

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4970439号
(P4970439)

(45) 発行日 平成24年7月4日 (2012. 7. 4)

(24) 登録日 平成24年4月13日 (2012. 4. 13)

(51) Int. Cl.

F 1

D 2 1 H 19/40 (2006. 01)

D 2 1 H 19/82 (2006. 01)

D 2 1 H 19/40

D 2 1 H 19/82

請求項の数 40 (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2008-520876 (P2008-520876)	(73) 特許権者	505115005
(86) (22) 出願日	平成18年7月12日 (2006. 7. 12)		エスエービーピーアイ ネザーランズ サ
(65) 公表番号	特表2009-501283 (P2009-501283A)		ーヴィシーズ ビー. ヴイ
(43) 公表日	平成21年1月15日 (2009. 1. 15)		オランダ国 NL-6211 AA マー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/064143		ストリヒト ビーセンヴェーク 16
(87) 国際公開番号	W02007/006794	(74) 代理人	100086759
(87) 国際公開日	平成19年1月18日 (2007. 1. 18)		弁理士 渡辺 喜平
審査請求日	平成21年3月25日 (2009. 3. 25)	(74) 代理人	100109128
(31) 優先権主張番号	05106427.7		弁理士 岡野 功
(32) 優先日	平成17年7月13日 (2005. 7. 13)	(74) 代理人	100112977
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100100608
			弁理士 森島 なるみ
		(74) 代理人	100141944
			弁理士 佐藤 猛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オフセット印刷用塗工紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紙基材上に画像受容コーティング層（2、3）を有する枚葉給紙のオフセット印刷のための塗工印刷シート（4）であって、

画像受容コーティング層（2、3）が、トップ層（3）、および該トップ層（3）の下に場合により少なくとも一つの第二層（2）を含み、

前記トップ層（3）または第二層（2）が、顔料部分および結合剤部分を含み、

前記顔料部分は、微粒子炭酸塩および／または微粒子カオリンおよび／または微粒子粘土を乾燥重量に換算して75～99重量部、微粒子シリカを乾燥重量に換算して1～25重量部含み、

前記微粒子シリカは、非晶質シリカゲルであり、

前記結合剤部分は、結合剤を乾燥重量に換算して5～20重量部、および添加物を乾燥重量に換算して4重量部未満含み、

前記画像受容コーティング層（2、3）の総表面エネルギーが、30mN／mより少ないかまたは同等であり、

総表面エネルギーの分散部分が、18mN／mより少ないかまたは同等であることを特徴とする塗工印刷シート。

【請求項 2】

前記シリカが、0.2ml／gより大きい内部孔容積を有することを特徴とする請求項1に記載の印刷シート。

【請求項 3】

前記非晶質シリカゲルが、2 nmから30 nmの間の範囲の直径を有する到達可能な内部孔を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の印刷シート。

【請求項 4】

前記シリカが、1.8 ml/g より大きいかまたは等しい内部孔容積を有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 5】

画像受容コーティング層（2、3）が、（総用紙 1 g 当たり）8 ml より大きい、8～20 nm の範囲における孔幅の水銀侵入によって測定される累積空隙容積を有し、および／または、8～40 nm の範囲における累積細孔容積が、（総用紙 1 g 当たり）12 ml より大きいことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の印刷シート。

10

【請求項 6】

画像受容コーティング層（2、3）の総表面エネルギーが、28 mN/m より少ないかまたは同等であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 7】

総表面エネルギーの分散部分が、15 mN/m より少ないかまたは同等であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 8】

トップ層（3）並びに第二層（2）が、請求項 1 において定義される顔料部分を含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の印刷シート。

20

【請求項 9】

前記顔料部分が、微粒子炭酸塩および／または微粒子カオリンおよび／または微粒子粘土を乾燥重量に換算して75～94 重量部、および微粒子シリカを乾燥重量に換算して6～25 重量部含むことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 10】

前記顔料部分が、微粒子シリカを乾燥重量に換算して8～12 重量部含むことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 11】

前記顔料部分が、平均粒度が0.1～5 μm の範囲の粒度分布を有する微粒子シリカを含むことを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の印刷シート。

30

【請求項 12】

前記顔料部分が、平均粒度が0.3～1 μm の範囲または 3～4 μm の範囲の粒度分布を有する微粒子シリカを含むことを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 13】

前記顔料部分が、200 m²/g より大きい表面積を有する微粒子シリカを含むことを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 14】

前記顔料部分が、200～1000 m²/g の範囲の表面積を有する微粒子シリカを含むことを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれかに記載の印刷シート。

40

【請求項 15】

前記顔料部分が、微粒子炭酸塩を乾燥重量に換算して 70～80 重量部含むことを特徴とする請求項 1 から 14 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 16】

前記顔料部分が、微粒子カオリンまたは粘土を乾燥重量に換算して10～25 重量部含むことを特徴とする請求項 1 から 15 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 17】

前記顔料部分が、50 % の粒子が 1 μm より小さい粒度分布を有する微粒子カオリンまたは粘土を含むことを特徴とする請求項 1 から 16 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 18】

50

前記結合剤部分が、結合剤を乾燥重量に換算して7～12重量部含むことを特徴とする請求項1から17のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項19】

前記結合剤部分が、ラテックス、酢酸ビニルアクリレートのコポリマー、でんぷん、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、大豆、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースおよびそれらのコポリマーならびに混合物からなる群より選択される結合剤またはその結合剤の混合物を含むことを特徴とする請求項1から18のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項20】

前記結合剤が、ブチルアクリレート、スチレン、および必要に応じてアクリロニトリルに基づいたアクリルエステルコポリマーであることを特徴とする請求項1から18のいずれかに記載の印刷シート。

10

【請求項21】

前記結合剤部分が、消泡剤、着色剤、光沢剤、分散剤、増粘剤、保水剤、保存剤、架橋剤、潤滑剤およびpH調整剤またはそれらの混合物から選択される少なくとも一つの添加物を含むことを特徴とする請求項1から20のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項22】

前記画像受容層のトップ層が、顔料部分を含み、該顔料部分が、微粒子炭酸塩および微粒子カオリンまたは粘土を乾燥重量に換算して80～95重量部、ならびに微粒子シリカを乾燥重量に換算して5～20重量部含むことを特徴とする請求項1から21のいずれかに記載の印刷シート。

20

【請求項23】

前記画像受容層のトップ層が、

50%の粒子が0.4μmより小さい粒度分布を有する微粒子炭酸塩を乾燥重量に換算して70～80重量部、

50%の粒子が0.3μmより小さい粒度分布を有する微粒子カオリンまたは粘土を乾燥重量に換算して10～15重量部、

3μmと5μmとの間の平均粒度および300～400m²/gの表面積および0.5ml/gより大きい内部孔容積を有する微粒子シリカを乾燥重量に換算して8～12重量部含む、

30

前記微粒子炭酸塩、微粒子カオリンまたは粘土、微粒子シリカは合わせて乾燥重量に換算して100重量部である

顔料部分と、ならびに

ラテックス結合剤を乾燥重量に換算して8～12重量部、

添加物を乾燥重量に換算して3重量部未満含む

結合剤部分と、を含むことを特徴とする請求項1から22のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項24】

印刷シートが、光沢加工されていることを特徴とする請求項1から23のいずれかに記載の印刷シート。

40

【請求項25】

印刷シートが、つや消し紙、光沢紙またはサテン紙であることを特徴とする請求項1から24のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項26】

光沢紙の場合、前記画像受容コーティングの表面上において、TAPPI（パルプ製紙業界技術協会）規格の75度に従って75%より多くの、またはDIN（ドイツ工業品標準規格）の75度に従って50より多くの光沢を特徴とし、又は

つや消し紙の場合、前記画像受容コーティングの表面上において、TAPPI規格の75度に従って25%未満の光沢を特徴とし、又はサテン紙の場合、前記画像受容コーティングの表面上において、その中間範囲の光沢を特徴とする請求項1から25のいずれかに

50

記載の印刷シート。

【請求項 27】

画像受容コーティング層が、前記基材の両側に設けられていることを特徴とする請求項 1 から 26 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 28】

前記基材が、上質紙基材であることを特徴とする請求項 1 から 27 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 29】

前記画像受容コーティング層が、前記トップ層の下に第二層を有し、顔料部分および結合剤部分を有し、

前記顔料部分は、混合物のまたは単一の微粒子炭酸塩を乾燥重量に換算して 80～98 重量部含む、微粒子シリカを乾燥重量に換算して 2～20 重量部含む、

前記結合剤は、結合剤を乾燥重量に換算して 20 重量部未満含む、添加物を乾燥重量に換算して 4 重量部未満含む

ことを特徴とする請求項 1 から 28 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 30】

前記顔料部分の微粒子炭酸塩が、50%の粒子が 2 μm より小さい粒度分布を有する第 1 の微粒子炭酸塩と、50%の粒子が 1 μm より小さい粒度分布を有する別の第 2 の微粒子炭酸塩の混合物からなることを特徴とする請求項 29 に記載の印刷シート。

【請求項 31】

前記顔料部分が、シリカを乾燥重量に換算して 5～15 重量部含むことを特徴とする請求項 29 または 30 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 32】

印刷後 1 時間未満内に再印刷可能および変換可能であることを特徴とする請求項 1 から 31 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 33】

前記顔料部分の少なくとも一部分が、微量金属を含むかまたは選択的に富んでおり、少なくとも一つの金属が、10 ppb より多く、シリカおよび／または他の顔料中に含有されることを特徴とする請求項 1 から 32 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 34】

コバルト、マンガン、バナジウム、セリウム、鉄、クロム、ニッケル、ロジウム、ルテニウムまたはそれらの組み合わせが、10 ppb より多く 10 ppm まで前記顔料中に存在し、セリウムの場合は 20 ppm まで、及び／又は鉄の場合は 100 ppm まで前記顔料中に存在してもよく、場合によりジルコニウム、ランタン、ネオジム、アルミニウム、ビスマス、ストロンチウム、鉛、バリウムまたはそれらの組み合わせと一緒に、10 ppb より多く 20 ppm まで前記顔料中に含有され、場合によりカルシウム、カリウム、リチウム、亜鉛およびそれらの組み合わせと一緒に、10 ppb より多く 20 ppm まで前記顔料中に含有されることを特徴とする請求項 33 に記載の印刷シート。

【請求項 35】

コバルトとマンガン、コバルトとカルシウムとジルコニウムまたはランタンまたはビスマスまたはネオジム、コバルトとジルコニウム／カルシウム、コバルトとランタン、マンガンとカリウムおよび／またはジルコニウムから選択される組み合わせを特徴とする請求項 34 に記載の印刷シート。

【請求項 36】

前記トップ層および／または第二層が、化学的乾燥助剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 35 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 37】

前記トップ層および／または第二層が、化学的乾燥助剤をさらに含み、該化学的乾燥助剤が、触媒系として作用し、ならびに遷移金属錯体により提供され、触媒系の金属部分が、コーティングの総乾燥重量の 0.05～0.6 重量%においてそのコーティング中に存

10

20

30

40

50

在していることを特徴とする請求項 1 から 3 6 のいずれかに記載の印刷シート。

【請求項 3 8】

シリカ含有塗料が、カーテンコーター、ブレードコーター、ロールコーター、スプレコーター、エアナイフ、キャストコーティング、および／または計量サイズプレス機を用いて、プレコートまたはコートされた紙基材上に適用されることを特徴とする請求項 1 から 3 7 のいずれかに記載の印刷シートを作成するための方法。

【請求項 3 9】

前記塗工紙が、 $200 \sim 2000 \text{ m/min}$ の範囲の速度、 $50 \sim 500 \text{ N/mm}$ の範囲のニップ負荷、および室温より高い温度で、1 から 1 5 の間の数のニップを用いて、光沢加工されることを特徴とする請求項 3 8 に記載の印刷シートを作成するための方法。

10

【請求項 4 0】

印刷工程において、印刷後 1 時間未満内に、再印刷および変換されることを特徴とする枚葉給紙オフセット印刷工程における請求項 1 から請求項 3 7 のいずれかに記載の印刷シートの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、枚葉給紙のオフセット印刷のための、紙基材上に画像受容コーティング層を有する単一のまたは多重の塗工印刷シートに関する。本発明はさらに、このような塗工印刷シートを作成するための方法、およびそのような塗工印刷シートの使用に関する。

20

【背景技術】

【0002】

枚葉給紙のオフセット印刷の分野において、印刷されたばかりのシートのできるだけ早いさらなる処理が可能であって、同時に、所望の印刷光沢および所望の解像度が得られるような方法で印刷用インクを紙の中および表面に定着されることが望ましい。これに関連して、一方では、物理的インク乾燥方法があり、例えば孔またはその場所に提供された微孔の特殊なシステムを用いる、画像受容コーティングへのインクビヒクルの実際の吸収に関係している。その一方で、いわゆる化学的インク乾燥があり、インクの架橋性成分の（酸素に関連した）酸化架橋に起因して、通常起こり、インク受容層の表面内部および表面上におけるインクの固化に関係している。この化学的乾燥方法は、また一方で、赤外線照射により補助され得るが、またさらに、架橋処理を触媒的にサポートする特定の化学物質をインクに添加することにより、促進される。インクの適用後、早い時点での物理的乾燥がより効率的に起こるほど、化学的乾燥がより迅速におよびより効率的に起こる。

30

【0003】

現在、通常の変換時間および再印刷までの時間は、数時間の範囲であり（標準的な印刷レイアウトのための再印刷までの典型的数値は約 1 ～ 2 時間であり、標準的な印刷レイアウトのための変換までの典型的数値は 1 2 ～ 1 4 時間であり、これらに関して、つや消し紙は光沢紙より重要な意味を持つ）、これは印刷処理を減速させ、および中間的保管を必要とするので、現在のインクおよび／または紙技術にとって、深刻な欠点である。今日、例えば、電子ビーム硬化または紫外線照射が印刷工程後に使用される場合、より短い時間が可能であるが、両方の適用のために、印刷工程およびその後の処理において、高コストならびに付加的な問題にかかわる、特別なインクおよび特別な装置が必要とされる。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

（発明の概要）

従って、本発明の基礎をなす課題は、特に枚葉給紙のオフセット印刷のための単一塗工のまたは多重塗工の改良された印刷シートを提供することである。印刷シートは、紙基材上に画像受容コーティング層が設けられ、それにより、従来技術と比較した場合、はるかに短い再印刷時間および変換時間となるが、同時に、例えば、用紙光沢および印刷光沢な

50

どの十分な紙および印刷品質を示すことが可能となる。

【0005】

本発明は、シリカを含む特定のコーティング組生物を提供することにより、上記の課題を解決する。より詳細には、画像受容コーティング層は、それがトップ層および／または該トップ層の下の少なくとも1つの第二層を含むように設計されており、前記トップ層および／または第二層は、顔料部分（この顔料部分は、微粒子炭酸塩（沈降または粉碎炭酸塩、またはそれらの組み合わせ）および／または微粒子カオリンおよび／または微粒子粘土の乾燥重量に換算して75～99重量部、および微粒子シリカの乾燥重量に換算して1～25重量部からなる）、および結合剤部分（この結合剤部分は、結合剤の乾燥重量に換算して5～20重量部、および添加物（添加剤）の乾燥重量に換算して4重量部未満からなる）を含む。この文脈において用語「微粒子シリカ」は、シリカゾルならびにコロイドシリカ、およびヒュームドシリカ、好ましくはまた非晶質シリカゲルならびに沈降シリカとして一般的に言及される化合物を含む。明確にすると、画像受容コーティング層は、単一層コーティングであってよく、この単一層コーティングは、上に定義された顔料部分を有する。しかしまた、画像受容コーティング層は、二重層コーティングであってもよく、よって、それはトップ層および該トップ層の下に第二層を有してもよい。この場合、トップ層は上記顔料組成を有することができ、第二層は上記顔料組成を有するか、または両層が上記顔料組成を有してよい。これらの全ての場合において、本発明による効果が可能である。

10

【0006】

カオリンは粘土により置換されるかまた補填されることに、一般的に留意しなければならない。粘土は、通常、直径が2マイクロメートル未満の含水アルミニウムフィロケイ酸鉱物の群を記述するために使用される一般名称である。粘土は、不定量の構造水を含む、シリコン、酸化アルミニウムおよび水酸化物に富む、種々のフィロケイ酸鉱物からなる。カオリン、モンモリロナイト・スメクタイト、イライトおよびクロライトといった、3つまたは4つの主要な粘土群がある。これらの部類には、約30の異なる種類の「純粘土」があるが、ほとんどの「天然粘土」は、他の風化鉱物と同様に、これらの異なる種類の混合物である。それゆえ、カオリンは、 $Al_2SiO_5(OH)_4$ の化学組成を有する特定の粘土鉱物である。それは、アルミナ八面体の1つの八面体シートと酸素を介して結合された四面体シートを1つ有する、層状のケイ酸鉱物である。

20

30

【0007】

乾燥重量における重量部について述べる場合、本明細書において与えられる数値は、以下のように理解されることが好ましい。顔料部分は乾燥重量に換算して100重量部を含み、ここでこれは炭酸塩および／またはカオリンおよび／または粘土により片側に、およびシリカにより他の側にと分けられる。これは、乾燥重量に換算して100重量部に対し、炭酸塩および／またはカオリンおよび／または粘土が、シリカ部分を補完することを意味する。そして、結合剤部分および添加剤は、顔料部分の乾燥重量に換算して100重量部に基づいて計算されたものとして理解される。

【課題を解決するための手段】

【0008】

望ましいインクセット特性は、 0.2 ml/g より大きい孔容積を有するシリカの（および／または微粒子炭酸塩のおよび／または微粒子カオリンのおよび／または微粒子粘土の）使用によって、利用可能であることが好ましい。 0.5 ml/g より大きな、または、好ましくは、 1 ml/g より大きな孔容積が使用される場合、より良い特性が得られる。

40

一般的に、本明細書において顔料の孔容積について言及する場合、他に特に言及がなければ、これは内部孔容積を意味する。それは、外部から到達できる粒子の孔容積であり、従って、最終紙の到達可能な孔構造に寄与する。

【0009】

好ましい実施形態により、シリカは、非晶質シリカゲルである。別の好ましい実施形態

50

により、シリカは非晶質沈降シリカである。後者の場合、通常、このシリカは、（一般的にBET法に従って測定された） $150\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい表面積を有し、好ましくは、シリカは、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ より大きな、さらにより好ましくは、 $600\sim800\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する。

【0010】

一般的に、シリカが 1.8 ml/g より大きいかまたは同等の、好ましくは、 2.0 ml/g より大きいかまたは同等の内部孔容積を有することが好ましい。

【0011】

ここで、上述のシリカの種類の中でも重要な面について、もう少し詳細に述べるのが適切であるように思われる。書物「Handbook of Porous Solids」(Wiley-VCH, 第3巻, Ferdi Schuth (編), Kenneth S. W. Sing (編), Jens Weitkamp (編), ISBN: 3-527-30246-8, 2002)、具体的にはその1586-1572頁を参照することにより、書物のこの頁の開示部分を本明細書中において明確に援用する。

