研 究 報 文

ESCA による塗工層の分析

第 2 報：塗工層におけるバインダーの分布状態が モトリングの発生に及ぼす影響

三菱製紙(株)中央研究所 荒 井 隆 夫

Relationship between Coating Structure and Print Mottle

Takao Arai

Mitsubishi Paper Mills, LTD., Research Laboratory

Print mottle, as a printing defect, is becoming a serious concern for papermakers and printers, due to the increasing demand for high quality printing, to the increase of coating and printing speeds, and to the decrease of coating weight. The intention of this study is to evaluate quantitatively the relationship between print mottle and chemical distribution in the coated paper by the use of image analysis and ESCA analysis. The results are summarized as follows :

1. A method of obtaining the surface profile of the binder distribution was developed using ESCA with an analyzer slit of 2 mm diameter of effective area.
2. A quantitative evaluation method for print mottle by image analysis was developed.
3. Print mottle caused by non-uniform absorption of dampening solution corresponds directly with the non-uniformity of the surface distribution of binders and pigments. And both print mottle and non-uniformity of binder distribution at the coated surface have a scale of 1-3 mm diameter.
4. Depth profiles of the coated layer show uneven distribution not only of the binder but also the pigments. Also, starch and latex show different distributions in the coated layer.
5. No clear relationship between z-direction distribution of chemical components and print mottle was detected, and thus, print mottle seems to be independent of the z-directional coating composition.

Keywords : Print Mottle, Chemical Distribution, Image Analysis, ESCA

1. 緒 言

多色オフセット印刷に於て発生する印刷欠点のなかで、特に問題となっているのが印刷インクの着肉ムラとして観察される“モトリング”である。近年の塗工紙の微塗工化、塗工速度及び印刷速度の増加にともない、モトリングの問題はより顕在化しつつある。

モトリングの直接的な発生原因としては次の 2 点が挙げられる。

① 不均一なインクの乾燥速度に起因するインクのバックトラップ

② 塗工層における不均一な湿し水の吸収及び濡れ性
今回の報告では②の不均一な湿し水の吸収及び濡れ性に起因するモトリングに焦点を絞って検討を行った。

従来、モトリング発生の評価法としては、インクの着肉試験を行った試料に対して目視で観察評価^{1,4-8)}を行う場合が多かった。この方法は目視による相対評価であるため、定量化が難しく、またラボスケールのインクの着肉試験では実機印刷機の結果を再現することが難しい等の欠点が挙げられる。

本報告では、実機で発生するモトリングの定量的な評価を含めた発生状態の解析を行うために画像解析装

置を用いた。モトリングの発生状態の解析は、モトリングが最も発生しやすい2色目に刷られるシアンカラーチャート部分について行い、網点2値画像の微小部分の面積率を連続的に走査することにより面積率プロフィールを測定する方法を用いた。

モトリングの発生原因となる湿し水の吸収性及び濡れ性に関する塗層構造の要因としては、塗層の表面粗さやポロシティ等の物理的な構造、塗工層のバインダー、顔料の組成比や分布状態などの化学的な構造が挙げられる。化学的な構造の中では、特に塗層表面のバインダーの分布状態がモトリングの発生に支配的に働くとい¹⁻³⁾言われている。塗層表面のバインダー分布状態を測定するためには、微小な測定領域を連続的に走査する方法が一般的である。

ここで、モトリングの発生状態とバインダーの分布状態の直接的な関連性を追求する場合、微小領域及び測定領域のスケールはモトリングの発生状態を解析した画像解析の微小測定領域及び測定領域スケールと同一である必要がある。

塗層表面のバインダー分布状態を測定する方法としては電子顕微鏡(TEM)⁹⁾、X線マイクロアナライザー(XMA)^{10,11)}、赤外分光(IR)¹²⁾、UVクロマトスキャナー¹³⁾を用いた手法など数多くの手法が挙げられる。

電子顕微鏡及びX線マイクロアナライザーを用いた方法は観察倍率に下限があるため、モトリングの発生スケールと比較すると観察領域が狭過ぎる。また、赤外分光を用いた方法は微小領域の測定ができないなどの欠点が挙げられる。さらに、UVクロマトスキャナーを含めて各々の測定法で分析深さは μm のオーダーである。

