

(千葉大学学位申請論文)

平版画像部および非画像部に関する研究

2003年7月

二 見 一 男

概 要

平版はインキが付着する画像部は親油性、付着しない非画像部は親水性で、表面の界面化学的性質が異なり、水が親水性の非画像部に付着し、親油性のインキが水の付着してない親油性の画像部に付着することにより印刷がなされる。本研究では、このような平版におけるインキの付着と固体表面の界面化学的性質との関係および平版非画像部形成のためのケイ酸塩処理によるアルミニウムおよび銅表面の親水化について検討した。近年、レーザー熱転写法、インクジェット法などにより形成される画像の高画質化により、これらの方法で版材上に直接親油性画像を形成して作製される直描型平版の発展が期待されている。直描型平版には紙、プラスチックフィルムが版材として使用され、画質、耐刷性がアルミニウム板上に感光層を有する通常の平版に比べて劣る。そこで、画質、耐刷性が良好なアルミニウムおよび銅を版材とした直描型平版を作製するために、親水性の強い表面を提供するケイ酸塩処理によるアルミニウムおよび銅表面の親水化について検討した。アルミニウムに対してはケイ酸ナトリウム水溶液への浸せきおよびケイ酸ナトリウム水溶液を電解液としての電着、銅に対してはケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム水溶液を電解液としての電着による親水化を検討した。そして、短時間で平版非画像部に適した親水性の表面が得られることを示した。また、平版におけるインキの付着についての研究では、液体の接触角から求めた固体表面の界面化学的性質とインキ付着性との関係について示した。

Study on image areas and non-image areas of the lithographic printing plate

Summary

A lithographic printing plate consists of hydrophobic image areas where printing ink adheres and hydrophilic non-image areas where printing ink does not adhere. Water covers hydrophilic non-image areas so that hydrophobic printing ink does not adhere to the non-image areas and adheres only to the hydrophobic image areas. This thesis concerns the ink receptivity of the lithographic plate and silicate treatment of aluminum and copper plates to form hydrophilic non-image areas of the lithographic plate. Recently, direct image lithographic plates are expected to be developed owing to the improvement of the quality of image formed with laser thermal transfer and ink jet method. The direct image lithographic plates use paper or plastic film as a base, and are inferior to ordinary aluminum lithographic plates having light-sensitive coatings in image quality and plate wear. The silicate treatment of aluminum and copper plates was investigated in order to make aluminum and copper direct image lithographic plates that have good image quality and plate wear property. Aluminum surface was converted to hydrophilic surface by immersing the aluminum plate in sodium silicate solution or by the electrodeposition of siliceous films. Copper surface was converted to hydrophilic surface by the electrodeposition of siliceous films using sodium silicate or potassium silicate solution as electrolytic solution. Hydrophilic surfaces that are applicable to the non-image areas of the lithographic plate were obtained in short time. In the investigation of the ink receptivity of the lithographic plate, the dependency of the ink receptivity of solid surfaces on the surface chemical property of the solids obtained from contact angle measurement was described.

目 次

第1章 序説	1
1.1 はじめに	1
1.2 平版印刷版	2
1.3 平版非画像部の構成	5
1.4 ケイ酸塩処理によるアルミニウムの親水化	7
1.5 本研究の目的	8
1.6 概要	10
第2章 固体表面へのインキの付着に及ぼす水の影響	13
2.1 はじめに	13
2.2 固体の表面張力の成分とインキ付着性	13
2.2.1 実験	13
2.2.2 結果および考察	15
2.3 インキ付着性に及ぼす湿し水の影響	21
2.3.1 実験	21
2.3.2 結果および考察	22
2.4 まとめ	25
第3章 直描型平版印刷版作製のためのアルミニウム板のシリケート処理	26
3.1 はじめに	26
3.2 実験	26
3.3 結果および考察	29
3.4 まとめ	33
第4章 直描型平版印刷版作製のためのアルミニウム表面へのケイ酸質皮膜の電着	35
4.1 はじめに	35
4.2 実験	35
4.3 結果および考察	36
4.4 まとめ	45

第5章 平版非画像部形成のための銅表面上へのケイ酸質皮膜の電着	46
5.1 はじめに	46
5.2 ケイ酸ナトリウム水溶液の電解による銅表面上への親水性皮膜の形成	46
5.2.1 実験	46
5.2.2 結果および考察	47
5.3 ケイ酸カリウム水溶液の電解による銅表面上への親水性皮膜の形成	53
5.3.1 実験	53
5.3.2 結果および考察	54
5.4 銅表面上に電着したケイ酸質皮膜の平版非画像部としての性質	60
5.4.1 実験	60
5.4.2 結果および考察	61
5.5 まとめ	69
 第6章 結論	 70
 謝辞	 72
発表論文	73

第1章 序説

1.1 はじめに

平版印刷版では、インキの付着する画像部と付着しない非画像部は実質的には同じ高さであり、画像部、非画像部の界面化学的性質の違いにより版面に選択的にインキが付着し、印刷がなされる。画像部が親油性、非画像部が親水性であり、湿し水とよばれる少量の添加物を含む水をインキを付着させる前に版面に与える。水は親水性の非画像部のみに付着し、親油性の画像部には付着しない。次に親油性のインキを版面に与えると、水の付着している非画像部にはインキは付着せず、水の付着していない親油性の画像部のみにインキは付着し、版面にインキの画像が形成され、印刷がなされる。平版は凸版や凹版のように、版面を凹凸にする必要がないので、製版が簡単であり、高画質の印刷が可能であるため、印刷の主流をなしている。

本研究は親水性の表面を提供するケイ酸塩処理による平版非画像部の形成および平版画像部・非画像部の界面化学的性質に関するものである。

1.2 平版印刷版

印刷版には凸版、凹版、平版、孔版の4種類がある。凸版では凸部、凹版では凹部にインキが付着し、孔版では孔からインキが押し出される。平版はインキの付着する部分（画像部）とインキの付着しない部分（非画像部）は実質的には同じ高さであるが、表面の界面化学的性質が異なる。すなわち、平版の画像部は親油性で非画像部は親水性である。

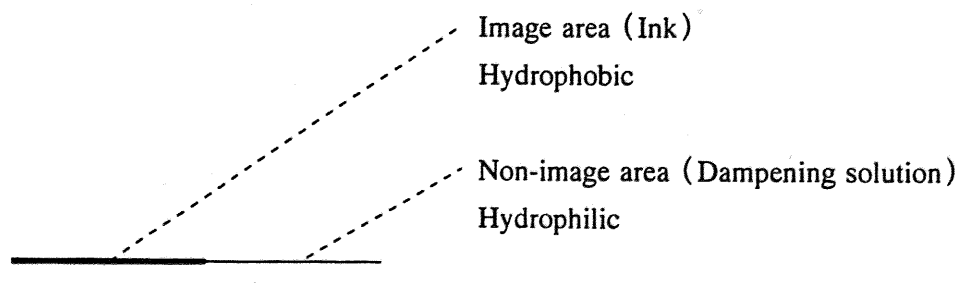


Fig.1.1 Lithographic printing plate

平版のメカニズム、すなわち画像部にインキが付着し、非画像部にインキが付着しない理由については基本的には次のようになる。平版ではインキを版面に与える前に、湿し水

を版面に与えるが、このとき湿し水は親水性の非画像部のみに付着し、親油性の画像部には付着しない。次に、インキを版面に与えるとインキは湿し水でおおわれている非画像部へは付着せず、湿し水の存在しない画像部のみに付着する。湿し水でおおわれた非画像部にインキが付着しないのは非画像部にインキローラーが接したとき、非画像部とインキローラーの間に湿し水が存在するため、インキローラーのインキが直接非画像部に接触せず、インキローラーが非画像部から離れるとき、水膜において分裂が起こるからである。したがって、非画像部は水膜が形成できるよう親水性でなければならず、他方、画像部は湿し水が付着しないよう親油性でなければならない。平版非画像部の表面特性として、Kaelbleら¹⁾²⁾およびSchlapfer³⁾は界面エネルギーの面から湿し水がインキと非画像部の間に存在する条件を考え、非画像部では湿し水が非画像部とインキの界面を広がる場合の拡張係数が正であること、すなわち、湿し水がインキと非画像部の間に存在するときの状態の方が存在しないときの状態に比べて系の界面エネルギーは低下することとしている。

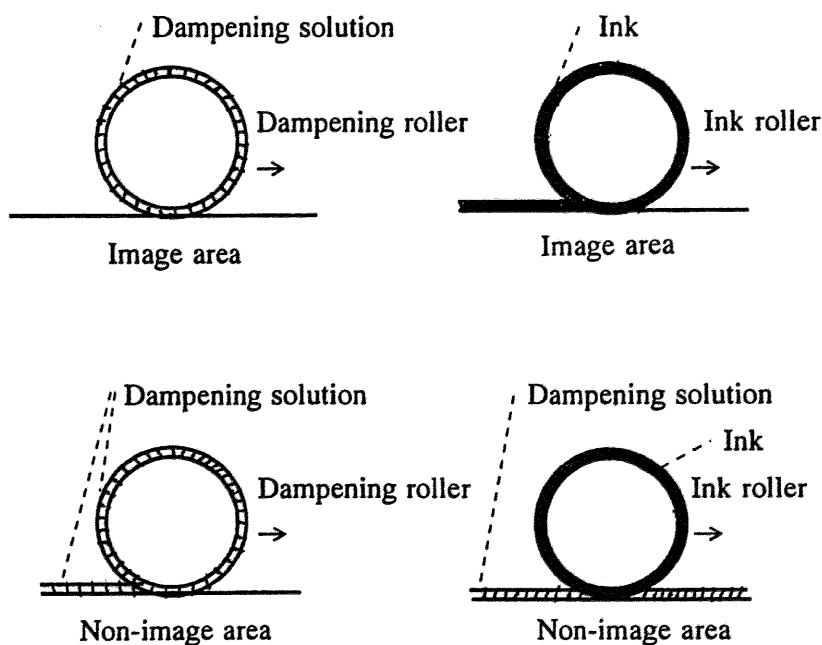


Fig.1.2 Mechanism of lithographic printing

一般的な平版印刷版は表面処理されたアルミニウム板上に感光層が塗布されている。このような印刷版はP S版 (presensitized plate) とよばれる。ポジフィルムを使用して露光するP S版をポジ型P S版といい、ネガフィルムを使用して露光をするP S版をネガ

型P S版という。ポジ型P S版では光照射された部分の感光層が現像液に溶解し、ネガ型P S版では光が照射されない部分の感光層が現像液に溶解する。感光層が現像液に溶解せずに残存した部分は親油性の画像部であり、感光層が溶解して現れた、表面処理されたアルミニウム表面が非画像部となる。ポジ型P S版の感光層はo-キノンジアジド系化合物であり、ネガ型P S版の感光層には、主としてジアゾ樹脂とよばれるジアゾニウム塩が用いられる。

近年、CTP (computer to plate) 用の平版印刷版が増加している。CTPはコンピュータで作成したデジタルデータを直接版材に出力して印刷版を作製する方式である。CTP用平版印刷版には可視光レーザーでスキヤニング露光する光モード記録用と赤外線レーザーでスキヤニング露光する熱モード記録用などがある⁶⁵⁾。光モード記録用には感光材料として、高感度フォトポリマー、銀塩、光導電体などが使用される。熱モード記録用では熱により発生した酸により架橋性樹脂が架橋し現像液に不溶化するタイプ、熱により水素結合が破壊され溶解性が向上し、現像液に溶解するタイプなどがある。

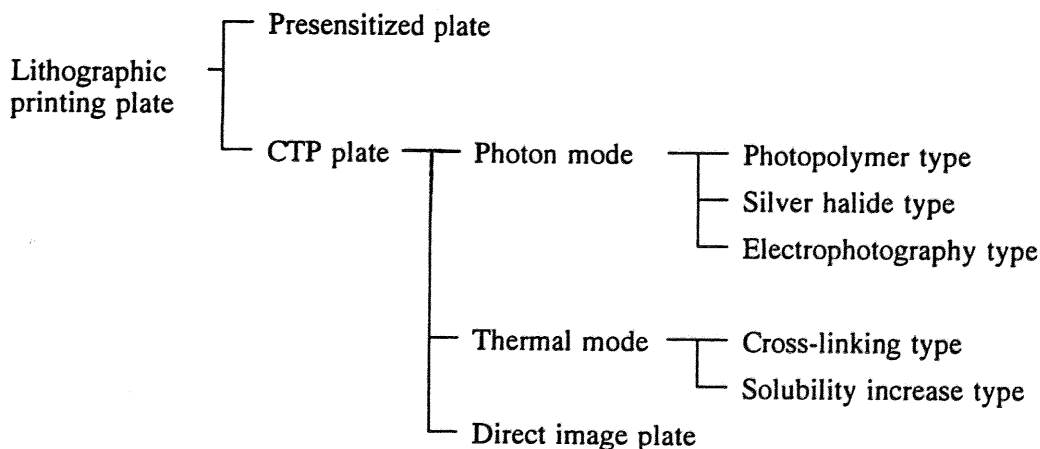


Fig. 1.3 Types of lithographic printing plates (except driographic plate)

CTP平版印刷版として、現在あまり使用されていないが、直描型平版印刷版がある。直描型平版は親水性の支持体表面に直接平版の画像部となる親油性物質を付着させて作製される平版である。支持体としては耐水化処理、親水化処理された紙およびプラスチックフィルムが使用されている。支持体表面は平版の非画像部となる部分であるので親水性であることが必要であり、酸化亜鉛、シリカ、酸化チタンなどがバインダーと共に塗布されている⁶⁷⁾。この面に対して、溶融型熱転写法、電子写真法、インクジェット法などにより親油性画像が形成される。さらに親油性画像が形成された後、非画像部の親水性を高め、

湿し水を付着しやすくするため不感脂化処理が施され、印刷可能となる。直描型平版は製版工程が簡単であり安価であるため、軽印刷の分野において使われている。

近年、レーザー熱溶融転写技術の発達により、高画質の親油性画像の転写が可能になり^{9)~13)}、レーザー熱溶融転写法による直描型平版印刷版の将来の発展が期待されている。直描型平版には現在、紙、プラスチックフィルムが版材として使用されているが、紙、プラスチックフィルムを版材とした直描型平版は、非画像部の親水性の強さ、保水性、画像部材との接着性などの点で、一般的な平版印刷版であるアルミニウムを版材としたP S版に劣るため、インキと湿し水の供給のコントロールなどの印刷しやすさ、画質、耐刷性の面でP S版に劣る。インキと湿し水の供給のコントロールのしやすさは印刷される網点の再現性など画質にも影響する。そこで直描型平版の版材にもP S版と同様の表面処理をしたアルミニウムを使用すれば、網点再現性が良好で印刷しやすい平版印刷版が得られることが期待される。アルミニウム板は高価であることなどの理由で¹⁴⁾直描型平版には紙やプラスチックが使われるが、レーザー熱転写法による画像の高画質化により、アルミニウムを版材として使用すれば、高画質でP S版に匹敵する印刷しやすさを備えた直描型平版の作製が可能となり、また、耐刷性の向上も考えられ、直描型平版の使用される分野の拡大が期待される。

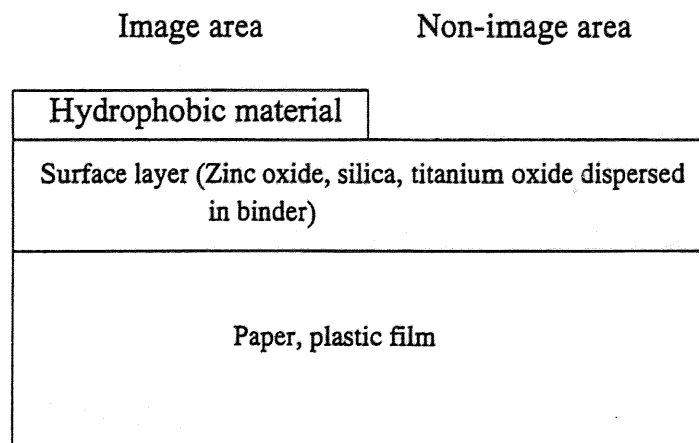


Fig.1.4 Direct image lithographic plate having paper and plastic substrate.

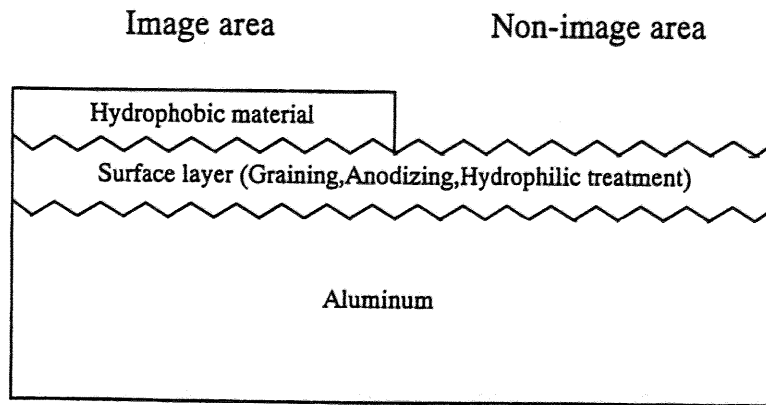


Fig.1.5 Aluminum direct image lithographic plate given the same surface treatment as PS plate.

1.3 平版非画像部の構成

現在、金属を版材とする平版印刷版にはアルミニウムが使用されている。アルミニウムは軽量で強度があり、また、アルミニウム表面の界面化学的性質も平版非画像部に適している。アルミニウムの水中におけるパラフィンおよびオレイン酸のパラフィン溶液の接触角は銅、ニッケル、銀に比べて高く¹⁵⁾¹⁶⁾、これらの金属に比べ親水性が強く平版非画像部に適する。このようにアルミニウムは他の金属に比べて水に対する親和性は高い。しかし、金属酸化物の表面は高エネルギー表面であり、有機物も吸着しやすい。したがって、アルミニウム表面も平版非画像部に適した表面とするためには親水化処理を施す必要がある。

PS版に使用されるアルミニウム板には平版非画像部としての適性を備えるため、および画像部となる感光層の接着性を高めるために粗面化処理、陽極酸化処理、親水化処理などの各種の表面処理がなされる^{17)~21)}。非画像部としての保水性を与えるためと、投錨効果により感光層の接着性を高めるため、表面は粗面化処理される^{22)~25)}。粗面化は機械研磨や電解研磨によりなされる。そして、粗面化された表面に対し、陽極酸化処理がなされる。陽極酸化には電解液として硫酸やリン酸が使用され、多孔質の酸化皮膜が形成される²⁶⁾。この酸化皮膜は、感光層の接着性の向上、非画像部の摩耗の軽減、保水性の向上などの役割をなす。親水化処理は、一般的にはアルカリケイ酸塩水溶液にアルミニウム板を浸せきすることにより、アルミニウム表面にケイ酸質の皮膜を形成する、シリケート処理によりなされる^{17)27)~30)}。ジアゾニウム塩感光層を有するネガ型PS版の場合にはPS版の製造段階で、シリケート処理され、感光液が塗布される。o-キノンジアジド系感光層を有するポジ型PS版の場合には、現像液にアルカリケイ酸塩を使用し、現像工程において、感光層が溶出して現れたアルミニウム表面に対して、シリケート処理がなされる。シリケート処

理された表面は親水性が強く、平版非画像部として適しているとされている³¹⁾。シリケート処理により生じるケイ酸質の膜は表面に水素結合性の強いシラノール基 SiOH が存在し、これに水分子が水素結合する¹⁸⁾。

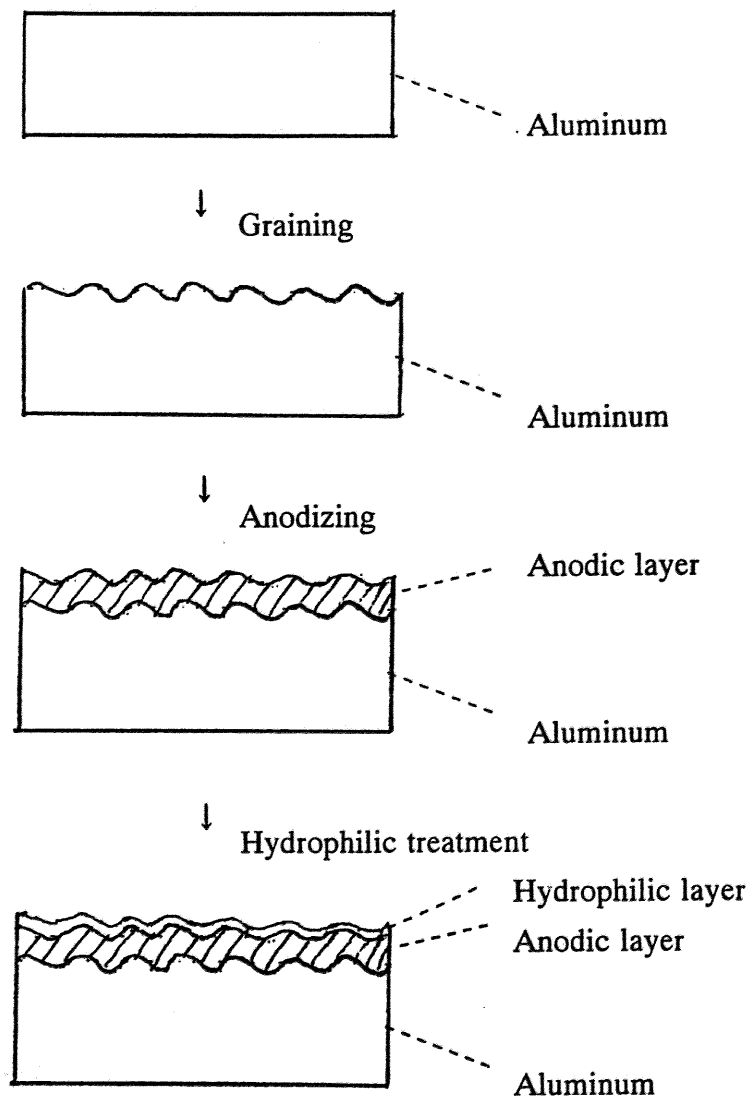


Fig.1.6 Surface treatment of presensitized plate

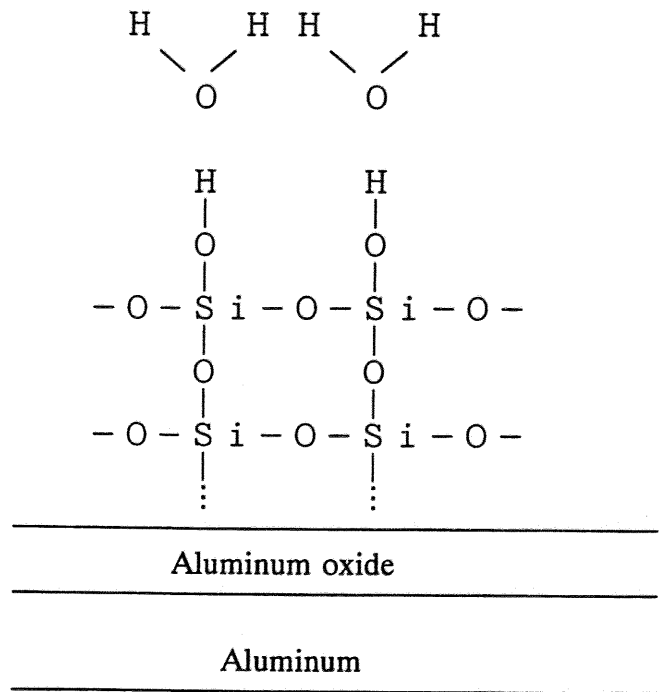


Fig.1.7 Silicate treated aluminum surface

アルミニウム以外の非画像部では、銀塩を感光剤として用いた高感度平版において、親水性ポリマーにより表面加工されたゼラチン層が用いられる³²⁾。画像部は還元されて生じた金属銀である。また、酸化亜鉛光導電体を用いた電子写真方式平版印刷版では酸化亜鉛層が非画像部となる³³⁾。画像部はトナーである。