10

【0012】

原則として、シリカは、いわゆる結晶シリカ（例えば水晶を含む）、非晶質シリカ（例えば溶融石英を含む）および合成非晶質シリカといった、3つの主要な範疇に分類することができる。

【0013】

最後のものは本発明に関連して特に興味深く、それらの中で特に、湿式法において調製されるシリカが興味深い。

20

【0014】

湿式法に基づいた合成非晶質シリカの種類は、シリカゲル（キセロゲルとも呼ばれる）および沈降シリカならびにコロイドシリカである。ヒュームドシリカは熱処理にて作成される。

【0015】

コロイドシリカ（シリカゾルとも呼ばれる）は、微粒子径および非多孔性である一次粒子の懸濁として考えることができる。本発明に関連して、コロイドシリカは可能であるが、好ましくない。

【0016】

ヒュームドシリカは、製造方法により種々の異なる特性を有することができ、小さい一次粒子径（ $3\sim30\text{ nm}$ ）および大きい表面積（ $50\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ ）を有するヒュームドシリカは、好ましくはないが、また本発明に関連して使用することができる。

30

【0017】

本発明に関連して、しかし、すでに上述したように、沈降シリカおよびシリカゲルが特に好ましい。シリカゲル（キセロゲル）が一般的に好ましく、対して、一般的に、沈降シリカは、それが通常 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超える大きい表面積および10マイクロメートルより小さい粒度、すなわち例えば、 $5\sim7$ マイクロメートルの範囲の粒度を有する場合に好ましい。そのような系は、例えば、Sipernat 310および570という名称でDegussa社から入手可能である。両方の種類、すなわちシリカゲルならびに沈降シリカは、多孔性粒子構造（平均内部孔径は 2 nm まで小さくできる）および大きい表面積を特徴とする。これらの種類の比較のために、上述の書物の1556頁の表2を参照として援用する。

40

【0018】

特にシリカゲルの使用が好ましい。シリカゲルは、シリカ（ $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）の多孔性、非晶質の形状である。その固有の内部構造に起因して、シリカゲルは、他の二酸化ケイ素系の物質と根本的に異なる。それは、相互接続した微細な小孔の広大なネットワークからなる。シリカゲルは、通常 2 nm から 30 nm の間の、または $2\sim20\text{ nm}$ の間の狭い範囲の直径を有する、到達可能な内部孔を有する。

【0019】

50

シリカ、特にシリカゲル（例えば、S y l o i d C 8 0 3などのタイプ）、および沈降シリカも、その固有の速い（選択的な）ミネラルオイル溶剤／ビヒクル（より一般的には液状インクビヒクル）の吸収特性に起因して、用紙の表面上および内部において、極めて高速かつ強固な架橋性インク部分の「セット」が最適に可能である。この最大濃縮形状に起因して、インクフィルムの機械的特性は、すでに極めて高いレベルにあり、および架橋鎖の最大濃度に起因して、続く化学的架橋処理は、現在、最適条件の下、インク層の機械的特性の最大レベルまで、より早く終了（100%の架橋で）する。これらの顔料（特にS y l o i d C 8 0 3などのタイプ）のその他の好ましい点は、この化学的段階において、場合により取り込まれた金属（下記の考察を参照）が、架橋処理をなおさらに促進するための触媒として作用し得ることである。実際に、300～400%のインク密度での工業用印刷試験（および実験室における試験より良好である）において、提案された顔料、特にシリカゲルまたは沈降シリカのない場合と比較して、最終的に提案された顔料が、物理的および化学的インク乾燥を、実際に促進することが可能であるかということ、F o g r a インク乾燥試験（および下記のドット乾燥挙動までの総時間曲線）を介して繰り返し実験した。

【0020】

本質的な微孔構造および特定の最小内部孔容積が、上述と同様の表面積および同様の孔特性を有する塊状または粒子間の構造となる、充填または凝集された多量の小さい顔料粒子を用いて獲得される限り、ナノ分散顔料（例えば炭酸塩、コロイドシリカ、ヒュームドシリカ／A e r o s i l）によって、シリカゲル、または沈降シリカを、部分的にまたは全て置換可能であることに留意すべきである。

【0021】

さらに好ましい実施形態に従って、印刷シートは、画像受容コーティング層が、（1 g 総用紙当たり）8 ml より大きな、好ましくは（1 g 総用紙当たり）9 ml より大きな、8～20 nm における範囲の孔幅の水銀侵入により測定された累積空隙容積を有することを特徴とする。好ましくは、8～40 nm の範囲における累積空隙容積が、（1 g 総用紙当たり）12 ml より大きいこと、好ましくは（1 g 総用紙当たり）13 ml より大きいことである（プレコートされた95 g/m²の紙基材上に、塗工重量14 g/m²の片側塗工基材を有する用紙に対して）。

【0022】

すでに上述したように、取り込まれたシリカを有する本発明の印刷シートは、オフセット印刷に適応している。それに対応して、インクジェット紙と対照的に、本発明の印刷シートは、枚葉給紙のオフセット印刷において使用される通常のインクを利用するために、特に適応しており、本発明の印刷シートではるかに魅力のない受容性を示す、インクジェット印刷において使用される印刷インクのためではない。市販のオフセット印刷インクは、一般的に、約20～28 mN/m（平均約24 mN/m）の範囲のその総表面エネルギー、および9～20 mN/m（平均約14 mN/m）の範囲の総表面エネルギーの分散部分を特徴とする。表面エネルギー値は、スウェーデン、F i b r o S y s t e m社製、F i b r o d a t 1100で、0.1秒間測定された。他方、市販のインクジェット印刷インクは、約28～31 mN/m（平均約31 mN/m）の範囲のその（より高い）総表面エネルギー、および28～31 mN/m（平均約30 mN/m）の範囲の総表面エネルギーの分散部分、それ故に、総エネルギーの極めて低い極性部分（平均約1 mN/m）を有することを特徴とする。従って、その他の好ましい実施形態によれば、画像受容コーティング層の総表面エネルギーは、それ故に、オフセットインクの表面エネルギー特性に一致しており、よって表面エネルギーは、例えば、30 mN/m未満かまたは等しく、好ましくは28 mN/m未満かまたは等しい。これは、少なくとも40 mN/mおよび約60 mN/mまでの総表面エネルギー値を有する通常のインクジェット用紙とは対照的である。さらに、画像受容コーティング層の総表面エネルギーの分散部分が18 mN/m未満かまたは等しいこと、好ましくは15 mN/m未満かまたは等しいことが、好ましい。これもやはりインクジェット用紙の値と完全に対照的であり、それはその分散部分が一般的に

20 mN/mより十分高くおよび60 mN/mまでであるからである。特に好ましい実施形態は、顔料部分が微粒子炭酸塩のおよび／または微粒子カオリンのおよび／または微粒子粘土の乾燥重量に換算して75～94重量部と、微粒子シリカの乾燥重量に換算して6～25重量部とを含むことを特徴とする。

【0023】

さらに好ましい実施形態により、顔料部分の乾燥重量に換算して100重量部の全重量が、シリカの、好ましくはシリカゲルまたは沈降シリカの乾燥重量に換算して1～25重量部を含み、そしてそれに対応して、炭酸塩および／またはカオリンおよび／または粘土部分が乾燥重量に換算して99～75重量部を補填する。顔料部分がシリカゲルまたは沈降シリカの乾燥重量に換算して6～25重量部と、炭酸塩および／またはカオリンおよび／または粘土の乾燥重量に換算して75～94重量部を含むことが好ましい。

10

【0024】

従って、本発明の重要な特性の一つは、好ましくは、例えば、画像受容コーティングに適用されたインクと接触するコーティングにおける（内部）孔容積によっておよび／または比表面積によって定義された適切に選択された吸収特性を有する適量のおよび適切なタイプのシリカの、特定の組み合わせを提供することによって、シリカの固有特性に起因して有意に改良された物理的並びに化学的インク乾燥に通じるという事実である。

【0025】

本発明のその他の好ましい実施形態において、顔料部分は、微粒子シリカの乾燥重量に換算して7～15重量部、好ましくは8～12重量部、好ましくは微粒子シリカの乾燥重量に換算して8～10重量部を含む。実際には、シリカの量が過剰の場合、印刷用インクは、早すぎるゆえに不適当な印刷光沢特性および他の欠点を招くインクセットを示す。従って、シリカの量の特定の範囲（window）のみが、実際に、枚葉給紙のオフセット印刷のための適切な特性を導き、そのオフセット印刷は、短時間（いわゆる裏移り試験において決定された15～120秒の範囲）では中程度の早さのインクセットを要するが、長時間（いわゆる多色インクセット試験において決定された2～10分の範囲）では例外的に早いインクセットを要する。

20

【0026】

あるいは、用紙が依然としてプレス機内にある間は（一般的に1秒未満）インクセットは緩やかであり、その後はできるだけ早くなければならない場合、有用であるということができる。

30

【0027】

【0028】

平均粒度が0.1～5 μmの範囲、好ましくは、0.3～4 μmの範囲となるような粒度分布を有する微粒子シリカが選択される場合、インクセット特性が最適である。シリカの平均粒度が0.3～1 μmの範囲または3～4 μmの範囲である場合、特に良好な結果が得られ得る。また、使用されるシリカの表面特性ならびにその空隙率が、物理的および／または化学的乾燥特性に影響を与える。それに対応して、200 m²/gより大きな、好ましくは、250 m²/gより大きな、さらにより好ましくは、少なくとも300 m²/gの表面積を有する微粒子シリカが使用されることが好ましい。顔料部分は、200～1000 m²/gの範囲の、好ましくは、200～400 m²/gまたは250～800 m²/gの範囲の表面積を有する微粒子シリカを含むことが好ましい。

40

【0029】

これに関連して、他のタイプの有機および／または無機顔料（すなわち、シリカのみならず粉碎炭酸塩および／または多孔性PCC等の沈降炭酸塩および／または粘土／カオリンおよび／またはプラスチック顔料）もまた、これらの無機顔料が、18～400 m²/g、または40～400 m²/gの、好ましくは、100～400 m²/gの範囲の表面積を有する限り、および／またはそれらが、例えば、0.3 ml/gより多くの、好ましくは0.5 ml/gより多くのゼロのなることのない内部孔容積を有する限り、および好ましくは、それらが鉄、マンガン、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、バナジウム、ま

50

たは銅、または他の遷移金属の群より選択された微量金属を含み、これらの少なくとも1つの微量金属または微量金属の合計が100ppbより多くの、好ましくは、500ppbより多くの量で含有される限り、シリカについて上述した機能と類似の機能を実現することが、理論上／原理上可能であることに留意されなければならない。

【0030】

沈降炭酸塩に関連して、一般的に、内部孔構造を有する多孔性沈降炭酸カルシウム（PCC）によって、上述のシリカを（部分的に）置換および／または補填することが可能であることに留意すべきである。そのような多孔性沈降炭酸カルシウムは、 $50 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の、さらにより好ましくは、 $50 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有することが好ましい。一般的に、そのような多孔性PCCは、1～5マイクロメートルの、好ましくは、1～3マイクロメートルの範囲の粒度を有する。そのような多孔性PCCが、シリカの代わりにおよび／または一緒に、特にシリカゲルまたは沈降シリカの代わりに使用される場合、わずかに低い標準的な表面積に起因して、シリカを使用する場合と同じまたは同等の効果を獲得するために、通常、より大きい量の／部分の多孔性PCCが必要である。

【0031】

実際のところ、物理的なインク吸収に関連する空隙率は、使用される顔料の一つの空隙率により得られてもよいし、望ましい空隙率となる特定構造のコーティングによって、（また、コーティング全体の空隙率に通じる非多孔性粒子のパッキングによって）、または表面改変顔料により得られてもよい。一般的に、適切な空隙率は、 $8 \sim 40 \text{ nm}$ 、好ましくは、 $8 \sim 20 \text{ nm}$ 、およびさらにより好ましくは、 $0.01 \sim 0.02 \text{ }\mu\text{m}$ での空隙率において特徴的なピークもしくはむしろ増加を示す、最終コーティングの水銀侵入測定における特定のプロファイルによって実現されることが可能であり、本質的に、速い物理的インク吸収に寄与するこのサイズの孔が存在することが示唆される。すでに上述したように、この空隙率は、顔料の内部空隙率によって、および／またはトップまたは他のコーティングにおいて生成される顔料粒子の内部の特定構造または特定の凝集体により得られる。

【0032】

原則として、この一般的概念は、特定のシリカ含有量という上述の概念から独立しており、それ自体が発明性を示す。無機および／または有機顔料は、そのような微量金属に意図的に富んでいてもよい。一般的に、500ppbより多い鉄含有量および20ppbより多いマンガン含有量が好ましい。また、20ppbより多いクロム含有量が好ましい。また、そのような顔料の使用の場合、組成は、上述の組成と異なってもよく、すなわち、無機顔料部分の全てがそのような特定の顔料によって形成されてもよいことに留意されるべきである。優先的に、この場合における無機顔料は、 $0.1 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲の平均粒度を有する。従って、そのような特定の無機顔料（炭酸塩であってもよいし、またはカオリンもしくは粘土であってもよい）によって上述および後述の配合においてシリカを置換することが可能であるか、そのような特定の無機顔料によって無機顔料部分全体を置換することが可能である。

【0033】

本発明のその他の好ましい実施形態によれば、顔料部分は、好ましくは50%の粒子が $1 \text{ }\mu\text{m}$ より小さくなるような粒度分布を有する微粒子炭酸塩の、乾燥重量に換算して70～80重量部を含む。50%の粒子が $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ より小さくなるような粒度分布、および最も好ましくは、50%の粒子が $0.4 \text{ }\mu\text{m}$ より小さくなるような粒度分布を有するもの（常にSedigraph法を用いて測定される）が選択される場合、特に良い結果が得られる。

【0034】

すでに上記で指摘したように、顔料部分中の炭酸塩とカオリン（または粘土）との組み合わせは、利点を有することを示す。カオリン（または粘土）に関して、微粒子カオリン（または粘土）の乾燥重量に換算して10～25重量部、好ましくは、微粒子カオリン（または粘土）の乾燥重量に換算して13～18重量部を有することが好ましい。微粒子カ

オリン（または粘土）は、50%の粒子が1 μ mより小さくなるような粒度分布、さらにより好ましくは、50%の粒子が0.5 μ mより小さくなるような粒度分布、および最も好ましくは、50%の粒子が0.3 μ mより小さくなるような粒度分布を有することを選択され得る。

【0035】

すでに上述したように、用紙光沢および印刷光沢ならびに速いインクセット特性の間の妥協点を見つけることが重要である。インクセット特性が速くなるにつれ、通常、印刷光沢特性には不利になる。従って、主要な特許請求の範囲において提案されるような結合剤比率およびシリカ比率の特定の組み合わせにより、枚葉給紙のオフセット印刷にとって理想的な妥協点が得られる。しかし、結合剤部分が結合剤の乾燥重量に換算して7~12重量部を含む場合、はるかに良い結果が得られる。結合剤は、単一の結合剤の種類、または異なるもしくは類似の結合剤の混合物となるように選択されてもよい。そのような結合剤は、例えば、ラテックス、特にスチレンーブタジエン、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル、スチレンーアクリル、特にスチレンーnーブチルアクリルコポリマー、スチレンーブタジエンーアクリルラテックス、酢酸ビニルアクリレートコポリマー、でんぷん、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、大豆、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースおよびそれらのコポリマーならびに混合物からなる群より選択され、好ましくは製造中にアニオンコロイド分散として提供され得る。例えば、ブチルアクリレート、スチレンおよび必要に応じてアクリロニトリルに基づくアクリルエステルコポリマーベースのラテックスが、特に好ましい。BASF（ドイツ）から入手可能なアクロナール（Acronal）タイプの結合剤またはPolymer Latex（ドイツ）から入手可能な他のリテックス（Litex）タイプが可能である。

【0036】

結合剤部分は、実際の結合剤に加えて、消泡剤、着色剤、光沢剤、分散剤、増粘剤、保水剤、保存剤、架橋剤、潤滑剤およびpH調整剤またはそれらの混合物から選択される少なくとも1つの添加剤または幾つかの添加剤を含むことができる。

【0037】

より具体的には、枚葉給紙のオフセットにおける使用のために特に適した配合は、画像受容層のトップコートが顔料部分（この顔料部分は、微粒子炭酸塩および／または微粒子カオリンおよび／または微粒子粘土の乾燥重量に換算して75~94または80~95重量部、および微粒子シリカの乾燥重量に換算して6~25重量部からなる）を含むことを特徴とすることが示される。印刷シートにおいて、画像受容層のトップコートが顔料部分（50%の粒子が0.4 μ mより小さくなるような粒度分布を有する微粒子炭酸塩の乾燥重量に換算して70~80重量部、50%の粒子が0.3 μ mより小さくなるような粒度分布を有する微粒子カオリン（または粘土）の乾燥重量に換算して10~15重量部、3~5 μ mの間の平均粒度および300~400m²/gの表面積を有する微粒子シリカの乾燥重量に換算して8~12重量部を含む）、および結合剤部分（ラテックス結合剤の乾燥重量に換算して8~12重量部、好ましくは9~11重量部、添加剤の乾燥重量に換算して3重量部未満を含む）を含むことを特徴とする場合、はるかに良い結果が得られる。

【0038】

本発明による印刷シートは、光沢加工されていても光沢加工されていなくてもよく、および、つや消し紙、光沢紙、またはサテン紙であってもよい。印刷シートは、光沢紙についてはTAPPI 75度に従って75%より多くの、またはDIN 75度に従って50より多くの（例えばTAPPI 75度に従って75~80%）、画像受容コーティング層の表面上の光沢により、つや消し紙についてはTAPPI 75度に従って25%未満の値（例えば、10~20%）により、およびサテン紙については、間における値（例えば、25~35%）により、特徴付けられ得る。