今回用いたESCA(XPS)の最大の特徴は、印刷適性に重大な影響を及ぼすことが考えられる塗層極表面(50Å)の分析が可能であり、さらに剃刀を用いた剝離方法により、深さ方向の分析が可能であることである。しかし、ESCAを用いて塗層表面方向のバインダーの分析状態を測定する際に問題となるのは、ESCAはその機構上分析面積を狭小化することが難しいことである。ESCAはX線源としてアルミニウムまたはマグネシウムを励起源とした特性X線を用いるためX線の集束することが難しい。X線源をモノクロ化してX線の集束を可能にしたESCAも存在するが、紙などの絶縁物質を試料とする場合にはチャージングや試料の損傷が問題となる。

したがって、今回は信号強度が低下しS/N比が低下する問題もあるが、アナライザースリットを操作することにより、分析面積を2mm ϕ 程度まで狭小化した。

本報告では画像解析により得たモトリングの発生状態と、ESCAのアナライザースリットを狭小化することにより得た塗層極表面のバインダープロフィールとの関連について検討を行った。また、同時にESCAにより塗層深さ方向の分析を行い検討を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

塗工紙試料の詳細を表1に示す。ESCAによる塗層構造の分析には塗抹品を用いた。また、画像解析に用いた試料は実機印刷機により4色オフセット印刷されたものである。印刷条件の詳細は表2に示す。

2.2 モトリングの評価法

モトリングの評価は画像解析装置(NIRECO製LUZEX 5000 S)により行った。測定条件の詳細を表3に示す。測定はモトリングの発生しやすいシアン単色のカラーチャート上で行った。

方法は図1に示すように光学顕微鏡により50倍に拡大した濃淡画像を適当な閾値で2値化し、1mm $\times$ 1mmエリア内の網点の面積率を求める動作を200点繰り返して行い、面積率の2次元プロフィールを求めることにより行った。測定の概略図を図2に示す。

Fig. 1 The scheme for evaluating print mottle by image analyzer

Fig. 2 Outline for measurement percent dot area

Table 1 Coated Paper Samples

Samples	A	B	C
Base Substrate(g/m ²)	40.9	42.0	37.5
Coated Weight(g/m ²)	10.0	11.0	10.5
Coating conditions :			
Coater	Mill	Pilot	
	Coater	Coater	
Coating Head	Blade	Blade	
Operation Speed(m/min)	1000	1200	
Dryer 1 Zone Temp.(°C)	-----	150	50
Air Press.(mmAq)	-----	130	0
2 Zone Temp.(°C)	-----	150	90
Air Press.(mmAq)	-----	140	100
3 Zone Temp.(°C)	-----	130	140
Air Press.(mmAq)	-----	40	150
4 Zone Temp.(°C)	-----	110	150
Air Press.(mmAq)	-----	0	180
Coating	Kaolin	70	
Formulation	CaCO ₃	30	
	Latex	10	
(pph)	Starch	5	

Table 2 Printing Conditions

Printing Press	4-color Roland Record Offset RVK-3
Speed(leaf/hour)	7000
Ink	DIC CAPPS-G
Printing Order	Black-Cyan-Magenta-Yellow

Table 3 Condition for Image Analysis

Image Analyzer	LUZEX 5000 S(NIRECO)
Unit area	1 mm×1 mm
Scanning Interval	1 mm
Image Input	Microscope- Monochrome Video Camera
Resolution of Analyzed Image	4 microns/pixel
Printed Image for Image Analysis	Cyan 50% dot

2.3 ESCAによる塗層構造の測定

表 4-1 に ESCA の測定条件を、表 4-2 にその詳細を示す。光電子ピーク面積比の測定は、付属のデータシステム 4025 により算出した。

2.3.1 塗層表面構造の測定

図 3 に試料台形状を示す。測定は最小の分析有効面積の得られる C4 スリットを用いて一方向に 2 mm 間隔、11 点、20 mm に渡って走査を行った。検討を行った元素の光電子ピークはバインダー由来の C 1 s、クレー由来 Si 2 s、炭酸カルシウム由来の Ca 2 p であり、各々のピーク面積比により存在比として評価した。