1.4 ケイ酸塩処理によるアルミニウム表面の親水化

空気中では、金を除いたほとんどの金属表面に酸化皮膜が存在する。金属および金属酸化物の表面張力は数百mN/mから数千mN/mであり、高エネルギー表面とよばれる。したがって物質が吸着しやすく、空気中の金属表面には水や有機化合物が吸着し、表面エネルギーを低下させている。有機化合物の吸着は金属表面への水のぬれ性を低下させる。有機化合物の吸着のない金属表面は水にぬれやすいが、金属表面には水の他に有機化合物も吸着しやすく、金属表面を空気中に放置すると、有機化合物の吸着により水のぬれ性は低下する。したがって水にぬれやすい表面にするためには親水化処理を施し、有機化合物に比べて水が付着しやすい表面にしなくてはならない。

ケイ酸塩によるアルミニウム表面の親水化処理は平版非画像部に対する処理の他に、空調機用熱交換器のアルミニウムフィン材において行われている^{34)~36)}。これは結露による送風効率の低下を防ぐため、フィン表面を親水化し、表面に薄い水膜ができるようにするた

めである。この場合の処理は水ガラスを塗布、乾燥してケイ酸質の皮膜を形成するもので、平版非画像部の処理のケイ酸塩水溶液に浸せきすることによりケイ酸質皮膜を形成するのとは異なる。ケイ酸塩水溶液に浸せきすることによるアルミニウム表面の親水化は平版非画像部に適用される他は例がみあたらない。また、研究も極めて少なく、ケイ酸塩水溶液にアルミニウムを浸せきすることによりどの程度の膜厚のケイ酸質の膜が生じるのかなどわかっていない。また、本研究ではケイ酸ナトリウム水溶液を電解液として陽極のアルミニウムまたは銅にケイ酸質皮膜を電着しているが、これらについての研究もほとんどみあたらない。

1.5 本研究の目的

近年、コンピュータの発達と共に製版工程の簡略化が進み、コンピュータで処理された画像情報を版材に直接出力することにより平版印刷版を作製する方法であるCTPが進展している。これに使用される版材は感光材を有するものが多いが、印刷版作製の簡単さの面から、親油性画像部材を版材に付着させて親油性画像を直接形成する直描型平版印刷版も、形成される画像の高画質化とともに発展が期待される。特にレーザー熱溶融転写法による直描型平版は高画質の画像が形成されるため、今後の発展が期待される。

現在、直描型平版の版材には紙、プラスチックフィルムが用いられ、非画像部はバインダーと共に塗布された酸化亜鉛などが使用されているので、非画像部の親水性の強さ、保水性がアルミニウムを版材とした通常の平版印刷版（PS版）に比べて劣り、印刷の際、非画像部にインキが付着しやすく、インキと湿し水の供給のコントロールがPS版に比べて難しくなっている。インキと湿し水の供給のコントロールのしやすさは印刷される網点の再現性など画質にも影響する。また、紙、プラスチックフィルムを版材とする直描型平版は親水性物質が塗布された表面に親油性画像部材を付着させているなどの点から耐刷性も劣る。

そこで、直描型平版においてもアルミニウムを版材として使用し、非画像部を親水化処理したアルミニウム表面とすれば、従来のPS版に匹敵するような親水性の強い平版非画像部に適した表面が得られ、印刷しやすい平版が作製でき、画質の向上にもつながると考えられる。アルミニウムを使用する通常の平版の場合、非画像部は主としてシリケート処理により形成される親水性の強いケイ酸質皮膜が利用されている¹⁷⁾。直描型平版においても、ケイ酸質皮膜を非画像部とすれば印刷しやすい平版が作製できると考えられる。この場合、粗面化処理、陽極酸化処理した面にケイ酸質皮膜を形成すればPS版と同じ表面になり、PS版と同様に優れた印刷性を示す。画像部材の接着性も粗面化や陽極酸化により

向上し、その結果、耐刷性も向上すると考えられる。また、コスト低下の面から、粗面化処理、陽極酸化処理を施していないアルミニウム表面にケイ酸質皮膜を形成しても、紙やプラスチックを版材とする直描型平版よりも、インキ、湿し水のコントロールがしやすくなり、画質も向上すると考えられる。

直描型平版においては親油性画像部材を平版非画像部となる版材表面に付着させる。版材表面をあらかじめ親水化しておくことで親油性画像部材の転写性、接着性の面で不利である。したがって、親油性画像部材転写後に画像部材が転写されていない非画像部表面のみを親水化するのが、画像部材の転写性、接着性の面から有利となる。しかし、この場合製版時に親水化処理がなされるので、短時間で簡単に処理できることが望ましい。非画像部のみケイ酸質皮膜を有する直描型平版を図に示す。Fig.1.7は清浄化処理のみを施したアルミニウムを版材とした版、Fig.1.8は粗面化および陽極酸化処理を施したアルミニウムを版材とした版である。本研究ではケイ酸塩処理による親水化を調べるため、粗面化処理、陽極酸化処理を施していないアルミニウム表面に対してケイ酸塩による処理を行った。ただし、アルミニウム箔の無光沢面を使用した場合は、ある程度の粗さを有する表面となる。

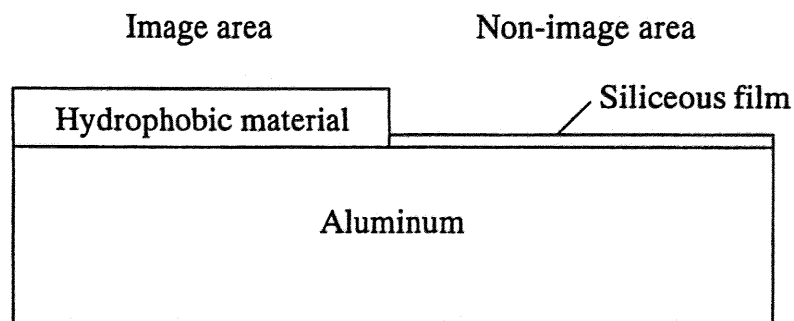


Fig.1.8 Aluminum direct image lithographic plate having siliceous films as non-image area.

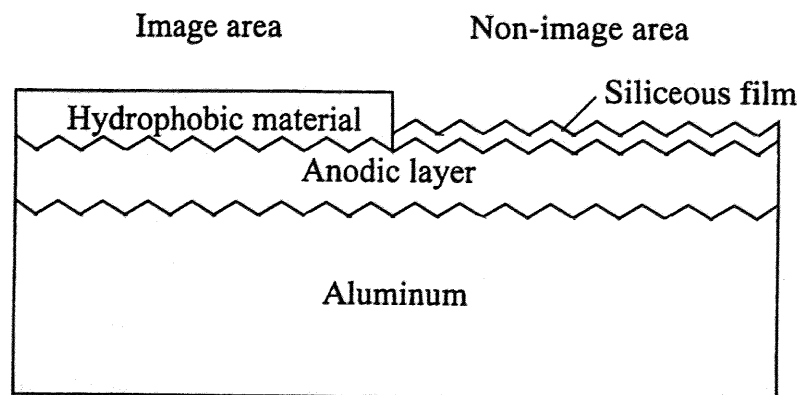


Fig.1.9 Direct image lithographic plate using grained and anodized aluminum and having siliceous layer as non-image area.

平版非画像部のためのアルカリケイ酸塩処理については研究は少なく、処理条件の処理された表面の性質への影響など明らかにされていない。

本研究の主な目的はアルカリケイ酸塩による処理で短時間で簡単に平版非画像部に適した親水性の表面を形成すること、および処理された表面の平版非画像部に関する性質を調べることである。ケイ酸質皮膜が形成されれば画像部材として使用される銅でも平版非画像部と成り得ると考えられるので、アルミニウムだけではなく銅表面へもケイ酸質皮膜の形成を試みた。銅は多層平版の画像部として用いられる金属であるので、銅表面自体、画像部として使用可能であり、銅表面に転写された親油性画像部材が印刷において摩耗などのため消失しても、画像部として機能することが考えられる。

アルミニウムに対するケイ酸塩処理ではケイ酸ナトリウム水溶液に浸せきすることによる処理およびケイ酸ナトリウム水溶液をアルミニウムを陽極として電解することによる処理について調べた。銅に対する処理では銅を陽極としてケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム水溶液を電解することによる処理について調べた。

本研究のもう一つの目的は、平版において、インキの付着する表面と付着しない表面は界面化学的にどのような相違があるのか調べることである。これは、種々の新しい平版の開発において、画像部および非画像部に用いる材料の選択に役立つと考える。

1.6 本論文の構成

本論文は1.序説、2.固体表面へのインキの付着に及ぼす水の影響、3.直描型平版印刷版作製のためのアルミニウム板のシリケート処理、4.直描型平版印刷版作製のためのアルミニウム表面へのケイ酸質皮膜の電着、5.平版非画像部形成のための銅表面上へのケイ酸質皮膜の電着、6.結論、の全6章から構成されている。以下にその概要を述べる。

第2章では、平版の画像部と非画像部に関する基礎的な研究として、固体表面の界面化学的性質と、水を固体表面に与えた後のインキ付着性について調べる。そして、固体の表面張力の極性力成分の値が大きくなるとインキが付着しにくくなること、また、湿し水の表面張力が低くなるとインキが付着しにくくなることを示す。

第3章では、アルミニウム板をケイ酸ナトリウム水溶液に浸せきして処理するシリケート処理によるアルミニウム表面の親水化について調べ、直描型平版非画像部への応用を検討する。処理された試料のイソオクタン中の水の接触角は処理温度30℃以上では大きな変化はなく、30℃以上で処理しても親水性の程度にはあまり差はないことを示す。また、形成されるケイ酸質皮膜の膜厚も示す。さらに、シリケート処理された表面を非画像部、電子写真方式プリンタにより転写されるトナー画像を画像部とする印刷版を作製し、印刷試

験を行い、シリケート処理された表面にトナー画像を転写すると印刷においてはく離しやすくなり、画像部材の接着性の面からは画像部材を転写後にシリケート処理する方法が適することを示す。

第4章では、アルミニウムを版材とした直描型平版印刷版の作製において、親油性の画像を形成後、短時間で非画像部を親水化する方法として、ケイ酸ナトリウム水溶液を電解液としてのアルミニウム表面へのケイ酸質皮膜の電着を検討する。短時間の電着で親水性でインキが付着しない表面が得られること、親水性皮膜の形成に及ぼす浴電圧の影響は大きい、電着時間の影響は小さいことを示す。SiO₂/Na₂O比の大きいケイ酸ナトリウム溶液ほどケイ酸質皮膜が形成されやすいことを示す。

第5章では、直描型平版への応用のため、ケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム水溶液を銅を陽極として電解し、銅表面にケイ酸質皮膜を形成することにより、平版非画像部に適した表面を形成することを検討する。インキの付着しない親水性のケイ酸質の皮膜が短時間で銅表面に形成されることを示す。また、電着されたケイ酸質皮膜の平版非画像部としての耐刷性、よごれ性について調べ、粉状化しない範囲で厚く電着された皮膜が平版非画像部として適していることを示す。

第6章では以上述べてきた本研究から得られた成果をまとめて結論とする。

第1章の参考文献

- 1) D.H.Kaelble and P.J.Dynes, ACS symposium on "Polymer for Lithography" the 170th ACS Meeting (1975).
- 2) D.E.Pay, D.H.D.H.Kaelble and C.Hamermesh, Targa Proceedings, 1976, p.156.
- 3) K. Schlapfer, "Advances in Printing Science and Technology", ed.by W.H.Banks (Pentech Press, London, 1977) p.85.
- 4) 喜多信行, 日本印刷学会誌, 36, 97 (1999).
- 5) 立川博道, 日本印刷学会誌, 38, 397 (2001).
- 6) 王子製紙(株), 特開平10-16420.
- 7) (株)きもと, 特開平10-129138.
- 8) 北村孝司, 電子写真学会誌, 35, 203 (1996).
- 9) 入江 満, 北村孝司, 色材, 69, 167 (1996).
- 10) 安部隆夫, 竹田克之, 日本印刷学会誌, 34, 86 (1997).
- 11) 斎藤了一, 北村孝司, 小門 宏, 日本印刷学会誌, 31, 422 (1994).
- 12) 斎藤了一, 北村孝司, 小門 宏, 日本印刷学会誌, 32, 290 (1995).

- 13) 斎藤了一, 北村孝司, 日本印刷学会誌, 34, 72 (1997).
- 14) (株)きもと, 特開平9-11655
- 15) W.H.Banks, International Bulletin for the Printing and Allied Trade, No.73, 15 (1956).
- 16) R.A.C.Adams, International Bulletin for the Printing and Allied Trade, No.73, 20 (1956).
- 17) 高田輝雄, 表面技術, 48, 971 (1997).
- 18) 村川享男, 洗淨設計, Winter, p.18, 1988.
- 19) 榊 博和, 軽金属, 40, 640 (1990).
- 20) 榊 博和, 大村 力, 河村敏孝, 軽金属, 39, 640 (1989).
- 21) 森島 毅, 印刷雑誌, Vol.54, No.6, 41 (1971).
- 22) 米澤輝彦, 印刷雑誌, Vol.74, No.5, 39 (1991).
- 23) 菅沼栄一, 実務表面技術, 35, 530 (1988).
- 24) A.J.Dowell, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 57, 138 (1979).
- 25) 鈴木敏夫, 林 美克, 金属表面技術, 30, 541 (1979).
- 26) 米澤輝彦, 印刷雑誌, Vol.74, No.6, 23 (1991).
- 27) Minnesota Mining & Manufacturing, US.Pat., 2714066 (1955).
- 28) Polychrome, US.Pat., 2882153 (1959).
- 29) Polychrome, US.Pat., 2882154 (1959).
- 30) Polychrome, US.Pat., 2922715 (1960).
- 31) 村川享男, “金属機能表面”, 近代編集社, (1984) p.151.
- 32) 吉田章男, 日本印刷学会誌, 33, 230 (1996).
- 33) 森島 毅, 印刷雑誌, Vol.55, No.5, 21 (1972).
- 34) 金子秀昭, 日本パーカーライジング技報, No.1, p.120, 1988
アルミニウムの機能性表面処理・熱交換器の親水性皮膜を中心として
- 35) 太田陽介, 神谷憲一, 向井良和, 畑中孝一, 軽金属学会第89回秋季大会講演概要, p.297, 1995.
- 36) 豊瀬喜久郎, 海部昌治, 金属表面技術協会技術講演大会要旨集, p.4, 1982.

第2章 固体表面へのインキの付着に及ぼす水の影響^{1) 2)}

2.1 はじめに

平版は凸版や凹版と違い、同一平面上に画像部と非画像部があり、インキの付着は表面の界面化学的性質の違いに依存している。すなわち、画像部は親油性で、湿し水よりもインキが付着しやすく、非画像部は親水性で、インキよりも湿し水が付着しやすくなっている。しかし、このような表面の界面化学的性質と、その表面に湿し水を与えた場合のインキ付着性との関連、また、湿し水の表面張力とインキ付着性との関連については、これまであまり検討されてこなかった。

平版のインキ付着性に関係した研究として、Kaelbleら^{3) 4)}およびSchlafer⁵⁾による研究がある。それらは共にぬれの面から、湿し水が版面とインキの間を拡張する場合の湿し水の拡張係数や、インキが版面と湿し水の間を拡張する場合のインキの拡張係数の正負で、画像部や非画像部の持つべき性質を論じている。そしてKaelbleらは、市販の平版版面、インキ、湿し水の表面張力の成分を求め、湿し水の拡張係数の正負の領域を求めている。本章においては、平版についての基礎的な研究の立場から、固体表面の界面化学的性質および湿し水の表面張力などが固体表面のインキ付着性に与える影響について、インキ付着性試験を行い検討した。

2.2 固体の表面張力の成分とインキ付着性

固体表面の界面化学的性質の影響について、数種の固体表面の表面張力の成分を、Kaelbleらと同様に拡張Fowkes式^{6) 7)}を使い、分散力成分、極性力成分に分けて求め、表面張力の成分の大きさと、その表面に湿し水を与えた場合のインキ付着性との関連を検討した。また、湿し水やインキの拡張係数についても検討してみた。固体表面として用いた試料は、表面張力の成分の大きさの異なる数種のプラスチックフィルムおよび感光塗膜である。湿し水は水（蒸留水）および25vol%イソプロピルアルコール水溶液を用いた。

2.2.1 実験

2.2.1.1 固体表面

実験に用いたプラスチックフィルムは、テフロン（FEP）、ポリエチレン、ナイロン6-6、アセチルセルロースである。これらのフィルムは中性洗剤で洗浄したのち、流水で水洗後、超音波水洗した。アセチルセルロースフィルムについては、ケン化処理をした試料も作った。ケン化処理は温度40°Cまたは60°Cの水酸化ナトリウム水溶液（30g/l）に、

フィルムを1分間浸せきすることにより行なった。

感光塗膜は市販のo-キノンジアジド系、ポリビニルシンナメート系の感光液およびアルブミン-重クロム酸アンモニウム、PVA-重クロム酸アンモニウム感光液のアルミニウム板上の塗膜を用いた。アルブミン-重クロム酸アンモニウム感光液は、アルブミン70g/ℓ、重クロム酸アンモニウム3g/ℓおよび25g/ℓの処方で作った。PVA-重クロム酸アンモニウム感光液も、アルブミンとPVAを替えただけの同様な処方で作った。アルブミン-重クロム酸アンモニウム感光液の場合は、重クロム酸アンモニウムの量が25g/ℓの方が通常の処方であり、PVA-重クロム酸アンモニウム感光液の場合は、重クロム酸アンモニウムの量が3g/ℓの方が通常の処方である。アルブミンは和光純薬工業(株)、卵製、PVAは和光純薬工業(株)、ケン化度87~89mol%、重合度約500を使用した。o-キノンジアジド系以外は光硬化型なので、1kWメタルハライドランプで、約1.5mの距離から5分間、光照射したのち、試料として使用した。

2.2.1.2 表面張力の成分の測定

表面張力の成分は、表面張力の成分を分散力成分と極性力成分の2成分に分けた拡張Fowkes式を使って求めた。この式では、物質1、2間の界面張力は次のように表わされる⁶⁾⁷⁾。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (1)$$

γ_{12} : 物質1と物質2の界面張力 γ_1 、 γ_2 : 物質1または2の表面張力 γ^d : 表面張力の分散力成分 γ^p : 表面張力の極性力成分 $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$

ここで、 γ_1 、 γ_2 をそれぞれ固体の表面張力 γ_s 、液体の表面張力 γ_L とすると

$$\gamma_{sL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (2)$$

また、付着仕事 W_A は θ を接触角として、Youngの式($\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos \theta$)より、次式で表わせられる。

$$W_A = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

(2)、(3) 式より

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (4)$$

$2\sqrt{\gamma_L^d}$ で割って

$$W_A / 2\sqrt{\gamma_L^d} = \gamma_L (1 + \cos \theta) / 2\sqrt{\gamma_L^d} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} (\sqrt{\gamma_L^p} / \sqrt{\gamma_L^d}) \quad (5)$$

(5) 式より、表面張力の成分の異なった数種の液体を用いて接触角を測定し、 $W_A / 2\sqrt{\gamma_L^d}$ を縦軸に、 $\sqrt{\gamma_L^p} / \sqrt{\gamma_L^d}$ を横軸にとり、それぞれの液体による値をプロットし、そこから直線を求め、その直線の縦軸切片から $\sqrt{\gamma_s^d}$ を、勾配から $\sqrt{\gamma_s^p}$ を求めた。

接触角の測定は、ゴニオメーター式接触角測定器(エルマ光学、G-I型)を使用し、温

度20±2°C、湿度約65%RHのもとで行なった。使用した液体の表面張力の成分^{3), 6)}を Table 2.1に示す。

Table 2.1 Components of surface tension of test liquids

	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
Glycerol	64.0	34.0	30.0
Formamide	58.3	32.3	26.0
Ethylene glycol	48.3	29.3	19.0
Tritolyl phosphate	40.9	39.2	1.7
Diiodomethane	50.8	49.5	1.3
1-Bromonaphthalene	44.6	44.6	0

2.2.1.3 インキ付着性の試験

インキ付着性の試験は、平版自動校正機を用いて行ない、ローラーが3往復した時のインキの付着量を求めた。付着量は、一定面積の試料に付着したインキをサリチル酸メチルに溶かし、吸光度を求め、検量線から求めた。使用したインキは、市販の平版用墨インキ（大日本インキ化学工業、New Champion 185）である。

2.2.2 結果および考察

Table 2.2に、試料の表面張力の成分およびインキの付着量を示す。Fig.2.1、Fig.2.2は、湿し水が水および25vol%イソプロピルアルコール水溶液（以後25vol%IPAと記す）の場合のインキ付着性試験後の試料の写真である。

Table2.2からわかるように、表面張力の分散力成分は、テフロンを除いて40mN/m前後で、あまり差はなかった。極性力成分は（6）が20mN/mと最も大きく、次に（5）の12mN/m、そして（9）～（12）の重クロム酸塩系の感光塗膜、（4）、（7）、（3）の順で、（8）はわずか、（1）、（2）は0であった。（1）、（2）は、グラフから求めるさい、傾き、すなわち、 $\sqrt{\gamma_s^p}$ が負になったので $\gamma_s^p=0$ とした。

Table 2.2より、試料の表面張力の極性力成分が、インキの付着に影響すると考えられるので、Fig.2.3に、 γ_s^p とインキ付着量の関係を示した。これから、極性力成分が大きくなるとインキの付着量が減少するのがわかる。

Table 2.2 Components of surface tension and amount of the ink on the plates

Sample	γ_s (mN/m)	γ_{s^d} (mN/m)	γ_{s^p} (mN/m)	Amount of the ink (g/m ²)	
				Water	25vol%IPA
(1) Teflon(FEP)	21	21	0	10.8	9.9
(2) Polyethylene	37	37	0	8.5	7.5
(3) Nylon 6-6	44	40	4	8.0	7.5
(4) Cellulose Acetate	44	38	6	11.3	10.8
(5) Cellulose Acetate immersed in aqueous solution of NaOH (30g/ℓ) at 40°C for 1 min.	50	38	12	1.9	0
(6) Cellulose Acetate immersed in aqueous solution of NaOH (30g/ℓ) at 60°C for 1 min.	56	36	20	0	0
(7) o-quinonediazide coating	45	40	5	10.3	9.4
(8) Poly(vinylcinnamate) coating	44	44	0.3	8.5	8.0
(9) Albumen-ammonium dichromate coating Albumen 70g/ℓ (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 3g/ℓ	44	34	10	1.9	0
(10) Albumen-ammonium dichromate coating Albumen 70g/ℓ (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 25g/ℓ	42	35	7	7.5	5.2
(11) PVA-ammonium dichromate coating PVA 70g/ℓ (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 3g/ℓ	45	39	6	2.4	1.6
(12) PVA-ammonium dichromate coating PVA 70g/ℓ (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 25g/ℓ	45	38	7	3.3	1.9

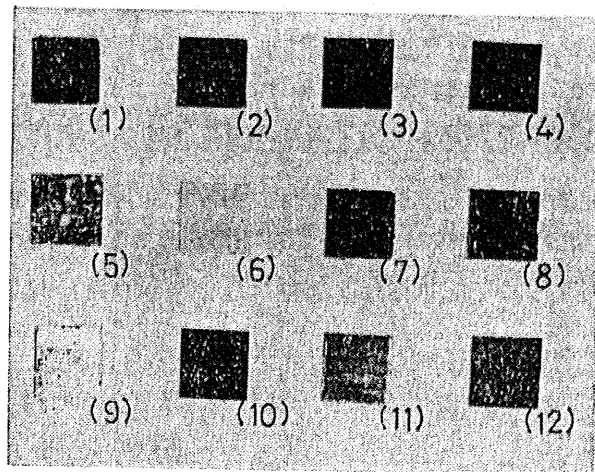


Fig.2.1 Samples after ink adhesion test
 (Dampening solution: water)
 Numbers correspond to the sample
 numbers in Table 2.2.

