Tourtollet G. , Sabater J., Proceeding 11th Int. Print Graph Arts Conf., Vol.1,Session X ,Bordeaux(2002)
- [36] Pawley J.B.,”Handbook of Biological Confocal Microscopy;Second Edition”, Plenum Press,New York(1995)
- [37] Béland M., Mangin P.J., “Surface Analysis of Paper”, p1-40, CRC Press(1995)
- [38] Nanko H., Ohsawa J.,*J. Pulp & Paper Sci.*,16(1)J6(1990)
- [39] Béland M., Bennett J.M.,*APPLIDE OPTICS*,39(16)2719(2000)
- [40] Somwang K., Enomae T., Onabe F.,*紙ハコ技協誌*,56(2)239(2002)
- [41] Jang H.F., Robertson A.G., Seth R.S.,*Tappi J.*,74(10)217(1991)
- [42] Jang H.F., Robertson A.G., Seth R.S.,*J. Mater. Sci.*,27,6391(1992)
- [43] Jang H.F., Howard R.C., Seth R.S.,*Tappi J.*,78(12)131(1995)
- [44] Jang H.F., Amiri R., Seth R.S., Karnis A.,*TAPPI J.*,79(4)203(1996)
- [45] Jang H.F., Seth R.S., *TAPPI J.*,81(5)167(1998)
- [46] Jang H.F., *J. Pulp & Paper Sci.*,27(7)224(1998)
- [47] He J., Batchelor W.J., Markowski R., Johnston R.E., *Appita J.*,56(5)366(2003)
- [48] Enomae T., D.Ivutin and A. Isogai, pp.577-588, 58th APPITA Annual conference & Exhibition Proceedings (2004)
- [49] Dickson A.R., *Appita J.*,58(4)272(2005)

[50] Ozaki Y., Bousfield D.W., Shaler S.M., *Appita J.*,59(4)326(2006)

[51] Ozaki Y., Bousfield D.W., Shaler S.M.,*TAGA J.*, Vol.3(2)119(2007)

発表論文一覧

1. 「用紙表面における表面サイズ剤及び内面サイズ剤の ESCA による分析」
繊維学会誌, 52(7) 355 (1996)
尾崎 靖, 佐渡 篤
2. 「Surface characterization of a rosin sizing agent in paper by means of EPMA, ESCA and TOF-SIMS」
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 12(4) 260 (1997)
Y. Ozaki and A. Sawatari
3. 「ロジンサイズ剤の紙表面におけるキャラクタリゼーション -EPMA によるロジンサイズ剤の分布と水浸透部分の観察-」
繊維学会誌, 54(9) 467 (1998)
尾崎 靖, 佐渡 篤
4. 「Studies on the Development of Rosin Sizing Effect by Means of ESCA - Difference in the Fixing of Soap Type Rosin Sizing and Emulsion Type Rosin Sizing -」
繊維学会誌, 54(12) 638 (1998)
尾崎 靖, 佐渡 篤
5. 「ロジンサイズ剤の紙表面におけるキャラクタリゼーション(ロジンサイズ剤の表面被覆率)」
繊維学会誌, 55(2) 57 (1999)
尾崎 靖, 佐渡 篤
6. 「ロジンサイズ剤の紙表面におけるキャラクタリゼーション -ロジンサイズ剤の表面被覆率と吸液特性との関係-」
繊維学会誌, 55(5) 240 (1999)
尾崎 靖, 佐渡 篤
7. 「Visualization of Printing Ink Vehicle on Paper Surface by a SEM Technique」
Appita Journal, 53(3) 216 (2000)
Y. Ozaki, M. Kimura
8. 「紙中のロジンサイズ剤の分布に関する研究(第 1 報) -アラム添加による SEM, TOF-SIMS 及び ESCA からの表層パラメータの変化による検討」

- 紙パ技協誌, 55(7)987(2001)
尾崎 靖, 佐渡 篤
9. 「集束イオンビーム法による紙の断面作製時に発生する縦すじの原因とその防止法」
繊維学会誌, 57(3)94(2001)
内村浩美, 尾崎 靖, 木村 実
10. 「インクジェット専用紙に浸透した染料インキの観察」
日本印刷学会誌, 38(4)216(2001)
内村浩美, 尾崎 靖, 木村 実
11. 「用紙に転移および浸透したインキの観察」
日本印刷学会誌, 39(1)48(2002)
内村浩美, 尾崎 靖, 丸山誠二, 佐渡 篤
12. 「化学修飾 X 線光電子分光法によるポリ酢酸ビニル表面の解析 -レーザー照射によるポリ酢酸ビニルの蛍光発光発現メカニズム」
高分子論文集, 59(2)69(2002)
前田満穂, 西内啓二, 尾崎 靖
13. 「Distribution of Rosin-Sizing Agents and Aluminum Components in handsheets」
繊維学会誌, 58(12)473(2002)
T.Kogawa, A. Sawatari, Y.Ozaki
14. 「The Characterization of Water-Based Gravure Ink on Coated Paper-Relationship between the distribution of ink and printability」
Journal of Graphic Technology, 1(2)9 (2005)
Y.Ozaki, M.Uchida
15. 「Three-Dimensional Characterization of Ink Vehicle Penetration by Laser Scanning Confocal Microscopy」
Journal of Pulp and Paper Science, 31(1)48(2005)
Y.Ozaki, D.W.Bousfield, S.M.Shaler
16. 「Three dimensional observation of coated paper by confocal laser scanning microscope」
TAPPI Journal, 5(2)1(2006)
Y.Ozaki, D.W.Bousfield, S.M.Shaler