Fig. 3 Sample stage**Table 4-1** Conditions for ESCA analyses

ESCA	VG scientific ESCA LAB 5
X-ray Source	Al-K α
Output	10 kV×200 mA=200 W
Analyzer Mode	Constant Analyzer Energy Mode(CAE)
Vacuum Level	$\leq 5 \times 10^{-7}$ Pa
Data Processing	DATA SYSTEM 4025

Table 4-2 Details for Specular ESCA analysis

Measurements	Line Profile	Depth Profile	Latex/Starch Ratio (Depth Profile)
Analyzer Pass			
Energy(eV)	100	100	10
Binding Energy			
Range(eV)	100—400	100—400	270—320
Integrating Times	10	10	20
Analyzer Slit	C 4	C 1	C 1
Sample Size (mm×mm)	10×30	10×10	10×10

2.3.2 塗層の剝離方法

基本的には前回の報告¹⁴⁾を踏襲して剃刀で削り取る方法で行った。なお、1回の剝離で削り取られる厚みは0.5～0.8 μm であった。

2.3.3 厚み方向の塗層構造の測定

塗層表面構造の測定で検討を行った成分と同一の成分に関して検討を行った。また、バインダー成分中のSB-ラテックスと澱粉はC1sピークのディコンボリューションを用いた波形処理法¹⁵⁾により存在比として求めた。

3. 結果及び考察

3.1 印刷面の画像解析

3.1.1 モトリングの発生状態の解析

モトリングはインクの着肉むらであるが、網点一つ

一つの形状及び濃度が目視観察による全体のむらにどのように影響を与えているのか、画像解析装置を用いて網点像の濃度プロファイル、面積分布の計測を行うことにより検討を行った。その結果、網点濃度より一つ一つの網点面積の不均一な分布状態が、全体の濃度むらに支配的な要素として働いていることが明らかとなった。

図4は各試料印刷面の拡大写真である。実機のコーターで塗工された試料Aで最もモトリングの発生が少なく、パイロットコーターで乾燥初期に緩やかな条件下で乾燥された試料Cで最もモトリングの発生が顕著である。また、試料Bは試料Cと同様にパイロットコーターで塗工された試料であるが、試料Cに比べて乾燥初期に急速な条件下で乾燥されたものである。乾燥条件の違いによる差は写真からも明確であり、急速に乾

Fig. 4 Print mottle on actual printed samples

Fig. 5 2-dimensional profiles of percent dot area

乾燥された試料Bでモトリングの発生は少なくなっていることが分かる。

図5は各試料の網点面積率の2次元プロファイルを示している。目視ではモトリングの発生が試料A<B<Cの順に顕著になっており(図4), 図中に示した変動係数(CV値)も, A<B<Cの順に大きくなっており目視による評価結果と一致している。このことから, 目視によるモトリングの評価, つまり官能試験と良好な相関が得られたことにより, 網点面積率の2次元プロファイルの測定を行うことにより, モトリングの定量化が行えることが明らかとなった。

3.1.2 モトリングの発生スケール

モトリングの発生スケールの大きさの検討を行うために, 測定の微小領域の大きさを1~4 mmの範囲で変化させて網点の面積率プロファイルの測定を行った。

図6に微小測定面積の大きさに対する各試料での変動係数の変化を示している。微小面積の1辺の大きさが1~2 mmでは各サンプルの変動係数は明瞭な差異を示しているのに対して, 3 mmでは明瞭な差異がなくなり, 4 mmでは全く差がなくなる。微小面積の大きさを4 mm以上とした場合に, 各試料で目視により明らかにモトリングの発生強度に有意的な差があるにも

Fig. 6 Influence of unit area to coefficient of variation of percent dot areas

拘らず, 分布に差がなくなることから, モトリングの発生スケールは3 mm以下の大きさであると判断できる。

3.2 塗層表面におけるバインダー及び顔料の分布状態

3.2.1 塗層表面におけるバインダーの分布状態

モトリングの発生を促す塗層構造の特徴としては, 塗層表面の不均一なバインダーの分布状態が挙げられる。ここでは, ESCAの分析有効面積を2 mmまで狭小化して平面方向に走査する方法によりプロファイルを得た。