【0039】

画像受容コーティング層は、基材の両側上に設けられてもよいし、各側または片側のみに、5~15g/m²の範囲内のコート量で塗布されてもよい。全塗工紙は80~400

g/m^2 の範囲の重量を有してよい。好ましくは、基材は上質紙基材である。

【0040】

シリカがトップ層に存在してよいが、しかし、トップ層の真下の層内に存在してもよい。この場合、トップ層はシリカも含むが、シリカを含まないトップ層を有することも可能である。本発明のその他の実施形態によれば、印刷シートは、従って、画像受容コーティング層が前記トップ層の下に第二層を有し、顔料部分（この顔料部分は好ましくは50%の粒子が $2\mu\text{m}$ より小さいかまたはさらに $1\mu\text{m}$ より小さくなるような粒度分布を有する、混合物のもしくは単一の微粒子炭酸塩の、乾燥重量に換算して80～98重量部、微粒子シリカの乾燥重量に換算して2～20重量部からなる）および結合剤部分（この結合剤部分は、結合剤の乾燥重量に換算して20重量部未満、好ましくは、ラテックスまたはでんぷん結合剤の乾燥重量に換算して8～15重量部、添加剤の乾燥重量に換算して4重量部未満からなる）を含むことを特徴とする。それはこの場合、この第二層内において、顔料部分の微粒子炭酸塩が、50%の粒子が $2\mu\text{m}$ より小さくなるような粒度分布を有する1つの微粒子炭酸塩と50%の粒子が $1\mu\text{m}$ より小さくなるような粒度分布を有するもう1つの微粒子炭酸塩との混合物からなり、優先的にこれら2つの構成成分がおよそ同量で存在する場合、利点を有することを示す。第二層などの下のさらなる層も、必要に応じ提供されるかもしれないことを指摘しなければならない。このようなさらなる層は、例えばサイズ層であり得るが、一定量のシリカをさらに含むさらなる層があってもよい。通常、第二層の顔料部分は、好ましくはトップ層に関連して上記で定義した品質で、シリカの乾燥重量に換算して5～15重量部を含む。

【0041】

上記ですでに述べたように、変換および再印刷までの時間は、有意に削減されるべきである。その他の好ましい実施形態によれば、従って印刷シートは、30分未満内に、好ましくは15分未満内に再印刷可能であり、および1時間未満内に、好ましくは30分未満内に変換可能であることを特徴とする。この文脈において、再印刷可能とは、印刷シートが、例えばブロッキング、マーキング、にじみなどの有害な副作用無しに反対側に印刷されるために、印刷工程を介して二回目に供給され得ることを意味することを意図される。この文脈において、変換可能とは、製紙業界において既知の変換ステップ（印刷シートの回転、入れ替え、折り畳み、筋入れ、裁断、押し抜き、製本およびこん包などを含む変換）が実行できることを意味する。

【0042】

好ましくは、印刷シートは、顔料部分、好ましくは、微粒子シリカの少なくとも少量が、微量の金属、好ましくは遷移金属を含むか、または選択的および意図的に富んでおり、少なくとも一つの金属は、10ppbより多く存在するか、少なくとも一つの金属または金属の合計が500ppbより多く存在することを更に特徴とする。例えば、鉄がそのような量において存在してもよいが、また、銅、マンガンなども好都合である。この特定金属含有量の存在という態様は、実際にまた、シリカを用いたコーティングの概念から独立している。

【0043】

金属が、元素型であれ、イオン型であれ、インクの化学的乾燥に寄与すると思われる。より多い金属量が、適切な空隙率および／または表面積を有する顔料の乾燥重量の重量部において、より少ない存在を補填し得るので、例えば、顔料部分が、微粒子炭酸塩および／または微粒子カオリンおよび／または微粒子粘土の乾燥重量に換算して80～95重量部、および微粒子シリカの乾燥重量に換算して5～20重量部を含む場合、シリカ量は、より多い金属量を有する場合、より少なくてもよい。

【0044】

顔料の1つの中に、特にシリカフラクションの中に存在する場合、乾燥金属としてまたは乾燥機能に関連して、特に活性な3つの金属群がある：

【0045】

A) 第一のあるいはトップまたは表面乾燥金属：2価および3価の原子価を有するマン

10

20

30

40

50

ガンなどの全ての遷移金属。それらは、酸素と乾性油との反応により形成された過酸化物の形成および特に分解を触媒する。この酸化的またはフリーラジカル化学により、ポリマーとポリマーとの架橋の形成（すなわち、トップ乾燥）、および乾性油分子上のヒドロキシル基／カルボニル基／カルボキシ基の形成が行われる。最も重要な金属は、コバルト、マンガン、バナジウム、セリウム、鉄である。クロム、ニッケル、ロジウムおよびルテニウムもまた可能である。

【0046】

B) 第二のまたは通過もしくは配位乾燥金属：特定の架橋を形成するために、これらの乾燥剤により（しかし常に、結合錯体形成を経由して、第一の乾燥剤と組み合わせられて）、酸素含有基が使用される。最も重要な金属は、ジルコニウム、ランタン、ネオジム、アルミニウム、ビスマス、ストロンチウム、鉛、バリウムである。

10

【0047】

C) 補助乾燥金属または助触媒金属：それらは、それら自体では直接に乾燥機能を果たさないが、第一のまたは第二の乾燥剤との特異的な相互作用により（または第一のおよび第二の乾燥剤の溶解度の上昇によるとも言われる）、その活性を支えることができる。最も重要な金属は、カルシウム、カリウム、リチウムおよび亜鉛である。

【0048】

これらの金属の有意な活性を有するために、それらは、より低い限界としての10 ppb～下記の上限まで、顔料中（好ましくはシリカ中）に存在するべきである。

第一の乾燥金属：全て10 ppmまで、20 ppmまでのセリウムを除く、および100 ppmまでの鉄を除く。

20

【0049】

第二の乾燥金属：全て10 ppmまで、20 ppmまでのジルコニウム、アルミニウム、ストロンチウムおよび鉛を除く。

補助乾燥金属：全て20 ppmまで。

【0050】

例えば、コバルトとマンガン、コバルトとカルシウムとジルコニウムまたはランタンまたはビスマスまたはネオジム、コバルトとジルコニウム／カルシウム、コバルトとランタンなどの、これらの金属の幾つかの特定の組み合わせが、特に効果的である。例えば、酢酸マンガン（2価および3価）（インクの表面のみ早く乾燥して酸素に向かって閉架すると、（マンガン活性を活性化するための）幾つかのカリウム塩、および可能ならば、（インク塊の乾燥を介して増え、印刷されたインク層の湿式インク摩擦挙動を改良するための）ジルコニウム塩との組み合わせが可能である。

30

【0051】

その他の好ましい実施形態に従って、印刷シートは、トップコートおよび／または第二層がさらに、好ましくは、遷移金属錯体、遷移金属カルボン酸錯体、マンガン錯体、マンガカルボン酸錯体および／または酢酸またはアセチルアセテートマンガン錯体（例えば、 $Mn(II)(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ および／または $Mn(acac)$ など）の触媒系から選択された、化学的乾燥助剤を含み、マンガン錯体の適切な触媒活性のために、好ましくはマンガン(II)並びにマンガン(III)は共存し、またはそれらの混合物が、好ましくは、この化学的乾燥助剤が、乾燥重量に換算して0.5～3重量部、好ましくは、乾燥重量に換算して1～2重量部存在することを特徴とする。上述のマンガン錯体などの金属触媒系の場合、触媒系の金属部分は、コーティングの総乾燥重量の0.05～0.6重量%、好ましくは、0.02～0.4重量%において、コーティング中に含有されることが好ましい。そのような系の触媒活性をサポートまたは促進するために、それらと、第二乾燥剤および／または補助乾燥剤とを組み合わせることが可能である。また、金属系に対して異なるリガンドを提供することによって、触媒活性を促進することが可能であり、すなわち、例えば、上記酢酸錯体は、ビピリジン-リガンド(bipy)と混合されてもよい。また、リチウムアセチルアセトナート(Liacac)などの他の金属錯体との組み合わせも可能である。拡散限界のない場所で直接必要な酸素を有するために過酸化物を

40

50

触媒系と組み合わせることによって、更なる促進が可能である。オフセットインクの重合可能なまたは架橋可能な構成成分を固定するためのそのような触媒系の使用も、完全に異なる特性のコーティングに対して有利であり、コーティング中にシリカを有するという概念と必ずしも結び付けられないことを指摘されなければならない。

【0052】

より低いシリカ含有が、コーティング層中のそのような化学的乾燥助剤の存在によって補われ得ることが示され、さらに、シリカと例えば酢酸マンガンを組み合わせる場合、相乗効果が得られる。さらに、そのような化学的乾燥助剤の使用が、用紙光沢、印刷光沢、短期間のインクセットと、長期間のインクセットなどの間のバランスを調整するためのさらなるパラメータを提供する。

10

【0053】

本発明はさらに、上述の印刷シートを作成するための方法に関する。その方法は、コーティング配合を含む、シリカが、カーテンコーター、ブレードコーター、ロールコーター、スプレーコーター、エアナイフ、キャストコーティングを用いて、または具体的に計量サイズプレス機により、未塗工の、プレコート、または塗工された紙基材上に、好ましくは上質紙基材に使用されることを特徴とする。光沢を得ようとする用紙により、塗工紙は、光沢加工され得る。可能な光沢加工条件は以下の通りである。200～2000 m/分の範囲速度、1から15の間の数のニップを用い、50～500 N/mmの範囲のニップ負荷、および室温より高い温度で、好ましくは60℃より高い温度で、さらにより好ましくは70～95℃の範囲の温度での、光沢加工である。

20

【0054】

さらに、本発明は、枚葉給紙のオフセット印刷工程における、上記にさらに定義した印刷シートの使用に関する。このような方法において、再印刷および／または変換は1時間未満内、好ましくは0.5時間未満内、および上述のようになされることが好ましい。

【0055】

本発明のさらなる実施形態は、独立請求項において述べられている。

【発明を実施するための最良の形態】**【0056】**

添付の図に、本発明の好ましい実施形態を示す。

本発明の好ましい実施形態を示す目的のためであって、発明を限定する目的のためではない図面を参照すると、図1は、塗工印刷シートの概略図を示す。塗工印刷シート4は、層により両側を塗工されており、これらの層が画像受容コーティングを構成する。この特定の場合において、塗工印刷シートの最外コーティングを形成するトップコーティング3が設けられている。このトップ層3の下に、第二層2が設けられている。幾つかの場合において、この第二層の下にさらに第三層があり、これは固有のコーティングであっても、さらにサイズ層であってもよい。

30

【0057】

通常、この種の塗工印刷シートは、80～400 g/m²の範囲の、好ましくは100～250 g/m²の範囲のベース重量を有する。トップ層は、例えば3～25 g/m²の範囲の、好ましくは4～15 g/m²の範囲の、および最も好ましくは約6～12 g/m²の範囲の総乾燥塗工量を有する。第二層は、同じ範囲またはそれより少ない総乾燥塗工量を有することができる。画像受容コーティングは、片側のみに、または、図1において示されるように両側に設けられてもよい。

40

【0058】

本明細書の主要な目標は、標準的なインクと組み合わせた枚葉給紙のオフセット用紙のために、「即時の」インク乾燥用の塗工印刷シートを提供することである。試験的な塗工紙は、市販の枚葉給紙印刷機で印刷されて、インクセットならびにインク乾燥試験（下記の無鉛ガソリン試験により評価される）が、再印刷性および変換性の評価の次に行われた。

【0059】

50

標準的な塗工紙と比較して、第二層またはトップコーティングにおいて、シリカ（S y l o i d C 8 0 3 およびその他 S y l o j e t 型など、G r a c e D a v i s o n より）の使用によって、塗工紙のインクセット傾向を有意に促進することが可能である。光沢紙に関しては、未光沢紙と比較してはるかに良好な（低い）インク擦れ挙動が観察された。無鉛ガソリン試験を介して特に分析される改良点が、実際のプリンタ（枚葉給紙印刷機）での変換試験により確認された。

【0060】

速い物理的および化学的乾燥につながる、トップコーティングにおけるシリカの使用により、短時間および長時間のインクセットもより速くなり、光沢紙の色ムラ傾向は、参照紙に対するよりもわずかではあるが良好であった。用紙光沢および印刷光沢レベルは、参照よりわずかに低かった。

【0061】

第二層においてシリカを使用する場合、最終紙の物理的および化学的インク乾燥への影響がなお存在するが、その機構は、トップコーティングへの適用よりも活性でない。中間または第二コーティングを含むシリカの利点は、参照と比べ、より高い用紙光沢および等しいインクセット時間であり、これが高い印刷光沢につながった。第二コーティングにおける使用のためのシリカ量は、より多くなければならなかった。

【0062】

表1は、次に続く分析のために使用される異なる試験紙を示す。異なる5枚の用紙が作成され、I I D 1 と表示された用紙はシリカ無しトップコーティングおよびシリカ有り中間コーティングを含み、I I D 2 はシリカ有りトップコーティングおよびシリカ無し中間コーティングを含み、I I D 3 はシリカ無しの標準的な中間コーティングまたはトップコーティングを含み、I I D 5 はシリカ無しの標準的な中間コーティングおよびシリカ有りトップコーティングを含む。中間コーティングおよびトップコーティングの詳細な配合を、下記の表2および3に示す。

【0063】

【表1】

試験計画（I I D 即時のインク乾燥のための）（中間塗工紙に対してB）

	IID_1	IID_2	IID_3	IID_5
中間コートコーティング nr	ブレード MC_1	ブレード MC_2		
コーティング重量 WS [g/m ²]	11	11		
水分含量[%]	4.9	4.9		
コーティング重量 TS [g/m ²]	11	11		
水分含量 [%]	5.2	5.2		
トップ コートコーティング nr	ブレード TC_1/A	ブレード TC_3/A	ブレード TC_1/B	ブレード TC_3/B
コーティング重量 WS [g/m ²]	10.5	10.5	10.5	10.5
水分含量 [%]	4.9	4.9	4.9	4.9
コーティング重量 TS [g/m ²]	10.5	10.5	10.5	10.5
水分含量 [%]	5.0	5.0	5.0	5.0
総コーティング重量 [g/m ²]	43	43	21	21
印刷試験	用紙1 2	用紙1 1	用紙1 5	用紙1 3

【0064】

【表 2】

中間コーティングの配合

	標準中間 コーティング		MC_1		MC_2
顔料	%	顔料	%	顔料	%
HC 60	85	HC 60	40	HC 60	
HC 60	15				
HC 90				HC 95	100
		CC 60	50		
		Syloid C803	10		
結合剤		結合剤		結合剤	
ラテックス	5	ラテックス	10	ラテックス	7.5
デキストリン	6	デキストリン	3	デキストリン	3
添加剤		添加剤		添加剤	
CMC	0.3	CMC	0.4	CMC	0.3
Polysalz S	0.2	Polysalz S	0.2	Polysalz S	0.2
その他		その他		その他	

【0065】

注記：MC 1の配合は、中間コーティングにおける変化により、長時間のインクセッ
トに速く到達する方法において最適化されている。CC 60（急勾配の粒度分布）を、よ
り大きな孔容積、ならびに物理的および化学的インク乾燥のための促進添加剤としてのシ
リカを作成するために使用する。でんぷんはまた、それが長時間のインクセッ
トを減速させるように思われるために、内部孔容積に悪影響を与えるが、コーティング色の保水を増
加させるためのレオロジー添加剤としても必要である。シリカが、付加的な10% HC
60により置換される場合、ラテックス量は、7.5 pphに（明らかに低く）なる。結
合力（経験則）： $10 + 0.5 \times 3 = 11.5$ 。結合力参照中間コート： $5 + 0.5 \times 6 = 8$ 。

【0066】

MC 2配合は、実際の経験に基づいて最適化されており、微細顔料HC 95が使用さ
れている。結合力： $7.5 + 0.5 \times 3 = 9$ 。

【0067】

両方の中間コーティング色のために、さらなる添加剤を必要に応じ使用する（例えばC
MC、光沢剤、レオロジー修飾剤、消泡剤、着色剤など）。

【0068】

中間コーティング色MC 1（10%シリカ有り）およびMC 2（100% HC 9
5）を、（150 gsm用に製造された）プレコートされた用紙上に適用した。中間コー
ティングのでんぷんレベルは、速いインクセッ
トに到達するために3 pphまで減少させ
、一般的な標準中間コーティング配合に対しては、でんぷん6 pphを使用した。

【0069】

【表 3】

トップコーティングの配合

中間コート		MC_1	MC_2	B 中間塗工	B 中間塗工
		D1/A	D3/A	D1/B	D3/B
トップコート		TC_1/A	TC_3/A	TC_1/B	TC_3/B
		IID_1	IID_2	IID_3	IID_5
	固形分 [%]				
顔料					
HC 60	78	3		3	
HC 90	76.5	15		15	
HC 95	78				
CC60	72				
顔料 SFC	72	72	77	72	77
顔料 Syloid C803	98		8		8
Amazon	72	10	15	10	15
結合剤／添加剤					
ラテックス Acronal	50	6.5	8.5	6.5	8.5
ラテックス	50	1	1	1	1
CMC	93.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PVOH	20	1.2	1.2	1.2	1.2
Fluocast	50	0.55	0.55	0.55	0.55
Polysalz S	45	0.1	0.1	0.1	0.1

【0070】

2つの異なるトップコーティング色（TC 1およびTC 3）を調製して、（150 g s m用に製造された）中間コート紙上に適用するとともに、TC 1（標準）をMC 1上に、およびまた8%シリカ有りのTC 3をMC 2上に適用した。

【0071】

目的は、シリカの使用のために最良のコーティング層を調査して、それらを標準的なコーティング（IID 3）と比較することであった。

【0072】

ブレードコーターにより、中間およびトップコーティングの適用を行い（ワイヤ側を最初に塗工した）、塗工重量、乾燥温度および水分含量を、通常使用されるように選択した。

【0073】

標準的な方法を用いて、これらの塗工紙の実験室調査を行った。しかし、インクセット特性の分析の観点から、下記の特定の方法を使用した。

湿式インク摩擦試験（インク擦れ試験）

【0074】

一般的に、インク擦れによりインクのマーキングがわかる。そのようなインクマーキングは、異なる原因により作り出される。インクが十分に乾燥していない場合、湿式インク摩擦試験において見られる。インクが十分乾燥している場合、インク耐摩擦性試験において見られる。変換試験である湿式インク摩擦試験を、ここで詳述する。インク耐摩擦性試験は、湿式インク摩擦試験と同じ原理を共有するが、それはインクを48時間乾燥した後に行われる。

【0075】

範囲：方法は、印刷後、完全に乾燥する前、数時間間隔での用紙および板の耐摩擦性の評価について述べる。引用規格／関連国際規格：GTM1001：サンプリング、GTM

1002：条件に対する標準大気圧、ESTM2300：Prufbau印刷装置の説明および手順。関連試験方法の説明：Prufbau仕様書。

【0076】

定義：

- ・インク摩擦：せん断または磨耗などの機械的ストレスの作用を受けた場合、インク層は、例えばそれが十分に乾燥していても、損傷して印刷物上にマーキングを生じることがある。
- ・化学的乾燥：枚葉給紙のオフセットにおける、重合化の反応によるインク膜の硬化。
- ・湿式インク摩擦値：印刷後所定時間での湿式インク摩擦試験中に、カウンタ紙をマークしたインク量の測定。

10

【0077】

原理：Prufbau印刷装置で市販インクを用いて、テスト片を印刷する。数時間の間隔の後、印刷したテスト片の一部分を、白紙（同じ用紙）に対し5回擦る。時間スケールに対して、印刷の損傷および白紙上のマーキングを評価し、プロットする。印刷インクTempo Max black（SICPA，CH）を使用する。

