樹脂被覆紙の表面平滑性の評価

野田 徹^{*1}・椿 正行^{*2}・桐谷 秀紀^{*3}

Evaluation of Surface Smoothness of Resin Coated Paper

Noda, Tooru^{*1}/Tsubaki, Masayuki^{*2}/Kiritani, Hideki^{*3}

Resin-coated paper (RC paper) which is manufactured by melt-extrusion of a coating of polyethylene resin onto both sides of the paper base is mainly used as a support for imaging materials such as photographic paper. The surface smoothness of RC paper is an important property and it is necessary to quantitatively define the surface smoothness. We thus analyzed the surface roughness of RC paper and sharp dents (pits) or "pear skin" generated on the surfaces of RC paper. We found that the surface roughness calculated by a flattening estimation using a leveling theory for a liquid coating corresponded well with the experimental values. Also we found that the observed density of surface pits agreed well with those obtained by using an index based on the flattening estimation model where the pits are related to deep vacancies which still remain on the surface of the base paper even after coating the base paper. These results support the validity of the flattening estimation model and the pit generation model where the pits are considered to be projections of the volume of deep vacancies remaining on the surface of the base paper. The pit estimation model can be widely applied by using the index correcting the elastic behavior of a resin.

Key words : Resin-coated paper/Base paper/Surface roughness/Pit/Surface vacancy

1. 緒 言

紙基材（以下基紙という）の両面にポリエチレン（PEと表すことがある）をT型ダイスから溶融押し出しコー

ティングして製造されるポリエチレン樹脂被覆紙^{1),2)}（以下、RC紙という）は、写真印画紙やインクジェット材料などの画像材料用支持体として用いられている。その大きな理由はRC紙の平滑性が良好なことである。

しかし、RC紙の平滑性は、基紙の平滑性、樹脂物性、溶融押出条件などの色々な要因に左右され、それらの定量的な要因は明らかでなかった。また、RC紙の表面にピットあるいは梨地と呼称される鋭い窪みが発生することがあり、これも表面の平滑性を悪くする大きな要因であった。そこで本報では、表面粗さの定量的な要因を明らかにし、またピットの発生機構を明らかにして、表面粗さが小さく、ピットの発生が極めて少ない平面性の良好なRC紙の設計を可能にすることを目的とするものである。特に、RC紙の表面粗さとピットの形成の現象をモデル化し、種々の仮定の基に予測式を導出し、導出した式の妥当性を実験結果と予測結果の比較によって言及することを目的とするものである。

2. モ デ ル

2.1 RC紙の表面粗さを表すモデルの基礎

基紙面にポリエチレンをT型ダイスから溶融押し出しコーティングし、冷却ロールでプレスしてRC紙を製造す

^{*1} 三菱製紙株式会社総合研究所・生産技術センター
東京都葛飾区東金町 1-4-1 (〒125-8525)
(現在) 東洋ハトメ工業株式会社
大阪市浪速区敷津西 2 丁目 1-2 (〒556-0015)
Process Development Laboratories, Corporate Research Center, Mitsubishi Paper Mills Limited, 4-1, Higashikanamachi 1-chome, Katsushikaku, Tokyo 125-8525, Japan
(Present Address) Touyou Hatome Kougyou Limited, 1-24, Shikitsunishi 2-chome, Naniwaku, Osaka 556-0015, Japan

^{*2} 三菱製紙株式会社総合研究所・生産技術センター
東京都葛飾区東金町 1-4-1 (〒125-8525)
Process Development Laboratories, Corporate Research Center, Mitsubishi Paper Mills Limited, 4-1, Higashikanamachi 1-chome, Katsushikaku, Tokyo 125-8525, Japan

^{*3} 三菱化学株式会社科学技術研究センター プロセス生産技術部門 プロセスモデリング研究所
横浜市青葉区鴨志田町 1000 (〒227-8502)
Process Systems Engineering and Production Technologies Field, Computer-Aided Modeling Simulation Lab, Science and Technology Research Center, Mitsubishi Chemical Corporation, 1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227-8502, Japan
2003.2.19 受理

Fig. 1 The flattening model of an RC paper on coating a resin layer onto a base paper

Fig. 2 The thin resin layer receiving a press pressure, W_p (S : Press tension)

る際のポリエチレン被覆層の平坦化のモデルをコーティングにおけるレベリングのモデルに置き換えて設定した。そのモデルを図 1 に示す。

Orchard³⁾によれば、塗液のレベリングの時間依存性は、塗液表面の凹凸をサインカーブと見なせば次式で表される。

$$\ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = -\frac{\pi}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \int_0^t \left(\frac{\gamma}{\eta} \right) dt \quad (1)$$

(ここで、 A_0 : 時間 0 でのサインカーブの振幅、 A : 時間 t でのサインカーブの振幅、 λ : サインカーブの波長、 h : 塗液の平均厚さ、 γ : 塗液の表面張力、 η : 塗液の粘度、 $f(x)$ は流動関数と呼称される。)

$$f(x) = \frac{\tanh(x) - x \operatorname{sech}^2(x)}{1 + x^2 \operatorname{sech}(x)} \quad (2) \quad \left(\text{Here, } x = \frac{2\pi h}{\lambda} \right)$$

$$= \frac{\sinh(x) \cosh(x) - x}{\cosh^2(x) + x^2} \quad (3)$$

(1) 式を溶融押し出しコーティング加工での平坦化に適用するためには、表面張力 γ をプレス加工でのプレス張力 S に読み替える必要がある。いま、図 2 に示すように基紙への樹脂被覆時に樹脂層にはプレス圧力が加わり、プレス張力 S ⁴⁾ が生ずる。従って、(1) 式の γ をプレス張力 S (4) 式で置き換えればよい。

$$S = W_p R_p \quad (4)$$

(ここに、 W_p : プレス圧力、 R_p : プレスロール半径。)