17. 「Observation of the ink penetration into coated paper by confocal laser scanning microscope」
Journal of Graphic Technology, 3(1) 50(2006)
Y.Ozaki, D.W.Bousfield, S.M.Shaler
18. 「アクリレート及びアルキド樹脂混合系における UV 硬化の解析(第 1 報)」
日本印刷学会誌,43(2)112(2006)
宗像弓子, 加藤 亮, 尾崎 靖
19. 「アクリレート及びアルキド樹脂混合系における UV 硬化の解析(第 2 報)-
各種分析装置を用いた硬化皮膜の観察」
日本印刷学会誌, 43(3)178(2006)
宗像弓子, 加藤 亮, 尾崎 靖
20. 「The characterization of Polyamide Epichlorohydrin resin in paper- Relationship
between beating degree of pulp and wet strength -」
Appita Journal,59(4)326(2006)
Y.Ozaki, D.W.Bousfield, S.M.Shaler
21. 「ESCA による水性グラビアインキの塗工紙への浸透性評価法の検討」
紙パ技協誌, 60(7)1061(2006)
尾崎 靖, 内田道治
22. 「共焦点レーザ顕微鏡による非塗工紙へのインキビヒクルの浸透性の数値
評価」
日本印刷学会誌,44(6)448(2006)
尾崎 靖,西山 聡,古家 眞
23. 「Observation of the distribution of ink on non-cellulose fibers by confocal laser
scanning microscope」
Nordic Pulp and Paper Research Journal,21(5)558(2006)
H.Hamada, Y.Ozaki
24. 「Characterization of Penetration of Solvents into Press Blankets by Confocal Laser
Scanning Microscope」
Journal of Graphic Technology, 3(2)119(2007)
Y.Ozaki, D.W.Bousfield, S.M.Shaler

25. 「Characterization of coating layer structural and chemical uniformity for samples with backtrap mottle」
Nordic Pulp and Paper Research Journal,23(1)8(2008)
Y.Ozaki, D.W.Bousfield, S.M.Shaler
26. 「IR イメージング装置による印刷ブランケットへのアクリレートの浸透挙動の解析」
日本印刷学会誌,45(3)143(2008)
尾崎 靖,内田明日香
27. 「コロナ放電処理を行った紙の表面分析」
紙パ技協誌,62(9)1157(2008)
杉本和子, 尾崎 靖
28. 「CO₂ レーザー照射による有機顔料を含むポリマーの蛍光発現メカニズム - キナクリドン顔料-ポリエステル混合系-」
色材協会誌,81(10)379(2008)
前田満穂, 尾崎 靖
29. 「Evaluation of the ink transfers of prints using low-angle shaving system」
Journal of Advances in Printing Science and Technology,Vol.36,p.189(2008)
Y. Ozaki, N. Fujisawa, E. Kawamura
30. 「斜め切削法を利用した印刷物におけるインキ浸透の解析」
日本印刷学会誌,46(2) 84(2009)
尾崎 靖,河村英司
31. 「共焦点レーザ顕微鏡による印刷ブランケットおよびゴムローラへのアクリレートの浸透挙動の解析」
日本印刷学会誌,46(3)(2009)掲載予定
内田明日香,尾崎 靖

-

関連執筆一覧

1. 「印刷・情報記録における“紙”の特性と印刷適性および分析, 評価」第 5 章,
技術情報協会(1999)
尾崎 靖, 佐渡 篤
2. 総説「オスミウムラベル化法を用いたインキビヒクルの観察」,
日本印刷学会誌,42(5)269(2005)
尾崎 靖
3. 「紙の分析・観察ノウハウ集」分筆,技術情報協会(2006)
尾崎 靖
4. 「表面・深さ方向の分析方法」第 3 章第 6 節“紙”,サイエンス&テクノロジー
(2007)
尾崎 靖
5. 総説「印刷評価技術の進歩 -インキ浸透および分布の解析-」
日本印刷学会誌,45(3)124(2008)
尾崎 靖

謝辞

本学位論文は 1999 年から 2008 年の間に行われた印刷適性の評価に関する研究をまとめたものです。そして、学位論文審査の主査を務めて戴きました東京工業大学大学院理工学研究科・谷岡 明彦教授に深く感謝いたします。また、今回の学位論文を審査して戴き、さらに貴重なご意見を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科・奥居 徳昌教授、住田 雅夫教授、塩谷 正俊准教授、浅井 茂雄准教授、松本 英俊特別准教授に心より感謝いたします。

また、本学位論文をまとめるにあたり、終始懇切なご指導、御助言を賜りました全国官報販売協同組合常務理事(東京大学特任教授,元国立印刷局理事)・木村 実博士に心より感謝いたします。

更に、客員研究員として渡米した際、共焦点レーザ顕微鏡を用いた研究をご指導戴きましたメイン大学生物・化学工学部の Douglas W. Bousfield 教授、メイン大学木材科学部の Stephen M. Shaler 教授に深く感謝いたします。また、ブラケットへの溶剤浸透に関して大変貴重なご意見を賜りました SAPPi 社 Yang Xiang 博士に心より感謝いたします。

また、国立印刷局研究所の皆様に感謝いたします。特に著者が所属していた製品分析部の皆様にはいろいろご協力いただき深く感謝いたします。