【0078】

実験手順：1．800Nに印刷圧を調整する。2．0.01gの許容範囲で、インクを計量し、Prufbau印刷装置のインク部分にその分量のインクを適用する。3．30秒間インクを分配する（インクの分配時間は、より簡単に取り扱うために60秒間まで延長可能である）。4．短い試料キャリアにテスト片を固定する。5．インク部分上にアルミニウムPrufbauリールを配置して、30秒間インクを取り除く。6．インクが付着したリール（ m_1 ）を計量する。7．印刷ユニットに、インクが付着したアルミニウムPrufbauリールを設置する。8．インクが付着したアルミニウムリールに対して、試料プレートを設置して、0.5m/秒でテスト片を印刷する。9．試料が印刷されている時間を記録する。10．印刷後、再びインクが付着したリール（ m_2 ）を測定して、g単位でインク転移量 I_1 を決定する（インク転移量 I_t は、 $I_t = m_1 - m_2$ により求められ、ここで m_1 は印刷前のインクが付着したリールの重量、および m_2 は印刷後の同じリールの重量である）。11．Prufbauインク耐摩擦性試験器での摩擦数を5に調整する。12．Prufbauピースカッタを用いて、印刷された細片において丸片を切り取る。13．Prufbauテスト片キャリアの1つに対し、テスト片を固定し、用紙キャリア上に同じ用紙の白紙の細片を固定する。14．印刷後所定の時間間隔後、Prufbau装置に、白紙および印刷された丸片を向かい合わせで設置し、摩擦を開始する（5回）。15．印刷後、所定の時間間隔全てで、作動を再開し、次に、印刷された用紙の損傷に対する白紙上のマーキング密度の関数として、用紙の乾燥を評価する。

20

30

【0079】

下記の図表は、印刷用に計量するインク量およびインク摩擦試験が実行可能な印刷後の時間の例を提供する。

等級	インク量	摩擦時間（分）
光沢	0.30g	15／30／60／120／480
シルク／つや消し	0.30g	30／60／240／360／480

40

【0080】

評価結果：結果を、視覚的に測定および評価した。視覚的評価：白紙をマークしたインク量の関数として、最高から最低まで試験をした白紙試料の全てを序列化した。測定：カラータッチ装置を用いて、白紙試料の色スペクトル（紫外線光源は除外した）を測定。未試験の白紙の色スペクトルを測定。試験をした試料の色スペクトルは、使用したインクに典型的な、明確な波長で吸収ピークを有した（これがインクの色である）。試験をした試料と未試験の白紙試料との間の、この波長での立体角反射率の違いは、インク摩擦の指標である。SICPA Tempo Max Blackを用いた場合、ピーク波長は575nmであり、 $InkRub = (R_{sample} - R_{blank})_{575nm}$ である。

折り畳み試験：

50

【0081】

実行：各シートを二度折り畳む（直角折り）。初めの折り畳みはバックルを用いて行い、二度目の折り畳みはナイフにより行う。シートは、印刷後の異なる時間間隔で折り畳まれる。

【0082】

評価：折り畳み試験は、折り畳まれたシートの視覚的判断により評価される。折り畳み試験について、2つのマーキングが重要である。

- ・直角折り：白紙領域に対して、印刷領域からのインクを折り畳む。
- ・ガイドリールマーキング：折り畳み機械の受け取り（移送バンド）で、2つのプラスチックリールがシートを誘導する。この場合、シートは白紙領域を上として進み、一方、反対側が刷られたものであった。ガイドリールは、圧力／炭化により顕著なマークを付けた。

ブロッキング試験：

【0083】

一定数のシートを印刷し、その後、実際の負荷条件に可能な限り近く模しながら、印刷されたシートのパレット内において、特定の重量まで直接積載した。その後、次の印刷されていない側のシート上のマーキングを、4時間後に視覚的に評価する。

多色インクセット（実験室）およびK+Eカウンタ試験（プリンタ）：

【0084】

範囲：本方法は、オフセット印刷用の全ての用紙および板のインクの高画線比率でインクセットの測定（積み重ね模擬試験）について述べる。インクの高画線比率は、2ニップ（実験室）から4色（商用印刷）までの多色を用いた印刷により得られる。この標準により、実験室および工業印刷標準試験の両方について示す。多色インクセット試験は、長時間のインクセット特性を測定する。

定義：

【0085】

裏移り：異なる浸透時間後の印刷されたばかりの用紙からカウンタ用紙（同じ紙）へのインク移り。

カウンタ用紙：カウンタ用紙は、セットしていないインクを吸収する。この試験において、カウンタ用紙は試験用紙と同じである。

セット値：カウンタ用紙に移動したインク密度。

原理：シートを印刷する。数時間の間隔後、印刷したテスト片の一部分を同じ用紙の白紙に対面させる。カウンタ用紙上の各領域の移動したインクの密度を、時間スケールで測定してプロットする。

【0086】

テスト片の調製：用紙または板の上側をマークする。約4.6cm×25.0cmのテスト片を切り取る。枚葉給紙：枚葉給紙用紙または枚葉給紙板に対しては、テスト片の幅方向（cross direction）に平行な最も長い側を切り取る。リール給紙：リール給紙用紙またはリール給紙板に対しては、縦方向（machine direction）に平行なテスト片の最も長い側を切り取る。（用紙の接触側をマークして）約4.6cm×25.0cmの大きさにカウンタ用紙を切り取る。

【0087】

標準的な実験室手順、多色インクセット（MCIS）：1. 2印刷ユニットの印刷圧力を800Nに調節する。2. 印刷速度を0.5m/秒に調節する。3. 0.01gの許容範囲で2セットのインクを計量し、Prufbau印刷装置の2つのインク部分に計量した2セットのインクを適用する。4. 30秒間インクを分配する（インクの分配時間は、より簡単に扱うために60秒間まで延長可能である）。5. 試料キャリアにテスト片を固定する。6. インク部分に2つのアルミニウムPrufbauリールを配置して、30秒間インクを取り除く。7. 2つのインクが付着したリール m_{11} および m_{21} を計量する。8. 印刷ユニットに、インクが付着した2つのアルミニウムPrufbauリー

ルを設置する。9. 初めにインクが付着したアルミニウムリールに対して試料キャリアを設置して、0.5 m/秒でテスト片を印刷し、同時にストップウォッチを起動する。10. 印刷後、インクが付着した2つのリール m_{12} および m_{22} を計量して、 $I_t = (m_{12} - m_{11}) + (m_{22} - m_{21})$ により求められるg単位のインク転移量 I_t を計算する。11. 2つのアルミニウムPrufbauリールを清掃する。12. 印刷ユニットに、右(二番目)Prufbauリールを戻す。13. FT10モジュールをオンにする。14. 左(第一)印刷ユニット(この印刷ユニットにはリールがない)の正面にテスト片を配置する。15. 約2秒で時間遅延スイッチを設定する。16. FT10モジュールの開始ボタンを押す。18. 1分53秒後に、FT10モジュールの開始ボタンを押す。19. カウンタリングの終了後、試料を除去し、FT10モジュールをオフにし、時間遅延を0秒まで戻す。20. インクの乾燥後、カウンタ用紙上の3領域(2, 6および10分)の密度(McBeth)を測定する。1つの領域の密度はパターンに従って測定される10回の測定値の平均である。

10

【0088】

MCIS試験のために使用される時間間隔：マーキングがなくなるまで、2分、6分、10分。

【0089】

実際の印刷手順(K&Eカウンタ試験)：1. 圧力リールが「高」(高の位置のハンドレバ)の位置にある。2. K&Eセット装置テーブルの最先端にリールを配置する。3. 印刷されたばかりのシートをプリンタにより印刷機から除去後、ストップウォッチを開始する。4. シートの印刷側を上にして、K&Eセット装置にシートを広げて置く。5. 印刷されたシート上に同じ紙の白紙シートを広げて、下部を上にして置く。6. 所定の時間間隔で、圧力リールを「低」の位置にし、一定の速度でK&Eセット装置テーブルの反対側最先端まで圧力リールを移動する。7. リールを再び「高」の位置(ハンドレバを高の位置)にし、それらの当初の位置(K&Eセット装置テーブルの反対側最先端)にリールを移動する。8. カウンタ用紙を印刷シートから除く。9. 所定の全ての時間間隔で、新しく印刷されたばかりのシートおよび新しい白紙を用いて動作を繰り返す。

20

【0090】

K&E試験のために使用される時間間隔：マーキングがなくなるまで、15秒、30秒、60秒、120秒、180秒。

30

裏移り試験：

【0091】

範囲：裏移り試験の方法により、枚葉給紙および巻き取り紙のオフセット印刷のために使用される全ての用紙および板の裏移り(積み重ね模擬試験)の測定を示す。使用するカウンタ用紙は試験される紙と同じである。裏移り試験は短時間でのインクセット特性を測定する。

【0092】

定義：

インク浸透：用紙内へのインクビヒクル成分の選択的吸収現象。

カウンタ紙：カウンタ紙はセットしていないインクを吸収する。

40

裏移り：異なる浸透時間後の、印刷されたばかりの用紙からカウンタ用紙(同じ紙)へのインクの転移。

裏移り値：カウンタ紙に転移したインク密度。

原理：Prufbau印刷装置で、標準インクを用いて試料を印刷する。数時間の間隔後、印刷された試料の一部分を、カウンタ紙(積層をシミュレートするために上を下にして(top on bottom))に向けて対面させる。カウンタ紙上の各領域の転移したインクの密度を、時間に対して測定およびプロットする。

【0093】

装置：Prufbau印刷装置、アルミニウムPrufbauリール40ミリメートル、Prufbau試料キャリア、Huber Setting Test Ink シア

50

ン520068、カウンタ紙：試験用紙と同じ紙、Gretag MCBeth濃度計（DCタイプ、フィルタ付き）

【0094】

手順：1．両方の印刷ユニットに対する印刷圧力を800Nに調整する。2．待機時間のためのスイッチを2秒に調整する。3．印刷速度を0.5m/秒に調整する。4．0.001gの許容範囲でインクを計量し、Prufbau印刷装置のインク部分にその計量したインクを適用する（注意：光沢およびシルク/つや消し紙に対し異なるインク量）。5．30秒間インクを分配する。6．試料キャリアに試験片を固定する。7．インク部分にアルミニウムPrufbauリールを配置し、30秒間インクを取り除く。8．インクが付着したリール（m1）を計量する。9．左側の印刷ユニットに、インクが付着したアルミニウムPrufbauリールを配置し、右側のカウンタリングユニットに清潔なリールを配置する。10．インクが付着したアルミニウムリールに対し試料キャリアを配置し、印刷速度をオンにし、同時にストップウォッチをオンにする。11．印刷速度をオフにする。12．印刷したテスト片の上部にカウンタ用紙を配置する（上を下にして）。13．試料キャリアのブランケットが、清潔なアルミニウムPrufbauリールにぶつかるまでPrufbau印刷装置のハンドルを上下に動かす。14．印刷用紙との接触の延長をさけるために、ニップ後にカウンタ紙を垂直に保持している間、15、30、60および120秒後にPrufbau印刷装置のハンドルを上下に動かす。15．印刷後、再びインクが付着したリール（m2）を計量して、g単位のインク転移It（インク転移Itは、 $It = m1 - m2$ により求められる）を決定し、ここで、m1は印刷前のインクが付着したリールの重量、およびm2は印刷後の同じリールの重量である。16．インクの乾燥後、カウンタ紙上の領域（15、30、60および120秒）の密度を測定する（Gretag-Mc Beth濃度計、シアンフィルタ）。ここで、1つの領域の密度は、パターンに従って測定される10回の測定の平均である。

インク乾燥試験：

【0095】

本研究が開始された当時、インク乾燥試験は不可能であった。そのため、下記の3つの試験が次々に開発され、信頼性および客観性が増加している。

親指での試験：

【0096】

非標準：数回の時間間隔（15、30、60、90...分）での工業印刷の一般的実施に沿って（および塗料試験領域においても）、（スキン潤滑油の影響を避けるために）家庭用の（特別な）ティッシュペーパーで覆われた親指を、強く（しかし常にほぼ一定の力で）押し付け、同時に、印刷されたインク層内で90度以上回す。十分に湿っている段階においては、全てのインクは拭われて、紙基材上にははっきりした白点が残る。十分に化学的乾燥されたインクの場合、損傷は全く観察されない。一人の同じ操作者が全てのシリーズを行うことが好ましい。親指での乾燥が、100%までの物理的乾燥およびある程度の化学的乾燥を概ね反映することが見出された。実際に、その結果は、多かれ少なかれ、下記の第二試験における「綿棒」乾燥または下記の第三試験Fograにおける「テール乾燥」と同程度である。

無鉛ガソリン試験—綿棒（ベンジン試験）：

【0097】

下記の無鉛ガソリン試験Fograと実質的に同一である。よって、無鉛ガソリン試験—綿棒は、Fogra無鉛ガソリン試験のための後述の同じ定義、原理、装置およびサンプリング/テスト片調製を意味する。

【0098】

調製/印刷に関するFogra無鉛ガソリン試験と対照的に、ここでは綿棒（Qチップ）を無鉛ガソリンに浸し、次に印刷された用紙細片上を手を使って1回擦り、印刷領域に近接して、つまり、未印刷領域内で、動作を開始する。ゆえに、ほとんどの（不定量の）無鉛ガソリンは、（Fogra試験の場合のように）直接に印刷領域自体の上にあるので

はなく、綿棒の柔らかさならびに限定されたおよび（不定の、動作者に依存した）作用する圧力に起因して、この試験は、下記の F o g r a 無鉛ガソリン試験からのように（または幾分さらに）テール乾燥値をほとんど測定するように思われる。

無鉛ガソリン試験－F o g r a：

【0099】

紙に印刷された枚葉給紙のオフセットインクフィルムの化学的乾燥に必要な時間を評価するために、無鉛ガソリン試験 F o g r a がまた使用される。

定義：化学的インク乾燥：酸化重合を介する、インクの不飽和植物油の完全架橋

【0100】

原理：P r u f b a u 印刷装置で、標準的商用インクを用い、試料を印刷する。数時間の時間間隔後、印刷された試料の一部分を、無鉛ガソリンと接触させて配置する。インクフィルムが全体的に架橋されない限り、無鉛ガソリンは、紙上のインクフィルムを溶解することができる。無鉛ガソリンがインクフィルムをもはや溶解しなくなった場合、試料は化学的に乾燥していると考えられる。

【0101】

装置：P r u f b a u 印刷装置：アルミニウム P r u f b a u リール 40mm、P r u f b a u 試料キャリア、T e m p o M a x B l a c k (S I C P A)；F O G R A－A C E T 装置。

【0102】

サンプリングおよびテスト片調製：無鉛ガソリン試験のために、少なくとも5センチメートル長の細片を切り取る。次に、1. P r u f b a u 印刷装置の印刷ニップの圧力を、800Nに調整する。2. 印刷速度を0.5m/秒に調整する。3. 0.005gの許容範囲でインクを計量し、P r u f b a u 印刷装置のインク部分にその計量したインクを適用する。4. 30秒間インクを分配する。5. 試料キャリアにテスト片を固定する。6. インク部分にアルミニウム P r u f b a u リールを配置し、30秒間インクを除去する。7. 右側の印刷ユニットに、インクが付着したアルミニウム P r u f b a u リールを配置する。8. インクが付着したアルミニウムリールに対し試料キャリアを配置し、印刷速度をオンにする。9. 印刷速度をオフにする。10. 印刷の時間をマークする（例えば、無鉛ガソリン試験のための開始時間）。11. 用紙の坪量に対応する厚みカードを選択する。12. 少なくとも5センチメートル長の細片を切り取る。13. テープを用いて厚みカードに細片の先端を固定する。14. F O G R A－A C E T 装置のパッドホルダ内にフェルトパッドを配置する。15. ガラスのみで作られている注射筒を用いて0.5mlの無鉛ガソリンを吸出し、フェルトパッド上に適用する。16. 試験する試料と一緒に厚みカードをカードホルダ内に配置する。17. F O G R A－A C E T 装置を閉じ、直ちに、厚みカードを、それに付着した試験試料と一緒に、装置外へ引き出す。18. 試料の化学的乾燥を評価する。19. 試料が完全に乾燥するまで（インク層の溶解が観察されなくなるまで）、1時間ごとに動作を繰り返す。20. 評価：下記の表記法を利用して、試料の視覚的評価を行うことが可能である。5＝乾燥のしるしなし；4＝テールの乾燥の開始；3＝テールの中間乾燥；2＝テール乾燥；1＝ほとんど乾燥；0＝完全乾燥。

【0103】

計算：印刷されたインクフィルムの化学的乾燥時間は、試験された試料のインクが溶解されなくなる時間である。化学的乾燥時間は時間で与えられる。

【0104】

この三番目の試験において、乾燥結果の最大の区別は、開始時の幾分の物理的および0%の化学的乾燥から、ドット乾燥段階の100%の物理的乾燥および最終的に100%の化学的乾燥（およびもちろん100%の物理的乾燥）までのある（一見十分な）程度の化学的乾燥に達することに留意すべきである。注記「一見十分な」に言及すると、幾つかの試験的実験が、このテール乾燥段階（F o g r a において、綿棒乾燥段階または親指での乾燥段階と概ね等しい）は実際にさらに可能な変換ステップのためにすでに十分である（印刷されたインク層が十分な機械的強さを持つ）ように見えることを明らかにすることと

追加として定義すべきである。そしてまた、結果は通常、5（＝0%乾燥）から0（＝100%乾燥）に及ぶ乾燥結果を用いた連続グラフとして表されること、およびここでの十分なテール乾燥レベルはレベル2であることに留意すべきである。しかし実際には、表の形状において乾燥結果の表示を可能にするために、0、2および5の3つのレベルは、明確に除外して述べている。Fogra試験において、無鉛ガソリン量を正確に計量し、全ての無鉛ガソリンを印刷した用紙上に直接適用し、ここでの「チップ」は、綿棒よりはるかに硬く、圧力が完全に固定（およびおそらく綿棒法より高く）されている。従って、このFogra法は、はっきりと良好に区別し、ゆえに100%化学的乾燥終点を示す。そして最終的に、変換性の信頼予測を得るために、無鉛ガソリン試験のみならず、インク摩擦試験の結果と組み合わせて使用することに注意すべきである。

10

液滴試験：（ウェットリペレンス試験とも言及される）：

【0105】

定義：ウェットリペレンス：給湿液のインク吸収への影響を示す

原理：用紙の細片がアルミニウムリールにより印刷される前に、1滴の20%イソプロピルアルコール溶液を紙上に適用する。その1滴は、印刷リールにより紙とインクの間に広げられることになる。湿潤領域の色密度が高くなるにつれ、ウェットリペレンスは良好になる。

【0106】

装置：Prufbau印刷装置：アルミニウムPrufbauリール40mm、ブランケットPrufbau 試料キャリア ロング、Huber紙ムケ試験インク 408001、20（v/v）%イソプロピルアルコール溶液、Gretag-McBeth濃度計（DCタイプ、フィルタ付き）