2.2 RC 紙の表面粗さを表す予測式

(1) 式において、 A を波長 λ での RC 紙の表面粗さ R_{pya} 、 A_0 を波長 λ での基紙の表面粗さ R_{py0} 、 γ を時間に無関係

なプレス張力 S と読み替えると、

$$\ln \left(\frac{R_{pya}}{R_{py0}} \right) = -\frac{\pi}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \int_0^t \left(\frac{S}{\eta} \right) dt \quad (5)$$

(ここで、 R_{pya} : 波長 λ での RC 紙の表面粗さ、 R_{py0} : 波長 λ での基紙の表面粗さ。)

となる。冷却ロールでのプレス加工中の冷却過程について、プレス時間が 10 ms 以下 (プレススケールによる発色長さと基紙走行速度より算出) の相当短い時間であるため、樹脂温度 T_0 と冷却ロール温度 T_f との温度差 ($T_0 - T_f$) に比例し、樹脂厚さ h に反比例すると考えられるので、冷却速度は樹脂層内の平均温度を T として次式で与えられると仮定する。

$$\frac{dQ}{dt} = \rho C A_s h \frac{dT}{dt} = -k_{con} A_s \frac{T_0 - T_f}{h} \quad (6)$$

(ここに、 Q : 熱量、 t : 時間、 ρ : PE 樹脂の密度、 C : PE 樹脂の熱含量、 A_s : 面積、 k_{con} : PE 樹脂の熱伝導率。)

ゆえに、樹脂層内の平均温度 T は下式で与えられる。

$$T = T_0 - \alpha (T_0 - T_f) t \quad (7) \quad \left(\text{Here, } \alpha = \frac{k_{con}}{\rho C h^2} \right) \quad (8)$$

$$= T_0 - \frac{k' t}{h^2} \quad (9) \quad \left(\text{Here, } k' = \frac{k_{con} (T_0 - T_f)}{\rho C} \right) \quad (10)$$

一方、樹脂粘度 η の温度依存性は下式⁵⁾の指数関数で与えられる。

$$\eta = a e^{-bT} = a e^{-b(T_0 - k' t/h^2)} = a e^{-bT_0} \cdot e^{bk' t/h^2} \quad (11)$$

(ここに、 a, b = 定数。)

したがって、

$$\eta(t) = c \exp(\beta t/h^2) \quad (12)$$

$$\text{Here, } \beta = bk' = \frac{bk_{con} (T_0 - T_f)}{\rho C} \quad (13)$$

であり、 $c = \eta(0) = \eta_0$ とおくと、下式が得られる。

$$\eta(t) = \eta_0 \exp(\beta t/h^2) \quad (14)$$

故に、時間 0 から時間 t_m までの $1/\eta$ の積分は、下式で与えられる。

$$\int_0^{t_m} \frac{1}{\eta} dt = \int_0^{t_m} \frac{1}{\eta_0 e^{\beta t/h^2}} dt = \frac{1}{\eta_0} \int_0^{t_m} e^{-\frac{\beta}{h^2} t} dt$$

$$= \frac{1}{\eta_0} \left(-\frac{h^2}{\beta} \right) \left(e^{-\frac{\beta}{h^2} t_m} - 1 \right) \quad (15)$$

(14) 式より、 $\eta_m = \eta_0 \exp(\beta t_m/h^2)$ だから、

$$e^{-\frac{\beta}{h^2} t_m} = \frac{\eta_0}{\eta_m} \quad (16)$$

である。それ故に、

$$\int_0^{t_m} \frac{1}{\eta} dt = \frac{1}{\eta_0} \left(-\frac{h^2}{\beta} \right) \left(\frac{\eta_0}{\eta_m} - 1 \right) = \frac{h^2}{\beta} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_m} \right) \quad (17)$$

となる。したがって、(5)式から下式が得られる。

$$\ln \left(\frac{R_{pya}}{R_{py0}} \right) = -\frac{\pi}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \int_0^{t_m} \left(\frac{S}{\eta} \right) dt \quad (18)$$

$$= -\frac{\pi S}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{h^2}{\beta} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_m} \right) \quad (19)$$

$$R_{pya} = R_{py0} \exp \left\{ -\frac{\pi S}{\lambda} f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{h^2}{\beta} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_m} \right) \right\} \quad (20)$$

ところで、上式において更に弾性項を付与するため、 $\int (1/\eta) dt$ を Maxwell モデルを仮定した $1/G + \int (1/\eta) dt$ で置き換える。ここで、ポリエチレンの弾性率 G は時間（即ち、塗布速度、樹脂が同じときには、温度）の関数であってもよいが、その依存性は η に組み入れられていると解釈できるので、ここでは定数の平均弾性率と考えると、(18)式は

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{R_{pya}}{R_{py0}} \right) &= -\frac{\pi}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \left\{ \frac{S}{G} + \int_0^{t_m} \left(\frac{S}{\eta} \right) dt \right\} \\ &= -\frac{\pi S}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{1}{G} - \frac{\pi S}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{h^2}{\beta} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_m} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

となり、RC 紙の表面粗さ R_{pya} は

$$\begin{aligned} R_{pya} &= R_{py0} \exp \left\{ -\frac{\pi S}{\lambda} f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{1}{G} \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\frac{\pi S}{\lambda} f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{h^2}{\beta} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_m} \right) \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

となる。ここで、平均弾性率は極めて高い値と仮定すると、弾性項 G_e は

$$G_e = \exp \left\{ -\frac{\pi S}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{1}{G} \right\} \cong 1 \quad (23)$$