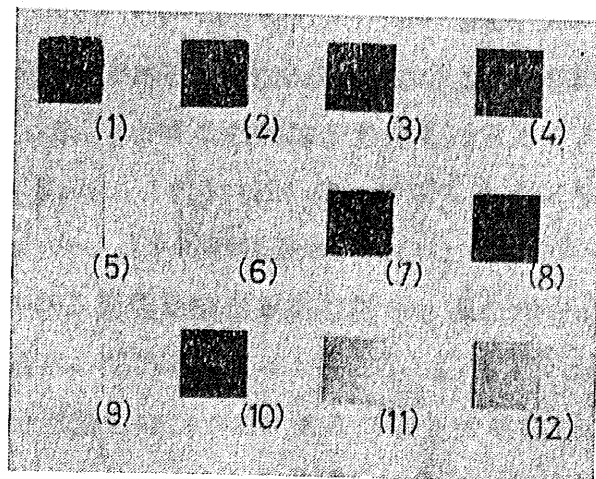


Fig.2.2 Samples after ink adhesion test
 (Dampening solution: 25 vol% IPA)
 Numbers correspond to the sample
 numbers in Table 2.2.

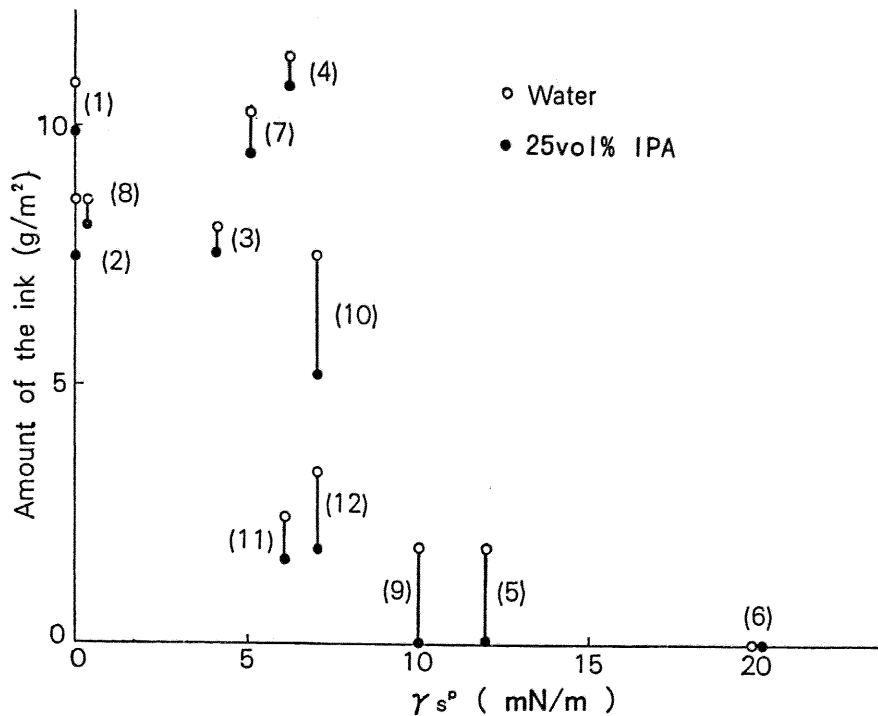


Fig.2.3 Relationship between $\gamma_{s^{\circ}}$ and amount of the ink on the plate.
Numbers correspond to the sample numbers in Table 2.2.

(1)、(2)、(3)、(4)、(7)、(8) は、湿し水が水の場合でも、25vol%IPAの場合でも、インキの付着量は $7\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。Fig.2.1、Fig.2.2からもわかるように、インキの付着量がこの程度の値ならば、インキ受容性は十分あると考えてよいであろう。これらの試料の $\gamma_{s^{\circ}}$ の値は小さい。しかし、(1)、(2) は、付着したインキは、はく離しやすく、特に(1)はこの傾向を示した。これは表面張力が低いためと考える。

(9) ~ (12) の重クロム酸塩系感光塗膜の場合、湿し水が水の場合における、(10) のアルブミン感光液の通常の場合のみ、インキは $7.5\text{g}/\text{m}^2$ と十分に付着したが、これ以外の場合には、インキは十分付着しなかった。アルブミンの場合も、PVAの場合も、重クロム酸アンモニウムの量が多い方が、インキの付着量は多かった。また、湿し水が25vol%IPAの場合には、水の場合よりも、インキの付着量は減少し、 $\gamma_{s^{\circ}}$ の値の大きかった(9)では、インキは付着しなかった。アセチルセルロースフィルムを 40°C でケン化処理した(5)は、 $\gamma_{s^{\circ}}$ の値が $12\text{mN}/\text{m}$ と(9)に近く、(9)と同様、湿し水が水の場合には、インキは不完全ながら付着したが、25vol%IPAの場合には付着しなかった。

このように、25vol%IPAの場合、水の場合に比べて、 $\gamma_{s^{\circ}}$ が小さく、インキが十分付着する領域では、インキの付着量があまり変化せず、インキの付着しない $\gamma_{s^{\circ}}$ の値の領域が拡大する。

γ_{s^p} の値が20mN/mの(6)の試料では、湿し水が水でも25vol%IPAでも、インキは付着しなかった。

ここで、拡張係数についてふれる。相1と相3の界面に、相2が拡張する場合の拡張係数Sは次式で示され、 $S > 0$ の場合、相2は拡張する。

$$S = \gamma_{13} - \gamma_{12} - \gamma_{23} \quad (6)$$

ここで、界面張力 γ_{12} 、 γ_{13} 、 γ_{23} を、それぞれ(1)式のように表わし、(6)式へ代入すると、次式が得られる。

$$S/2 = (\sqrt{\gamma_{2^d}} - \sqrt{\gamma_{1^d}})\sqrt{\gamma_{3^d}} + (\sqrt{\gamma_{2^p}} - \sqrt{\gamma_{1^p}})\sqrt{\gamma_{3^p}} - \sqrt{\gamma_{2^d}}(\sqrt{\gamma_{2^d}} - \sqrt{\gamma_{1^d}}) - \sqrt{\gamma_{2^p}}(\sqrt{\gamma_{2^p}} - \sqrt{\gamma_{1^p}}) \quad (7)$$

拡張係数は(7)式で表わされ、 γ_{3^d} と γ_{3^p} を変数として縦軸と横軸にとると、拡張係数の正負の境界は直線となる。

ここで、湿し水がインキと固体面の間に拡張する場合を考える。この場合、相1をインキ、相2を湿し水、相3を固体面とし、水の表面張力の成分の値を、 $\gamma^d = 21.8$ (mN/m)、 $\gamma^p = 51.0$ (mN/m)⁶⁾、25vol%IPAについては、 $\gamma^d = 23$ (mN/m)、 $\gamma^p = 11$ (mN/m)、またインキについては、 $\gamma^d = 41$ (mN/m)、 $\gamma^p = 4$ (mN/m)とすると、湿し水が水および25vol%IPAの場合の拡張係数の正負の境界線は、Fig.2.4に示される。直線の右側が $S > 0$ の領域である。

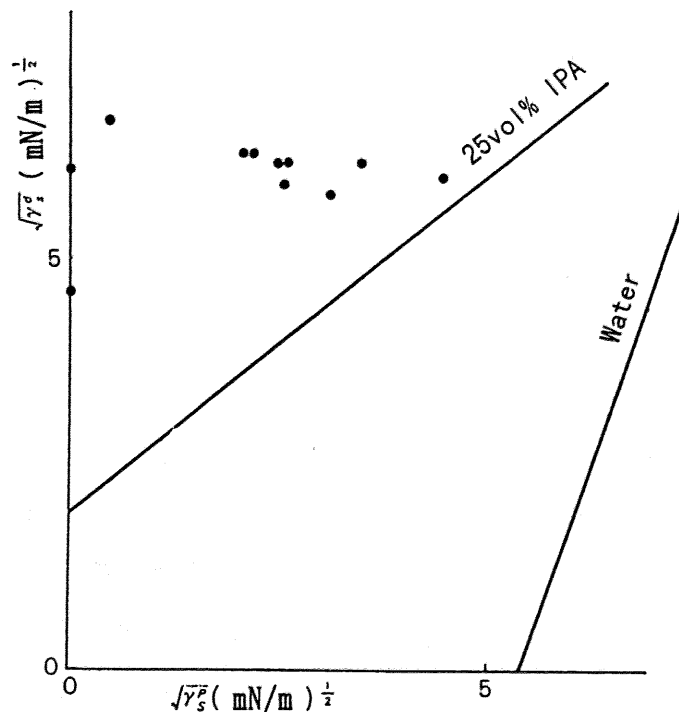


Fig.2.4 Spreading coefficient of the dampening solution at the interface between ink and solid surface.

In the right of the line, $S > 0$.

● Solid surface used in this study

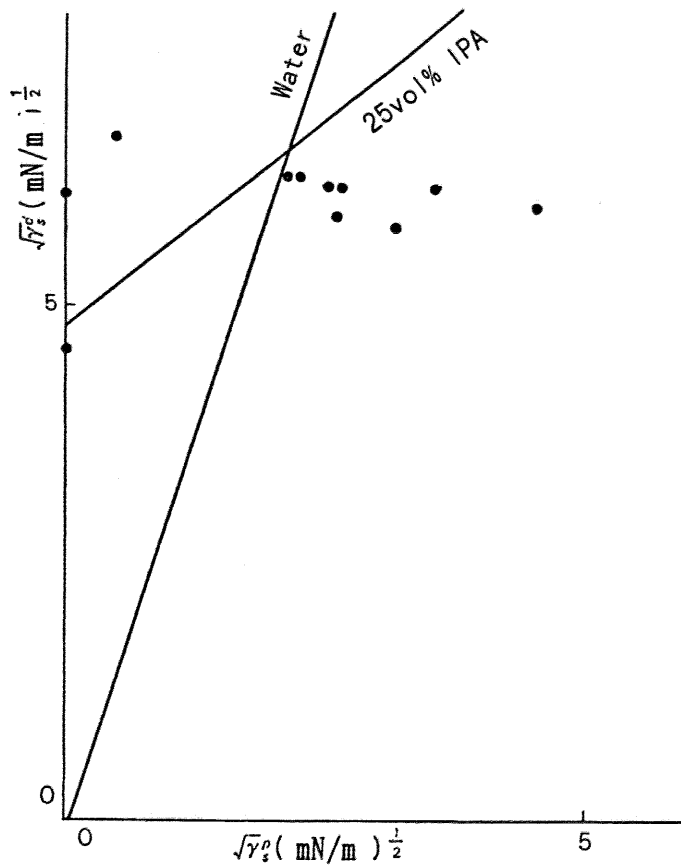


Fig.2.5 Spreading coefficient of the ink at the interface between dampening solution and solid surface.

In the right of the line, $S < 0$.

● Solid surface used in this study

また、インキが湿し水と固体面の間を拡張する場合を考える時は、相1を湿し水、相2をインキ、相3を固体面として、それぞれの値を(7)式に代入すると、同様に拡張係数の正負の境界線が得られる。これをFig.2.5に示す。直線の右側が $S < 0$ の領域である。なお、Fig.2.4および2.5には、今回試験した固体表面の $\sqrt{\gamma_s^d}$ および $\sqrt{\gamma_s^s}$ の値をプロットしてある。

これらのグラフからわかるように、 γ_s^s が大きくなると、湿し水の拡張係数が正の方向、またインキの拡張係数が負の方向へいく。すなわち、湿し水は拡張しやすく、インキは拡張しにくくなる。またFig.2.4からわかるように25vol%IPAの方が水に比べて、 γ_s^s が小さくても拡張しやすい傾向にある。

このように、Kaelbleら³⁴⁾やSchläfer⁵⁾のように、湿し水やインキの拡張係数を考えても、インキの付着の傾向を示すことができる。

なお、インキの表面張力の成分は、インキの塗膜に対して接触角を測定し、他の固体表

面と同様に求めた。また、25vol%IPAの表面張力の成分については、テフロン、ポリエチレンに対する接触角から(4)式により γ^d を求め、表面張力の実測値から γ^d を減じた値を γ^p とした。

本研究で求めた、固体、インキ、湿し水の表面張力の成分および拡張係数は厳密なものではないが、平版のインキ受容性について考える上では、一つの目安となると考える。

2.3 インキ付着性に及ぼす湿し水の影響

インキ付着性に及ぼす湿し水の影響について、アルコール、界面活性剤により表面張力を低下させた湿し水、pHの異なる湿し水を用い、表面張力およびpHの影響について調べた。親水性の程度の異なるアセチルセルロースフィルムに対してインキ付着性試験を行い、インキ付着性に与える湿し水の影響について比較検討した。

2.3.1 実験

2.3.1.1 湿し水

湿し水のpHのインキ付着性に及ぼす影響を調べるため、リン酸、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム水溶液(濃度、0.01モル/ℓ)を使用した。湿し水の表面張力の影響を調べるために、15vol%および50vol%のエチルアルコールおよびイソプロピルアルコール水溶液、0.01wt%の非イオン系界面活性剤(Nonylphenol poly(ethoxylate)、日本油脂、ノニオンNS-210)水溶液を使用した。湿し水に添加される水溶性高分子である、アラビアゴム、CMC(カルボキシメチルセルロース)の影響についても調べた。また、実際の湿し水ではこれらの溶液にリン酸などが加えられるので、アラビアゴム、CMCの溶液にリン酸を加えた溶液も試験した。アラビアゴム、CMCの濃度は実際に湿し水として用いられる場合の濃度と同程度である。

2.3.1.2 アセチルセルロースフィルムおよびインキ付着性試験

親水性の程度の異なるアセチルセルロースフィルムは、異なる温度でケン化処理を行って、水酸基に置換されるアセチル基の量を変えることにより作製した。疎水性のアセチル基が親水性の水酸基に置換されるほど、表面は親水性となる。したがって、高温でケン化処理するほど親水性となる。ケン化処理は30、40、50℃の30g/ℓ水酸化ナトリウム水溶液にアセチルセルロースフィルム(フジタック、富士写真フィルム)を1分間浸せきすることにより行った。これらのケン化処理したフィルムと未ケン化のフィルムを一組として、これに対し、各湿し水を使用して、平版自動校正機によりインキ付着性試験を行った。試

料のアセチルセルロースフィルムおよび市販平版用感光液(o-キノンジアジド系)の塗膜の水の接触角をTable 2.3に示す。使用したインキは平版用墨インキ(大日本化学工業、New Champion 185)で、インキ付着性はインキの付着したアセチルセルロースフィルムの透過濃度を透過濃度計で測定し、評価した。

Table 2.3 Contact angles of water on cellulose acetate films

Temperature of saponification (°C)	A no saponification	B 3 0	C 4 0	D 5 0	Coating of commercial lithographic sensitizing solution (o-quinone-diazide)
Contact angle (degree)	5 7	4 0	3 1	2 2	6 9

1 minute after dropping

2.3.2 結果および考察

インキ付着試験の結果をTable 2.4に示す。表の下に示すように、透過濃度を0~5の6段階に分けて、インキ付着性を評価した。アセチルセルロースフィルムの透過濃度はすべて0.02であり、0(透過濃度0.02)はインキが付着しないことを示す。

試験されたすべての湿し水において、最も接触角の低いDの試料にはインキが付着しなかった。蒸留水よりもインキが付着しやすい湿し水はなかった。pH値の高いリン酸三ナトリウム溶液ではインキ付着性は低下した。これはインキ/湿し水界面張力の低下によるものと考えられる。アラビアゴム、CMCが加えられた溶液では蒸留水に比べてわずかにインキ付着性は低下した。表面張力の低い界面活性剤水溶液、アルコール水溶液ではインキ付着性は低下し、特にアルコール水溶液では著しく低下した。イソプロピルアルコール、エチルアルコールともに15vol%の溶液ではCにインキが付着せず、50vol%溶液ではBにもインキは付着しなかった。このようにアルコールはインキの付着しない表面の範囲を拡大した。これは表面張力の低下により、固体表面がぬれやすくなるとともに、インキとの界面張力の低下にもよりインキと固体表面の間に存在しやすくなるためと考えられる。界面活性剤水溶液と50vol%エチルアルコール水溶液は同程度の表面張力を有するが、インキ

付着性の低下はエチルアルコール水溶液の方が著しく大きかった。これは界面活性剤水溶液の場合、新たな表面、界面を生じた場合、界面活性剤分子の表面および界面への吸着がおこるので、表面および界面張力が低下するのに時間を必要とするためと考える。

Table 2.4 Ink receptivity

No.	Dampening solution	Surface tension (mN/m) 20°C	pH 20°C	Ink receptivity			
				A	B	C	D
1	Distilled water	72~73	6.1	5	4	2	0
2	H ₃ PO ₄ 0.01mol/ℓ		2.3	5	4	2	0
3	NaH ₂ PO ₄ 0.01mol/ℓ		4.8	5	3	2	0
4	Na ₂ HPO ₄ 0.01mol/ℓ		8.9	5	3	2	0
5	Na ₃ PO ₄ 0.01mol/ℓ		12.0	5	2	1	0
6	Gum arabic 0.1g/ℓ		6.0	5	3	2	0
7	CMC 0.1g/ℓ		6.8	5	3	2	0
8	Gum arabic(0.1g/ℓ) + H ₃ PO ₄ (0.001mol/ℓ)		3.2	5	3	2	0
9	CMC(0.1g/ℓ) + H ₃ PO ₄ (0.001mol/ℓ)		3.3	5	3	2	0
10	Nonionic Surfactant 0.01wt% (Nonylphenol poly(ethoxylate))	32	6.1	5	2	1	0
11	Isopropyl alcohol 15vol%	37		5	2	0	0
12	Isopropyl alcohol 50vol%	25		3	0	0	0
13	Ethyl alcohol 15vol%	47		5	2	0	0
14	Ethyl alcohol 50vol%	30		4	0	0	0

A: no saponification, B: Temperature of saponification 30°C, C: 40°C,
D: 50°C

0: Transmission density* 0.02, 1: 0.03-0.09, 2: 0.10-0.49, 3: 0.50-1.49,
4: 1.50-2.99, 5: above 3.00

* optical density

2.4 まとめ

平版についての基礎的な研究の立場から、固体表面の界面化学的性質および湿し水の表面張力などが固体表面のインキ付着性に与える影響について検討した。本研究に用いた固体表面の試料の範囲では、固体表面へのインキの付着には、主として表面張力の極性力成分の大きさが影響し、極性力成分の値が大きくなると、インキ受容性は減少することが認められた。

また、親水性の程度の異なるアセチルセルロースフィルムを使用し、湿し水がインキの付着に与える影響について調べた。この結果、湿し水の表面張力が低くなると、また、pHが高くなるとインキ付着性が低下することがわかった。

第2章の参考文献

- 1) 二見一男, 永井郁敏, 森島毅, 日本印刷学会論文集, 19, 37 (1980).
- 2) K.Futami, Y.Oku and T.Morishima, Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology 20, 85 (1982).
- 3) D.H.Kaelble and P.J.Dynes, ACS symposium on "Polymer for Lithography" the 170th ACS Meeting (1975).
- 4) D.E.Pay, D.H.D.H.Kaelble and C.Hamermesh, Taga Proceedings, 1976, p.156.
- 5) K. Schlapfer, "Advances in Printing Science and Technology", ed.by W.H.Banks (Pentech Press, London, 1977) p.85.
- 6) D.K.Owens and R.C.Wendf, J.Appl.Polymer Sci., 13, 1741 (1969).
- 7) D.H.Kaelble and K.C.Uy, J.Adhesion, 2, 50 (1970).