20

【0107】

サンプリングおよびテスト片調製：用紙または板の上側をマークする。約4.6cm×25.0cmのテスト片を切り取る。枚葉給紙およびリール給紙の用紙のために、縦方向に平行なテスト片の最も長い側を切り取る。次に、1. 両方の印刷ユニットについて、印刷圧力を800Nに調整する。2. 印刷速度を1.0m/秒に調整する。3. 0.005gの許容範囲でインクを計量し、Prufbau印刷装置のインク部分にその計量したインクを適用する（光沢およびシルク/つや消し紙に対し、インク量は異なる）4. インクを30秒間分配する。5. 試料キャリアにテスト片を固定する。6. インク部分にアルミニウムPrufbauリールを配置し、インクを30秒間除去する。7. 印刷ユニットにインクが付着したリールを配置する。8 試料プレートを、インクが付着したリールに対し配置する。9. ピペットを用いて、紙上に1滴の5μlの20%イソプロピルアルコールを滴下する。10. 滴下した直後にテスト片を印刷する。11. 試料プレートから印刷したテスト片を除去する。12. 24時間後、乾燥領域の密度（「乾燥－密度」）および湿潤領域の密度（「湿潤－密度」）を測定する。

30

【0108】

計算：湿潤密度を乾燥密度で割り、それに100を掛けることにより、ウェットリペレンスの百分率を計算する。値が高くなるにつれ、ウェットリペレンスは良好となる。一般的に、20%より低い場合：極めて悪い、20～30%の場合：悪い、30%より高い場合：良好。

40

オフセット適性試験

【0109】

適用の範囲および分野：本試験は、全ての枚葉給紙およびリール給紙の用紙および板の、湿潤のあるなしでの紙ムケ抵抗性を決定するための方法を定める。

定義：オフセット適性：多色オフセット印刷に対する適性を決定するための、用紙の表面強度。

【0110】

原理：用紙の細片を、アルミニウムリールを用いて印刷し、紙ムケが見つかるまで同じリールに数回（最大6回）接触させる。乾燥紙ムケ抵抗性に加えて湿潤紙ムケ抵抗性を示

50

すために、テスト用細片の一部分を湿らせる。この分割に伴い、インクの粘着性が増加する。紙ムケのない通過回数により、多色オフセット印刷に対する適性が決定される。

【0111】

機器および装置：P r u f b a u印刷装置、アルミニウムP r u f b a uリール、ブランケットP r u f b a u 試料プレート ロング、インク：H u b e r プルーフ用および色ムラ試験用インク408010、25%イソプロピルアルコール溶液。

【0112】

手順：インクを、0.01gの単位まで正確に0.3gに計量し、P r u f b a uのインク部分にその計量したインクを添加する。インクを1分間分配する。湿潤ユニット上に、12.5μlの25%イソプロピルアルコール溶液を含有するピペットを配置する。インク部分にアルミニウムP r u f b a uリールを配置し、インクを30秒間除去する。試料プレートに試験用細片を固定する。第一（左）印刷ユニットに、インクが付着したアルミニウムP r u f b a uリールを置く。湿潤させ（湿潤ユニットの速度を1m/秒に上げる）、インクが付着したアルミニウムリールを用いて、テスト片を印刷する（1m/秒）。10秒後、テスト片を同じ印刷ユニットで、同じリールに向けて搬送する。紙ムケがあるかどうか、湿潤部分および湿潤していない部分の両方について調べる。紙ムケが観察されるまで、10秒の間隔時間で、この操作を最大6回まで（印刷を除く）繰り返す。

【0113】

結果の表示：印刷を除いて、湿潤部分および湿潤していない部分に対し、別々に紙ムケのない最終の回を述べる。値が高いほど良好である（最大6）。

【実施例1】

【0114】

中間およびトップ塗工紙（光沢加工されていない）の実験室調査：中間塗工紙の坪量および厚さ、中間塗工紙の用紙光沢、および中間塗工紙の用紙の粗さを、それぞれ、図2～4において図示し、ここでI I D 4に示すデータは、これらの調査の対象でない。

【0115】

紙厚およびそれを有する具体的な容量は、標準的な抄紙機で製造された中間塗工紙に対してより多い。中間塗工紙M C 1およびM C 2の用紙光沢は、中間塗工紙より明らかに高い。これについての主要な理由は、粗い顔料（H C 60）、およびI I D 3およびI I D 5において使用された現行の標準的な中間コーティングのためのより高レベルのどんぶんの使用であるように思われる。コーティング配合において100%のH C 95を有するM C 2を用いて、最大光沢レベルが達成される。図4から理解できるように、測定されたP P S値は、観察される光沢の差を確証しない。

【0116】

（光沢加工されていない）トップ塗工紙の坪量および厚さを、図5に示す。トップ塗工紙の用紙坪量は、I I D 1およびI I D 2に対する144gsmから、I I D 5に対する151gsmまでの変化を示す。

【0117】

光沢加工されていないトップ塗工紙の輝度および不透明度、ならびに光沢加工されていないトップ塗工紙の用紙光沢レベルを、それぞれ図6および図7に示す。最大の用紙光沢レベルは標準的な配合を有する用紙について見られ、トップコーティングカラー内のシリカにより、わずかに用紙光沢が減少する（T a p p i 75度で10%までおよびD I N 75度で5%まで）。

【0118】

光沢加工されていないトップ塗工紙のインクセット、および光沢加工されていないトップ塗工紙の、実際の印刷光沢対用紙光沢を、それぞれ図8および9に示す。シリカをふくむトップコーティング塗工に関し、極めて急速なインクセットを確認することができる（図8を参照、ここで、図8a）は上側の値を示し、図8b）はワイヤ側の値を示す。）他方、用紙光沢および印刷光沢はこれら2つの試料に関し低下する（図9を参照、光沢加工されていない用紙の上側を示す）。

【0119】

図10は、光沢加工されていないトップ塗工紙の印刷スナップ（印刷光沢から用紙光沢を引いたもの）を示し、図11は、光沢加工されていないトップ塗工紙のオフセット適性（不適格になるまでのパス数）を示す。

【0120】

トップコーティングカラー内にシリカを有する用紙IID 2およびIID 5について、極端に速いインクセット、すなわち、IID 2のために使用される微細な中間コーティングのための予想できる利点が観察される。

参照用紙IID 3について、最も遅いインクセットが測定された、すなわち、標準的なトップコーティング（TC 1）を有する中間コーティングにおけるシリカの使用が、より速いインクセットにつながる。

10

極端に速い短時間のインクセットは、通常、市販のプリンタではより低い印刷光沢につながる。最も高い印刷スナップがIID 1について測定され、最も低い印刷スナップは、IID 2について測定される。

【0121】

用紙IID 2のオフセット適性は、参照IID 3のオフセット適性より、約2パス低いことを示す。しかし、トップコーティングカラーTC 3におけるラテックスの増加は、インクセット速度の減少および印刷光沢レベルの増加につながる。従って、これら2つの構成成分（シリカ、結合剤）のバランスは、印刷光沢などに関する必要性に関連して慎重に選択しなければならない。

20

【0122】

図12から理解できるように、極端に高い液滴試験値が、シリカ含有用紙について測定された。ここでは、中間コーティングの明らかな影響も観察された。図13から理解できるように、用紙IID 2の早い短時間のインクセットおよび高い吸収率は、実験室において測定された良好な湿式インク耐摩擦性（低値）につながる（光沢加工されていないトップ塗工紙の測定された湿式インク耐摩擦抵抗、低いほど良好である）。

【実施例2】

【0123】

光沢加工されたトップ塗工紙の実験室調査：参照用紙ロールIID 3を用いて、光沢目標DIN 75度（55%）に達するまで光沢設定を調節し、全ての他のロールに対して、設定を一定に維持した。以下のパラメータを、光沢加工に関して選択した。

30

速度：300m/分、ニップ負荷：290N/mm、温度：90度、使用したニップ：11。

【0124】

光沢加工されたトップ塗工紙の坪量および厚さを図14に示し、光沢加工されたトップ塗工紙の輝度および不透明度を図15に示し、および光沢加工されたトップ塗工紙の用紙光沢レベルを、図16に示す。

【0125】

光沢加工された用紙の用紙坪量および紙厚は、同程度である。光沢加工の後、用紙光沢の相違が主として減少し、用紙IID 1に対して、わずかに高い値が測定された。

40

【0126】

図17は、光沢加工されたトップ塗工紙のインクセットを示し、ここで、a)は上側についてのデータを示し、b)はワイヤ側についてのデータを示す。再び、顕著におよび例外的に低いインクセット値を、トップコーティングにおいてシリカを含む2つのコーティングIID 2およびIID 5について観察することができる。

【0127】

光沢加工されたトップ塗工紙の、実際の印刷光沢対用紙光沢を、図18に示し、光沢加工されたトップ塗工紙の印刷スナップ（印刷光沢から用紙光沢を引いたもの）を、図19に示し、および光沢加工されたトップ塗工紙のオフセット適性（不適格になるまでのパス数）を、図20に示す。

50

【0128】

また、極端に速いインクセットが、トップコーティングカラー内にシリカを有する光沢加工された用紙 I I D 2 および I I D 5 に対して観察され、この速いインクセットレベルで、I I D 2 のために使用する微細な中間コーティングに対する利点が観察される。

参照用紙 I I D 3 について、最も遅いインクセットが測定された。標準的なトップコーティング (T C 1) を有する中間コーティングにおけるシリカの使用は、より速いインクセットにつながる。

【0129】

15 秒後に測定された一般的な裏移り値は、光沢加工されていない用紙についてより遅く、(用紙の滑らかさの影響) 30 秒後では光沢加工された用紙 (より細かい孔) について、より速い。

極端に速い短時間のインクセットは、工業用プリンタでのより低い印刷光沢につながる。最も高い印刷スナップは参照 I I D 3 について、最も低い印刷スナップは I I D 2 について測定される。

【0130】

用紙 I I D 2 のオフセット適性は、参照 I I D 3 のオフセット適性より低い。トップコーティングカラー T C 3 におけるラテックスの増加が、インクセット速度の減少につながり、その結果、印刷光沢レベルの増加となる。また、従って、シリカおよびラテックス結合剤の、2 つの構成成分のバランスは、現状の必要に応じて、調整可能である。

【0131】

図 2 1 は、光沢加工されたトップ塗工紙の液滴試験の結果を示す。用紙 I I D 2 および I I D 5 の速い短時間のインクセットおよび高い吸収率は、印刷 5 分後の実験室で測定される湿式インク耐摩擦性 (低値) が良好となり、トップ塗工紙の湿式インク耐摩擦性を図示する図 2 2 から理解できる。

【0132】

実験室において行われた無鉛ガソリン試験 (図 2 3 の無鉛ガソリン試験データ、綿棒、を参照) が、トップコーティングにおいてシリカを有する用紙についての、より速い物理的および化学的乾燥を示す。

【実施例 3】

【0133】

(実質的な印刷試験)

光沢およびシルク用紙の展開の可能性を調べるために、光沢加工されていないおよび光沢加工された用紙を、実際の枚葉給紙印刷機で印刷した。上側のみを印刷した。

【0134】

a) 光沢加工されていない用紙:

図 2 4 は、光沢加工されていない印刷用紙のインク擦れ結果を示す (インク擦れは、プリンタによって様々に使用される用語である)。

プリンタで測定された、光沢加工されていない用紙の一般的により高い (悪い) インク擦れ値が観察される一用紙 I I D 5 について最高レベル、および対照 I I D 3 について最低レベル。

【0135】

下記の表 4 に示す折り畳み試験の評価は、印刷 0.5 時間後でさえも、光沢加工されていない用紙 I I D 2 について (白紙領域に対し) 印刷された 300 % 領域の折り畳みでの最低のマーキング傾向を示し、印刷 2 時間後では、用紙 I I D 1 が良好なレベルを示す。シリカを有さない用紙 I I D 3 は、折り畳み試験で明らかに最低である。

【0136】

同じ傾向が、プリンタで実行された 400 % の印刷領域における無鉛ガソリン試験 (ベンジン試験、綿棒) について見受けられる一用紙 I I D 2 が 3 時間後に、用紙 I I D 5 が 4 時間後に、用紙 I I D 1 が 5 時間後に、乾燥 (化学的乾燥) し始めるが、参照用

10

20

30

40

50

紙 I I D 3 については、24 時間が経過するまで化学的乾燥は観察されなかった。

シリカの使用による、物理的および化学的乾燥工程の明らかな改良が、実際の印刷試験によって確認されることが要約され得る。

【0137】

【表 4】

プリンタで実行した、光沢加工されていない用紙の調査

		乾燥時間 (時間)									
		0.5	1	2	3	4	5	6	7	>48	
IID_2 用紙 1: D3a	トッブコーティングにシリカ8重量部と調整中間層	+	+	+	+	+	+	+	+	++	
	折り畳みベンジン試験インク擦れ	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤／乾燥	乾燥	乾燥	乾燥	乾燥	乾燥	
IID_1 用紙 2: D1a	中間コートにシリカ10重量部、標準トッブコーティング	=	=	+/=	+	+	+	+	+	++	
	折り畳みベンジン試験インク擦れ	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤／乾燥	湿潤／乾燥	湿潤／乾燥	乾燥	
IID_5 用紙 3: D3	トッブコーティングにシリカ8重量部と標準中間層	-	-	-	-	-	-	-	-	++	
	折り畳みベンジン試験インク擦れ	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤／乾燥	湿潤／乾燥	湿潤／乾燥	湿潤／乾燥	乾燥	
IID_3 用紙5: D1	標準	3, 2	2, 8	3, 6	3, 2	2, 8	2, 9	2, 9	2, 9	1, 8	
	折り畳みベンジン試験インク擦れ	--	--	--	--	--	--(-)	--	--	++	
IID_3 用紙5: D1	標準	7, 4	6, 9	4	4, 9	3, 8	4, 7	3, 6	3, 8	2	
	折り畳みベンジン試験インク擦れ	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	乾燥	

凡例	++	はつきりと良好
	+	良好
	=	等しい
	-	悪い
	---	はつきりと悪い

【0138】

図25に、光沢加工されていない用紙の色ムラの評価を示す。印刷された用紙のK+E

10

20

30

40

50

カウンタ試験の結果（カウンタリングが見られなくなるまでの時間—低いほど良好）：I I D 1 = 240秒、I I D 2 ; 180秒より長い、I I D 3 ; 300秒より長い、I I D 5 ; 240秒より長い。全ての試験を400%領域で行った。

【0139】

b) 光沢加工された用紙：

図26は、光沢加工された印刷された用紙のインク擦れ結果を示す。用紙I I D 2について最高レベルを有し、参照I I D 3について最低レベルを有する光沢加工されていない用紙と比較して、プリンタで測定されたはるかに良好な（低い）インク擦れ値が、光沢加工された用紙について観察された。

【0140】

10

下記表5に示す折り畳み試験評価は、0.5時間後でさえも、シリカ含有の光沢加工された用紙I I D 1、I I D 2およびI I D 5について（白紙領域に対する）印刷された300%領域の折り畳みでの最低のマーキング傾向を示す。シリカを含有しない用紙I I D 3は、折り畳み試験において明らかに劣っている。

【0141】

同じ傾向が、プリンタで実行された400%の印刷領域における無鉛ガソリン試験（綿棒）について見受けられる—用紙I I D 2は2時間後に乾燥し始め、用紙I I D 1およびI I D 5は4時間後から乾燥し始めたが、参照用紙I I D 3については、物理的および化学的乾燥は、24時間まで観察されない。

シリカの使用による、物理的および化学的乾燥過程の明らかな改良が、実際の印刷試験によって確認される。

20

実験室試験の傾向は、プリンタでの観察と良好な相関を示す。

【0142】

【表 5】

プリンタで実行した、光沢加工された用紙の調査																			
		乾燥時間 (時間)																	
		0.5	1	2	3	4	5	>48											
IID_2	用紙 11: D3a	+	+	+	+	+	+	++	折り畳み ベンジン インク擦れ	トッブコーティン グにシリカ8重量 部と調整中間層	湿潤	湿潤	湿潤／ 乾燥	乾燥	乾燥	乾燥	乾燥	乾燥	
		湿潤	湿潤	湿潤	乾燥	乾燥	乾燥	乾燥			乾燥								
		2, 1	2, 1	2	1, 1	1, 8	2, 1	1, 1											
IID_1	用紙 12: D1a	+(+)	+	+	+	+	+	++	折り畳み ベンジン インク擦れ	中間コートにシリ カ10重量部、標 準トッブコーティ ング	湿潤	湿潤	湿潤／ 乾燥	湿潤／ 乾燥	湿潤／ 乾燥	湿潤／ 乾燥	湿潤／ 乾燥	乾燥	乾燥
		湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	乾燥	乾燥	乾燥			乾燥	乾燥							
		3, 4	1, 9	2, 5	2, 5	2, 7	2, 9												
IID_5	用紙 13: D3	+	+	+	+	+	+	++	折り畳み ベンジン インク擦れ	トッブコーティン グにシリカ8重量 部と標準中間層	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤／ 乾燥	湿潤／ 乾燥	湿潤／ 乾燥	乾燥	乾燥
		湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	乾燥	乾燥	乾燥			乾燥								
		2, 5	2, 1	1, 9	1, 7	2	1, 8	1, 2											
IID_3	用紙15: D1	-	-	-	-	-	-	++	折り畳み ベンジン インク擦れ	標準	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	乾燥	乾燥
		湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤			湿潤	乾燥	乾燥						
		4, 9	2, 5	1, 3	1, 8	1, 6	1, 5	0, 5											

10

20

30

40

【0143】

つや消し紙のインク擦れレベルは、光沢加工された紙のものより明らかに悪い。

最良の色ムラ傾向（より低い値）が、極めて速い物理学的および化学的乾燥挙動も有する光沢加工された用紙 IID 1 および IID 2 について観察される。図 27 は、光沢加工された用紙の色ムラ評価を示す。

【0144】

印刷された用紙の K + E カウンタ試験の結果（カウンタリングが見られなくなるまでの時間－低いほど良好）は、以下の通りである。IID 1 = 240 秒、IID 2 = 18

50

0 秒、I I D 3 : 4 2 0 秒より長い、I I D 5 : 3 6 0 秒より長い。全ての試験を 4 0 0 % 領域で行った。

光沢加工された用紙のより滑らかな用紙表面に起因してカウンタ用紙へのより高いインク転移が生じ、カウンタリングが見られなくなるまでの時間がより長くなる。

【実施例 4】

【0 1 4 5】

配合の臨界を特定するためのさらなる取り組みとして、別の連続実験において、コーティング内のシリカ量の影響を評価した。2 5 0 g s m の見返し紙用の、トップコート層のない標準的な紙基材（すなわち標準的な中間コート組成のみを有する基材）の、B i r d アプリケータ（実験室アプリケータ）に、調製したトップコーティングを適用した。トッ 10
プコーティングカラー中のシリカ量（この場合、S y l o i d C 8 0 3）は、0 %（標準的なトップコーティング）から 3 % および 1 0 % まで増加した（下記の表 6 を参照）。