となるので、塗布速度と樹脂が同じときの RC 紙の表面粗さ R_{pya} は弾性項を考慮した(20)式で与えられる。また、塗布速度が変わるときの弾性項の考慮は粘度項に補正項を付与した(40)式(4.5節)によってモデル化した。

また、(20)式では塗布厚み h が大きくなると波長 λ での RC 紙の表面粗さ R_{pya} が 0 になって現実にはそぐわない。即ち、紙の表面粗さによらない樹脂本来の表面粗さ R_{pyc} を考慮する必要がある。従って、(20)式は次の形にするのが妥当である。

$$\ln \left(\frac{R_{pya} - R_{pyc}}{R_{py0} - R_{pyc}} \right) = -\frac{\pi S}{\lambda} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{h^2}{\beta} \left(\frac{1}{\eta_0} - \frac{1}{\eta_m} \right) \quad (24)$$

また、 t_m 時間後の樹脂粘度 η_m は極めて高い値であると仮定すると、 $1/\eta_m \cong 0$ なので、RC 平坦化の予測式が下式で与えられる。

$$\ln \left(\frac{R_{pya} - R_{pyc}}{R_{py0} - R_{pyc}} \right) = -\frac{\pi S h^2}{\lambda \beta \eta_0} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \quad (25)$$

$$R_{pya} = R_{pyc} + (R_{py0} - R_{pyc}) \exp \left[-\frac{\pi S h^2}{\lambda \beta \eta_0} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \right] \quad (26)$$

RC 紙の平坦化予測式(26)において、

$$n = \exp \left[-\frac{\pi S h^2}{\lambda \beta \eta_0} \cdot f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \right] \quad (27)$$

とおくと、(26)式は下式で表記される。

$$R_{pya} = (R_{py0} - R_{pyc}) n + R_{pyc} \quad (28)$$

$$= n \cdot R_{py0} + (1 - n) R_{pyc} \quad (29)$$

2.3 ピットについての考え

ピットの発生について、T. F. Reed, H. E. Bair と R. G. Vadimsky⁶⁾はポリブタジエンゴムを含有する射出成形 ABS プラスチック表面のピットの発生原因を成形時の残留揮発物とポリブタジエンゴムの収縮であるとしたが、RC 紙の製造時にその表面に出現するピットについては述べられていない。また、PE 樹脂を 2 層に分割して逐次溶融押し出しコーティングすることにより RC 紙のピットの発生が低減できることが知られている⁷⁾が、その作用については明らかでなかった。

われわれは、RC 紙の表面に発生するピットは、樹脂被覆によっても基紙表面の凹凸、特に深い窪みは完全には埋めきれなくて、依然として残留する凹凸、特に深い窪みの容積が RC 紙表面に投影されるものであると考えた。基紙表面の深い窪みの容積は、定量的な式で表記できないけれども、(29)式から理解されるように、 $n \cdot R_{py0}$ は基紙を樹脂で被覆したときの基紙表面に依然として残留する凹凸の表面粗さを表すものと見なすことができる。 $n \cdot R_{py0}$ の 3 乗は相対容積と見なすことができるので、深い窪みが表面の凹凸（容積）に比例すると仮定すると、 $n \cdot R_{py0}$ は基紙表面の完全には埋めきれない、依然として残留する深い窪みの表面粗さを相対的に表すものと考えることができる。したがって、(26)式における要因の RC 紙表面の表面粗さ R_{pya} を小さくする方向のアクションによりピットの発生を少なくでき、逆に表面粗さ R_{pya} を大きくする方向のアクションによりピットの発生は多くなるものと考えられ、この観点からの解析を行った。

3. 実 験

3.1 RC 紙の作成

3.1.1 表樹脂厚さの異なる RC 紙 (その 1)

中心面平均粗さ SR_0 が $1.30\ \mu\text{m}$ である基紙 (厚さ $160\ \mu\text{m}$) の一方の面 (裏面) にコロナ放電処理した後, $22\ \mu\text{m}$ の樹脂厚さで, ポリエチレン (密度 $0.956\ \text{g/cm}^3$, MFR $5.4\ \text{g/10 min}$) を溶融押し出しコーティングした. その後, 基紙のもう一方の面 (表面) にコロナ放電処理した後, ポリエチレン (密度 $0.920\ \text{g/cm}^3$, MFR $4.5\ \text{g/10 min}$) を, 表 1 に記載の樹脂厚さで溶融押し出しコーティングし, 表面が鏡面に加工された RC 紙を作成した. なお, 樹脂温度 300°C , 冷却温度 30°C , プレス張力 $S = 3.6 \times 10^6\ \text{N/m}$, 塗布速度 $180\ \text{m/min}$ で加工した.

3.1.2 表面粗さの異なる紙を基紙とする RC 紙

表 3 に記載の中心面平均粗さ SR_0 である基紙の一方の面 (裏面) にコロナ放電処理した後, $22\ \mu\text{m}$ の樹脂厚さで, ポリエチレン (密度 $0.956\ \text{g/cm}^3$, MFR $5.4\ \text{g/10 min}$) を

Table 1 The thickness of PE resin layer and experimental and estimated SR_a of RC paper

Thickness of PE (μm)	n value at $\lambda = 15\ \mu\text{m}$	Experimental SR_a (μm)	Estimated SR_a (μm) at $\lambda = 15\ \mu\text{m}$
33.5	0.0164	0.100	0.104
30.7	0.0317	0.117	0.109
24.6	0.109	0.141	0.137
24.1	0.119	0.143	0.141
18.2	0.297	0.214	0.205
17.7	0.318	0.200	0.212
12.2	0.581	0.278	0.307
12.2	0.581	0.288	0.307
10.2	0.688	0.387	0.345
9.8	0.709	0.352	0.353