第3章 直描型平版印刷版作製のためのアルミニウム板のシリケート処理^{1) 2)}

3.1 はじめに

アルミニウム板をケイ酸塩で処理するシリケート処理は平版非画像部に適した親水性の強い表面を提供し、現在、多くのPS版の非画像部として使用されている³⁾。そこで、シリケート処理した表面を非画像部とする直描型平版印刷版の作製について検討した。シリケート処理は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比の異なるケイ酸ナトリウム水溶液を使用し、温度を変えて行った。そして、処理された表面の親水性の強さを調べるため、イソオクタン中における水の接触角を測定した。また、シリケート処理によりどの程度の厚さのケイ酸質皮膜が生じるのかについては明らかではないので、偏光解析法によりケイ酸質皮膜の厚さを測定した。トナー画像を転写して作製した印刷版について、平版印刷機により印刷試験を行い、トナー画像の接着性および非画像部の汚れ性について調べた。

3.2 実験

3.2.1 シリケート処理

アルミニウム板 (JIS A1050-H18、厚さ0.2mm) を50°Cの5%水酸化ナトリウム水溶液に30秒間浸せきすることによりアルカリ脱脂処理を行い、5%硝酸溶液に30秒間浸せきしてスマット除去を行った後、超音波水洗した。シリケート処理はオルトケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比: 0.5、和光純薬工業)、メタケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比: 1、和光純薬工業) の水溶液および水ガラス1号 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比: 2.2、キシダ化学)、水ガラス3号 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比: 3.1、キシダ化学) の希釈液を使用した。各溶液ともケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$) の量を重量で5%とした。処理時間は1分、温度は20~90°Cとした。シリケート処理後水洗した。

ケイ酸ナトリウム水溶液中のケイ酸イオンの分子量は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比が大きくなると大きくなる。 SiO_2 濃度100g/l以上で、濃度のあまり高くない溶液について、概算されたケイ酸イオンの分子量⁴⁾をTable 3.1に示す。

Table 3.1 Molecular weight of silicate ion

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio	Molecular weight
0.48	60
1.01	70
2.03	150
2.51	175
2.85	200
3.32	325

3.2.2 接触角の測定

シリケート処理した表面は親水性で、空気中の水の接触角は極めて低く、親水性の強さの評価が困難なため、イソオクタン中の水の接触角を測定した。イソオクタンは2液法による接触角の測定に用いられた例⁵⁾があるので使用した。測定にはゴニオメータ式接触角測定器（エルマ光学、G-I型）と液体中の接触角測定用セルを用いた。イソオクタン中に試料を置き水滴を付着させてから5分後に測定した。

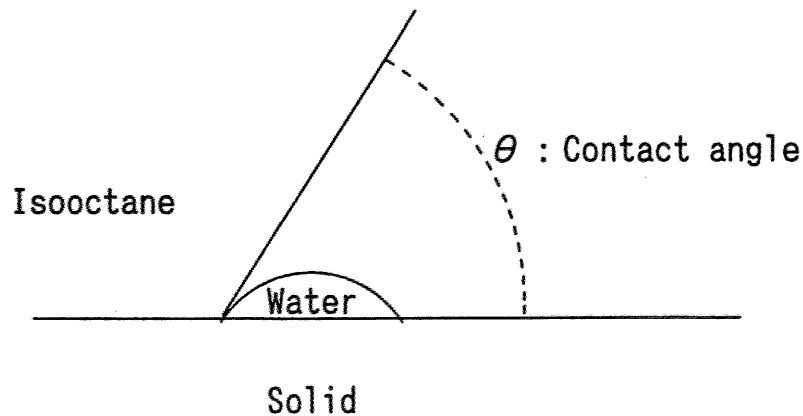


Fig.3.1 Contact angle of water in isooctane

3.2.3 ケイ酸質皮膜の膜厚測定

シリケート処理により生じるケイ酸質皮膜の厚さを偏光解析法により調べた。偏光解析法は、偏光が試料表面で反射されるときにの偏光状態の変化を測定することにより、試料表面の薄膜の膜厚などを調べる方法であり、1nm以下の厚さの膜厚も測定できる。

光が試料表面で反射されるとき、振幅の変化と位相の跳びが生じる。このとき、振幅変化（振幅反射率）と位相の跳びの値は、光のp成分（電気ベクトルが入射面に平行な光の成分）とs成分（電気ベクトルが入射面に垂直な光の成分）とでは異なる。試料表面で偏光が反射される際のp成分の振幅反射率を r_p 、s成分の振幅反射率を r_s 、p成分の位相の跳びを δ_p 、s成分の位相の跳びを δ_s とする。そして、

$$r_p / r_s = \tan \Psi$$

$$\delta_p - \delta_s = \Delta$$

とおく。偏光解析法では、これらの式の $\tan \Psi$ と Δ が測定される。 $\tan \Psi$ と Δ は、表面層の厚さ、表面層および下地の屈折率などに依存するので、表面層の厚さなどが求められる。

測定試料は表面の平滑性が必要とされるため、ガラス板上にアルミニウムを真空蒸着し、

30°Cの水ガラス3号希釈（ケイ酸ナトリウム濃度5%）に60、90、180秒間浸せきしてシリケート処理を施した試料について、Gaertner L116B型エリブソメータにより膜厚を測定した。

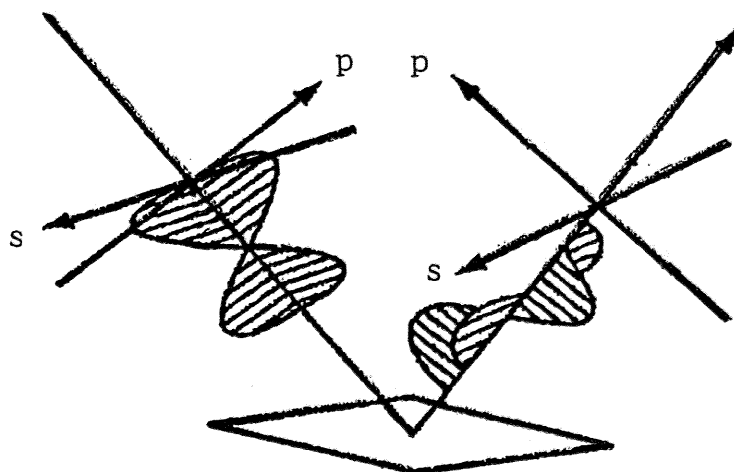


Fig.3.2 Reflection of polarized light

3.2.4 インキ付着性試験

平版非画像部としてのインキの付着しにくさを調べるために、試料表面に付着したインキが、湿し水によりどの程度はく離されるかを調べた。アルミニウム箔（JIS A1N30H-H18、厚さ0.05mm）の無光沢面（中心線平均粗さ、約0.3 μ m）に、接触角測定に使用した溶液と同じ溶液を使用してシリケート処理を施し、試料を作成した。接触角の測定結果から30°C以上では大きな差はみられなかったため、処理液の温度は30°Cとし、処理時間は1分とした。

湿し水を与えずにインキローラーを3回往復して試料全面にインキを強制的に付着させた後、スポンジを使用して、湿し水（添加物を含まない水）を版面に与えて、インキローラーを往復する操作を3回行い、付着したインキがはく離されるか調べた。

3.2.5 印刷版の作製

インキ付着性試験と同じアルミニウム箔の無光沢面を使用し、以下の工程で平版印刷版を作製した。

[工程A] 脱脂処理 → シリケート処理 → 画像転写 → (印刷)

[工程B] 脱脂処理 → シリケート処理 → 画像転写 → 不感脂化处理 → (印刷)

[工程C] 脱脂処理 → 画像転写 → シリケート処理 → (印刷)

[工程D] 脱脂処理 → 画像転写 → シリケート処理 → 不感脂化处理 → (印刷)

シリケート処理は接触角測定に使用した溶液と同じ溶液を使用した。処理液の温度は30℃とし、処理時間は1分とした。画像の転写は電子写真方式プリンタ（セイコーエプソンL P-1600）を使用し、アルミニウム箔を紙に貼り付けて行った。不感脂化処理はCMC（カルボキシメチルセルロース）40g/ℓ、リン酸（85%）8mℓ/ℓ、硝酸マグネシウム（ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）10g/ℓの水溶液を使用して行った。

3.2.6 印刷試験

作製した印刷版を平版校正機で印刷した。インキは平版用墨インキ（大日本化学工業、CAPS-G）を使用し、湿し水には不感脂化処理液を水で100倍に希釈した溶液を使用した。また、校正機での印刷結果が良好な試料については、卓上オフセット印刷機（東洋工機、トーヨーカードオフセット2215DXG）を使用して耐刷性試験を行った。湿し水は不感脂化処理液を水で100倍に希釈した溶液1000mℓにイソプロピルアルコール50mℓを加えた溶液を使用した。

3.3 結果および考察

3.3.1 接触角および膜厚

Fig.3.3にシリケート処理液の温度とイソオクタン中の水の接触角の関係を示す。各溶液とも20から30℃において接触角の低下は大きく、30℃以上では大きな変化はない。したがって、30℃の処理でもかなり親水化されているものと考えられる。オルトケイ酸ナトリウム溶液では30℃、メタケイ酸ナトリウム溶液では40℃で低い値となっているが、これらの溶液はアルミニウムを腐食することから、腐食による表面形状の変化も原因として考えられるが不明である。50℃以上では溶液の種類の影響は少なくなっている。

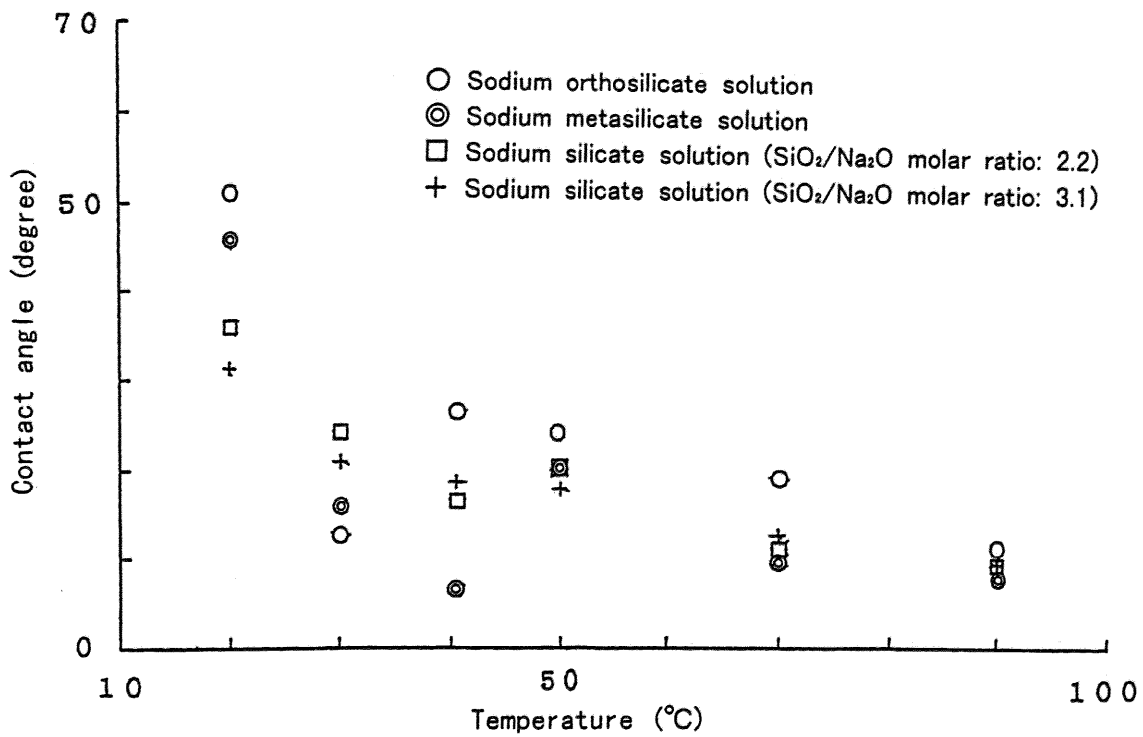


Fig.3.3 Relationship between contact angle of water in isooctane and temperature of sodium silicate solution. Concentration of sodium silicate: 5%

Table 3.2に30°Cの水ガラス3号希釈（ケイ酸ナトリウム濃度5%）に浸せきした試料について、偏光解析法によるケイ酸質皮膜の膜厚の測定結果を示す。60、90、180秒間処理した試料の膜厚は0.7nm程度の厚さになり、これ以上の時間処理してもあまりかわらないものと推定される。SiとOの共有結合半径の和は約0.18nmであり、膜厚はこれの約4倍である。

Table 3.2 Thickness of siliceous films

Immersion time (s)	Thickness(nm)
60	0.7
90	0.6
180	0.8

3.3.2 インキ付着性試験

Fig.3.4にインキ付着性試験の結果を示す。脱脂処理のみの試料はインキが全面に残存したのに対し、シリケート処理した試料では処理液がオルトケイ酸ナトリウム溶液の場合、部分的にインキが残存したが、メタケイ酸ナトリウム、水ガラス1号および3号の場合ではインキはすべてはく離された。

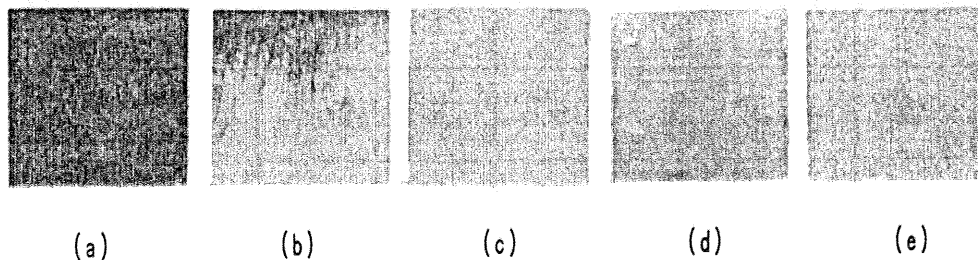


Fig 3.4 Specimens after ink adhesion test

- (a) Before silicate treatment,
- (b) Sodium orthosilicate solution
- (c) Sodium metasilicate solution
- (d) Sodium silicate solution ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio: 2.2)
- (e) Sodium silicate solution ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio: 3.1)

3.3.3 校正機による印刷試験

Table 3.3に、校正機により10ポイントの大きさの文字を数枚印刷した結果を示す。Fig. 3.5は印刷後の版の文字である。工程A、Bのシリケート処理後に画像を転写した場合、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム溶液で処理した試料では版面のトナーのはく離は見られなかったが (Fig.3.5(a))、水ガラス1号、3号で処理した試料でははく離された部分があった (Fig.3.5(b))。工程Aのシリケート処理後に画像を転写し、不感脂化処理しない場合の非画像部ではすべての試料においてプリンタのローラに起因すると思われる汚れが生じた。工程Bのシリケート処理後に画像を転写し、不感脂化処理した場合の非画像部では、すべての試料において非画像部へインキは付着しなかった。工程C、Dの画像を転写した後、シリケート処理した試料ではオルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムの場合、画線が細くなった (Fig.3.5(c))。これは、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム水溶液は水ガラス系溶液に比べてアルカリ性が強いいため、トナー画像に影響を及ぼしたと考える。

Table 3.3 Result of printing test (proof press)

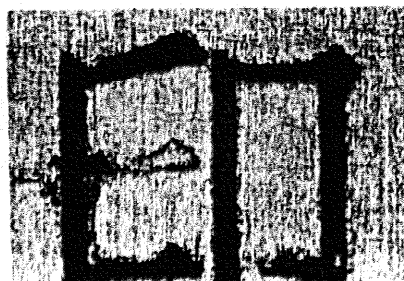
Solution	Process A		Process B		Process C		Process D	
	Image area	Non-image area	Image area	Non-image area	Image area	Non-image area	Image area	Non-image area
Sodium orthosilicate solution	○	×	○	○	×*	○	×*	○
Sodium metasilicate solution	○	×	○	○	×*	○	×*	○
Sodium silicate solution (SiO ₂ /Na ₂ O molar ratio:2.2)	×	×	×	○	○	○	○	○
Sodium silicate solution (SiO ₂ /Na ₂ O molar ratio:3.1)	×	×	×	○	○	×	○	○

Evaluation of image area, ○ : Toner does not peel off, × : Toner peels off, ×* : Line becomes thinner.

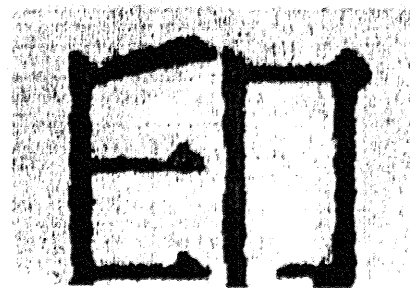
Evaluation of non-image area, ○ : Scumming does not occur, × : Scumming occurs.



(a) Sodium metasilicate solution
Process B



(b) Sodium silicate solution
(SiO₂/Na₂O molar ratio: 2.2)
Process B



(c) Sodium metasilicate solution
Process C

Fig.3.5 Microphotographs of the character on the plate after several prints (proof press).

3.3.4 耐刷性試験

校正機による印刷試験で良好な結果を得た、工程Bの脱脂→メタケイ酸ナトリウム溶液によるシリケート処理→転写→不感脂化处理および工程Cの脱脂→転写→水ガラス1号によるシリケート処理により作製した印刷版について平版印刷機で耐刷性試験を行った。5000枚印刷後の版の文字をFig.3.6に示す。工程Bのメタケイ酸ナトリウム溶液で処理した後に画像を転写した試料では、画線が細くなっているのが認められた (a)。これは、親水化处理された表面にトナー画像が転写されたため、画像の接着性が劣ったためと考えられる。工程Cの転写後にシリケート処理を行った場合、不感脂化处理は省いても印刷可能であった (b)。したがって、画像転写後にシリケート処理を行った場合は不感脂化处理を省くことができると考えられる。しかし、不感脂化处理を省いた場合、製版してから印刷までの間が長い場合は、空気中の汚染物質の吸着による非画像部表面の親水性の低下による汚れの発生が考えられる。

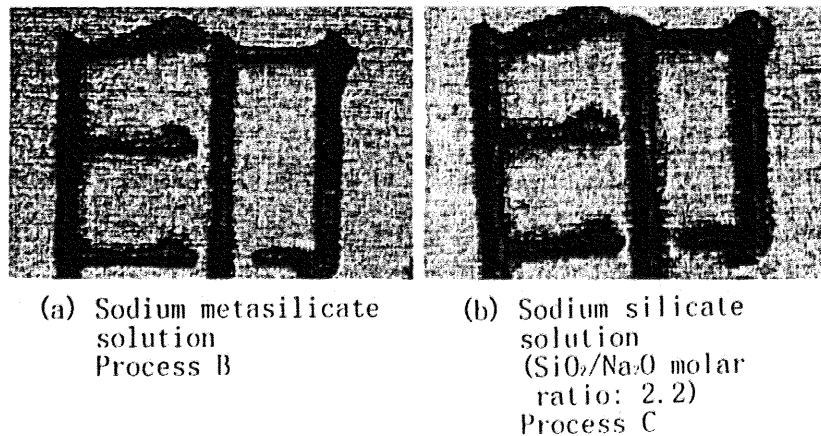


Fig.3.6 Microphotographs of the character on the plate after 5,000 prints.

3.4 まとめ

本研究ではシリケート処理したアルミニウム表面を非画像部とする直描型平版の作製について、シリケート処理された表面のぬれ性を調べ、電子写真方式プリンタにより印刷版を作製し、画像部の接着性、非画像部の汚れ性を調べて検討した。また、形成されるケイ酸質皮膜の膜厚も調べた。

イソオクタン中の水の接触角は、5%ケイ酸ナトリウム水溶液で60秒間処理した場合、ケ

イ酸ナトリウム溶液の種類によらず、処理された表面の接触角は、処理温度20から30°Cにおいての低下は大きい、30°C以上では大きな変化はなく、30°C以上で処理しても親水性の程度はあまり変わらないことが推定された。また、形成されるケイ酸質皮膜の厚さについては、SiO₂/Na₂Oモル比3.1の5%ケイ酸ナトリウム水溶液において、温度30°C、浸せき時間1~3分で処理した試料で、0.7nm程度であり、これ以上処理時間を長くしても膜厚はほとんど増加しないものと推定された。

印刷版を作製して印刷試験した結果、シリケート処理した表面にトナー画像を転写すると印刷においてトナー画像がはく離されやすいことがわかった。したがって、画像部の接着性の面からは画像部材を転写後にシリケート処理を行う方法が適していることがわかった。また、この場合、画線の細りを生じない、水ガラス系の処理液が適することがわかった。

第3章の参考文献

- 1) 二見一男, 森島 毅, 井上雅之, 大前武志, 第98回日本印刷学会研究発表会講演予稿集, p.69, 1997.
- 2) Shuichi Kawabata, Toshio Sugai and Kazuo Futami, Jpn.J.Appl.Phys., Part 1, 39, 5239 (2000).
- 3) 高田輝雄, 表面技術, 48, 971 (1997).
- 4) R.V.Nauman and P.Debye, J. Physical & Colloid Chemistry, 55, 1 (1951).
- 5) Y.Tamai, T.Matsunaga and K.Horiuchi, J. Colloid and Interface Science, 60, 112 (1977).

第4章 直描型平版印刷版作製のためのアルミニウム表面へのケイ酸質皮膜の電着¹⁾

4.1 はじめに

版材上に熱転写法、インクジェット法、電子写真法などにより親油性画像を形成して平版を作製する直描型平版印刷版は製版が簡単であるため、熔融型レーザー熱転写法などにより形成される画像の高画質化により、今後の発展が期待される。親油性画像の形成される版材表面は平版の非画像部となる部分であるため親水性である。しかし、親油性画像部材の接着性を良好にするためには、親水性が強くない方が望ましい。そこで親油性画像形成後に非画像部のみを親水化する方法が考えられる。この場合、製版時に親水化処理を施すことになるので、親水化処理は短時間でなされるのが望ましい。本研究ではアルミニウムを版材とする直描型平版において、親油性画像形成後に短時間でアルミニウム表面を親水化する方法として、アルミニウム表面へのケイ酸質皮膜の電着を検討した。感光層を有する通常の平版印刷版において、電着したケイ酸質皮膜を非画像部として利用した平版は過去に存在した^{2)~4)}。しかし、電着条件が表面の親水化にどのように影響するのか明らかにされてない。そこで本研究では、電着条件がアルミニウム表面の親水化にどのように影響するか検討した。電解液として水ガラス1号、2号、3号の希釈液を使用して、浴電圧、電着時間を変えてアルミニウム表面にケイ酸質皮膜を電着し、電着された表面のインキ付着性などを調べた。また、IRスペクトル、XPSスペクトルにより電着された表面を調べた。そして、電着条件がケイ酸質皮膜の形成、表面のインキ付着性にどのように影響するか検討した。

4.2 実験

4.2.1 電着

アルミニウム箔 (JIS A1N30H-H18、厚さ0.05mm) を50°Cの5%水酸化ナトリウム水溶液に30秒間浸せきすることによりアルカリ脱脂処理を行い、5%硝酸溶液に30秒間浸せきしてスラット除去を行った後、超音波水洗した。電着には電解液として水ガラス1号 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比: 2.2)、水ガラス2号 (同: 2.5)、水ガラス3号 (同: 3.1) の希釈液を使用した。各溶液ともケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$) の量を重量で10%とした。また、温度は25°Cとした。電着は試料のアルミニウム箔を陽極として、陰極にステンレス板を使用し、浴電圧10、30、50V、電着時間5、20秒、極間距離50mmで無光沢面 (中心線平均粗さ、約0.3 μm) に行った。かくはんは行わなかった。

4.2.2 インキ付着性試験

平版非画像部としてのインキの付着しにくさを調べるために、試料表面に湿し水を与えた後のインキ付着性を調べた。インキは平版用墨インキ（大日本インキ化学工業、GEOS-G）を使用し、湿し水は添加物を加えない水を使用した。湿し水を与えた後インキローラーを往復する操作を3回行った。

4.2.3 測定

電着前後の試料について、空気中およびイソオクタン中の水の接触角を測定した。イソオクタンは2液法による接触角の測定に用いられた例⁹⁾があるので使用した。空気中の接触角は水滴を付着させてから1分後に測定した。イソオクタン中の接触角はイソオクタン中に試料を置き水滴を付着させてから5分後に測定した。

電着したアルミニウム箔表面のIRスペクトルを、赤外分光光度計（日本分光工業、FT/IR-420型）と偏光反射測定装置（日本分光工業、PR-510型）により、高感度反射法で測定した。また、XPSスペクトルをX線光電子分光装置（理学電機工業、XPS-7000T）により測定した。

4.2.4 印刷機による試験

電着した試料について、平版印刷機（東洋工機、トーヨーカードオフセット2215DX）により耐刷試験を行った。不感脂化処理は施さなかった。インキは平版用墨インキ（大日本インキ化学工業、GEOS-G）、紙はケント紙を使用した。湿し水はCMC（カルボキシメチルセルロース）0.4g/ℓ、リン酸（85%）0.08mℓ/ℓ、硝酸マグネシウム（ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）0.1g/ℓの水溶液1000mlにイソプロピルアルコール50mℓを加えた溶液を使用した。

4.3 結果および考察

4.3.1 ケイ酸質皮膜の電着によるアルミニウム表面のぬれ性の変化

Table 4.1に電着前のアルカリ脱脂処理後の試料と電着後の試料（電解液：水ガラス3号希釈液、ケイ酸ナトリウム濃度10%、浴電圧：50V、電着時間：5秒）の空気中およびイソオクタン中の水の接触角を示す。脱脂処理後の試料に比べケイ酸質皮膜を電着した試料では、空気中の水の接触角およびイソオクタン中の水の接触角は共に低くなった。特にイソオクタン中の水の接触角は65°から16°へと低下し、ケイ酸質皮膜を電着したことにより親水化されているのが認められた。

イソオクタン中の水の接触角と各界面張力の関係はYoungの式により以下のようになる。

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{ow} \cos \theta$$

ここで、 γ_{so} ：固体／イソオクタン界面張力、 γ_{sw} ：固体／水界面張力、 γ_{ow} ：イソオクタン／水界面張力、 θ ：イソオクタン中の水の接触角である。 $\gamma_{so} - \gamma_{sw}$ 、すなわち、固体／イソオクタン界面張力と固体／水界面張力の差は接触角から知ることができる。 γ_{ow} を49.7dyne/cmとすると⁹⁾、 $\gamma_{so} - \gamma_{sw}$ は脱脂処理した試料では21dyne/cm、ケイ酸質皮膜を電着した試料では48dyne/cmとなり、固体／イソオクタン界面が固体／水界面となったときの界面張力の低下量も、脱脂処理のみの試料に比べて電着した試料の方がかなり大きい。

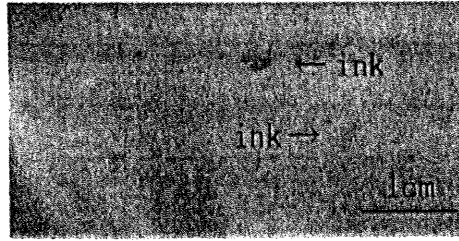
Table 4.1 Contact angle of water

Specimens	in air		in isooctane	
	Contact angle (degree)	Standard deviation	Contact angle (degree)	Standard deviation
Degreased aluminum foil	14	4.1	65	16.2
Aluminum foil after electrodeposition*	9	2.3	16	3.8

* The concentration and SiO₂/Na₂O molar ratio of sodium silicate : 10%, 3.1
Bath voltage and electrodeposition time : 50 V, 5 s

4.3.2 電着面のインキ付着性に及ぼす電着条件の影響

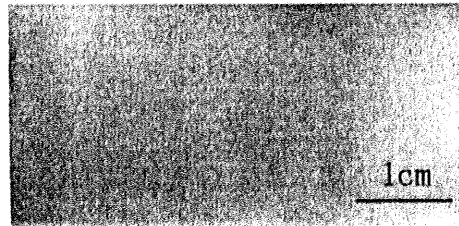
インキ付着性試験を行った後の試料の例をFig.4.1に示す。(a)はケイ酸質皮膜を電着した試料で、インキの付着した試料の例であるが、電着した試料ではインキが付着しても、このようにわずかな部分に点状に付着が認められる程度であった。インキの付着した部分はケイ酸質皮膜が存在していない部分と考えられる。(b)はインキの付着しない試料の例である。(c)はインキが全面に付着した試料で、電着前の脱脂処理した試料である。(d)は(b)の試料の電解液と同じ、ケイ酸ナトリウム濃度10%の水ガラス3号希釈液(25℃)に20秒間浸せきすることによりシリケート処理を施した試料である。電着した場合5秒間の処理でもインキが付着しなかったが、浸せきしただけの試料では20秒間の処理でもインキの付着した部分が存在した。



(a) Specimen on which ink adhered.