【0 1 4 6】

全てのコーティング配合に対し、8 p p h のレベルでラテックスレベルを一定に維持した。

用紙を光沢加工し（2 0 0 0 d a N のニップ負荷および 7 5 °C の温度の鋼製ロールを用いて 2 パス）、実験室で試験した。

【0 1 4 7】

【表 6】

トップコーティング、コーティングカラー組成の配合、%

製品／試験-Nr.	SC	20	21	23
Setacarb HG	75.0	100	100	100
Litex	50.0	8	8	8
でんぷん	25.0	0.4	0.4	0.4
PVOH	22.0	1.8	1.8	1.8
増粘剤	30.0	0.024	0.024	0.024
Polysalz S	40.0		0.1	0.1
Syloid C803	99.4		10	3
顔料 atrol に基づく		500	500	500
固形分		69.24	70.99	69.75

【0 1 4 8】

10

20

30

【表 7】

表 6 による配合 20、21 および 23 に関する実験的所見

製品／試験-Nr.			20	21	23
セットオフ					
セットオフ 15秒	上側		0.90	0.27	0.63
	ワイヤ側				
セットオフ 30秒	上側		0.53	0.07	0.12
	ワイヤ側				
セットオフ 60秒	上側		0.07	0.01	0.04
	ワイヤ側				
セットオフ 120秒	上側		0.03	<0.01	0.01
	ワイヤ側				
湿潤摩擦					
15分	上側		1.78	1.45	2.69
30分	上側		6.43	0.77	9.2
60分	上側		3.1	0.74	8.44
120分	上側		3.05	0.7	5.27
化学的インク乾燥					
親指での試験	上側	時間	3	<1	1.5
親指での試験	ワイヤ側	時間			
無鉛ガソリン試験 (綿棒)	上側	時間	>3.5	1	3.5
無鉛ガソリン試験 (綿棒)	ワイヤ側	時間			
光沢 (未印刷)					
光沢 Tappi 75°	上側		74.3	64.6	74.1
	ワイヤ側				
光沢 DIN 75°	上側		55.6	43.9	53.6
	ワイヤ側				
光沢 DIN 45°	上側		17.0	8.2	16.4
	ワイヤ側				
光沢 (インク乾燥試験のための印刷)					
光沢 Tappi 75°	上側		77.4	66.8	77.3
	ワイヤ側				
光沢 DIN 75°	上側		34.1	26.6	34.4
	ワイヤ側				
光沢 DIN 45°	上側		19.1	11.3	18.5
	ワイヤ側				

【0149】

結果の考察：

・この連続実験において、3 または 5 重量部未満のシリカにより、有意な望ましい効果は得られなかった。

・(短時間の) 裏移り試験に従い、10 重量部のシリカゲル Sylloid C803 により、極めて速い物理的インクセット挙動という結果になる。予測によればまた、この速い挙動は、より少量の Sylloid C803 の場合、下降を示した。

・しかし、10 重量部の Sylloid C803 により、明確に、物理的および化学的インク乾燥挙動の極めて有意な向上をやはり引き起こすのは驚くべきことである：(親指による試験の) 1 時間より短時間の、および(綿棒の) 1 時間に等しい無鉛ガソリン試験の乾燥。

・Sylloid C803 製品の、その速い物理的インクセット挙動に部分的に関連する潜在的な欠点は、相対的に低い印刷光沢および用紙光沢である。改良された印刷光沢のた

めの可能な解決策：ラテックス結合剤の追加、下記の実施例 5 を参照のこと。

・S y l o i d C 8 0 3 の固有の物理的および化学的乾燥可能性に関する、その他のさらなる説明は、表面特性および空隙率とは別に、内部孔の表面上の鉄（2 0 ～ 5 0 p p m）およびマンガン（2 p p m より少ない）などの残留遷移金属の存在（原料の水ガラス以外）であるように思われる。ごく一般的に、使用したシリカの遷移金属における選択的増加は、シリカ（ゲル）の物理的および化学的乾燥効果のさらなる増加に対する可能性であると言える。

【 0 1 5 0 】

最後の問題に関して、これらの微量金属の実際量を決定するために、さらなる調査を行った。I C P を用いて、市販のさまざまなシリカの元素分析を行い、ここで、I C P 分析のための試料を以下のように調製した：G A S I L 2 3 D（1. 0 g）、G A S I L 3 5 M（1. 0 g）、L u d o x P W 5 0（5. 0 m l）、S y l o j e t 7 1 0 A（5. 0 m l）およびS y l o i d C 8 0 3（1. 0 g）をH N O₃と混合し、5 0 m l 溶液とした。表 8 において示す値が得られた。

【 0 1 5 1 】

【表 8】

異なるシリカ顔料の金属含有量およびそのインク乾燥傾向。インク乾燥傾向は、無鉛ガソリン試験により評価する。全ての金属含有量は、材料の固体（部分）中の ppm 金属である。

試料	顔料の種類	SiO ₂ 含量 [%]	油分 吸収量 [g/100g]	孔容積 [ml/g]	平均粒径 [μm] 供給	平均粒径 [μm] Sappi	比表面積 [m ² /g] 供給	比表面積 [m ² /g] Sappi	インク 乾燥傾向 (10(低)~0(高))	鉄	マンガン	コバルト	クロム	ニッケル	亜鉛	バナジウム	銅
GASIL 35M	非晶質 シリカゲル		200	1.2	4				1	49	1.4	0.05	1.35	1.15	1.7	0.05	0.8
Ludox PW50	コロイド シリカ	50		0	0.1		75		4	78.2	7.1	14.3	47.1	12.8	7.0	0.2	16.9
Sylojet 710A	非晶質 シリカゲル			0.9	1.0	0.94	250		1	41.6	1.7	0.19	1.67	1.8	6.7	0.19	2.1
Syloget 703A	非晶質 シリカゲル			0.7	0.3		250		1								
Syloid C803	非晶質 シリカゲル	99.4	320	2	3.5	0.93	330	294	1	26.1	1.6	0.1	1.38	1.0	11.9	0.5	3.5

製品Ludox PW50は、かなり高い金属含有量を特徴とし、十分なインク乾燥傾向を示さない。これについての説明は、このシリカはほとんど空隙率を有さないこと、およびこのシリカは、物理的および化学的乾燥が有意に効果を増大するには小さすぎる、比表面積を有することである。

【0153】

上ですでに指摘したように、原則として、本発明による効果をもたらすには、シリカのみならず、それらが上記シリカに対して特記したような、例えば、高い空隙率に反映される大きい表面積、粒度分布および特定の表面を有する限り、ならびに好ましくはそれらが表8に示したものと同一範囲の微量金属を含む限り、従来の顔料（例えば炭酸塩、カオリン、粘土）をも使用することができる。

【実施例5】

【0154】

上述のように、短時間におけるインクセットをわずかに減速させ、光沢を増加させるために、ラテックス含量を使用することができる。結合剤に対する請求の範囲が実際に発明的選択であることを示すために、最適なラテックス含量を発見するための連続実験を行った。

【0155】

紙基材：250 gsmの見返し用紙品質の、トップコート層を有さない標準的な用紙。シリカ含有（10%）コーティングのラテックスレベルを、段階的に8から10および12pphへと増加した。Birdアプリータ（実験室アプリータ、用紙上のコーティング収量は5～7 g/m²とかなり低かったが、傾向は観察可能である）を介し、コーティングカラーを適用した。用紙を光沢加工し（2000 daNのニップ負荷および75℃の温度の鋼製ロールを用いて2パス）、実験室で試験した。

【0156】

【表9】

ラテックス結合剤含有量の影響を評価するための配合

コーティングカラー組成 (%)					
		参照	2	4	標準
製品／試験-Nr.	SC	1	2	3	4
Setacarb HG	75,0	90	90	90	100
Litex	50,0	8	10	12	8
でんぷん	25,0	0,4	0,4	0,4	0,4
PVOH	22,0	1,8	1,8	1,8	1,8
増粘剤	30,0	0,0	0,0	0,0	0,024
ステアリン酸カルシウム	50,0	0,700	0,700	0,700	
	1				
Syloid C803	99,4	10,0	10,0	10,0	
顔料atroに基づく		250	250	250	250
固形分		70,50	70,00	69,51	69,24
固形分 目標 A		60,00	60,00	60,00	

表10に結果を要約する。

【0157】

【表 10】

ラテックス結合剤含有量の影響の評価結果

トップコート	親指での乾燥	無鉛ガソリン乾燥 (綿棒)	固形分	印刷光沢 Tappi 75	印刷光沢 Din 75	印刷光沢 Din 45
1	1時間	1-2時間	60.0%	65.88	25.05	11.40
2	1時間	1時間	59.7%	74.17	33.16	17.77
3	2時間	3時間	60.5%	80.63	39.23	22.80
4	3-4時間	> 5時間	68.9%	87.42	38.58	22.96

【0158】

図 28 は、異なる試料に対する多色インクセットを示し、ここで、参照 (ref) は、8つの部分を含み、次の試料 2 および 3 は、さらに 2 段階増加させたラテックスを含む。標準的な (Stand) 配合のみが、シリカを含んでいない。数値的に評価されたものが、表 11 に示されるデータである。

【0159】

【表 11】

2分、6分および10分での平均インクセット時間 (MCIS 試験)

	参照 (8重量部)	+2 litex (10重量部)	+4 litex (12重量部)	標準
2分	1.15	2.03	1.97	1.71
6分	0.76	1.11	1.39	1.02
10分	0.77	1.03	1.15	0.82

【0160】

図 29 は、より短期間の時間の関数として同じ試料に対するセットオフを示す。表 12 に、対応する数値を示す。

【0161】

【表 12】

より短い期間に対する平均インクセット (セットオフ試験)

	参照 (8重量部)	2重量部追加 (10重量部)	4重量部追加 (12重量部)	標準
15秒	0.44	0.61	0.62	0.85
30秒	0.18	0.46	0.46	0.69
60秒	0.05	0.18	0.22	0.37
120秒	0.04	0.06	0.10	0.18

【0162】

結論：

- ・短時間インクセット (セットオフ) は、より多くのラテックスの使用により減速する (2 pph および 4 pph 増量したラテックスに対する有意な付加的相違は観察されなかった)、しかしなお、参照用紙より早かった。
- ・ラテックスを増量した場合、印刷光沢が増加 (より遅いセットオフによって生じた)。
- ・長時間インクセット速度 (多色インクセット) も、ラテックスの増量により減少した (対照用紙よりも遅い)。
- ・2 pph の余分のラテックスを増量した場合、インク乾燥時間 (親指の試験) は増加しない。
- ・さらに 4 重量部を増量することにより、インク乾燥は減速し、4 pph のラテックスの増量により得られたレベルは、参照よりなお良好である。印刷光沢は、参照 (DIN 75 および DIN 45 値) と同程度である。

【実施例 6】

【0163】

ここでの目的は、物理的および化学的インク乾燥を改良するために、シリカを有する中間およびトップコーティングについての最適な設計を決定することである。

【0164】

実験：紙基材；250 gsmの見返し用の、中間およびトップコーティング層を有さない標準的な用紙。調製した中間およびトップコーティングを、実験室コータ（片側にのみ塗工した、プレコーティング塗布12 gsm、トップコーティング塗布12 gsm）上に適用した。用紙に（2000 daNニップ負荷および75℃の温度の鋼製ロールを用いて2パス）光沢加工した。

表13に従って、試験を行った。

10

【0165】

【表13】

中間コーティングの評価のための試験

試験番号	第一コーティング層	第二コーティング層
45	プレコート2	TC2
47	プレコート2	TC6
48	プレコート3	TC1
49	プレコート3	TC2
50	プレコート3	TC3
53	プレコート3	TC6

20

試験用に、以下の配合を使用した（表14を参照）。

【0166】

【表14】

実験6の試験のための配合。

		プレコート2	プレコート3	TC1	TC2	TC3	TC6
製品／試験-Nr.	SC	2	3	4	5	6	9
Setacarb HG	75.0			100.0	95.0	90.0	90.0
Hydrocarb 95	78.0	95.0	100.0				
Syloid C803	99.4	5.0			5.0	10.0	10.0
ラテックス	50.0	11.5	11.0				
Litex	50.0			8.0	8.0	8.0	10.0
でんぷん	25.0	1.0	1.0	0.4	0.4	0.4	0.4
CMC	20.0	0.3	0.3				
PVOH	22.0	0.3	0.3	1.8	1.8	1.8	1.8
増粘剤	30.0			0.027	0.027	0.027	0.027
ステアリン酸カルシウム	50.0	1.0	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7
顔料atroに基づく		700	1000	300	600	300	500
固形分		71.90	71.42	69.07	69.78	70.50	70.00
固形分 目標 A		62	68	68	62	57	57
固形分 目標 B							
固形分 目標 C							

30

40

【0167】

初めに適用したコーティング層は、中間または第二コーティングであり、二番目に適用したコーティング層は、トップコーティングである。

印刷特性の結果を、表15に要約する。

50

【0168】

【表15】

実験6の印刷特性の要約

			Pre2+TC2	Pre2+TC6	Pre3+TC1=参照	Pre3+TC2	Pre3+TC3	Pre3+TC6
セットオフ								
セットオフ 15秒	上側		0.41	0.23	0.58	0.34	0.10	0.23
セットオフ 30秒	ワイヤ側							
セットオフ 60秒	上側		0.13	0.06	0.24	0.10	0.03	0.06
セットオフ 120秒	ワイヤ側							
印刷光沢	上側		0.03	0.02	0.05	0.02	0.01	0.01
用紙光沢 Tappi 75°	ワイヤ側							
印刷光沢 Tappi 75°	上側		0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00
デルタ印刷光沢	ワイヤ側							
化学的インク乾燥								
無鉛ガソリン試験 (綿棒)	上側	時間	2-3	2-3	7	2-3	1-2	2-3
無鉛ガソリン試験 (綿棒)	ワイヤ側	時間						

結論：

【0169】

(標準的な中間コーティング (PC 3) 上の異なるトップコーティング)

5および10%のシリカ (Sylloid C803) の添加は、印刷機での作業性に有利でない、短時間のインクセット速度 (セットオフ) を段階的に増加するが、ラテックス量を適切に増加することにより、セットオフレベルを減速させることができる。

【0170】

トップコーティング配合において使用するシリカ量が多くなるほど、分析される無鉛ガ

10

20

30

40

50

ソリン試験値（綿棒）は速くなる。10%のSyloid C803を用いて、物理的および化学的インク乾燥が、7時間（参照）から1～2時間（実験的条件の下で測定された）に向上する。

【0171】

トップコーティングにおけるシリカ量が多いほど、製造した用紙の用紙光沢値は低くなる。一般的な速さの短時間のインクセットも、低い印刷光沢値につながり、さらなる改良のために、ラテックスレベルを増加させてこの望ましくない印刷光沢をわずかに減少することができる。

【実施例7】

【0172】

確認のために、表2に示す中間コーティングの配合、および表16によるトップコーティングを用いて、さらなる連続実験を行った。

【0173】

【表16】

トップコーティングの配合

トップコート		TC_1	TC_3
試験順序	固形分 [%]		
HC 60	78	3	
HC 90	76.5	15	
顔料 SFC	72	72	77
顔料 Syloid C803	98		8
Amazon	72	10	15
Acronal	50	6.5	8.5
ラテックス	50	1	1
CMC	93.5	0.5	0.5
PVOH	20	1.2	1.2
Fluocast	50	0.55	0.55
Polysalz S	45	0.1	0.1

【実施例8】

【0174】

コーティング中にシリカと組み合わせて化学的乾燥助剤を使用する可能性を評価するために、ならびに抗セットオフパウダを使用する必要のない本発明による用紙を使用する可能性を試験するために、さらにより詳細な分析を行った。

【0175】

抗セットオフパウダは、アンチケーキング剤とフロー剤を加えた純粋な食品用でんぷんの混合物であり、（15 μmより小さいものから、70 μmまでの）広範囲の粒度で利用可能である。でんぷんは、タピオカ、小麦、トウモロコシ、またはジャガイモであり得る。印刷表面に散布された場合、基材の前面または印刷された面が、次の基材の裏面または印刷されない面と密着することを防ぐ。でんぷん粒子は、スペーサとして作用する。

【0176】

オフセットパウダは、最終特性に到達するために酸化を必要とするインクを使用する変換適用において、極めて重要な役割を明らかに果たす。オフセットパウダは極めて有用であるが、それらは、有害な特性に関与し得る。完全な外観が必要な場合、印刷された基材をさらに変換処理する用途において、オフセットパウダの使用は適当ではないことがある。例えば、透明被膜に対し接着剤を用いてラミネートする印刷された基材の場合である。

この用途には、光沢および光学的に完全な外観を必要とするラベルがあり得る。オフセットパウダの粉塵は、ほこりまたは他の汚染物質の散布のように作用する。オフセットパウダは、ラミネートにおける表面欠陥を生じ、最終外観を深刻に損なう。それらは、ラミネート内に封入されて「でこぼこの」外観を引き起こす。これは極めて小さい規模かもしれないが、それは厳重な検査において不満足な外観を呈するのにしばしば十分である。オフセットパウダの使用が適当でないことがあるその他の用途は、インモールド工程のためのラベルを作成するために使用される印刷された基材においてである。この工程において、プラスチック基材上の印刷されたラベルは、成形操作の間に射出成形またはブロー成形容器の一体化部分となる。普及している「ラベルなし」の外観のために、光学特性は、消費者がいかなる環境下でもラベルを見ることができないようなものでなければならない。少量のオフセットパウダ、ほこりまたは同様のものは、このようなラベルの外観を損なって不満足なものとする。

10

【0177】

従って、そのようなパウダの使用を省く紙基材を発見することが必要である。

【0178】

従来の上質紙について、次の表に示す配合を用いてコーティングを行い、ここで該基材を、 11 gsm のコート量のプレコート層、および 11 gsm のトップコート層で、両側を塗工した。

【0179】

調査したプレコート層の配合を表17に示し、トップコート層の配合およびそれらがプレコート層とどのように組み合わせたかを、表18に示す。

20

【0180】

【表 1 7】

プレコーティングの配合

プレコート		固形分 [%]	V6	V7	V8=V6	V9=V6	V10=V6	V11=V6	V12=V7
HC 60 M HH		78		43					43
HC 90		75		45					45
HC 95 M HH		78	100		100	100	100	100	
顔料 Syloid C803		99.4		12					12
結合剤／添加剤									
ラテックス		50	9	11.5	9	9	9	9	11.5
PV0H		22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Polysalz S		40		0.1					0.1