Table 2 Results of the estimation of the surface roughness of RC paper

λ used to estimate (μm)	Regression coefficient (R^2)	Equation of the regression line	R_{p0} (μm)	SR_c (μm)
45	0.8763	$SR_a = 0.3578\ d - 0.0207$	0.3373	-0.0207
23.8	0.9447	$SR_a = 0.3347\ d + 0.0624$	0.3971	0.0624
15	0.9641	$SR_a = 0.3596\ d + 0.0979$	0.4575	0.0979
10	0.9628	$SR_a = 0.4136\ d + 0.1201$	0.5337	0.1201
5	0.9101	$SR_a = 0.6863\ d + 0.1453$	0.8316	0.1453
3.2	0.8496	$SR_a = 1.245\ d + 0.1568$	1.4018	0.1568

Table 3 The analysis of the effect of the surface roughness of base paper on the surface roughness of RC paper and the generation of pits

The kind of base paper	SR_0 (μm) of base paper	The cube root of the number of pits	$n \cdot SR_0$ value at $\lambda = 15\ \mu\text{m}$	Experimental SR_a (μm)	Estimated SR_a (μm) at $\lambda = 15\ \mu\text{m}$
Cast paper 1	0.147	1	0.111	0.107	0.120
Cast paper 2	0.196	0	0.147	0.148	0.152
Cast paper 3	0.198	0	0.149	0.120	0.153
Cast paper 4	0.220	0	0.165	0.189	0.168
Cast paper 5	0.268	0	0.201	0.215	0.199
Coated paper 1	0.341	0	0.256	0.239	0.246
Coated paper 2	0.403	1	0.303	0.293	0.287
Coated paper 3	0.405	1.44	0.304	0.206	0.145
Coated paper 4	0.497	2.52	0.374	0.210	0.172
Coated paper 5	0.684	2.92	0.514	0.234	0.227
Base paper 1	1.356	6.55	1.019	0.391	0.427
Base paper 2	1.365	5.45	1.026	0.434	0.430
Base paper 3	1.930	9.45	1.451	0.596	0.598

The surface roughness SR_a of RC paper was estimated by the equation (A) in the case that the value of $n \cdot SR_0$ is less than 0.303 and the equation (B) in the case that the value of $n \cdot SR_0$ is more than 0.304.

$$SR_a = 0.866 \times 0.752 \times n \cdot SR_0 + 0.0243 \cdots \text{(A)}$$

$$SR_a = 0.395 \times 0.752 \times n \cdot SR_0 + 0.0243 \cdots \text{(B)}$$

(The equation (A) and (B) are obtained from Fig.4.)

溶融押し出しコーティングした。その後、基紙のもう一方の面（表面）にコロナ放電処理した後、9 μm の塗布厚さで、ポリエチレン（密度 0.920 g/cm³, MFR 4.5 g/10 min）を溶融押し出しコーティングし、表面が鏡面に加工された RC 紙を作成した。なお、加工条件は 3.1.1 節と同じである。

3.1.3 表樹脂厚さの異なる RC 紙（その 2）

中心面平均粗さ SR_0 が 1.28 μm である基紙（厚さ 160 μm ）を用いて、表 4 に記載の表樹脂厚さで溶融押し出しコーティングすること以外は 3.1.1 節と同じように RC 紙を作成した。

3.1.4 表樹脂の塗布速度の異なる RC 紙

中心面平均粗さ SR_0 が 1.30 μm である基紙（厚さ 160 μm ）の裏面を裏用ポリエチレンで被覆したものを用いて、基紙のもう一方の面（表面）に表 4 に記載の塗布速度と樹脂厚さで表用ポリエチレンを溶融押し出しコーティングすること以外は 3.1.1 節と同じように RC 紙を作成した。なお、180 m/min の塗布速度の RC 紙は 3.1.3 節で作成した樹脂厚さ 32.0 μm のものを用いた。

3.1.5 逐次 2 層 RC 紙

中心面平均粗さ SR_0 が 1.30 μm である基紙（厚さ 160 μm ）の裏面を裏用ポリエチレンで被覆したものを用いて、基紙のもう一方の面（表面）にコロナ放電処理した

後、表用ポリエチレンを厚さ 15 μm で溶融押し出しコーティングして表面が鏡面に加工された RC 紙を作成した。その後さらに、その RC 紙の表樹脂面に表用ポリエチレンを厚さ 15 μm で溶融押し出しコーティングして表面が鏡面に加工された逐次 2 層 RC 紙を作成した。なお、表樹脂の加工は樹脂温度 300℃、冷却温度 30℃、プレス張力 $S = 3.6 \times 10^6$ N/m、塗布速度 300 m/min で行った。なお、比較用として単層 RC 紙は、3.1.4 節で作成した塗布速度 300 m/min、樹脂厚さ 30 μm のものを用いた。

3.1.6 樹脂温度の異なる RC 紙

中心面平均粗さ SR_0 が 1.30 μm である基紙（厚さ 160 μm ）の裏面を裏用ポリエチレンで被覆したものを用いて、基紙のもう一方の面（表面）に表 6 に記載の樹脂温度で表用ポリエチレンを溶融押し出しコーティングすること以外は 3.1.4 節の 250 m/min のものと同じように RC 紙を作成した。なお、樹脂温度 300℃ の RC 紙は 3.1.4 節で作成したものを用いた。

3.2 RC 紙の表面粗さの測定

RC 紙の表面粗さとして、JIS-B 0601 に準拠して触針式 3 次元表面粗さ計を用いて抄紙方向の下式で定義される中心面平均粗さ SR_a を測定した。

Table 4 The analysis at $\lambda = 15 \mu\text{m}$ of the effect of the coating speed of the resin layer on the generation of pits