The concentration and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of sodium silicate : 10%, 2.2

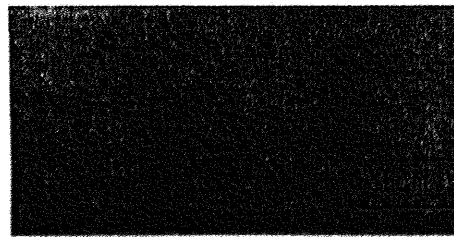
Bath voltage and electrodeposition time : 50 V, 5 s



(b) Specimen on which ink did not adhere.

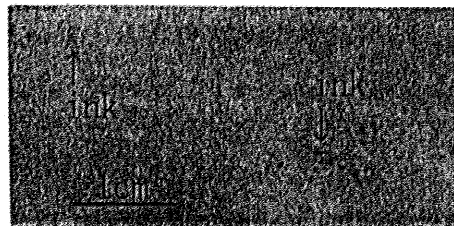
The concentration and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of sodium silicate : 10%, 3.1

Bath voltage and electrodeposition time : 50 V, 5 s



(c) Specimen on which ink adhered entirely.

(Degreased aluminum)



(d) Chemically silicate treated aluminum

The concentration and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of sodium silicate : 10%, 3.1

Immersion time : 20 s

Fig.4.1 Specimens after ink adhesion test

Table 4.2に5秒間電着した試料のインキ付着性を示す。○はインキが付着しなかった試料、×はインキの付着が見られた試料を示す。電着前の脱脂処理したアルミニウム表面には全面的にインキは付着したが、ケイ酸質皮膜を電着した試料ではインキが付着した試料でも、前述したようにわずかな部分に付着が認められる程度であった。水ガラス1号 (SiO₂/Na₂Oモル比 : 2.2) で電着した試料は、すべての浴電圧でインキの付着した部分が存在した。水ガラス2号 (SiO₂/Na₂Oモル比 : 2.5)、3号 (同 : 3.1) では浴電圧10、30Vではインキは付着したが、50Vでは付着しなかった。

Table 4.3に20秒間電着した試料のインキ付着性を示す。水ガラス1号および2号では5秒間電着した試料と同様の結果を得た。水ガラス3号では浴電圧30Vで電着した試料でもインキは付着しなかった。

Table 4.2 Result of ink adhesion test
(Electrodeposition time : 5 s)

SiO ₂ /Na ₂ O molar ratio of sodium silicate solution	Bath voltage (V)		
	10	30	50
2.2	×	×	×
2.5	×	×	○
3.1	×	×	○

○ : Ink does not adhere.
× : Ink adheres partly.

Table 4.3 Result of ink adhesion test
(Electrodeposition time : 20 s)

SiO ₂ /Na ₂ O molar ratio of sodium silicate solution	Bath voltage (V)		
	10	30	50
2.2	×	×	×
2.5	×	×	○
3.1	×	○	○

○ : Ink does not adhere.
× : Ink adheres partly.

インキ付着性試験の結果、水ガラス1号、2号、3号の順にインキの付着しない表面が形成されやすいことがわかった。そこで $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の比率が高い方がケイ酸質皮膜が形成されやすいことが考えられるので、溶液の単位体積当たりに含まれる SiO_2 の量を等しくした水ガラス1号、2号、3号の希釈液を使用して電着した試料について、XPSスペクトルを測定した。Fig.4.2はケイ酸ナトリウム濃度10%の水ガラス3号希釈液、および単位体積当たりに含まれる SiO_2 の量が水ガラス3号希釈液と同量の水ガラス1号および2号希釈液で、浴電圧50Vで5秒間電着した試料のXPSスペクトルである。アルミニウムのピークに対するケイ素の二つのピーク ($\text{Si}2s$ 、 $\text{Si}2p$) の大きさは水ガラス1号、2号、3号の順で大きくなっており、ケイ酸質皮膜はこの順に形成されやすいことがわかった。ケイ素の化学シフトの違いについては確認できなかった。ケイ酸イオンの分子量は SiO_2 の Na_2O に対する比率が高くなるにしたがい大きくなるので、水ガラス1号、2号、3号の順にケイ酸イオンの分子量は大きくなっている。このようなことが皮膜の形成されやすさに影響していると考えられる。

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比3.1の溶液で電着した試料のXPSスペクトルの $\text{Al}2s$ および $\text{Si}2s$ のピーク面積を元に得られる、ケイ素原子の数に対するアルミニウム原子の数の比率、 Al/Si モル比は約2であった。従ってケイ素原子の約2倍のアルミニウム原子が検出されている。ケイ酸質膜中にアルミニウムが存在するのは十分考えられるが、ケイ素の約2倍の量のアルミニウムが皮膜中に存在するとは考えにくい。したがって、ケイ酸質皮膜の下に存在する陽極酸化皮膜のアルミニウムも検出されていると考えられる。XPSスペクトルでは表面から数nmの深さまでの元素が検出される。したがって、ケイ酸質皮膜の膜厚は数nm以下と考えられる。モル比2.2および2.5の溶液で電着した試料の膜厚も数nm以下と考えられる。

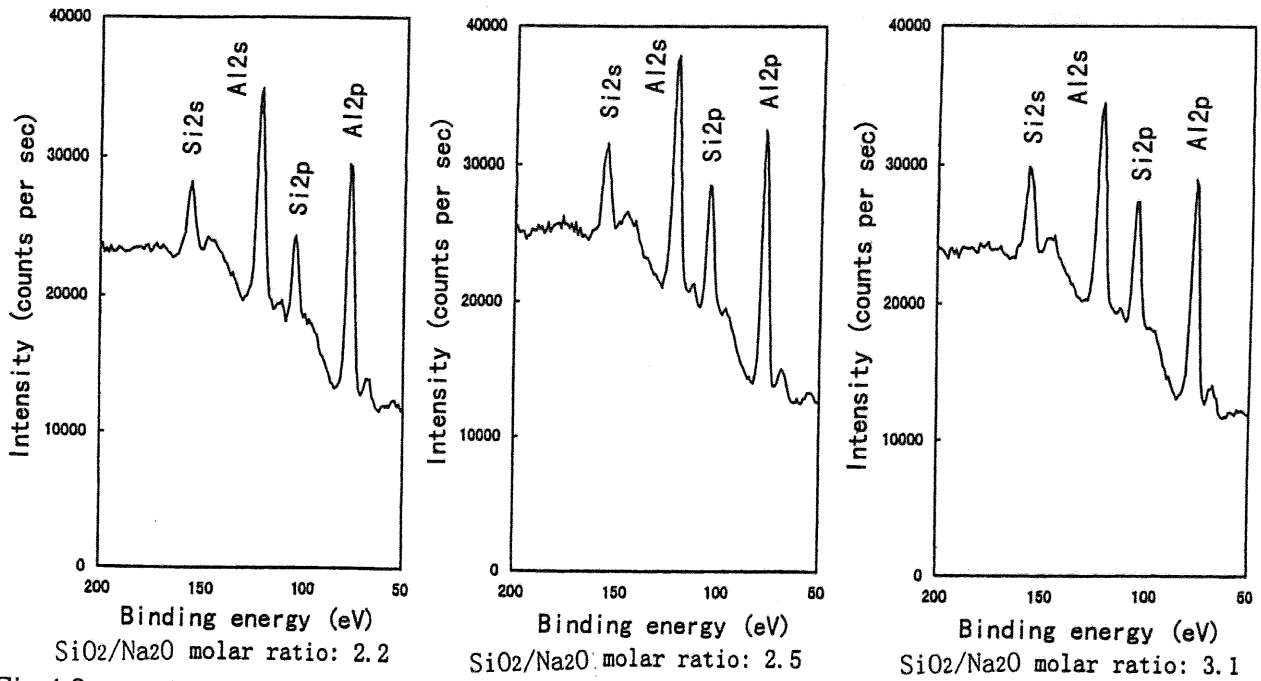


Fig.4.2 XPS spectra of the aluminum foils after electrodeposition. The concentration of SiO₂ in sodium silicate solution : 82 g/l. Bath voltage and electrodeposition time : 50 V, 5 s

4.3.3 電着面のIRスペクトル

Fig.4.3にケイ酸ナトリウム濃度10%の水ガラス1号、2号、3号希釈液により、浴電圧50Vで5秒間電着した試料のIRスペクトルを示す。各試料共に960cm⁻¹付近にピークをもつ強い吸収が現れている。この吸収は陽極酸化により生じた酸化皮膜の酸化アルミニウムによるものと考えられる⁹⁾。ケイ酸ナトリウム溶液による陽極酸化では無孔質の酸化皮膜が形成されるとされている⁷⁾。酸化アルミニウムによる吸収の強度はあまり変わらないことから陽極酸化皮膜の厚さもあまり変わらないと考えられる。

Fig.4.4にケイ酸ナトリウム濃度10%の水ガラス3号希釈液で浴電圧10、30、50Vで5秒および20秒間電着した試料のIRスペクトルを示す。浴電圧が高くなると960cm⁻¹付近の酸化アルミニウムの吸収は強くなったが、電着時間による違いはあまりなかった。

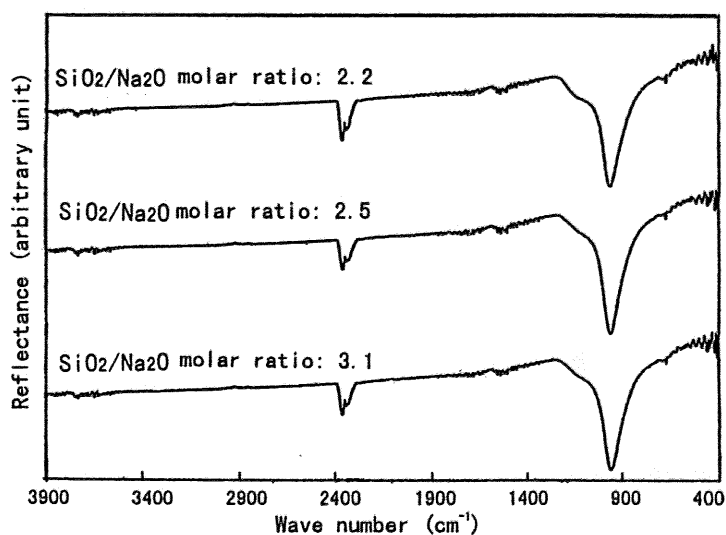


Fig.4.3 IR spectra of the aluminium foils after electrodeposition. The concentration of sodium silicate : 10 %
Bath voltage and electrodeposition time : 50 V, 5 s

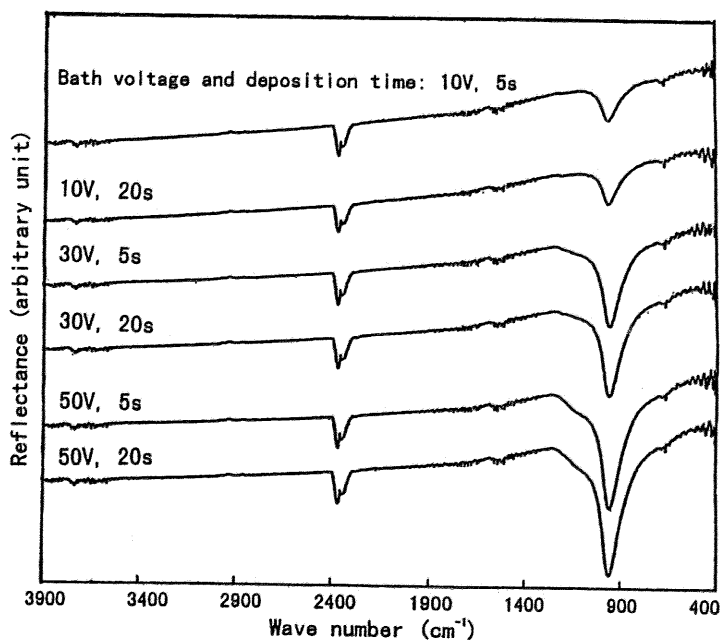


Fig.4.4 IR spectra of the aluminium foils after electrodeposition. The concentration of sodium silicate : 10 %
SiO₂/Na₂O molar ratio of sodium silicate solution : 3.1

Fig.4.5にケイ酸ナトリウム濃度10%の水ガラス3号希釈液で電着した場合の電流密度の時間による変化を示す。電流密度は短時間で急激に減少した後、徐々に減少した。電流密度の減少は主として陽極酸化皮膜の形成によるものと考えられる。銅に対するケイ酸質皮膜の電着においては、電流密度の急激な減少はみられなかった(本論文、p.67、Fig.5.16)。インキ付着性試験、IRスペクトルにおいて浴電圧による差は大きく現れたが、電着時間5秒と20秒の差があまり現れなかったのは、電流密度の大きな低下のためと考えられる。

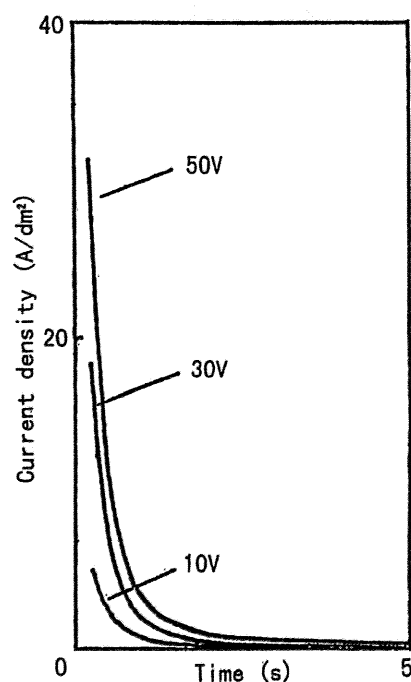
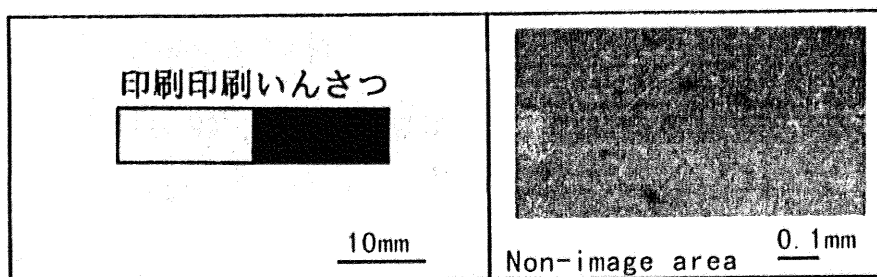


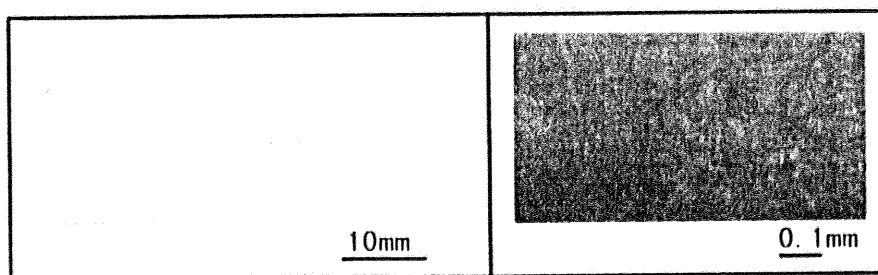
Fig.4.5 Variation of current density with time. The concentration of sodium silicate : 10 %
SiO₂/Na₂O molar ratio : 3.1

4.3.4 印刷機による試験

インキ付着性試験で良好な結果が得られた、ケイ酸ナトリウム濃度10%の水ガラス3号希釈液を使用して、浴電圧50Vで5秒間電着した試料について、印刷機による耐刷試験を行った。画像を転写せずに電着した試料の他に、インキと湿し水の供給の目安とするため、脱脂処理後、電子写真方式プリンタ（セイコーエプソン、LP-1600型）によりトナー画像を転写した後に電着した試料も同時に版胴に付け試験した。試験は6000枚まで行った。Fig. 4.6に6000枚目の印刷物の写真を顕微鏡写真と共に示す。画像を転写しない試料では汚れは見られず、平版非画像部としての適性を備えていることがわかった。トナー画像を転写した試料は非画像部に汚れが見られるが、これはトナーの飛散などによるものと考えられ、電着された表面自体の性質ではない。



Paper printed by the plate electrodeposited after image formation.



Paper printed by the plate electrodeposited without image formation.

Fig.4.6 Result of printing test. Printed paper at 6,000 prints.

4.4 まとめ

アルミニウムを版材とした直描型平版印刷版の作製において、親油性の画像を形成後、短時間で非画像部を親水化する方法として、アルミニウム表面へのケイ酸質皮膜の電着を検討した。その結果、短時間の電着で親水性でインキが付着しない耐刷性のある表面を得た。親水性皮膜の形成に及ぼす浴電圧の影響は大きい、電着時間の影響は小さいことがわかった。また、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比の大きいケイ酸ナトリウム溶液ほどケイ酸質皮膜が形成されやすいことがわかった。形成されるケイ酸質皮膜の膜厚は数nm以下であると推定された。

短時間で汚れを生じない親水性の表面を得られることから、直描型平版の作製において親油性画像形成後の非画像部の親水化にケイ酸質皮膜の電着は適していると思われる。

第4章の参考文献

- 1) 二見一男, 蔡文仁, 森島毅, 日本印刷学会誌, 39, 42 (2002).
- 2) 米澤輝彦, 印刷雑誌, Vol.74, No.4, 11 (1991).
- 3) Durolith Corporation, US. Pat., 3658662 (1972).
- 4) 関西ペイント(株)、特開昭49-118502.
- 5) Y.Tamai, T.Matsunaga and K.Horiuchi, J. Colloid and Interface Science, 60, 112 (1977).
- 6) R.W.Hannah, Applied Spectroscopy, 17, 23 (1963).
- 7) G.C.Wood, P.Skelden, G.E.Thompson and K.Shimizu, J. Electrochemical Society, 143, 74 (1996).

第5章 平版非画像部形成のための銅表面上へのケイ酸質皮膜の電着^{1)~3)}

5.1 はじめに

ケイ酸質皮膜は平版非画像部に適した親水性の強い表面を有する。画像部、非画像部ともに金属が使用される多層平版において、表面の界面化学的性質から画像部材として使用される銅に対してケイ酸質皮膜を電着することによる親水化を試みた。

銅は多層平版の画像部として用いられる金属であるので、銅表面自体、画像部として使用可能である。親油性の画像部材を銅に転写した後、画像部材の転写されていない銅表面にケイ酸質皮膜を電着し、非画像部とする直描型平版では、転写された親油性画像部材が印刷において摩耗やはく離などのため消失しても、画像部として機能することが考えられる。そこで、画像部を転写された親油性画像部材、非画像部を電着したケイ酸質皮膜とする直描型平版の作製を考え、銅に対してケイ酸質皮膜を電着することによる親水化を試み、平版非画像部としての性質を調べた。

銅に電着されたケイ酸質皮膜は酸により除去できるので、印刷機の版胴表面を銅とし、前述した方法で平版画像を形成し、印刷後平版画像を除去し元の表面に戻すことで、書き換え可能な平版画像とすることも考えられる。版胴上への書き換え可能な平版画像の形成については、アルミニウムスリーブ（さや）を版胴につけて、アルミニウム表面にレーザー熱転写法により、親油性画像部材を付着させて平版画像を形成し、印刷後除去して元のアルミニウム表面とし、再度製版を行う方法がある⁴⁾。銅にケイ酸質皮膜を電着して書き換え可能な平版画像を形成する方法は工程は複雑になるが、画像部の耐刷性は優れることが期待できる。

5.2 ケイ酸ナトリウム水溶液の電解による銅表面上への親水性皮膜の形成

ケイ酸ナトリウム電解液中で銅を陽極として電解処理することによる銅表面上への親水性皮膜の形成について検討した。各種のケイ酸ナトリウム電解液（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比：0.5~3.1）で銅を陽極として処理し、その表面のインキ付着性、ぬれ性、表面形態を調べた。また、皮膜の形成についてIRスペクトルなどにより調べた。

5.2.1 実験

5.2.1.1 電解

使用した銅板はタフピッチ銅（JIS-C1100P1/2H、厚さ0.3mm）で、試料の大きさは $2 \times 5 \text{cm}$ である。80°Cの炭酸ナトリウム水溶液（120g/l）に1分間浸せきして脱脂処理した後、5%硫

酸溶液に室温で30秒間浸せきし、表面の酸化皮膜を除去した。陰極板も銅を使用した。

電解液はオルトケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 : 0.5、和光純薬工業)、メタケイ酸ナトリウム (同 : 1、和光純薬工業) の水溶液および水ガラス1号 (同 : 2.2、キシダ化学)、水ガラス2号 (同 : 2.5、キシダ化学)、水ガラス3号 (同 : 3.1、キシダ化学) の希釈液を使用した。さらにコロイダルシリカ (日産化学工業、スノーテックス20) も使用した。濃度は各溶液とも、ケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$) の重量が5%となるようにした。温度 25°C 、浴電圧10V、電解時間5秒、極間距離は電解液をローラ間に存在させることも考慮して2mmの条件で電解した。かくはんは行わなかった。電解後、水洗し、乾燥した。

5.2.1.2 測定およびインキ付着性試験

電解により作製した試料について、平版版画像特性を評価するため空気中の水の接触角、湿し水を与えた後のインキ付着性を調べた。接触角はゴニオメータ式接触角測定器 (エルマ光学、G-I型) を使用し、水滴滴下1分後の接触角を測定した。インキ付着性の試験は添加物を加えない水を湿し水とし、平版用墨インキ (大日本インキ化学工業、CAPS-G) を使用して行った。湿し水を与えた後、インキローラでインキを与える操作を3回繰り返し、インキの付着性を調べた。また、銅表面上の皮膜の存在を調べるため試料表面のIRスペクトル、XPSスペクトルを測定した。IRスペクトルは日本分光工業社製赤外分光光度計FT/IR-5300型と偏光反射測定装置PR-510型を使用し、高感度反射法にて測定し、XPSスペクトルは理学電機工業社製X線光電子分光装置XPS-7000Tにて測定した。さらに、付着した皮膜の量、皮膜の表面粗さを調べた。

5.2.2 結果および考察

5.2.2.1 水のぬれ性およびインキ付着性

Table 5.1に電解処理した試料の水の接触角と湿し水を与えた後のインキ付着性を示す。No.7の電解処理前の酸洗い後の試料の接触角は 81° であった。高エネルギー表面である金属については、表面汚染がなければ、ほとんどすべての金属表面で水滴は広がるというのが今日定説となっている⁵⁾。しかし、金属表面は高エネルギー表面ゆえ非常に汚染されやすく、清浄な表面の接触角を測定するのは極めて難しい。酸洗い後の試料の接触角が 81° となったのは有機物の吸着によるものと考えられる。

電解処理した試料の接触角は電解液がオルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム溶液およびコロイダルシリカの場合には $10\sim 20^\circ$ となり、No.3、4、5の水ガラス1号、2号、3号希釈液の場合には水滴は広がった。インキの付着性については、オルトケイ酸ナトリ

ウム、メタケイ酸ナトリウム溶液およびコロイダルシリカでは部分的にインキは付着したが、水ガラス1号、2号、3号では付着しなかった。この結果、水ガラス1号、2号、3号の電解液で電解処理した試料は平版の非画像部として使用可能な親水性の強さを有していると考えられる。なお、電解処理しない試料では全面にインキが付着した。

Table 5.1 Contact angle, ink receptivity, surface roughness of the samples and weight of the films on copper surface.