【0 1 8 1】

10

20

30

【表 18】

トップコート	配合	固形分 [%]	IID_6		IID_7		IID_8		IID_9		IID_10		IID_11		IID_12	
			V10	D6	V12	D7	V8	D8	V9	D9	V6	D10	V11	D11	V7	D12 = D6
プレコート																
トップコート																
		固形分 [%]														
HC 60 M HH		78	3		3										3	
HC 90		75	15		15										15	
HC 95 M HH		78														
SFC		72	72		72		77		73		70		77		72	
Amazon 88		74	10		10		15		15		15		15		10	
顔料 Syloid C803		99.4					8		12		15		8			
ラテックス Acronal		50	8.0		8.0		10.0		10.0		10.0		10.0		8.0	
ラテックス		50	1.0		1.0		1.0		1.0		1.0		1.0		1.0	
PVOH		22	0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5	
Polysalz S		40	0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1	
酢酸マンガン		100	1.5										1.5		1.5	

【0182】

全てのコーティングが、傷のない良好な作業性を有し、高い用紙光沢性を有する一紙光沢レベル（DIN 75において55%）は、200 kN/mのニップ負荷により到達した。

【0183】

トップコーティングにおいて使用するシリカ量が多いほど、通常、用紙光沢は低くなる。酢酸マンガンの添加により、用紙光沢に有意な影響を及ぼさない。プレコーティングにおけるシリカの使用により、（光沢加工される前の）トップ塗工紙の用紙光沢をわずかに

10

20

30

40

50

低くする。

【0184】

他の触媒系よりすぐれた多くの利点のために、酢酸マンガン（II）が優先的に使用され、そのようなマンガン錯体の使用は、上ですでに述べたように、本発明のコーティングに限定されず、いかなる他のコーティングまで広がり得ることを指摘しなければならない。酢酸マンガン系は、無臭、より低い価格、より水に溶けやすく、輝度／陰影におけるより小さい影響、環境／健康問題のないことを特徴とする。実際に、そのような系の完全な触媒活性のために、コーティング（トップコーティングまたはトップコーティングの下の第二コーティング）において、同時にマンガン（II）およびマンガン（III）を含めることが有利であると思われる。酢酸マンガン（II）および少なくとも少しの酢酸マンガン（III）が存在する場合、最適な活性を得られる。一般的に褐色のおよび実際はむしろ非水溶性のマンガン（III）形の最小量を製造する、酢酸マンガン（II）形および酢酸マンガン（III）を本質的に誘導するための1つの有利な方法は、以下のように可能である：

10

【0185】

a) 遊離触媒種として十分に利用可能なマンガンイオンを維持するための、付加的な0.1pphのPolysalの添加。この構成成分が添加されない場合、ほぼ確実な高原子価のマンガンイオンは、コーティング内の炭酸カルシウム分散液を強力に妨げるかまたは結合して、二重層との相互反応を介し、分散液を不安定化／凝固するので、塗工品質も減少されることが推測される。

20

【0186】

b) (酢酸)マンガンは、トップコート組成に対する最終成分としてゆっくり添加し、ここで、最大pH=8.5~9で始めることが好ましい、10までのより高いpHが可能であり、その結果（いくらかのマンガン（III））は満足なものに過ぎないが、(酢酸)マンガンの溶解挙動が良好／より早くなる。

【0187】

c) (視覚的に判断して) (酢酸)マンガンの溶解後、約8.5まで再びpHを調整することが好ましい（(酢酸)マンガンと反応する酸が溶解する場合、一般的にpHは下降する）。

【0188】

d) 最終的に、触媒サイクル用に全て利用可能にするために、(酢酸)マンガンを分子レベルまで十分に溶解するために、追加の混合時間（一般的に、本実験において30分）をもたせることが有用であると思われる。

30

【0189】

(酢酸)マンガンは、トップコーティングの総乾燥重量に換算して0.1~0.6%のマンガン（2価および3価）が存在することが好ましい。0.2~0.4%の存在が最も好ましい。また、マンガン（II）アセチルアセトナートなどの他のマンガン塩／錯体が可能であることに留意しなければならない。(酢酸)マンガンの単独の触媒活性は、異なる手段を介し、促進および／またはサポートすることができる：A) 第二乾燥剤および／または補助乾燥剤との組み合わせ、B) 責任のあるリガンドとの組み合わせ、すなわち、例えばビピリジン（bpy）と組み合わされて、活性は極めて高く（Nudex/bpyなどの系とほとんど等しい）なる、すなわち他のリガンドと組み合わされて、活性は魅力的なレベルまで有意に高くなる、C) リチウムアセチルアセトナートなどの系の添加、D) 拡散限界のない場所に、直接、必要な酸素をもたせるための（適切に安定化されているが利用可能な状態の）過酸化物の追加、である。

40

【0190】

無鉛ガソリン試験（FOGRA）および湿式インク摩擦試験の結果をそれぞれ示す図30および31から理解できるように、参照トップコーティングおよびプレコーティング内にシリカを有する用紙IID 7は、実験室において、最も遅い物理的および化学的乾燥傾向を示す。トップコーティング内のシリカにより、3または2時間の乾燥時間に到達す

50

ることが可能である（より多いシリカ量のためのテール乾燥）。用紙 I I D 11 : 8 % シリカと組み合わせた酢酸マンガンの使用により、（3 時間でなく）2 時間の、さらなる改良に通じる。この場合また、試験用紙上の（テールよりも重要な）ドットは、3 ~ 4 時間の間の乾燥である。シリカの使用により、実験室における湿式インク摩擦（インク擦れ）挙動が改良される。プレコーティングにおける酢酸マンガンまたはシリカの追加が、さらなる改良につながる。

【0191】

図 3 2 ~ 3 4 から理解できるように、プレコーティング内にシリカを有し、シリカまたは酢酸マンガンを有さない参照トップコーティングの用紙 I I D 7 について、最も遅いインクセットが観察された。トップコーティング内のシリカの増量により、より速い初期インクセット挙動につながる。シリカを有さないプレコーティングと比較して、プレコーティング内のシリカの使用により、わずかに速いセットオフとなる。短時間および長時間のインクセット値は、極端に小さい。全ての用紙のオフセット適性（乾燥）および多色繊維紙ムケレベルは、かなり低い（ほとんどの場合においてオフセット適性が 0 - 用紙 I I D 7 について最高値）。

【0192】

これらの実験で使用される特定の化学的乾燥助剤は、酢酸マンガン (II) 四水和物である。この特定の遷移金属錯体は、高効率な化学的乾燥助剤であること、および、シリカと組み合わされて相乗効果を示す一方、トップコーティングまたはプレコーティングにおける使用のための一般的に有用な化学的乾燥助剤であることに、留意すべきである。その利点の 1 つは、その価格のみならず安定性、扱いやすさ、およびこの化学的乾燥助剤を加えられたコーティングの色にいくぶん影響するという事実である。

【0193】

印刷特性：試験された用紙（全て 135 g/m^2 ）：Scheufelen（製造者）、BVS + 8（用紙名）、D 6、D 7、D 8、D 9、D 10、D 11、D 12（全て上述の通り）。

印刷条件：プリンタ：Grafi-Media（オランダ、Swalmen 製）、印刷機：リョービ（Ryobi）5 色、色シークエンスのためのインク：Sicpa Tempo Max B, C, M, Y、印刷速度：11.000 シート / 時間、抗セットオフパウダ：有 / 無、赤外線乾燥機：無し。

【0194】

行われた試験：折り畳み：直角折り（1 バックル、1 ナイフ、折線無し）、インク擦れ、無鉛ガソリン試験：ブロッキング試験（抗セットオフパウダ無し）。試験時間：1 / 2 時間、1 時間、2 時間、3 時間、4 時間、24 時間、48 時間より長い。

【0195】

ブロッキング試験の結果：

D 6	300 % 領域における わずかなマーキング
D 7	極めてわずかなマーキング（D 6 より良好）
D 8	300 % 領域における極めてわずかなマーキング（D 6 まで）
D 9	マーキング無し
D 10	マーキング無し
D 11	300 % 領域における極めてわずかなマーキング（D 6 より少し多いが、BVS + より少し少ない）
D 12	300 % 領域におけるわずかなマーキング（D 6 より少し多いが、BVS + より少し少ない）
BVS +	マーキング有り
D 8 パウダ有り	マーキング無し
D 11 パウダ有り	マーキング無し
BVS + パウダ有り	マーキング無し

【0196】

どの用紙もブロッキングは無い。抗セットオフパウダを用いて印刷した用紙は、全くマーキングを示さない。最もマーキングのある用紙はBVS+である。D9およびD10（D8およびD11も、わずかに少ない程度に）マーキングを示さない。それらは抗オフセットパウダを用いずに印刷可能である。

【0197】

折り畳み試験の結果

折り畳み試験を、バックルフォルダで行った。プリンタ Hallettaと対照的に、二つ折りに対する折線要素は見られないので、折り畳みはそれほど重要でない。折り畳み試験を、0（マーキングが見られない）から5（極めて強いマーキング）までの表示を用いて評価する。折り畳み試験の結果を、表19に示す。

【0198】

【表19】

折り畳み試験の結果 全ての値は単一データ点

用紙	1 / 2時間	1時間	2時間	3時間	4時間	∞
D6	1.00	1.25	1.00	1.00	1.00	0.25
D7	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D8	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
D9	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
D10	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D11	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
D12	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.75
BVS+	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.75
D8 パウダ有り	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
D11 パウダ有り	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
BVS+ パウダ有り	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25

【0199】

折り畳みでの一般的なマーキングのレベルは、専門家グループ（印刷者）により、極めて良好と評価された。1 / 2時間と無限大（1週間）との間に、マーキングにおける違いはほとんどなく、これは、化学的乾燥が、折り畳み試験にわずかな付加的作用を有することを意味する。用紙間の相違はごく小さなものに過ぎない。

インク擦れの結果：

【0200】

印刷されたシートの300%領域B，C，M上で、湿式インク摩擦試験を行った。この試験の結果を、図35に図示する。全ての用紙は、概して極めて良好なインク擦れ値を示す。最良の用紙はD11であり、続いて、D7，D8、そしてD9およびD10である。D6、D12およびBVS+は、同程度のマーキングレベルを有する。

【0201】

無鉛ガソリン試験（FOGRA）の結果：

印刷されたシートの300%領域B，C，M上で、無鉛ガソリン試験（テール乾燥）を行った。結果を、表20に要約する。

【0202】

【表 20】

無鉛ガソリン試験の結果 全ての値は単一データ点

用紙	無鉛ガソリン乾燥時間 (時間)
D6	$4 < t < 24$
D7	3
D8	≥ 4
D9	1/2
D10	1/2
D11	3
D12	≥ 4
BVS+	$4 < t < 24$
D8 抗セトオフパウダ有り	≥ 4
D11 抗セトオフパウダ有り	3
BVS+ 抗セトオフパウダ有り	$4 < t < 24$

10

【0203】

最も速い用紙は、D9およびD10であり、1/2時間後の乾燥である。最も遅い用紙は、BVS+、次にD6である。

20

【0204】

この試験の部分から、次の結論を導くことができる。

- ・D9およびD10は、抗セトオフパウダ無しに印刷可能である。
- ・D7およびまたD11は、抗セトオフパウダ無しに印刷可能である（重要な領域においてごくわずかなマーキング）。

湿式インク摩擦試験に関し、そのレベルは極めて良好であるが、D11とそれに続くD7およびD8は、最良の結果を示した。

【実施例9】

【0205】

30

上記実施例において、シリカゲルの例として、特にSylod C803を使用する。他方で、導入部において説明したように、このシリカゲルはまた、沈降シリカが相応の比表面積特性を有する限り、沈降シリカにより置換されてもよい。そのことを証明するために、次の実施例において、沈降シリカについて、特にSipernatという名称でDegussa社から入手可能な製品について実験を行い、その実験を、シリカゲル顔料部分含有コーティングを有する、対応する紙基材と比較して、全ての上述の実験と比較する。試験した2つの種類の沈降シリカは、Sipernat 310およびSipernat 570である。これらの沈降シリカ顔料は、下記の表22に示す特性を有する。

【0206】

115 gsmの見返し用の、トップコート層のない標準的な紙基材上の実験室コートに、すなわち、標準的なプレコート組成のみを有する基材上に、調製したトップコーティングを適用した。全てのコーティングについて、ラテックスレベルを、12 pphのレベルに一定に維持した。用紙を光沢加工し（1000 daNのニップ負荷および70℃の温度の鋼製ロールを用いて10パス）、実験室において試験した。

40

【0207】

沈降シリカを有する実施例およびシリカゲルを有する比較実施例の配合を、表21に示す。全ての値は重量部である。

【0208】

【表 2 1】

実施例 9 の配合

トップコート		TC_2	TC_3	TC_4	TC_5	TC_15	参照
	固形分 [%]						
CC85	72.0						100
顔料SFC	72.1	80	80	80	80	80	
Setacarb GU	75.0						
Gasil 35M	99.0	20					
Sipernat 310	99.0		20				
Syloid 803	99.0			20			
Sipernat 570	99.0					20	
Sylojet 710A	20.0				20		
ラテックス	50.0	12	12	12	12	12	9
PVA	18.0	1	1	1	1	1	1
CMC	93.5	0.28					0.2
Polysalz S	50.0	0.3	0.3	0.2			

【0 2 0 9】

本発明により使用し得るコーティングをさらに特徴付けるために、最終コーティングの空隙率を決定する水銀浸透測定を行った。

【0 2 1 0】

水銀浸透測定の結果を、図 3 6 に示す。参照 (Ref.) に比べ、 $0.02 \mu\text{m}$ より低い範囲において、すなわち、特に $0.01 \mu\text{m}$ と $0.02 \mu\text{m}$ の間の範囲において、本発明によるコーティングの空隙率は、参照の空隙率より高いことが分かる。従って、この範囲内およびまた部分的に低い範囲の空隙率の増加（「ピーク」の場合さえある）は、物理的インク吸収工程に寄与するとともに鍵となり得ることが分かる。

【0 2 1 1】

これらの実施例の、結果としてのインク乾燥特性 (Fogra 無鉛ガソリン試験) を、図 3 7 に図示する (単一データ点)。テール乾燥性の観点およびドット乾燥性の観点から、これらの特定の特性を有する沈降シリカの使用 (高い表面積および小さい粒度) が、シリカゲルの使用と類似していることを実質的に証明することが、理解できる。魅力的に速いインク乾燥は、高い孔容積タイプのシリカゲル顔料 Syloid C803 および Gasil 35M に準拠することが見出された。20pph の高度に洗練された (例えば極めて高い BET 表面、 $750 \text{m}^2/\text{g}$) 沈降シリカタイプ Sipernat 570 および (Sipernat 310 より幾分少ないもの) が、20pph の Syloid C803 のものに匹敵するインク乾燥性能を決定するように思われる。

材料：

【0 2 1 2】

無機顔料：使用した無機顔料の粒度分布を、図 3 8 に示す。粒度分布の適切な選択は、最終用紙および印刷光沢、ならびにインクセット特性のために重要である。SFC は、 $18 \text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する急勾配の微粒子炭酸塩を意味する。

【0 2 1 3】

シリカ：全てのシリカ含有用紙の物理的および化学的インク乾燥傾向は極端に速く、また、他のタイプのシリカ (やはり Grace Davison からの Sylojet 710A および Sylojet 703A) が (Syloid C803 のみならず) 機能する。Syloid C803 が使用されるが、この製品は、コーティングカラーのより高い固形分を可能にするパウダとして入手可能であるため、および他より安価であるためである。

シリカゲル（Syl o j e tおよびG a s i l）および沈降シリカ（S i p e r a t）の
 主要な特性の幾つかを、表 2 2 に要約する。

【0 2 1 4】

【表 2 2】

製品	孔容積 (ml/g)	平均粒径 (μ m)	表面領域 (m^2/g) BET	表面帯電	pH	油分吸収量 [g/100g]	固形分含量 (%)
Syl o j e t P403 (=Syl o i d C803)	2.0	3.5*	300-330	陰イオン性	3.5	320	99
Syl o j e t 703A	0.7	0.3*	250	陰イオン性	8		20
Syl o j e t 710A	0.9	1.0*	250	陰イオン性	8		20
G a s i l 35M	1.2	4.0	-	陰イオン性	7	200	99
G a s i l 23D	1.8	4.4	-	陰イオン性	7	290	99
S i p e r n a t 310	-	5.5**	750*	陰イオン性	6	210 (DBP)	99
S i p e r n a t 570	-	6.7**	750*	陰イオン性	6	259 (DBP)	99

* Malvern-Master Sizer 2000による測定
 ** 100マイクログラムピラリMultisizerによる測定

【0 2 1 5】

標準的なトップコーティングカラーと組み合わせたプレコーティングカラーにおけるシリカの使用は、（実験室において調査した）インク乾燥を顕著に改善する。

【0 2 1 6】

10

20

30

40

50

結合剤：本明細書において述べる全ての結合剤は、市販のものであり、従って、それらの特性は、一般に普及している。例えば、L i t e x P-2090は、スチレンおよびn-ブチルアクリレートのコポリマーの水性分散液である。A c r o n a l S360Dは、B A S F（ドイツ）から入手可能な、スチレンおよびアクリルエステルのコポリマーである。