Coating speed : v (m/min)	Thickness of the resin layer : h (μm)	SR_0 (μm) of the base paper	P value	B value	B_c value	n value	n_A value	Experimental SR_a (μm)	Estimated SR_a (μm)
180	32.0	1.28	0.91	1.00	1.00	0.0235	0.0235	0.107	0.107
200	30.0	1.30	1.82	0.550	0.632	0.0371	0.125	0.109	0.109
250	30.0	1.30	3.00	0.369	0.359	0.0371	0.306	0.113	0.112
300	30.0	1.30	4.02	0.269	0.264	0.0371	0.419	0.114	0.114

The viscosity η_0 of the resin and the β value at the temperature 300℃ are 427 (Pa·s) and 0.482 (m²/s) respectively.

The P value is the cube root of the number of pits.

The B value, the B_c value, the n value and the n_A value were calculated by the equation (39), (41), (27) and (40), respectively.

Table 5 The analysis at $\lambda = 15 \mu\text{m}$ of the effect of the tandem coating of the resin layer on the generation of pits

PC paper type		SR_0 of the base (μm)	Thickness of the resin : h (μm)	n_A value	$n_A \cdot SR_0$	Experimental P value	Estimated P value
Double type	Lower layer	1.30	15.0	0.744	0.962	7.01	6.93
	Upper layer	0.215	15.0	0.744	0.160	1.44	1.47
Single type		1.30	30.0	0.306	0.398	3.00	3.09

The viscosity η_0 of the resin and the β value at the temperature 300℃ are 427 (Pa·s) and 0.482 (m²/s) respectively.

The n_A value and the estimated P value were calculated by the equation (40) and (39) respectively using the value of $B_c = 0.359$.

Table 6 The analysis at $\lambda = 15 \mu\text{m}$ of the effect of the temperature of the resin on the surface roughness of the RC paper and the generation of pits.

Temperature of the resin (℃)	Viscosity of the resin : η_0 (Pa·s)	β value	$\frac{\pi S \times 10^{-8}}{\lambda \beta \eta_0}$	n value	n_A value	$n_A \cdot SR_0$	Experimental P value	Estimated P value
300	427	0.482	36.616	0.0371	0.306	0.398	3.00	3.09
310	359	0.500	41.983	0.0229	0.258	0.335	2.67	2.66
320	302	0.517	48.266	0.0130	0.210	0.273	2.15	2.24

The n_A value and the estimated P value were calculated by the equation (40) and (39) respectively using the value of $B_c = 0.359$.

$$SR_a = \frac{1}{S_a} \int_0^{W_x} \int_0^{W_y} |f(x, y)| dx, dy \quad (30)$$

式(30)において、 W_x は試料領域の x 軸方向(抄紙方向)の長さを表し、 W_y は試料領域の y 軸方向(抄紙方向と垂直な方向)の長さを表し、 S_a は試料領域の面積を表す。触針式3次元表面粗さ計及び3次元粗さ解析装置を用い、カットオフ値0.8 mm、 $W_x=20$ mm、 $W_y=8$ mm、従って $S_a=160$ mm²の条件で求めた。なお、 x 軸方向のデータ処理としてはサンプリングを500点行い、 y 軸方向の走査としては、16線以上行った。

3.3 ピットの計測

三次元表面粗さ計を用いて、MD(基紙の抄紙方向)20 mm、CD方向8 mmの範囲につきMD方向に16ライントレースする。レコーダーに出力した粗さのうち1 μ m以上の下方向のシャープな突起をピットとして、16ラインの総数をピット数とした。

三次元表面粗さ計の作動条件は以下の通りである。

測定長: 20.8 mm, テーブルピッチ: 0.5 mm,
記録ピッチ: 5.0 mm, H. Magnification: 10,
V. Magnification: 2000, カットオフ: 0.8 mm.

3.4 樹脂の粘度測定

表面粗さの理論値計算のための低密度ポリエチレン(以下LDPEと言う)樹脂の初期粘度 η_0 と粘度の温度依存性係数 β を決定するために、コーンプレート粘度計で周波数1 rad/sで3.1.1節に記載のLDPE樹脂の粘度の温度依存性を測定した。

4. 結果と考察

4.1 初期粘度 η_0 と β 値の決定

実験に用いたLDPE樹脂の温度変化に伴う粘度測定の結果、粘度の温度依存性を表す下式を得た。

$$\ln \mu \text{ (N} \cdot \text{s/m}^2\text{)} = -0.0173 T \text{ (K)} + 15.971 \quad (31)$$

いま、このLDPE樹脂の粘度の温度依存性と本実験でのLDPE樹脂組成物の粘度の温度依存性は等しいと仮定し、PE樹脂組成物の300℃の初期粘度 $\eta_0=427$ (N $\cdot$ s/m²)、粘度の温度依存性係数 $b=0.0173$ (1/K)とした。

また、文献値⁹⁾よりLDPEの126–200℃の $k=0.223$ (J/m $\cdot$ s $\cdot$ K)、 $T_0=300$ ℃のとき $T_f=30$ ℃なので、 $T_0-T_f=270$ (K)、文献値⁹⁾よりLDPEの150℃の $\rho=0.782 \times 10^{-3}$ (kg/m³)、文献値¹⁰⁾よりLDPEの120℃より高い温度での $C=2.765 \times 10^3$ (J/kg $\cdot$ K)の各係数値を本実験でのLDPE樹脂組成物の各係数値に等しいと仮定し、各係数値を(13)式に代入して、 $T_0=300$ ℃のとき $\beta=0.482$ (m²/s)を得た。