検討を行った塗層中の成分はバインダー/クレー比に対応するC 1s/Si 2sの光電子ピーク面積比の形で表わし, 相対的な分布状態の評価を行った。

結果を図7に示す。縦軸は各々のピーク面積比を平均値で割ることにより標準化した値で表示している。

バインダー/クレーの値は試料A<B<Cの順で変動係数が大きくなっていることが分かる。このことは, モトリングの発生を促す塗層表面構造の要因としては, 顔料に対するバインダーの分布状態が支配的な要因として存在することを示唆していると言える。

3.2.2 塗層表面におけるバインダーの分布スケール

3.2.1の結果から, バインダーの分布スケールは2 mmφ程度の分析有効面積をもってすれば捕らえることができることが確認されたが, その範囲をより明確にするために, ESCAのアナライザースリットを操作し分析有効面積を変えて測定することにより検討を行った。

図8は分析有効面積の変化に応じたモトリングの発生強度の異なる試料のバインダー/クレーの分布の変動係数を示している。

分析有効面積を2 mmφとしたときには, 試料間, つまりモトリングの発生強度による変動係数の差は明瞭

Fig. 7 Top surface profile of binder/clay ratio

Fig. 8 Influence of effective analyzing area to coefficient of variation of binder distribution on the coated surface

Fig. 9 Influence of analyzing area of ESCA or unit area of image analyzer to coefficient of variation of binder distribution of or percent dot area variation

である。この傾向は分析有効面積を 3 mmφ とした場合までみられるが、5 mmφ 以上とした場合には変動係数は全く差がなくなることが分かる。

図 9 は画像解析装置を用いて行ったモトリングの発生の検討を行ったグラフ (図 6) と塗工成分の分布のスケールの検討を行ったグラフ (図 8) を重ね合わせて示したものである。モトリング及び塗工成分の分布

状態は共に測定の微小面積の大きさが 4~5 mm 以上となるとモトリングの発生、及び塗工成分の分布状態の異なる試料間の変動係数に差がなくなることが分かる。

このことから、バインダー/クレーの分布のスケールは、モトリングの発生のスケールとほぼ同一の 1~3 mm 程度であることが明らかになった。

また、分析有効面積が 2 mmφ よりも小さくした場合の測定は、PHI 社 ESCA 5400 で分析有効面積を 0.6 mm として測定を行った。測定結果は ESCA lab 5 で行った結果と同一の傾向を示すものであった。

3.2.3 塗液中の各成分に関する検討

これまでの検討により、塗層表面におけるバインダーの分布状態がモトリングの発生と密接な関係があることが明らかになったが、塗層中に含まれる顔料の分布状態に関しても同様に検討を行った。検討を行った成分は、バインダー/クレーに対応する C1s/Si2s の他にバインダー/炭酸カルシウム、クレー/炭酸カルシウムにそれぞれ対応する C1s/Ca2p, Si2s/Ca2p についても検討を行った。表 5 に分析有効面積を 2 mmφ としたときの塗層表面における各成分比の分布の変動係数を示している。ここで、クレー/炭酸カルシウムの変動係数もモトリングの発生強度と良好

Table 5 Coefficient of variation of chemical distribution of component on the coated surface

Component Ratio	C1s/Si2s	C1s/Ca2p	Si2s/Ca2p
× 10 ⁻²			
Sample A	21.1	16.4	20.4
Sample B	41.9	53.0	48.2
Sample C	82.9	67.0	72.6

な相関性を示しているが、この結果はモトリングの発生に影響を及ぼすことが考えられる成分としてバインダーの他に、顔料の分布状態も影響を及ぼしている可能性を示唆するものである。

3.3 深さ方向における塗層構造の分析

深さ方向の塗層構造は化学的な組成構造を考えた場合、表面構造のように印刷適性等に直接働く因子とは考えられないが、表面構造がバルクとしての構造を反映しているものとする、分析することは不可欠なものとなる。

特に前回の報告¹⁴⁾でバインダーマイグレーションの存在が確かめられており、また一般にバインダーマイグレーションと印刷適性とは密接な関係があると言われており¹⁻³⁾、深さ方向のバインダー分布状態とモトリングの発生とは何等かの関連性が存在することが考えられる。