Sample No.	Electrolyte*	SiO ₂ /Na ₂ O molar ratio	pH	Contact angle (degree)	Ink receptivity	Weight of film (g/m ²)	Surface roughness (Ra, μm)
1	Sodium orthosilicate	0.5	13.3	13	△	—	0.04
2	Sodium metasilicate	1	13.1	10	△	—	0.06
3	Sodium silicate solution	2.2	12.0	0	○	1.0	0.18
4	Sodium silicate solution	2.5	11.7	0	○	2.6	0.24
5	Sodium silicate solution	3.1	11.3	0	○	6.1	0.52
6	Colloidal silica		10.1	10	△	1.2	0.07
7	Before electrodeposition (After pickling)			81	×		0.05

* Concentration of Sodium silicate: 5%.

○: Ink does not adhere, △: Ink adheres partly, ×: Ink adheres entirely.

—: Not measurable.

5.2.2.2 IRスペクトルおよびXPS スペクトル

Fig.5.1に電着面のIRスペクトルを示す。約1200から900 cm^{-1} の範囲にピークを持つ吸収はSi-O伸縮振動によるものと考えられ⁶⁾⁷⁾、No.1のオルトケイ酸ナトリウム溶液以外のNo.2~No.6のメタケイ酸ナトリウム溶液および水ガラス1、2、3号希釈液、コロイダルシリカで電着した試料にみられ、ケイ酸質の皮膜の存在を示す。No.5の水ガラス3号の場合No.3、4の水ガラス1号、2号に比べて吸収の谷の深さは小さいが、これは試料表面の粗さによる入射光の散乱などのため、試料からの反射光が弱くなったためで、吸収強度が小さいためではない。オルトケイ酸ナトリウム溶液で処理した試料についてはSi-Oによると考えられる吸収は検出できなかったが、水の接触角は大きく低下していることから、ケイ酸質物質が存在することが考えられるので、XPSスペクトルにより表面にケイ素が存在するか調べた。Fig.5.2のNo.1がオルトケイ酸ナトリウムで処理した試料のXPSスペクトルである。Si2s、Si2pのピークが検出されたことにより表面にケイ酸質物質が存在することがわかった。また、No.3の水ガラス1号希釈液ではケイ素のピークが強くなっている。

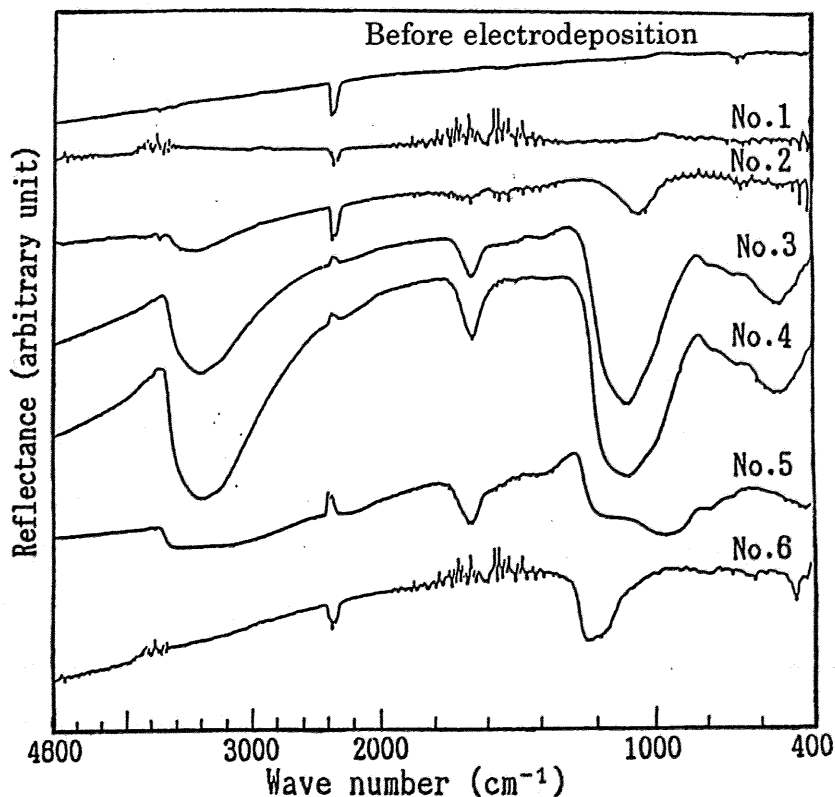


Fig.5.1 IR spectra of the films electrodeposited on copper surface. Numbers correspond to the sample numbers in Table 5.1.

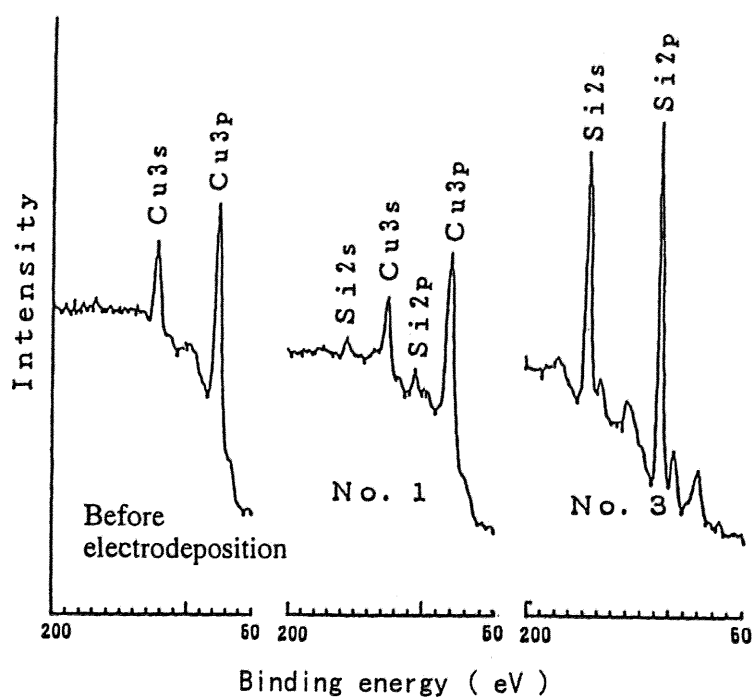


Fig.5.2 XPS spectra of the Samples. Numbers correspond to the sample numbers in Table 5.1.

5.2.2.3 皮膜の付着量および表面形態

Table 5.1に皮膜の付着量を示す。試料の重量を電子天びんで測定し、電着による単位面積当たりの試料の重量の増加を付着量とした。オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム溶液で電着した試料では、付着量が少ないため、付着量を求めることはできなかった。水ガラスでは1号、2号、3号の順に付着量は多くなった。コロイダルシリカの場合、形成された皮膜の大部分は、その後の水洗の後の乾燥工程においてはく離するのがみられ、ここに示された量は表面に残存した量である。

オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム溶液で付着量が少なく、水ガラス1号、2号、3号の順に付着が多くなったのは、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の比が大きくなるにともないケイ酸イオンの平均分子量が大きくなることなどが原因として考えられる。ケイ酸ナトリウム水溶液は $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の比によって、水溶液中に含まれるケイ酸化学種の量が異なる。メタケ

イ酸ナトリウム($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$)あるいはそれよりモル比の小さいものについては、主としてモノケイ酸イオンが存在し、よりモル比の大きな溶液においては、モル比が大きくなるにつれてポリケイ酸イオンが増加していく⁸⁾。

Table 5.1に電着面の中心線平均粗さ(Ra)、Fig.5.3に電着面の顕微鏡写真および粗さのプロフィールを示す。電着面は平版の非画像部となるため、保水性に関係する粗さを測定した。オルトケイ酸ナトリウム (No.1)、メタケイ酸ナトリウム (No.2)の電解液で電着した試料では、Raは酸洗い後の試料の $0.05\mu\text{m}$ とほぼ同じ値であった。水ガラスでの電着では粗さは増加し、1号、2号、3号の順に大きな値となった。付着量もこの順で増加しており、粗さの増加は付着量の増加と関連があることが考えられる。市販のPS版の非画像部の中心線平均粗さは $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ くらい⁹⁾であり、水ガラスで電着したものはPS版と同程度の粗さを有する。電着面の写真においても、No.1、No.2のオルト、メタケイ酸ナトリウムの電解液で電着した試料は皮膜が薄いためか電着前の表面とあまり変わらず、No.4、No.5の水ガラス2号、3号希釈液で電着した試料では付着した膜が見られた。

書き換え可能な平版画像の形成への応用のため、酸による皮膜の除去について調べた。No.5の水ガラス3号希釈液で電着した試料を5%硫酸溶液に20秒間浸せきした試料についてインキ付着性試験を行った。その結果、インキは全面に付着し、ケイ酸質皮膜が除去されるのがわかった。

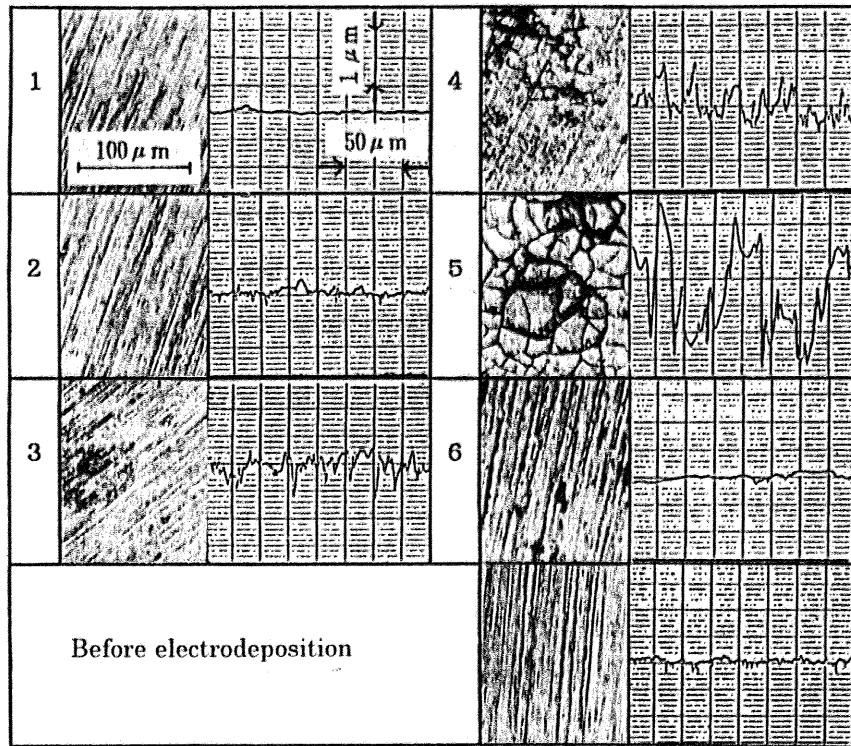


Fig.5.3 Microphotographs and profiles of the films electrodeposited on copper surface. Numbers correspond to the sample numbers in Table 5.1.

5.3 ケイ酸カリウム水溶液の電解による銅表面上への親水性皮膜の形成

ケイ酸ナトリウム水溶液を銅を陽極として電解することにより、銅表面上に親水性のケイ酸質の皮膜が短時間で生成することがわかった。このことより、熔融型熱転写方式、インクジェット方式、電子写真方式プリンタなどで親油性画像を銅表面に形成した後、親油性物質の存在していない銅表面にケイ酸質皮膜を電着することにより、直描型平版の作製が可能になると考えられる。ケイ酸ナトリウム水溶液による電着について、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比が皮膜生成に与える影響を調べた結果、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比が高いと皮膜が生じやすいことがわかった。そこで、ケイ酸ナトリウムと同様に水溶性のケイ酸塩であり、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比の高い溶液が一般に供給されているケイ酸カリウム溶液を使用し、電解による銅表面上への皮膜の形成について調べた。 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比および濃度の異なるケイ酸カリウム溶液を使用し、浴電圧を変えて電着を行った。そして、これらが皮膜の形成、皮膜の平版非画像部としての性質などに与える影響について、湿し水を与えた後の電着された表面のインキ付着性、顕微鏡写真、IRスペクトルから検討した。また、電着により形成したケイ酸質皮膜を非画像部とする直描型平版印刷版を作製し、印刷試験を行った。

5.3.1 実験

5.3.1.1 電着

使用した銅板はタフピッチ銅 (JIS, C1100P1/2H、厚さ0.3mm) で、80°Cの炭酸ナトリウム水溶液 (120g/l) に1分間浸せきしてアルカリ脱脂処理した後、5%硫酸溶液に室温で30秒間浸せきし、表面の酸化皮膜を除去した。陰極板も同じ銅板を使用した。電着は5cm×2cmの表面に対して行った。電解液には、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比が2.1 (純正化学)、3.4 (キシダ化学)、3.9 (和光純薬工業) のケイ酸カリウム溶液を水で希釈して、ケイ酸カリウム濃度を5、10、20%とした溶液を使用した。電解液の温度は25°Cとし、浴電圧3、5、10V、極間距離2mm、電解時間5秒で電着した。かくはんは行わなかった。電着後、水洗、乾燥した。

5.3.1.2 インキ付着性試験およびIRスペクトルの測定

電解により作製した試料について、平版画像特性を評価するため、湿し水を与えた後のインキ付着性を調べた。インキ付着性の試験は、湿し水に添加物を加えない水を使用し、平版用墨インキ (大日本インキ化学工業、CAPS-G) を使用して行った。湿し水を与えた後、インキローラでインキを与える操作を3回繰り返す、インキの付着性を調べた。また、銅表面上の電着した皮膜のIRスペクトルを赤外分光光度計 (日本分光工業、FT/IR-530型) と高感度反射法である偏光反射測定装置 (同、PR-510型) により測定した。

5.3.1.3 平版印刷版の作製

銅箔に電子写真方式プリンタ（セイコーエプソンLP-1600）によりトナー画像を設け、トナーの存在していない銅表面上にケイ酸質皮膜を電着することにより、トナー部分をインキの付着する画像部、ケイ酸質皮膜部分を非画像部とする平版印刷版を作製し、印刷を試みた。銅箔はリン脱酸銅（JIS、C1220R-H、厚さ0.01mm）で、ポリエステルフィルムに貼り使用した。トナー画像の付着性を高めるために、塩化第二鉄水溶液（15° Bé）で表面を処理（25°C、5 秒間浸せき）した。銅箔上にトナー画像を形成し、ケイ酸質皮膜を電着した。作製した平版を平版手動校正機（下垣鉄工所、HP-60 型）で平版用墨インキ（大日本インキ化学工業、CAPS-G）を使用し、添加物を加えない水を湿し水として印刷した。

5.3.2 結果および考察

5.3.2.1 インキ付着性

Table 5.2に $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 比の異なる各電解液において、電解液濃度と浴電圧を変えて電着した試料のインキ付着性を示す。インキ付着性の評価は目視評価で、○はインキが付着しないこと、△はインキが部分的に付着、×は全面に付着したことを示す。

$\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比2.1 の溶液の場合、濃度によらず浴電圧10Vで電着した試料は、目視評価でインキが付着しないと判断された。5Vで電着した試料はインキが部分的に付着した。3Vでは濃度5、10%の電解液の場合、全面にインキが付着した。しかし、顕微鏡観察の結果、インキが付着しないと判断された10Vで電着した試料でも、すべての試料において小さな点状にインキが付着している部分があるのが見いだされた（Fig.5.4、濃度10%）。

Table 5.2 Result of ink adhesion test.

SiO ₂ /K ₂ O molar ratio	Bath voltage (V)	Concentration of electrolytic solution (%)		
		5	10	20
2.1	3	×	×	△
	5	△	△	△
	10	○	○	○
3.4	3	×	×	△
	5	△	△	△
	10	△	○ *	○ *
3.9	3	×	△	△
	5	△	○ *	○ *
	10	△ *	○ *	○ *

○: Ink does not adhere, △: Ink adheres partly
 ×: Ink adheres entirely
 *: Electrodeposited film partly peels off

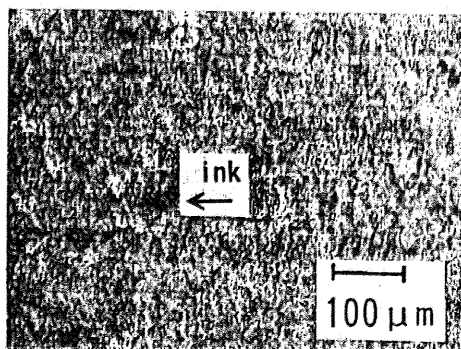


Fig.5.4 Microphotograph of electrodeposited film (after ink adhesion test).
 SiO₂/K₂O molar ratio of the electrolytic solution: 2.1
 Concentration: 10%, Bath voltage: 10V

SiO₂/K₂Oモル比3.4 の溶液の場合、濃度10、20% の電解液で10V で電着した試料が、目視評価でインキが付着しないと判断された。しかし、これらの試料を顕微鏡で観察するとモル比2.1 の場合と同じく、小さな点状にインキが付着している部分があるのが見いだされた (Fig.5.5-A、濃度10%)。インキ付着性試験前の濃度20%の電解液で10Vで電着した試料を顕微鏡で見ると、皮膜に亀裂が多数存在しているのが認められた (Fig.5.5-B)。この亀裂は乾燥による皮膜中の水分の減少により、皮膜の体積が減少したために生じたと考えられる。亀裂の生じた皮膜は軽くこすってもはく離し、インキ付着性試験の後の試料では皮膜が部分的に欠落しているのが観察された (Fig.5.5-C)。モル比3.4 の電解液の場合、濃度10%の溶液で10Vで電着した試料でも、濃度20% の電解液による試料ほどではないが皮膜の欠落がみられたので、欠落前のこの皮膜の重量を測定した結果、4.7g/m²であった。モル比2.1の同濃度の電解液で同じ浴電圧で電着した場合の皮膜重量は1.1g/m²であったので、モル比3.4の電解液の場合ではモル比2.1の電解液の場合に比べて皮膜はかなり厚くなっていると考えられる。

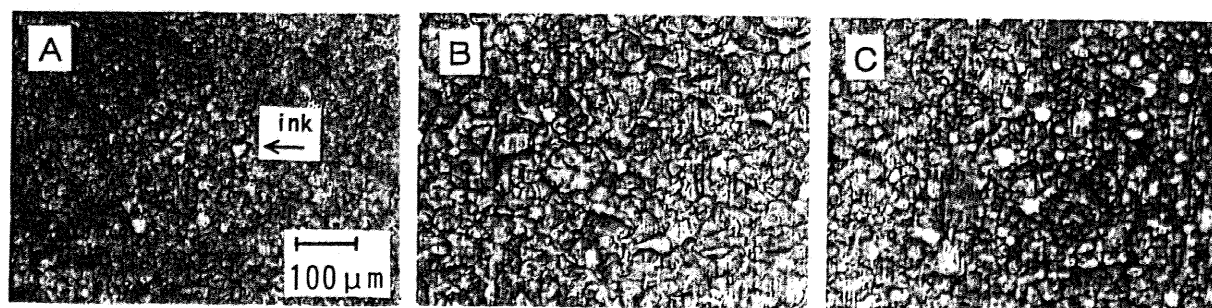


Fig.5.5 Microphotographs of electrodeposited film.