4.2 RC紙表面粗さに及ぼす樹脂厚さの効果

樹脂厚さがRC紙の表面粗さに及ぼす効果を(26)式、即ち(28)式により解析を行った。作成したRC紙の表面粗さの測定結果を表1に示す。

表1から、樹脂厚さが厚いほどRC紙の表面粗さ SR_a が小さく、逆に樹脂厚さが薄いほどRC紙の表面粗さが大きく、樹脂厚さがRC紙の表面粗さと密接に関連していることがわかる。

(28)式における R_{pya} 、 R_{py0} および R_{pyc} はそれぞれ解析される波長 λ でのRC紙、基紙および樹脂固有の表面粗さ(以下樹脂表面粗さという)を表すが、 R_{pya} と R_{pyc} を SR_a と SR_c にそれぞれ読み替えると、

$$SR_a = (R_{py0} - SR_c)n + SR_c \quad (32)$$

が得られる。ここで、 SR_a と SR_c は0.8 mmカットオフでの多数の波長の表面粗さで構成されている。従って、(32)式は、多数の波長の粗さで構成されるRC紙の表面粗さ SR_a および樹脂表面粗さ SR_c と基紙の特定波長の粗さ R_{py0} との対応を表す式である。それ故に、それらの対応性がよいということは、基紙のその波長の粗さが SR_a を支配しており、その波長がRC紙の表面粗さの主波長であると解釈される。

(32)式から理解されるように、 n 値に対して SR_a をプロットし、その近似直線の勾配 $=R_{py0} - SR_c$ 、切片 $=SR_c$ であるので、 R_{py0} と SR_c を容易に求めることができる。各波長での n 値に対するRC紙の中心面表面粗さ SR_a の対応を検討し、その結果を表2に示す。また、波長 $\lambda=15$ μ mでの計算例を図3に示す。

表2の結果から、波長10 μ m~23.8 μ mにおいて重相関係数(R^2)が0.94を越えており、RC紙の SR_a は、それらの波長における基紙の粗さ R_{py0} と(32)式により密接に関連していることがわかる。いま、ある範囲内での基紙の表面粗さについては、比例関係にあると仮定すると、

$$R_{py0} = K_1 \cdot SR_0 \quad (33) \quad (\text{ここに、} K_1: \text{換算係数。})$$

であり、(32)式よりRC紙の表面粗さ SR_a を表す中心面平均粗さ基準の計算式が下式で与えられる。

$$SR_a = (K_1 \cdot SR_0 - SR_c)n + SR_c \quad (34)$$

Fig. 3 Plots of SR_a versus n value

$$= (K_1 \cdot SR_0 - SR_c) \exp \left[-\frac{\pi Sh^2}{\lambda \beta \eta_0} f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \right] + SR_c \quad (35)$$

(ここに, $\lambda = 15 \mu\text{m}$)

樹脂厚さの異なる RC 紙の (35) 式で見積もった表面粗さ SR_c の計算値を表 1 に示すが, 実験値と計算値の重相関係数 (R^2) は 0.964 であり, 良い一致を示した。

このことから, (35) 式, 即ち (26) 式の RC 紙の平坦化予測式により, 実験値と合致する RC 紙の SR_c を求めることができ, 粗さの主波長を決定できるので, 本報の平坦化の予測式は妥当で有用であることが理解できる。

4.3 RC 紙表面粗さとピットに及ぼす基紙表面粗さの効果

基紙の表面粗さが RC 紙の表面粗さに及ぼす効果を (26) 式により解析を行い, 合わせてピットの発生個数を計測してその発生要因を検討した。作成した RC 紙の表面粗さとピットの測定結果を表 3 に示す。

表 3 から, 基紙の表面粗さ SR_0 が小さいほど RC 紙の表面粗さ SR_c が小さくピットの発生も少なく, 逆に基紙の表面粗さが大きいほど RC 紙の表面粗さが大きくピットの発生も多く, 基紙の表面粗さが RC 紙の表面粗さおよびピットの発生と密接に相関していることがわかる。

n 値を用いて表記する RC 紙の平坦化予測式 (32) を変形すると,

$$SR_c = nR_{p0} + (1-n)SR_0 \quad (36)$$

が得られる。(36) 式は, 多数の波長の粗さで構成される RC 紙の表面粗さ SR_c と樹脂表面粗さ SR_c と基紙の特定波長の粗さ R_{p0} との対応を表す式である。

基紙の表面粗さが RC 紙の表面粗さ SR_c に及ぼす影響を (36) 式で解析するには, R_{p0} を SR_c 基準の粗さに変換する必要がある。いま, ある範囲内での基紙の表面粗さについては, 比例関係にあると仮定すると,

$$R_{p0} = K_n \cdot SR_0 \quad (37)$$

(ここに, K_n : 換算係数。)

であり, (36) 式は下式となる。

$$SR_c = K_n n \cdot SR_0 + (1-n)SR_0 \quad (38)$$

(38) 式から理解されるように, $(n \cdot SR_0)$ 値に対して SR_c をプロットすると, その近似直線の勾配 $= K_n$, 切片 $= (1-n)SR_0$ であるので, K_n と SR_0 を容易に求めることができる。このとき基紙の表面粗さが幅広い範囲にわたっているので基紙の表面粗さを平均的に 2 つに層別して考えると, RC 紙の表面粗さ SR_c を支配している基紙の主波長 λ 依存割合が異なる, 即ち近似直線の勾配が異なる 2 つの理論式が与えられる。各波長での $(n \cdot SR_0)$ 値に対する RC 紙の中心面表面粗さ SR_c の対応を検討した。その際樹脂表面粗さを表す近似直線の切片は一定であると考えられるので, 4.1 節で求めた切片 ($SR_c = 0.0979 \mu\text{m}$) にフィッティングした。その結果, 基紙表面粗さの異なる RC 紙の (38) 式で見