検討を行った成分は、バインダー/クレイ(C 1 s/Si 2 s)、バインダー/炭酸カルシウム(C 1 s/Ca 2 p)、クレイ/炭酸カルシウム(Si 2 s/Ca 2 p)の他に、C 1 sピーク波形処理法により、バインダー成分中のSB-ラテックスと澱粉の成分比についても検討を行った。

3.3.1 バインダーのマイグレーション

図10はバインダー/クレイに対応するC 1 s/Si 2 sをその平均値で標準化した値の深さ方向における分布状態を示している。

モトリングの発生している試料Cで、発生していない試料Aと比較してバインダーのマイグレーションは小さくなっていることが分かる。

また、図11は図10と同様にバインダー/クレイの分布状態を示している。図中に示した試料Dはモトリングの発生強度に関しては試料Cと同程度であるが、グラフからも明らかなように、モトリングの発生強度が最も低い試料Aよりもバインダーのマイグレーションは顕著であることが分かる。

これらの結果から、モトリングの発生とバインダーマイグレーションの程度とは直接的な関係は存在しないと判断できる。

一般にはバインダーのマイグレーションが大きいほどモトリングは顕著に発生すると言われている。しかし、最近ではバインダーのマイグレーションが小さいほどモトリングが顕著に発生するという報告⁴⁾があるが、この報告ではモトリングの発生とバインダーマイ

Fig. 10 Depth profile of binder/clay ratio

Fig. 11 Depth profile of binder/clay ratio

グレーションの程度の因果性の否定はしていない。

今回の検討では、塗工層表面の平面方向におけるバインダーの分布状態がモトリングの発生と密接な関係が存在する結果を得ており、このことを考え合わせると、モトリングの発生にはマイグレーションするバインダーの絶対量ではなく、マイグレーションするバインダーの表面における均一性が支配的な要因として働いていることが考えられる。さらに、この均一性を決定づける因子としては、原紙の厚みむら、サイズ性、塗工後の乾燥工程における乾燥負荷の絶対量に加えて、乾燥工程における塗液の乾燥状態と乾燥負荷の関係を挙げることができる。つまり、塗工された塗液は原紙の性状、塗液の凝集等の影響により、微視的な部分(この場合には、0.1 mm~1 mm のオーダー)での乾燥状態が異なる。特に塗層が完了する直前の状態では、塗液に流動性がある部分とない部分が、先ほど述べた原紙の性状や塗液の凝集を反映した形で存在し、この時、強い乾燥負荷を加えられると、流動性のある部分でバインダーマイグレーションが起り、むらとして発生するものと考えられる。したがって、マイグレーションするバインダーの絶対量は表面におけるバインダーの分布状態と直接関係ないと判断できる。

このことから、バインダーの表面におけるむらの発生を抑制する手段として、原紙、塗液の性状の改良や塗工装置の見直しを挙げることができるが、最適な乾燥状態を設定することにより、ある程度発生を抑制することが可能であると考ええる。

3.3.2 炭酸カルシウムの分布状態

図 12 はバインダー／炭酸カルシウムに対応する C 1 s/Ca 2 p に関する結果を示している。バインダー／クレーの結果とは異なり、バインダーは炭酸カルシウムに対してマイグレーションは起こしておらず、塗層深くなるにしたがってバインダーの相対量が増加している。また、モトリングの発生の有無による分布の差、また乾燥条件の違いによる差は見いだすことができなかった。

3.3.3 顔料の相互の分布状態

図 13 はクレー／炭酸カルシウムに対応する Si 2 s/Ca 2 p に関する結果を示している。モトリングの発生の有無にかかわらず、塗層表層に炭酸カルシウムが偏在していることが分かる。また、モトリングの発生の有無、乾燥条件のか違いによる分布の差は見いだすことができなかった。従来、塗層の深さ方向において、バインダーが乾燥条件などの生産過程において動き易

Fig. 12 Depth profile of binder/calcium carbonate ratio

Fig. 13 Depth profile of clay/calcium carbonate ratio

く、マイグレーションを起こすために塗層構造を決定する上で支配的な成分であると言われてきたが、今回の検討により、顔料も深さ方向に分布を持っていることが明らかになったため、生産過程において塗層構造を決定する成分としての顔料の挙動も重要な要因となることが考えられる。