- A: After ink adhesion test. SiO₂/K₂O molar ratio of the electrolytic solution: 3.4
Concentration: 10%, Bath voltage: 10V
- B: Before ink adhesion test. SiO₂/K₂O molar ratio of the electrolytic solution: 3.4
Concentration: 20%, Bath voltage: 10V
- C: After ink adhesion test. SiO₂/K₂O molar ratio of the electrolytic solution: 3.4
Concentration: 20%, Bath voltage: 10V

SiO₂/K₂Oモル比3.9 の溶液の場合、濃度10、20% の電解液では、5Vおよび10Vで電着した試料が目視評価でインキは付着しないと判断された。しかし、顕微鏡観察では他のモル比の電解液による試料と同様、これらの試料には点状にインキが付着している部分があるのが見られた (Fig.5.6、濃度10%、浴電圧10V)。また、これらの皮膜には亀裂や欠落が生じた。

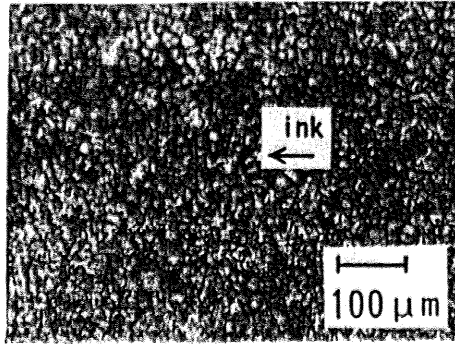


Fig.5.6 Microphotograph of electrodeposited film (after ink adhesion test).
 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio of the electrolytic solution: 3.9
 Concentration: 10%, Bath voltage: 10V

モル比3.4 および3.9 の電解液による試料では、亀裂の入った皮膜の欠落が認められた試料でも、インキが付着しなかった。そこで、欠落した皮膜の下にケイ酸質皮膜が存在しているかを調べるために、モル比3.4 および3.9の濃度20%の電解液で10Vで電着した試料について、亀裂の存在した皮膜を脱脂綿でこすり強制的に除去した後、表面のIRスペクトルを測定した。Fig.5.7にその結果を示す。約 $1300\sim 900\text{cm}^{-1}$ にかけて Si-O- 伸縮振動によるものと考えられる吸収⁽¹⁷⁾が認められ、欠落した皮膜の下にもケイ酸質皮膜が存在しているのがわかった。

以上の結果から、電解液の $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比、電解液濃度、浴電圧が高くなると親水性皮膜は生じやすくなるが、モル比3.4、3.9の溶液では生じた皮膜は下層部を除いて欠落しやすいことがわかった。

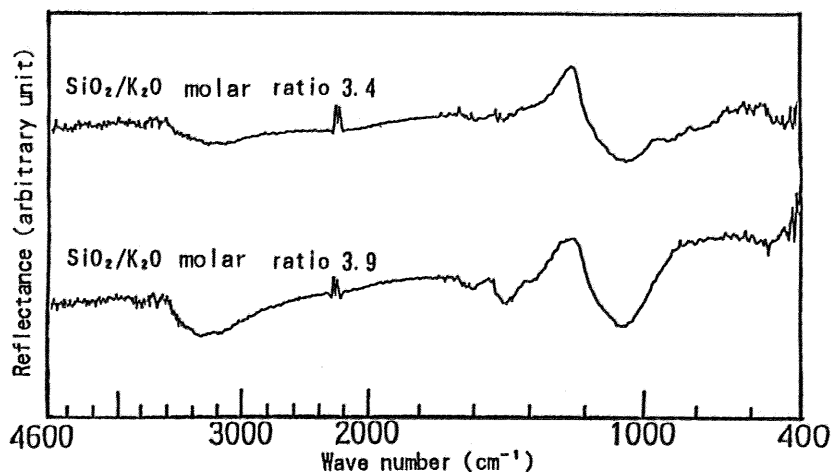


Fig.5.7 IR spectra of the films electrodeposited on copper surface (after removal of the cracked film)
 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio of the electrolytic solution: 3.4 and 3.9
 Concentration: 20%, Bath voltage: 10V

第3章のアルミニウム板のシリケート処理において、形成される皮膜が0.7nmと測定された条件で、アルミニウム箔の無光沢面を処理した試料にはインキが付着しなかった。一方、この実験のインキ付着性試験においては、皮膜が厚くなり皮膜の欠落がみられた試料以外の多くの試料においてインキは付着した。この理由としては、この実験においては半光沢を有する比較的平滑な表面をもつ銅板を使用したため、形成される皮膜が薄い場合は比較的平滑な表面となり、保水性が悪く、湿し水不足になり、インキが付着したことが考えられる。アルミニウム箔の無光沢面の場合はある程度の粗さを有し、保水性をある程度備えているため、極めて薄い皮膜でもインキは付着しないものと考えられる。また、アルミニウムに比べて、ケイ酸質膜の付着力が銅の場合弱いため、薄い皮膜では、皮膜がインキ付着性試験中に消失することも原因として考えられる。

5.3.2.2 電着面のIRスペクトル

Fig.5.8に、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比2.1、濃度10%の電解液で浴電圧3、5、10Vで電着した試料のIRスペクトルを示す。3Vで電着した試料のIRスペクトルは電着前の銅表面のスペクトルとほとんど差はなかった。5Vで電着した試料では、約 $1300\sim 900\text{cm}^{-1}$ にかけてのSi-O伸縮振動によるものと考えられる吸収⁶⁾⁷⁾、約 3300cm^{-1} にピークをもつブロードの水のO-H伸縮振動によるものと考えられる吸収¹⁰⁾が存在した。これらの吸収は10Vでは吸収強度が増加したことから、5Vで電着した試料よりも10Vで電着した試料の方が電着された皮膜は厚くなっていると考えられる。

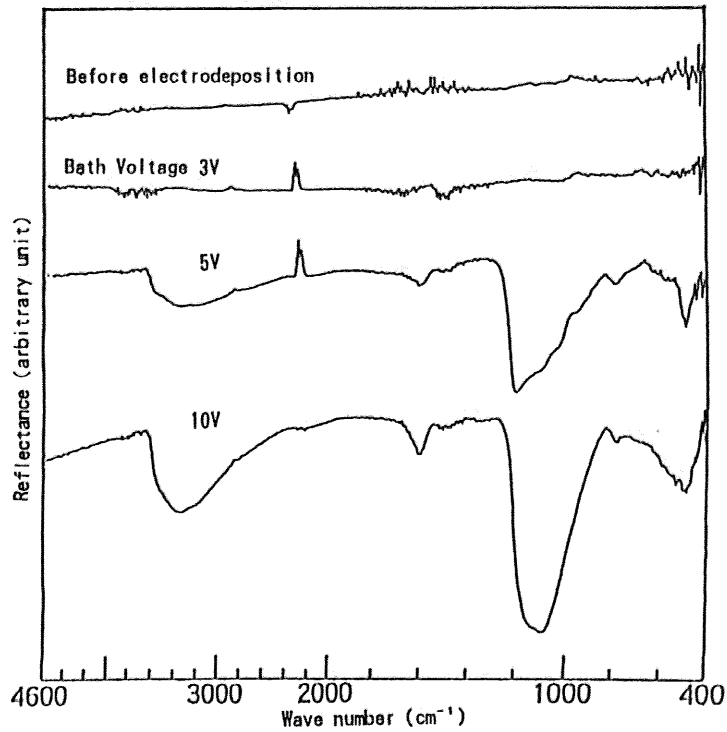


Fig.5.8 IR spectra of the films electrodeposited on copper surface.
 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio of the electrolytic solution: 2.1
 Concentration: 10%

5.3.2.3 平版印刷版への応用

電着は、電解液に $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比2.1の溶液を使用し、電解液濃度10%、極間距離2mm、浴電圧10Vの条件で行った。不感脂化処理を施さず、添加物を加えない水を湿し水として、コート紙に平版手動校正機で印刷を行った。印刷された10ポイントの大きさの「刷」の文字の一部をFig.5.9-Aに示す。画線部の白くなっている部分は光の反射によるもので、この部分にもインキは付着している。インキによる汚れは見られなかったので、さらに印刷物の非画像部を拡大して見ると、Fig.5.9-Bに示すようにインキの小さな点が存在する部分があった。しかし、印刷物を目視した場合、非画像部と印刷してない紙との差は見られなかった。

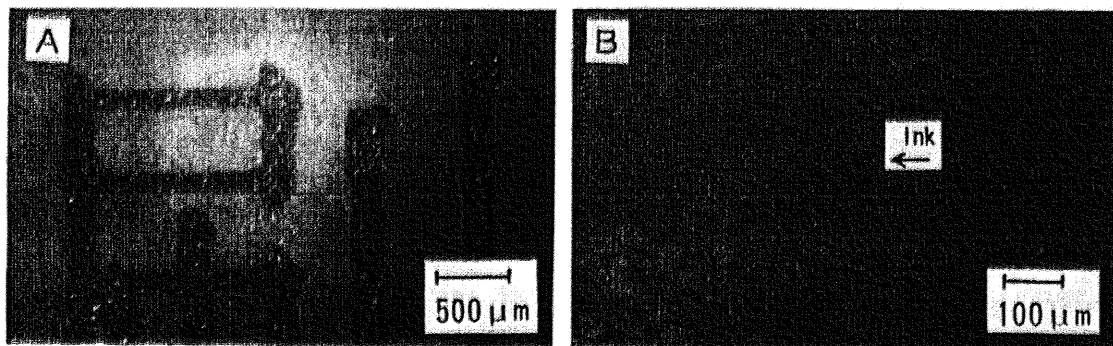


Fig.5.9 Microphotographs of printed character (A) and non-image area (B).

5.4 銅表面上に電着したケイ酸質皮膜の平版非画像部としての性質

電子写真方式プリンタにより銅表面に画像を形成した後にケイ酸質皮膜を電着して作製した版により、平版校正機での印刷で数枚の印刷物を得たので、銅箔に電着したケイ酸質皮膜の平版非画像部としての性質を耐刷性を中心に調べた。耐刷性には電着された皮膜の膜厚が関係することが考えられるので、浴電圧と時間を変えて電着した。電解液は水ガラス2号希釈液（ケイ酸ナトリウム水溶液）を使用した。そして、IRスペクトル、XPSスペクトルによりケイ酸質皮膜の形成について調べ、電着した表面の平版非画像部としての耐刷性、汚れ性を平版印刷機による耐刷性試験により調べた。

5.4.1 実験

5.4.1.1 電着

銅箔（JIS, C1220R-H、厚さ0.01mm）にポリエステルフィルムを貼った後、画像部となる物質の付着性を向上させるため、塩化第二鉄水溶液（濃度23%、25℃）に10秒間浸せきし、表面を粗面化した。電解液は水ガラス2号（キシダ化学、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比：2.5）の希釈液（ケイ酸ナトリウム濃度10%）を用いた。試料の銅箔を陽極とし、陰極にステンレス板を用い、電極間距離50mm、電解液温度25℃で電着した。電着時間は5秒および10秒とし、浴電圧は3、7、10、13Vとした。かくはんは行わなかった。

5.4.1.2 測定

電着した試料について、空気中の水の接触角をゴニオメータ式接触角測定器（エルマ光学、G-I型）により測定した。水滴を付着させてから1分後の接触角を測定した。

電着した銅箔表面のIRスペクトルを赤外分光光度計（日本分光工業、FT/IR-420型）と偏光反射測定装置（日本分光工業、PR-510型）により、高感度反射法で測定した。また、XPSスペクトルをX線光電子分光装置（理学電機工業、XPS-7000T）により測定した。

電着された皮膜の重量を調べるため、電着した試料を5%硫酸水溶液に3分間浸せきし、皮膜を除去し、除去後の重量の減少を求めた。

5.4.1.3 印刷機による試験

平版非画像部としての適性を調べるために、平版印刷機（東洋工機、2215DXG）により印刷試験を行い、耐刷性を調べた。電着された表面自体の平版非画像部としての性質を調べるために、画像部材を転写せずに電着した試料について調べた。なお、不感脂化処理は行わなかった。インキと湿し水の供給の目安とするため、電子写真方式プリンタで文字を

転写した後、10Vで5秒間電着した試料も、各試料と共に両面テープにより印刷機の版胴に貼った。湿し水は0.5g/lのCMC（カルボキシメチルセルロース）水溶液を使用した。インキは平版用墨インキ（大日本インキ化学工業GEOS-G）、紙はケント紙を使用して3000枚まで印刷試験を行った。試料は非画像部であるため、インキが付着しないことが必要とされる。そこで印刷試験した紙について、明度指数L*の値をカラーアナライザー（日立製作所、C-2000、C光源）により測定した。

5.4.2 結果および考察

5.4.2.1 接触角

Fig.5.10に5秒間電着した試料、Fig.5.11に10秒間電着した試料の水の接触角を示す。電着する前の試料の接触角は18°前後であった。5秒間の電着では浴電圧3~10Vで電着した試料は8~11°となり、13Vで電着した試料では液滴は広がった。10秒間電着した試料では3~7Vで7~9°となり、10、13Vで電着した試料では液滴は広がった。このように電着した試料は11°以下の値を示した。液滴が広がった試料は、IRスペクトルの結果から皮膜が厚く電着された試料であった。これらの試料には皮膜の亀裂や粉状化の傾向がみられ、このため液滴が広がったものと考えられる。

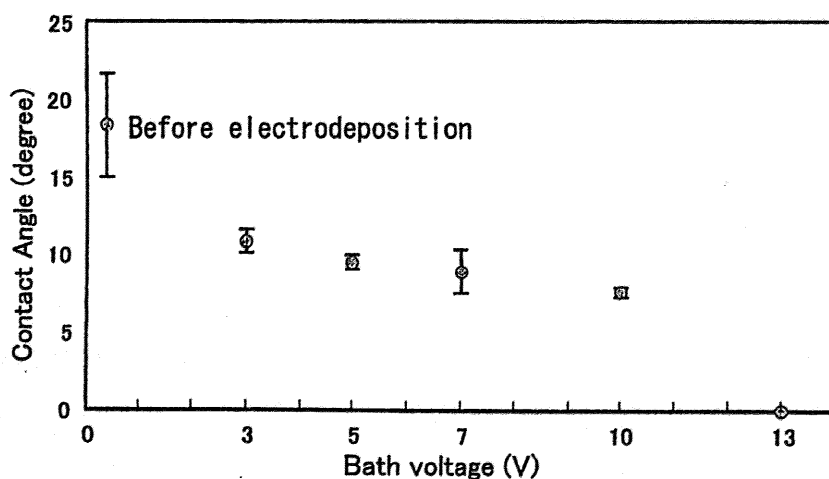


Fig.5.10 Contact angle of water on electro-deposited siliceous film vs. bath voltage, for 5 seconds of electrodeposition time.

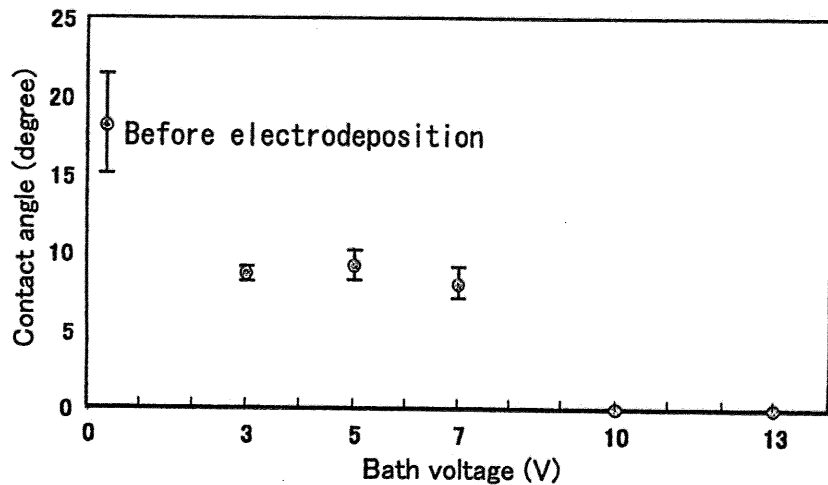


Fig.5.11 The same as except for 10 seconds of electrodeposition time.

5.4.2.2 IRスペクトルおよびXPSスペクトル

Fig.5.12に5秒間電着した試料、Fig.5.13に10秒間電着した試料のIRスペクトルを示す。5秒間の電着の場合、浴電圧3、7、10Vで電着した試料は電着する前の試料と比較してほとんど差はみられなかった。13Vで電着した試料では $1210\sim 800\text{cm}^{-1}$ にSi-O伸縮振動による考えられる吸収¹¹⁾が現れた。また、 3400cm^{-1} 付近にピークをもつブロードな吸収は吸着水およびシラノール基のO-H伸縮振動によるもの、約 1630cm^{-1} の吸収は吸着水のHOH変角振動によるものと考えられる^{10) 11)}。

10秒間電着した場合、3Vおよび7Vで電着した試料は電着する前の試料と比較してほとんど差は見られなかった。10Vで電着した試料では、 $1210\sim 800\text{cm}^{-1}$ にSi-O伸縮振動による吸収、約 $3700\sim 3000\text{cm}^{-1}$ にシラノール基および水のO-H伸縮振動による吸収、約 1630cm^{-1} に水による吸収がみられた。13Vで電着した試料にも10Vで電着した試料と同じ位置に吸収が認められたが、粉状化による入射光の散乱の影響が大きく、吸収は明瞭には現れなかった。IRスペクトルの結果より、13Vで5秒間電着した試料および10V、13Vで10秒間電着した試料は他の試料よりもかなり厚く電着され、また皮膜中に水を含んでいると推定される。他の試料においてSi-Oによる吸収がみられなかったのは、ケイ酸質皮膜が薄いためと考えられる。

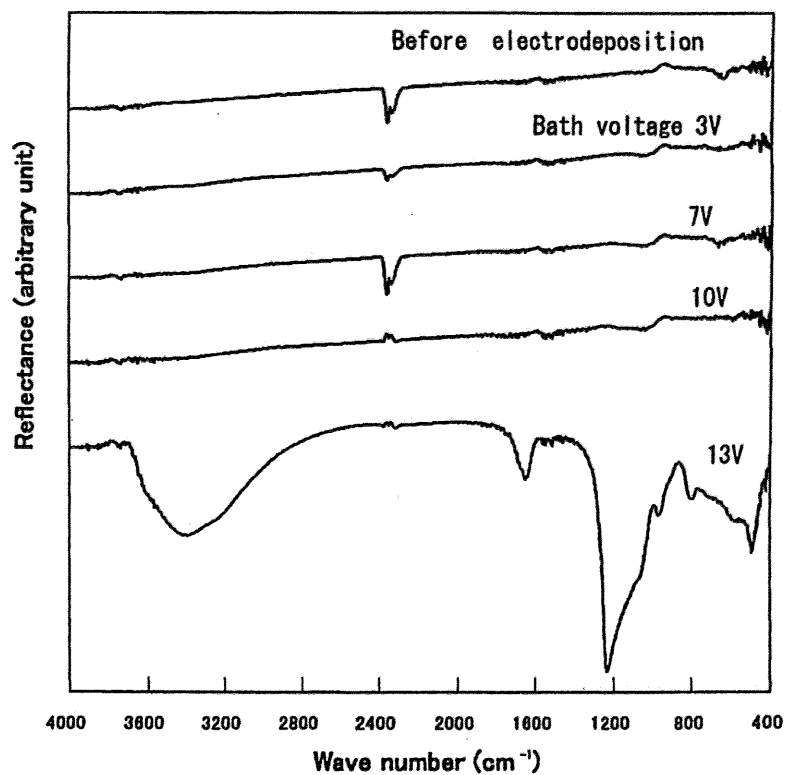


Fig.5.12 IR spectra of siliceous films electro-deposited on copper foil obtained for 5 seconds of electrodeposition time.

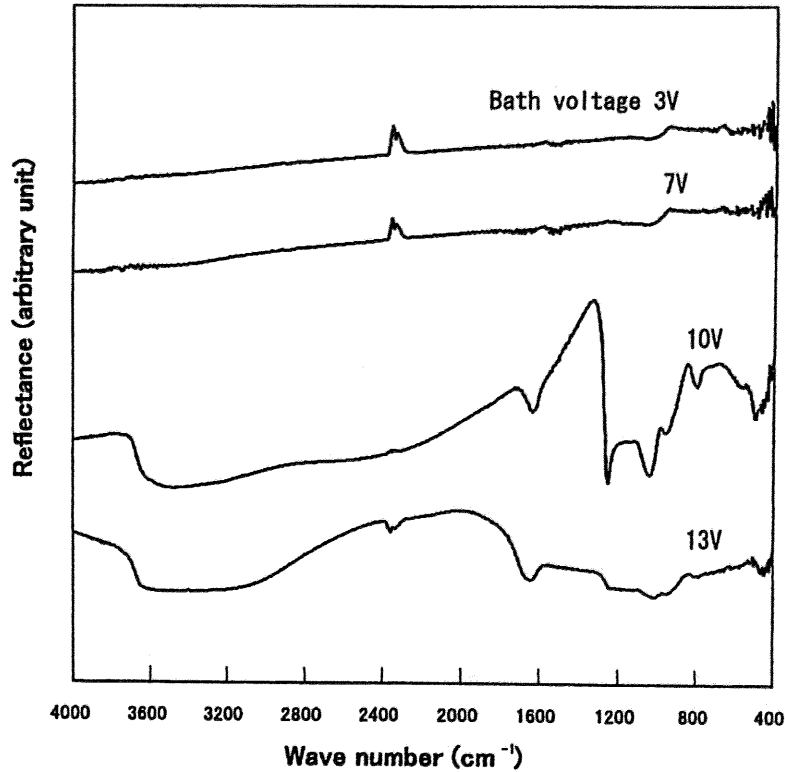


Fig.5.13 IR spectra of siliceous films electro-deposited on copper foil obtained for 10 seconds of electrodeposition time.

Fig.5.12の電着時間5秒の試料のIRスペクトルにおいて、浴電圧3、7、10Vで電着した試料ではSi-Oによる吸収が確認できなかったため、これらの試料についてXPSスペクトルを測定した。Fig.5.14にXPSスペクトルを示す。すべてのスペクトルにSi2sおよびSi2pのピークが現れており、ケイ酸質皮膜が存在することがわかった。また、3Vで電着した試料ではケイ素のピークの大きさが7Vおよび10Vで電着した試料より小さくなっており、3Vで電着した試料の皮膜が薄くなっていることが推定される。

浴電圧10Vで電着した試料のXPSスペクトルのSi2sおよびCu3sのピーク面積を元に得られるケイ素原子の数に対する銅原子の数の比率、Cu/Siモル比は約1であった。従ってケイ素原子とほぼ同数の銅原子が検出されている。ケイ酸質膜中に銅が存在するのは十分考えら

れるが、ケイ素と同じくらいの量が皮膜中に存在するとは考えにくい。したがって、ケイ酸質皮膜の下に存在する銅箔の銅が検出されていると考えられる。XPSスペクトルでは表面から数nmの深さまでの元素が検出される。したがって、10Vで5秒間電着した試料のケイ酸質皮膜の膜厚は数nm以下と考えられる。3Vおよび5Vで電着した試料の膜厚も数nm以下と考えられる。

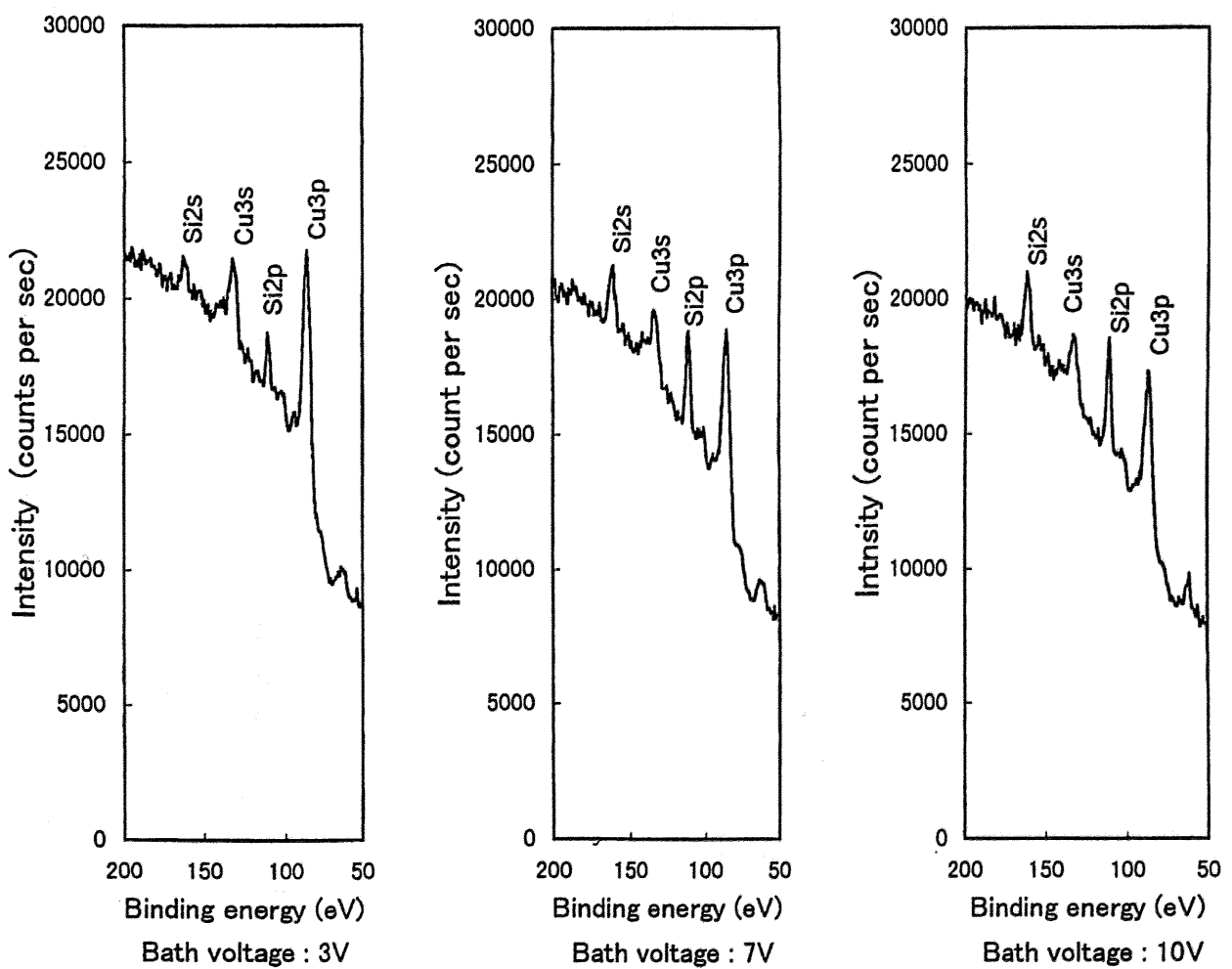


Fig.5.14 XPS spectra of siliceous films electrodeposited on copper foil obtained for 5 seconds of electrodeposition time.