Fig.4 Plots of SR_c of RC paper resin-coated on base papers having various roughness versus $n \cdot SR_0$

積もった表面粗さ SR_c の波長 $\lambda = 15 \sim 100 \mu\text{m}$ での計算値と実験値の重相関係数 (R^2) は 0.921 以上であり, ほぼ一致する結果を示した。波長 $\lambda = 15 \mu\text{m}$ (このとき $n = 0.7518$) での計算例を表 3 と図 4 に示す。また, $n \cdot SR_0$ とピットの発生数の 3 乗根の対応を図 5 に示す。

図 4 より, 基紙表面粗さの異なる RC 紙の表面粗さ SR_c を表す SR_c 基準の計算式が $\lambda = 15 \mu\text{m}$ での (38) 式で与えられることがわかる。また, 図 5 より $n \cdot SR_0$ とピットの発生数の 3 乗根はほぼ対応することがわかる。言い換えれば, $n \cdot SR_0$ の 3 乗とピットの発生数がほぼ対応することを意味する。2.3 節で述べたように, $n \cdot SR_0$ は基紙表面の完全には埋めきれない, 依然として残留する深い窪みの表面粗さを相対的に表すものと考えることができ, また $n \cdot SR_0$ の 3 乗は相対容積と見なすことができるので, ピットの発生数が $n \cdot SR_0$ の 3 乗にほぼ対応するということは, ピットは, 基紙を樹脂で被覆しても依然として残留する深い窪みの容積が RC 紙表面に投影されたものであると考えられる。

以上のことから, (38) 式, 即ち (26) 式の RC 紙の平坦化予測式により, 実験値とほぼ合致する RC 紙の SR_c を求めることができ, 粗さの主波長を決定でき, また実験値とほぼ合致するピットの発生数を予測できるので, 本報の RC 紙平坦化のモデルは妥当で有用であることが理解できる。

4.4 ピットに及ぼす樹脂厚さの効果

樹脂厚さがピットの発生に及ぼす効果を解析するために, $n \cdot SR_0$ 値とピットの発生数の 3 乗根の対応を調べ, その結果を図 6 に示す。

図 6 から, 樹脂厚さが厚いほどピットの発生が少なく, 逆に樹脂厚さが薄いほどピットの発生が多く, 樹脂厚さがピットの発生と密接に相関していることがわかる。また, $n \cdot SR_0$ 値とピットの発生数の 3 乗根はよく対応すること, 即ち $n \cdot SR_0$ 値の 3 乗とピットの発生数がよく対応することわかり, 4.2 節で議論したようにピットが基紙を樹脂で被覆しても依然として残留する深い窪みの容積が RC 紙表面に投影されたものであることを示す結果を得た。

Fig. 5 Plots of cube root of the number of pits versus $n \cdot SR_0$

Fig. 6 The effect of the thickness of the front resin layer of RC paper on the generation of pits

4.5 ピットに及ぼす樹脂の塗布速度の効果

表用ポリエチレンを 180, 200, 250 および 300 m/min で溶融押し出しコーティングした時のピットの発生状況とそのときの各係数値を表 4 に示す (180 m/min のデータは 4.4 節のデータを用いた)。

表 4 より、樹脂の塗布速度を早くすると、ピットの発生数が相当多くなることがわかる。しかし、ピットの増加の割合は、これまでのようにして求めた n 値を用いて $n \cdot SR_0$ 値とピットの発生数の 3 乗根 (以下 P 値という) の対応を調べると、4.4 節または 4.5 節で得られた結果と異なることがわかる。

この理由として、樹脂がプレス張力で引っ張られて平坦化するときに、樹脂の塗布速度が早くなって引っ張り速度勾配が大きくなるにつれて低密度ポリエチレンの弾性挙動が顕著になるため¹¹⁾、樹脂が基紙の深い窪みを埋めること

Fig. 7 The analysis of the effect of the coating speed of the resin layer on the generation of pits

が困難となり、その結果ピットが多数発生するものと考えた。この弾性挙動を補正するために、塗布速度に応じて RC 紙表面に発生するピット数と基紙を樹脂で被覆しても依然として残留する凹凸の容積との対応関係を用いて見かけの n 値 (n_A 値) を見積もった。 P 値と $n \cdot SR_0$ 値との関係の基本式として、図 6 で得られた下式を用いた。このとき、(22) 式の弾性項の塗布速度依存性は、粘度項に補正係数 (B 値) を付与した (40) 式によって考慮したので、弾性項 $G \approx 1$ と考えた。

$$P = 6.81 n_A \cdot SR_0 + 0.377 \quad (39)$$

$$n_A = \exp \left\{ -f \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) h^2 \cdot \frac{\pi S}{\lambda \beta \eta_0} \times B \right\} \quad (40)$$

(ここに、 B = 補正係数、 $\lambda = 15 \mu\text{m}$, $S = 3.6 \times 10^{-6} \text{ N/m}$)

(39) 式で得られた B 値と塗布速度 v との対応をあらためて求めて下式を得た。

$$\ln B = 1.94 (v/v_0)^{-2} - 2.03 \quad (41)$$

(39) 式で求めた B 値、(41) 式で求めた補正した B 値 (B_c 値)、(29) 式で求めた n 値および B_c 値を用いて (40) 式で求めた見かけの n 値 (n_A 値) の結果を表 4 に示す。また、 $n_A \cdot SR_0$ 値とピットの発生数の 3 乗根 (P 値) の対応結果を図 7 に示す。