3.3.4 ラテックス及び澱粉の分布状態

図14はバインダー中のラテックス／澱粉の塗層深さ方向における分布状態を示している。モトリングの有無により分布に差はみられず、塗層表層でラテックスの相対量が多く、深くなるにしたがって澱粉の相対量が増加している。

以上の結果から、バインダー、顔料、バインダー中のラテックス、澱粉の各成分が塗層深さ方向で分布を持っているが、モトリングの発生に影響を及ぼす深さ方向における塗層構造の顕著な特徴は見いだすことはできなかった。これは、深さ方向の塗層構造はモトリングの発生には直接影響は及ぼさず、塗層表面の分布状態がモトリングの発生に対して支配的な要素として働いていることが考えられる。

3.3.5 顔料の粒子径の影響

粒子径の検討に用いた試料E、Fは、A～Dまでの

試料と同様にパイロットコーターで塗工された試料で、顔料の50V%平均粒子径がE: $0.75\mu\text{m}$ 、F: $1.43\mu\text{m}$ と粒子径のみ異なる試料である。

図15はバインダー／顔料の塗層深さ方向における分布状態を示している。塗層表面において、顔料の粒子径の大きい試料Fでバインダーのマイグレーションが明らかに大きくなっていることが分かる。このように顔料の粒子径が大きい方がバインダーのマイグレーションが顕著になるのは、顔料が大きい方が顔料間の空隙が大きくなるためにバインダーの表面への移動がより容易になるためであると考えられる。

図16はバインダー／炭酸カルシウムの塗層深さ方向における分布状態を示したものである。バインダー／クレーの場合と同様に、顔料の粒子径の大きい試料Fでバインダーのマイグレーションが大きくなっていることが分かる。

4. 結 論

- ① ESCAのアナライザースリットを操作して、分析有効面積を狭小化 ($2\text{mm}\phi$) することにより、塗層表面の各成分の分布状態を測定することが可能である。
- ② 画像解析装置を用いることにより、モトリングの定

Fig. 14 Depth profile of latex/starch ratio

Fig. 15 Depth profile of binder/clay ratio

Fig. 16 Depth profile of binder/calcium carbonate ratio

Fig. 17 Depth profile of clay/calcium carbonate ratio

量的な評価を行うことが可能である。

- ③モトリングを発生させる塗層構造の特徴として、塗層表面のバインダー及び顔料の不均一な分布状態が挙げられることが確認された。
- ④塗層深さ方向の分析により、バインダーのマイグレーションの存在が確認されたが、顔料中のカオリン、炭酸カルシウム、バインダー中のラテックス、澱粉も異なる分布状態を示していることが明らかになった。
- ⑤塗層深さ方向における各成分の分布状態は、モトリングの発生と特徴ある関連性は見いだせなかった。

文 献

- 1) Stephanssen, E. : Tappi Coating Conf. Proc., 139 (1985)
- 2) Hagen, K. : Tappi Coating Conf. Proc., 131 (1985)
- 3) Krishngopalan, A. : Tappi Coating Conf. Proc., 71 (1976)
- 4) Engstrom, G. : Tappi Coating Conf. Proc., 35 (1987)
- 5) Perbellini, B., Serra, S. : XX Eucepa Conf., III-33 (1982)
- 6) Aschan, P. J. : Tappi, 56 (4) 81 (1982)
- 7) Nishioka, T., et al. : Japan Tappi, 41 (3) 15 (1987)
- 8) Aschan, P. J. : Tappi Coating Conf. Proc., 73 (1986)
- 9) Hamada, T. : Japan Tappi, 24 (6) 303 (1970)
- 10) Hamada, T. : Japan Tappi, 40 (3) 69 (1986)
- 11) Krishnagopalan, A., Simard, G. L. : Tappi 59 (12) 96 (1976)
- 12) Huang, F. E., Kline, J. E. : Tappi Coating Conf. Proc., 93 (1975)
- 13) Fujiwara, H., Kline, J. E. : Tappi Coating Conf. Proc., 29 (1987)
- 14) Tomimasu, H., et al. : Tappi Coating Conf. Proc., 35 (1986)
- 15) Fujiwara, H., Kline, J. E. : Tappi Coating Conf. Proc., 157 (1986)

(受理 '88.8.23)