5.4.2.3 硫酸への浸せきによる重量の減少

Fig.5.15に電着した試料を5%硫酸水溶液に浸せきしたときの重量の減少量を示す。電着しない試料でも重量の減少はみられ、浴電圧13Vで5秒間電着した試料、10Vおよび13Vで10秒間電着した試料以外は電着しない試料と同程度の減少量となり、皮膜を重量として検出できなかった。IRスペクトルでも、これらの試料は電着前の試料と比べてほとんど差はなかった。減少量の顕著な試料では、13Vで5秒間電着した試料、10Vで10秒間電着した試料、13Vで10秒間電着した試料の順に減少量は大きくなった。電着した試料と電着しない試料の減少量の差を皮膜の重量とし、石英ガラスの比重(2.2)を用いて膜厚を求めると、13Vで5秒間電着した試料、10Vで10秒間電着した試料、13Vで10秒間電着した試料の値はそれぞれ、0.35、0.74、1.7 μm となる。減少量の大きな10Vおよび13Vで10秒間電着した試料は乾燥によって皮膜が粉状化する現象がみられた。皮膜中の水分の蒸発により皮膜の体積の減少が起こり、皮膜に無数の亀裂を生じ、やがて粉状化したものと考えられる。

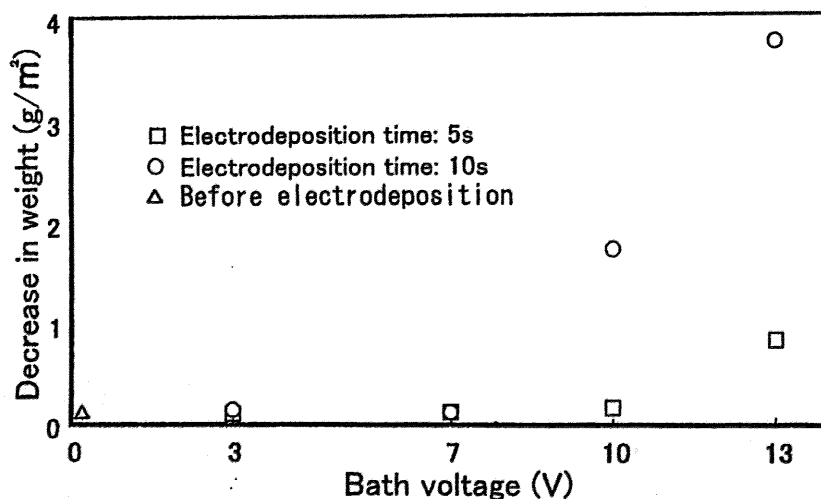


Fig.5.15 Decrease in weight by immersing samples in sulfuric acid solution.

5.4.2.4 電流密度

Fig.5.16に電流密度の電着時間による変化を示す。浴電圧10Vと13Vでは電流密度の減少がみられたが、7V以下では、はっきりとした減少はみられなかった。浴電圧13Vでは最初から減少し、10Vでは約5秒後から減少がみられた。浴電圧13Vで5秒および10秒間、浴電圧10Vで10秒間電着した試料の皮膜が厚くなったことから、電流密度の減少は主として電着

された皮膜の膜厚の増加によるものと考えられる。また、電着による電流密度の大きな減少はみられなかったことから、イオンは膜中を比較的移動しやすいものと考えられる。

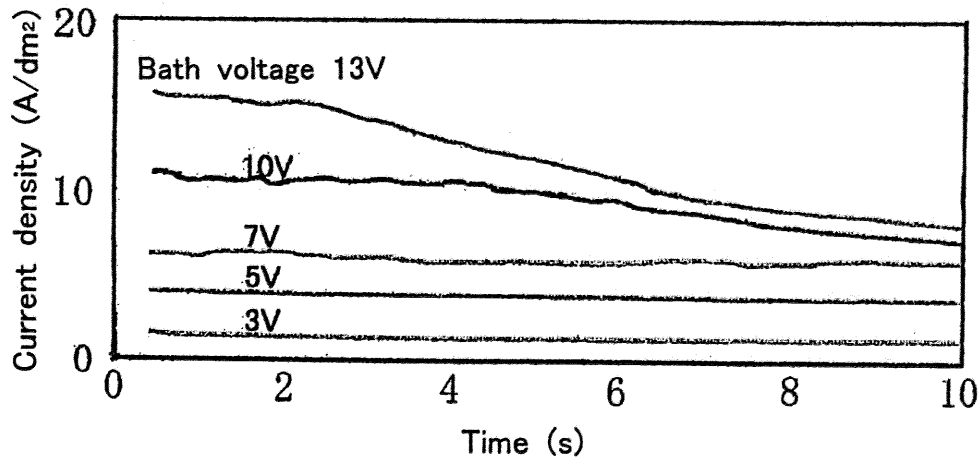


Fig.5.16 Variation of current density with time.

5.4.2.5 印刷機による試験

Fig.5.17に5秒間電着した試料、Fig.5.18に10秒間電着した試料の印刷機による耐刷性試験結果を示す。肉眼による観察では、浴電圧3Vで5秒および10秒間電着した試料の3000枚目の印刷試料以外では汚れは見られなかった。3000枚目の印刷試料では、浴電圧13Vで10秒間電着した試料を除き、電着時間5秒、10秒の試料ともに浴電圧が低下するとL*値が低下する傾向があった。特に浴電圧3Vの試料のL*値は低く、肉眼による観察でも汚れが見られた。これは電着された皮膜が薄いため、摩耗により汚れが生じたものと考えられる。アルミニウムに対してはケイ酸質膜は化学的に強く結合しているが、ケイ酸ナトリウム水溶液中に銅を浸せきしただけでは親水性皮膜は生じないことから、銅に対してはケイ酸質膜の結合は弱いと考えられる。このため、ケイ酸質膜の存在しない部分が生じ汚れが生じたものと考えられる。粉状化の傾向が見られた浴電圧13Vで10秒間電着した試料では100枚目の試料のL*値が低くなっており、粉状化の影響が現れているものと考えられる。以上のことから、粉状化しない範囲で厚く電着された皮膜が平版非画像部として適していると考え

られる。また、電着されたケイ酸質皮膜は平版非画像部として、少なくとも3000枚の耐刷性は有するものと考えられる。トナー画像を転写後電着した試料では、非画像部全体にうすい汚れを生じた。これはトナー画像形成の際に表面が汚染され、これが電着に影響したものと考えられる。

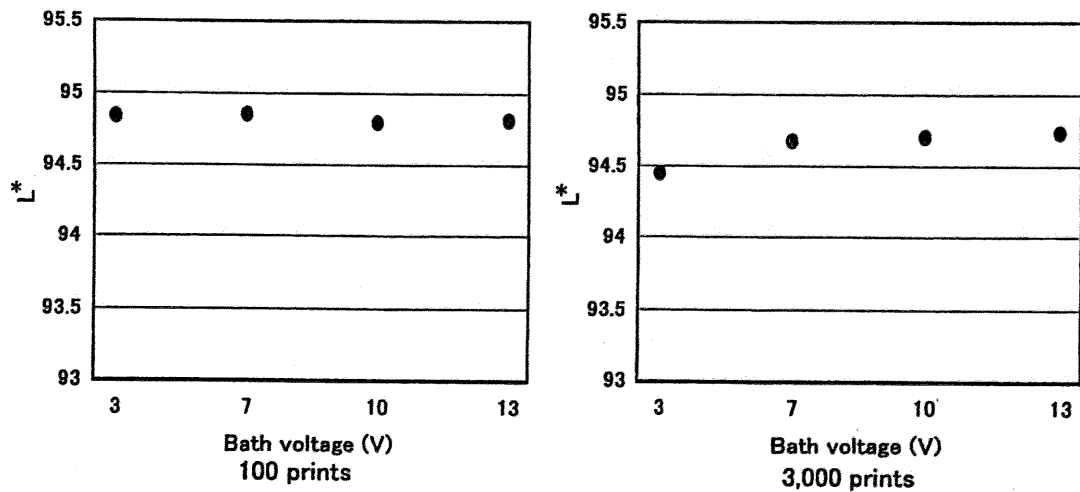


Fig.5.17 L* value of papers in plate wear test. Electrodeposition time : 5 s

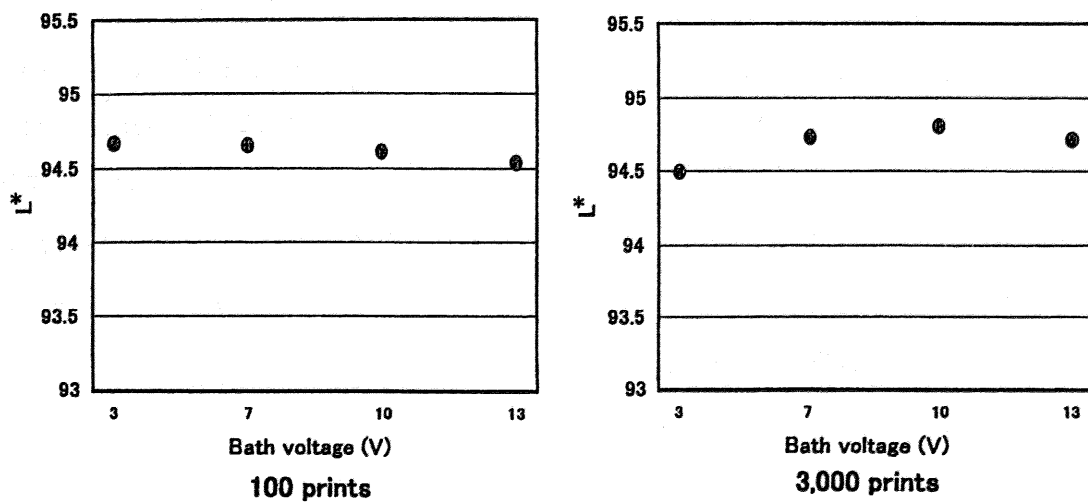


Fig.5.18 L* value of papers in plate wear test. Electrodeposition time : 10 s

5.5 まとめ

ケイ酸ナトリウム水溶液を銅を陽極として電解することにより、インキの付着しない親水性のケイ酸質の皮膜が銅表面に形成されること、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の比が高くなるに従い、皮膜の付着量は増加することがわかった。

形成される皮膜の膜厚については、浴電圧が低い場合、数nm以下で極めて薄い膜となり、浴電圧が高くなると急激に膜が厚くなり、 $1\mu\text{m}$ 程度の厚さの膜が形成されると推定された。

短時間で親水性皮膜が形成されることから直描型平版への応用を考え、電子写真方式プリンタによるトナー画像を画像部、電着したケイ酸質皮膜を非画像部とする平版を作製して校正機で印刷を行った結果、問題はないと思われる印刷物が得られた。また、 SiO_2 の比率の高い溶液を使用して電着した場合、皮膜が厚くなり粉状化しやすいことがわかった。

銅箔に電着されたケイ酸質皮膜の平版非画像部としての耐刷性、よごれ性について調べた結果では、粉状化しない範囲で厚く電着された皮膜が平版非画像部として適していることがわかった。また、少なくとも、3000枚以上の耐刷性があることがわかった。

第5章の参考文献

- 1) 二見一男, 森島毅, 大橋徹, 片平典男, 日本印刷学会誌, 30, 179 (1993).
- 2) 二見一男, 森島毅, 大橋徹, 日本印刷学会誌, 33, 257 (1996).
- 3) 二見一男, 佐々木伸成, 森島毅, 日本印刷学会誌, 39, 243 (2002).
- 4) 北村孝司, 電子写真学会誌, 35, 203 (1996).
- 5) 村川享男, "金属機能表面", 近代編集社, (1984) p.152.
- 6) R.J.Bell, N.F.Bird and P.Dean, J. Phys. C, 1, 299 (1968).
- 7) 堀口博, "赤外吸光図説総覧", 三共出版, (1973) p.329.
- 8) 荻野圭三, 表面, 8, 137 (1970).
- 9) J.Virtanen and U.Lindqvist, Taga Proceedings, 1983, p.237.
- 10) 錦田晃一, 西尾悦雄, "チャートで見るFT-IR", 講談社, (1991) p.88.
- 11) 室谷正彰, 安田俊一, 矢口和彦, 色材協会誌, 63, 522 (1990).

第7章 結論

以上、平版非画像部形成のためのアルミニウムおよび銅表面のケイ酸塩による親水化処理、およびインキの付着する表面と付着しない表面の界面化学的性質について述べた。本研究は主として、今後発展が期待される直描型平版の非画像部の形成に応用することを目的として行った。

以下に本研究の成果を各章ごとにまとめて結論とする。

(1) 第2章では、平版印刷版におけるインキの付着性、すなわち、固体表面への湿し水を与えた後のインキの付着性を調べ、インキの付着性は主として固体表面の表面張力の極性力成分の大きさが影響し、極性力成分の値が大きくなると、インキ付着性は低下することを示した。また、湿し水の表面張力が低下するとインキの付着しない固体表面の範囲が拡大することを示した。

(2) 第3章では、シリケート処理したアルミニウム表面の油中における水の接触角およびシリケート処理したアルミニウムの直描型平版印刷版への応用について検討し、30°Cでの処理でも、高温における処理に比べ水のぬれ性はあまり差がないこと、シリケート処理した表面に親油性のトナー画像を転写した場合、印刷においてトナー画像がはく離されやすく、直描型平版作製のためには親油性画像転写後に親水化処理であるシリケート処理を行う方法が適していることを示した。また、ある条件でシリケート処理した試料について、形成されるケイ酸質皮膜の膜厚を測定し、0.7nm程度であることを示した。

(3) 第4章では、直描型平版へ応用するためにアルミニウム表面へのケイ酸質皮膜の電着を検討し、短時間の電着で親水性でインキが付着しない耐刷性のある表面が得られることを示した。また、親水性皮膜の形成に及ぼす浴電圧の影響は大きい、電着時間の影響は小さいことを示した。また、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比の大きいケイ酸ナトリウム溶液ほどケイ酸質皮膜が形成されやすいことを示した。また、電着により形成されるケイ酸質皮膜の膜厚は数nm以下であると推定された。

(4) 第5章では、銅表面へのケイ酸質皮膜の電着を検討し、短時間の電着で親水性の表面が得られることを示した。浴電圧が低い場合、形成される皮膜の膜厚は数nm以下で、極めて薄い膜となり、浴電圧が高くなると急激に膜が厚くなり、1 μm 程度の厚さの膜が形成されると推定された。ケイ酸質皮膜の平版非画像部としての耐刷性、よごれ性について調べ、粉状化しない範囲で厚く電着された皮膜が平版非画像部として適していることを示した。また、電着された親水性表面は少なくとも3000枚の耐刷性があることを示した。

直描型平版は感光材を必要としないため、製版が非常に簡単であり、レーザー熱溶融転写法などによる、形成される画像の高画質化により、今後の発展が期待される。本研究では直描型平版作製のため、アルミニウムおよび銅表面のケイ酸質皮膜による親水化について調べ、どのように処理したら平版非画像部に適したインキの付着しない表面が得られるか示した。本研究ではケイ酸塩処理によるアルミニウムの親水化を調べるため、粗面化処理や陽極酸化処理を施していないアルカリ脱脂処理しただけの表面について調べたが、脱脂処理しただけのアルミニウムを版材（無光沢面）とした場合でも、非画像部の親水性の強さなどから、紙、プラスチックフィルムを版材とする直描型平版に比べ優れることが考えられる。

アルミニウムを版材とした場合、従来のPS版と同じく、粗面化処理、陽極酸化処理を施した表面に対し、レーザー熱溶融転写法などで親油性画像を形成した後、親油性物質の存在していない非画像部に親水性のケイ酸質皮膜を形成して直描型平版を作製すれば、非画像部は保水性、親水性の面から従来のPS版と同様に優れた非画像部特性を示し、画像部においては、粗面化および陽極酸化皮膜の孔などによる投錨効果により、親油性画像部材の接着性が向上し、耐刷性の向上が期待できる。これらのことから、現在PS版による印刷の一部は、将来、直描型平版に置き換わる可能性もある。また、プラスチックフィルムに貼り合わされた銅箔を版材として、親油性画像部材を転写後、ケイ酸質皮膜を電着して作製される直描型平版も、画像部が銅表面上に形成されるため、画像部材が摩耗しても、画像部として機能することが考えられる。

本研究は主としてケイ酸塩処理による平版非画像部の作製について、今後の発展が期待される直描型平版への応用を考慮して行った。また、本研究では、平版においてインキの付着する表面と付着しない表面は界面化学的にどのような違いがあるのか調べた。これは、種々の新しい平版の開発において、画像部および非画像部に用いる材料の選択に役立つと考える。

謝 辞

本論文の作成にあたり、親切なる御指導を賜り、また、いろいろな面で大変お世話になりました、千葉大学工学部、山岡亜夫教授、高原 茂助教授に心から感謝いたします。有益な御助言ならびに御検討をいただきました、千葉大学工学部、大野隆司教授、大坪泰文教授、小林裕幸教授に感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、長年にわたり身近で御指導を賜り、また十分な研究環境を与えてくださりました、東京工芸大学、森島 毅名誉教授に深く感謝いたします。ケイ酸質膜の膜厚を苦勞して測定していただきました、東京工芸大学工学部、川畑州一教授に感謝いたします。XPSスペクトルの測定に便宜を図っていただき、また、解析していただきました、東京工芸大学工学部、澤田 豊教授に感謝いたします。

最後に、共に研究を行い、ねばり強く実験を行っていただきました、東京工芸大学工学部画像工学科印刷メディア研究室の卒業生に感謝いたします。

発表論文

1. 森島 毅, 二見一男: 陽極酸化アルミ平版に関する基礎的研究—ポジ型感光残膜の検出法について—, 日本印刷学会論文集, Vol.15, No.1, pp.8-12 (1974).
2. 森島 毅, 二見一男: アルミニウム化成皮膜上への銅電着画像の形成, 日本印刷学会論文集, Vol.16, No.4, pp.159-164 (1977).
3. 二見一男, 森島 毅, 大谷勝人, 奥山 滋: 赤外反射スペクトルによるPVA-重クロム酸アンモニウム感光塗膜の暗反応に関する研究—温湿度の影響について—, 日本印刷学会論文集, Vol.17, No.2, pp.53-56 (1978).
4. 二見一男, 永井郁敏, 森島 毅: 平版版面のインキ受容性(第1報)—表面張力の成分とインキ受容性について—, 日本印刷学会論文集, Vol.19, No.2, pp.37-41 (1980).
5. K.Futami, Y.Oku and T.Morishima: Ink Receptivity of the Lithographic Plate (Part2)—Influence of Fountain Solution—, 日本印刷学会論文集, Vol.20, No.3, pp.85-88 (1982).
6. 森島 毅, 二見一男, 三好秀吉: Pre-sensitized Aluminum Plateにおける有機チタニウム化合物処理について(第9報)—チタン(IV)アセチルアセトナト錯体-シリカ複合系皮膜の表面特性—: 日本印刷学会論文集, Vol.22, No.3, pp.113-123 (1985).
7. 二見一男, 森島 毅, 小野博紀, 沢藤 誉: 不感脂化処理を省いた平版印刷版, 日本印刷学会誌, Vol.24, No.3, pp.240-243 (1987).
8. 森島 毅, 二見一男, 佐原正法, 遠山達也: チタン(IV)アセチルアセトナト錯体の発色と加飾に関する研究(第1報)—タンニン酸との反応—, 日本印刷学会誌, Vol.25, No.4, pp.226-229 (1988).
9. 二見一男, 森島 毅, 大橋 徹, 片平典男: 電着による書き換え可能な平版画像の形成(第1報)—ケイ酸ナトリウム溶液の電解による銅表面上への親水性皮膜の形成—, 日本印刷学会誌, Vol.30, No.3, pp.179-183 (1993).
10. 森島 毅, 二見一男, 村上匡史, 和気 純: 化学研磨に関する研究, 日本印刷学会誌, Vol.32, No.6, pp.356-360 (1995).
11. 二見一男, 森島 毅, 大橋 徹: ケイ酸カリウム水溶液の電解による銅表面上への親水性皮膜の形成, 日本印刷学会誌, Vol.33, No.4, pp.257-260 (1996).

12. Shuichi Kawabata, Toshio Sugai and Kazuo Futami : Ellipsometric Study of Silicate Treatment of Aluminum Offset Printing Plates, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, Vol.39, No.9A, pp.5239-5242 (2000).
13. 中部育美, 武林征稔, 安富武史, 二見一男, 犬井正男, 森島毅 : 有機金属塗膜の表面改質並びにマルチダイレクト版への応用 (第1報) - 有機金属塗膜の反応性とその評価 -, 日本印刷学会誌, Vol.38, No.4, pp.225-230 (2001).
14. 安富武史, 瀧澤心, 中部育美, 二見一男, 犬井正男, 森島毅 : 有機金属塗膜の表面改質並びにマルチダイレクト版への応用 (第2報) - 有機チタン複合塗膜の表面改質 -, 日本印刷学会誌, Vol.38, No.6, pp.417-422 (2001).
15. 二見一男, 蔡文仁, 森島毅 : 直描型平版印刷版作製のためのアルミニウム表面へのケイ酸質皮膜の電着 : 日本印刷学会誌, Vol.39, No.1, pp.42-47 (2002).
16. 二見一男, 佐々木伸茂, 森島毅 : 銅箔に電着したケイ酸質皮膜の平版非画像部としての性質, 日本印刷学会誌, Vol.39, No.4, pp.249-253 (2002).