さらに、基紙の表面粗さ SR_0 はほぼ一定 ($\approx 1.3 \mu\text{m}$) と見なせるので、 n_A 値と RC 紙の表面粗さ SR_0 との対応を求めて下式を得た。

$$SR_0 (\mu\text{m}) = 0.0193 n_A (\text{dimensionless}) + 0.106 \quad (42)$$

(42) 式で求めた RC 紙の表面粗さ SR_0 の計算値も合わせて

表4に示す。

以上のように、見かけの n 値を導入して樹脂塗布速度の高速化に伴うポリエチレンの弾性効果を定量化することにより、ピットの発生状況をこれまでの議論と同様に解釈できることがわかる。即ち、 $n_A \cdot SR_0$ 値とピットの発生数の3乗根はよく対応すること、即ち $n_A \cdot SR_0$ 値の3乗とピットの発生数がよく対応することになり、4.2節で議論したようにピットが基紙を樹脂で被覆しても依然として残留する深い窪みの容積がRC紙表面に投影されたものであることを示す結果が得られる。また、樹脂塗布速度の高速化に伴いRC紙の表面粗さがやや大きくなることがわかった。これらのことは、ポリエチレンの弾性効果により基紙の垂直方向に法線応力が生じ、そのためプレスロールによる実効プレス圧力が相応に低下し、結果的にプレス張力が相応に小さくなるためであると考えられる。

4.6 ピットに及ぼす樹脂の逐次2層塗布の効果

表用ポリエチレンを単層で溶融押し出しコーティングした時と単層の1/2の塗布厚さで逐次2層で溶融押し出しコーティングした時のピットの発生状況とそのときの各係数値を表5に示す（単層のデータは4.5節の塗布速度250 m/minのデータを用いた）。 n_A 値は4.5節で得られた250 m/minでの B_c 値=0.359を用いて(40)式で求めた。

表5より、同一の樹脂塗布厚さの場合には、逐次2層塗布したRC紙の方が、単層塗布したRC紙に比して、顕著にピットの発生が少なくなることがわかる。この理由は、逐次2層塗布の場合には n_A 値は大きくなるにもかかわらず2度目に塗布する基材の表面粗さ SR_0 が顕著に小さくなるために、 $n_A \cdot SR_0$ が単層塗布した場合に比してかなり小さくなるためであることがよく理解できる。

4.7 樹脂温度がピットに及ぼす効果

表用ポリエチレンの温度を300、310および320℃で溶融押し出しコーティングしてRC紙の作成した時のピットの発生状況とそのときの各係数値を表6に示す（300℃のデータは4.4節の250 m/minデータを用いた）。

表6より、(39)式で見積もったピットの発生数と実験値は良い対応性を示し、本報のRC紙平坦化モデルに基づくピットの予測モデルが妥当であることがわかる。

5. ま と め

基紙にポリエチレン樹脂を被覆した樹脂被覆紙（RC紙）の平滑性に関して、RC紙の表面粗さとピット（または梨地）と呼称されるRC紙の表面に発生する鋭い窪みの解析を行った。まず、塗液のコーティングにおけるレベリングの理論を発展させてRC紙の表面粗さを表すRC紙平坦化の予測式を構築し、その予測式によるRC紙の表面粗さの

計算値と実験値の比較を行った結果良い一致が見られ、構築したRC紙平坦化の予測式が妥当であることがわかった。

また、RC紙平坦化予測式から得られる基紙を樹脂で被覆しても依然として残留する深い窪みの相対容積の指標に基づいて構築したピットの予測モデルによるピットの計算値と実験値の比較を行った結果良い一致が見られ、構築したピットの予測モデルが妥当であり、またピットは樹脂で被覆しても依然として残留する深い窪みの容積がRC紙表面に投影されたものであることがわかった。その際、樹脂の弾性挙動を補正する相対容積の指標を用いることにより、幅広く応用できるピットの予測モデルが構築できた。

以上から、本報のRC紙平坦化予測式およびピットの予測モデルにより、画像材料用支持体である樹脂被覆紙の表面粗さとピットを的確に予測できるようになり、この評価、計測方法は樹脂被覆紙の設計に有効であると考えられる。

謝 辞

本研究の発表を許可して頂いた三菱製紙株式会社に謝意を表します。また、本研究について有意義な助言を頂いた日本ポリケム株式会社の世利卓也氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Parson, T. F., Gray, G. G. and Crawford, I. H.: *Journal of Applied Photographic Engineering*, **5**, 110 (Spring 1979)
- 2) Adelstein, P. Z. and Burnham, J. M.: "*Physical Properties Imaging Materials*", second ed., by C. Noel Proundfoot, 368 (1997), IS&T
- 3) Orchard, S. E.: *Appl. Sci., Sect. A*, **11**, 451 (1963)
- 4) 高橋幸伯, 町田 進: 基礎材料力学, 184(1999), 培風館
- 5) McKelvey, J. M., 伊藤勝彦訳: 高分子加工工学, "POLYMER PROCESSING", 37(1976), 現代工学会社
- 6) Reed, T. F., Bair, H. E. and Vadimsky, R. G.: *ACS Polymer Preprint*, **14**(2), 1074 (1973)
- 7) 特開昭59-198451号(富士写真フィルム)
- 8) Baird, D. G. and Collias, D. I.: *Polymer Processing Principles and Design*, 318 (1998), John Wiley and Sons, Inc., New York
- 9) Baird, D. G. and Collias, D. I.: *Polymer Processing Principles and Design*, 104 (1998), John Wiley and Sons, Inc., New York
- 10) VanNess, R. T.: *Tappi*, **47**(11), 725 (1964)
- 11) 荒木敏雄: プラスチックス, **41**(8), 89(2002)