【図面の簡単な説明】

【0217】

【図1】塗工印刷シートの概略断面図

【図2】中間塗工紙の坪量および厚さ

【図3】中間塗工紙の用紙光沢

10

【図4】中間塗工紙の用紙粗度

【図5】光沢加工されていないトップ塗工紙の坪量および厚さ

【図6】光沢加工されていないトップ塗工紙の輝度および不透明度

【図7】光沢加工されていないトップ塗工紙の用紙光沢レベル

【図8】光沢加工されていないトップ塗工紙のインクセット、a) 上側、b) ワイヤ側

【図9】光沢加工されていないトップ塗工紙の実際の印刷光沢対用紙光沢

【図10】光沢加工されていないトップ塗工紙の印刷スナップ

【図11】光沢加工されていないトップ塗工紙のオフセット適性

【図12】光沢加工されていないトップ塗工紙の液滴試験

【図13】光沢加工されていないトップ塗工紙の測定された湿式インク耐摩擦性（インク擦れ）

20

【図14】光沢加工されたトップ塗工紙の坪量および厚さ

【図15】光沢加工されたトップ塗工紙の輝度および不透明度

【図16】光沢加工されたトップ塗工紙の用紙光沢レベル

【図17】光沢加工されたトップ塗工紙のインクセット、a) 上側、b) ワイヤ側

【図18】光沢加工されたトップ塗工紙の実際の印刷光沢対用紙光沢

【図19】光沢加工されたトップ塗工紙の印刷スナップ

【図20】光沢加工されたトップ塗工紙のオフセット適性

【図21】光沢加工されたトップ塗工紙の液滴試験

【図22】光沢加工されたトップ塗工紙の測定された湿式インク耐摩擦性（インク擦れ）

30

【図23】光沢加工された用紙上に実験室内で行われた無鉛ガソリン試験（綿棒）

【図24】光沢加工されていない印刷用紙のインク擦れの結果

【図25】光沢加工されていない用紙の色ムラ評価

【図26】光沢加工された印刷用紙のインク擦れ

【図27】光沢加工された用紙の色ムラ評価

【図28】異なるラテックス含有量に対する多色インクセット。

【図29】異なるラテックス含有量に対するセットオフ測定。

【図30】光沢加工された用紙の無鉛ガソリン試験の結果

【図31】光沢加工された用紙の湿式インク耐摩擦性（インク擦れ）試験の結果

【図32】光沢加工された用紙の、a) 上側、b) ワイヤ側についてのセットオフ値

40

【図33】光沢加工された用紙の、a) 上側、b) ワイヤ側についての多色インクセット値

【図34】光沢加工された用紙に対するオフセット適性およびM C F P

【図35】光沢加工された用紙に対する湿式インク摩擦試験（インク擦れ）の結果

【図36】塗工紙の最終コーティングの水銀浸透空隙率データ

【図37】シリカゲルを用いた試料および沈降シリカを用いた試料の無鉛ガソリン試験の比較

【図38】使用された顔料の粒度分布

【符号の説明】

【0218】

50

1 基材； 2 第二層； 3 トップ層； 4 塗工印刷シート

【図 1】

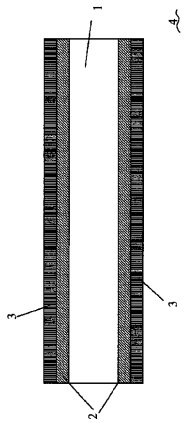
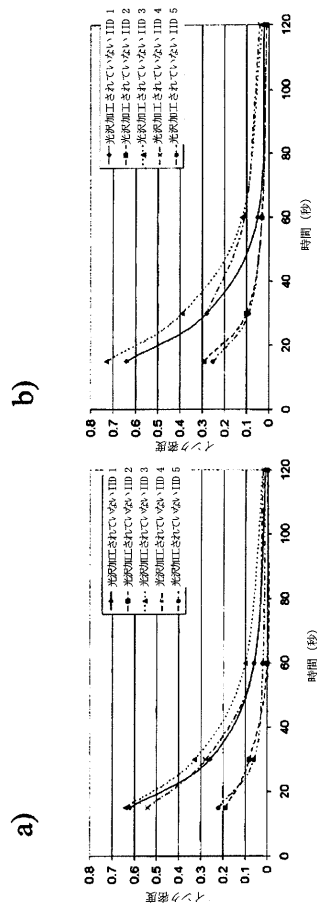
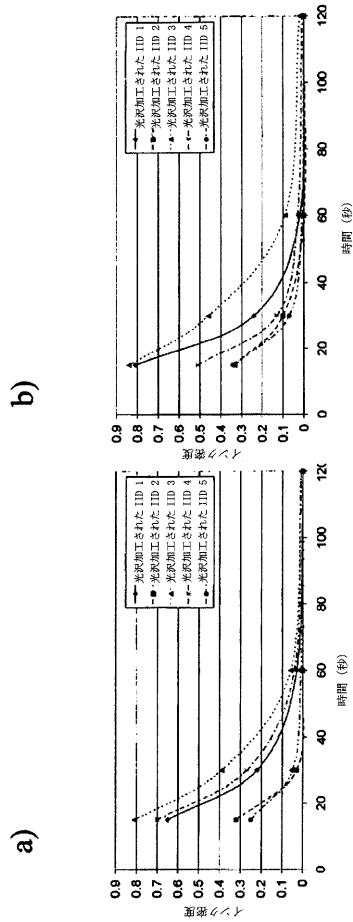


Fig. 1

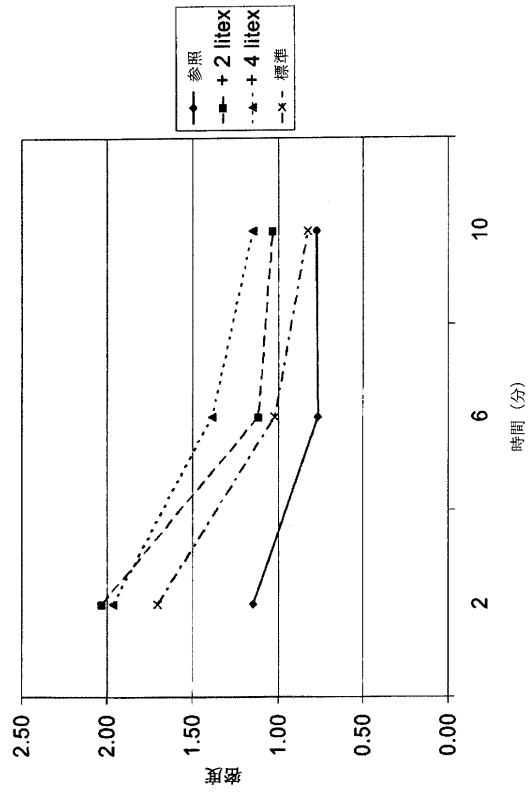
【図 8】



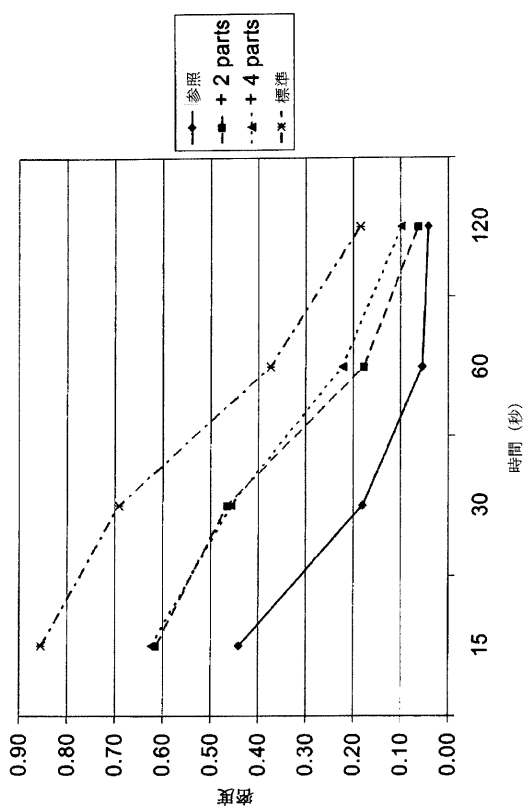
【図 17】



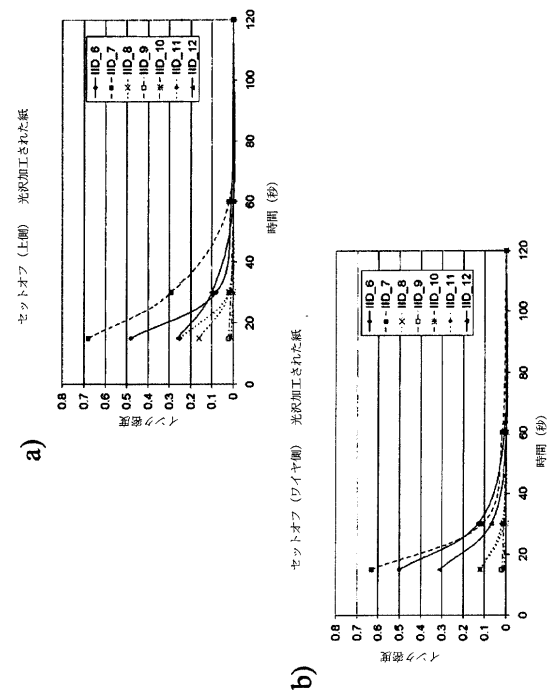
【図 28】



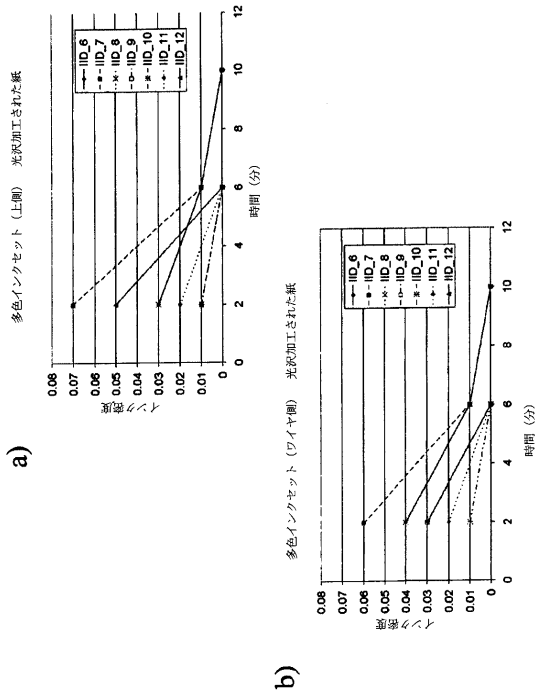
【図 29】



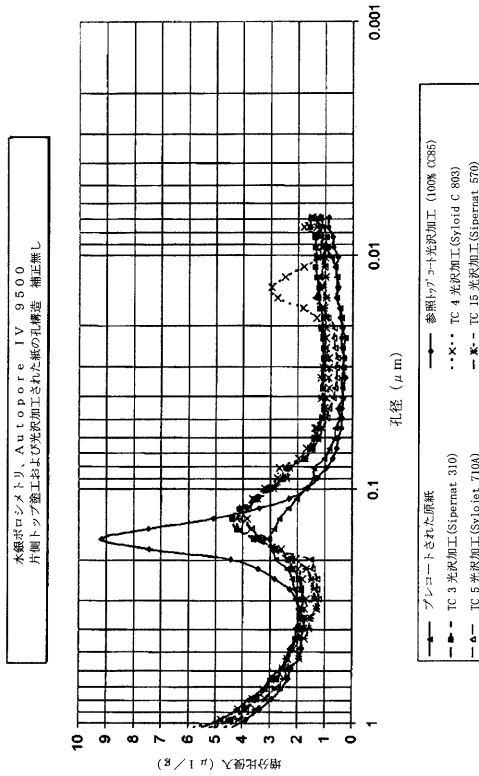
【図 32】



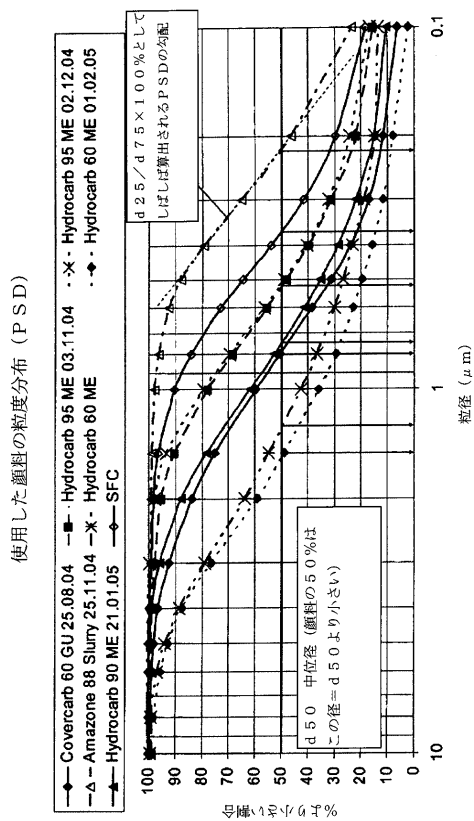
【図 3 3】



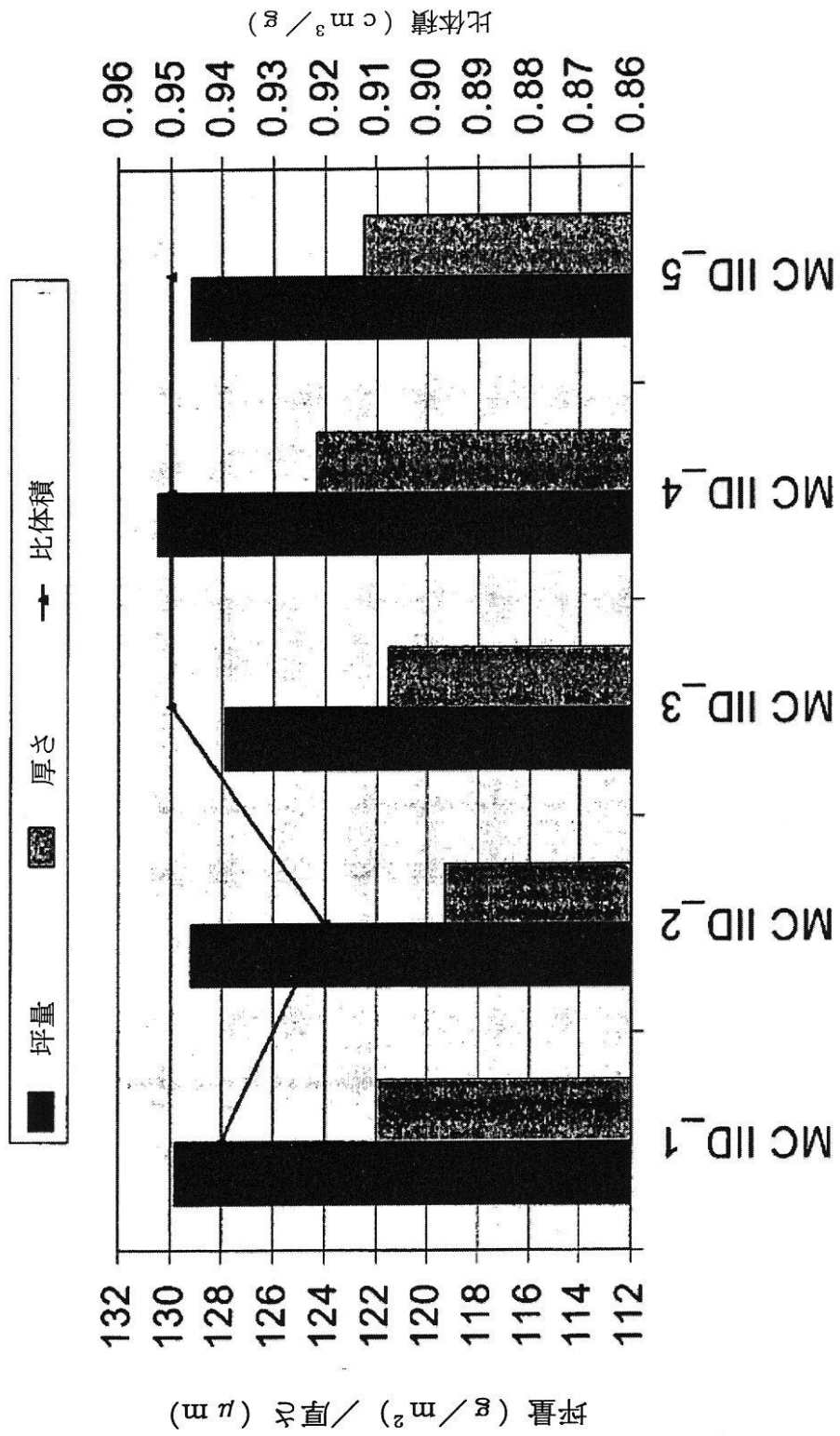
【図 3 6】



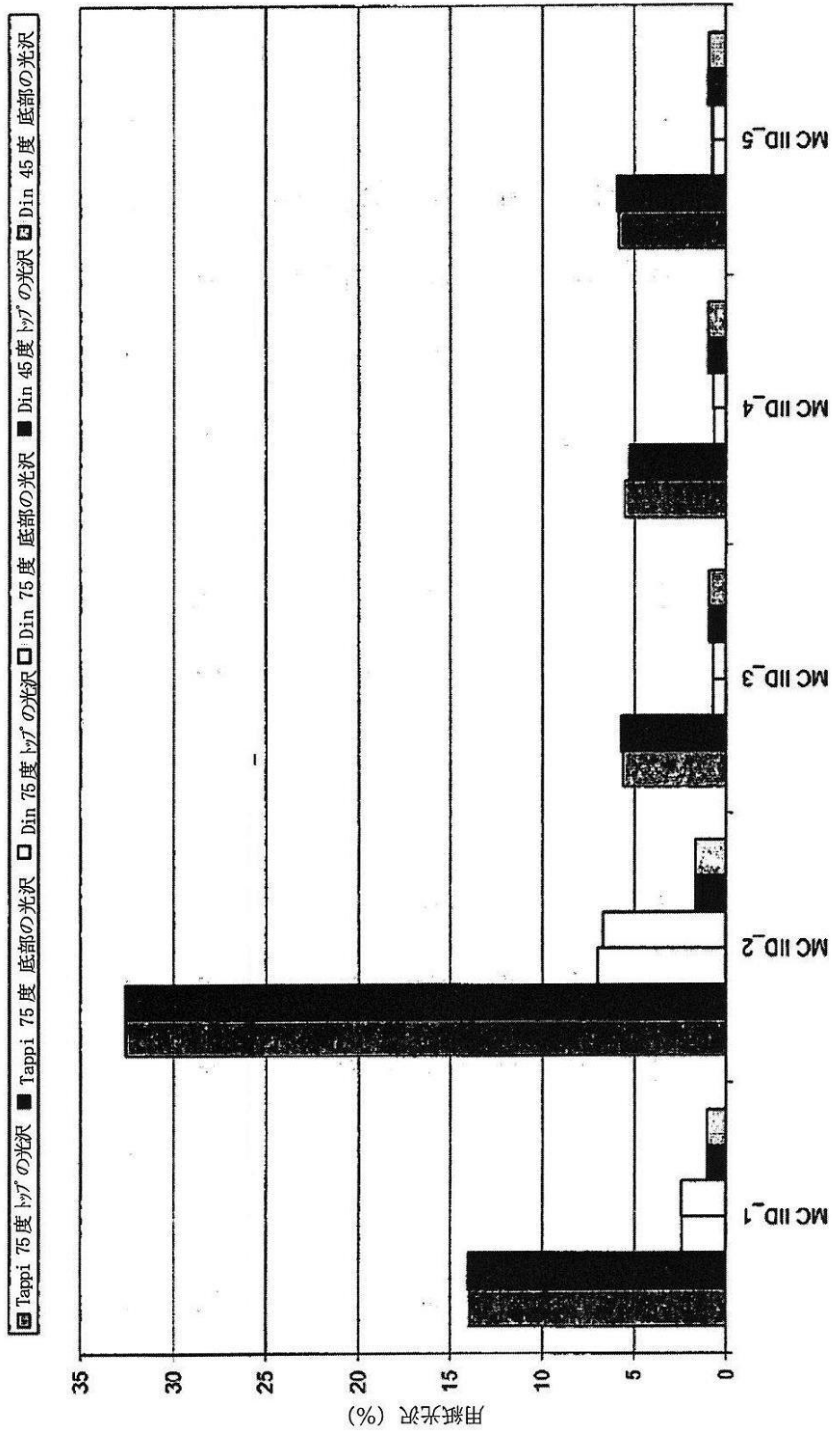
【図 3 8】



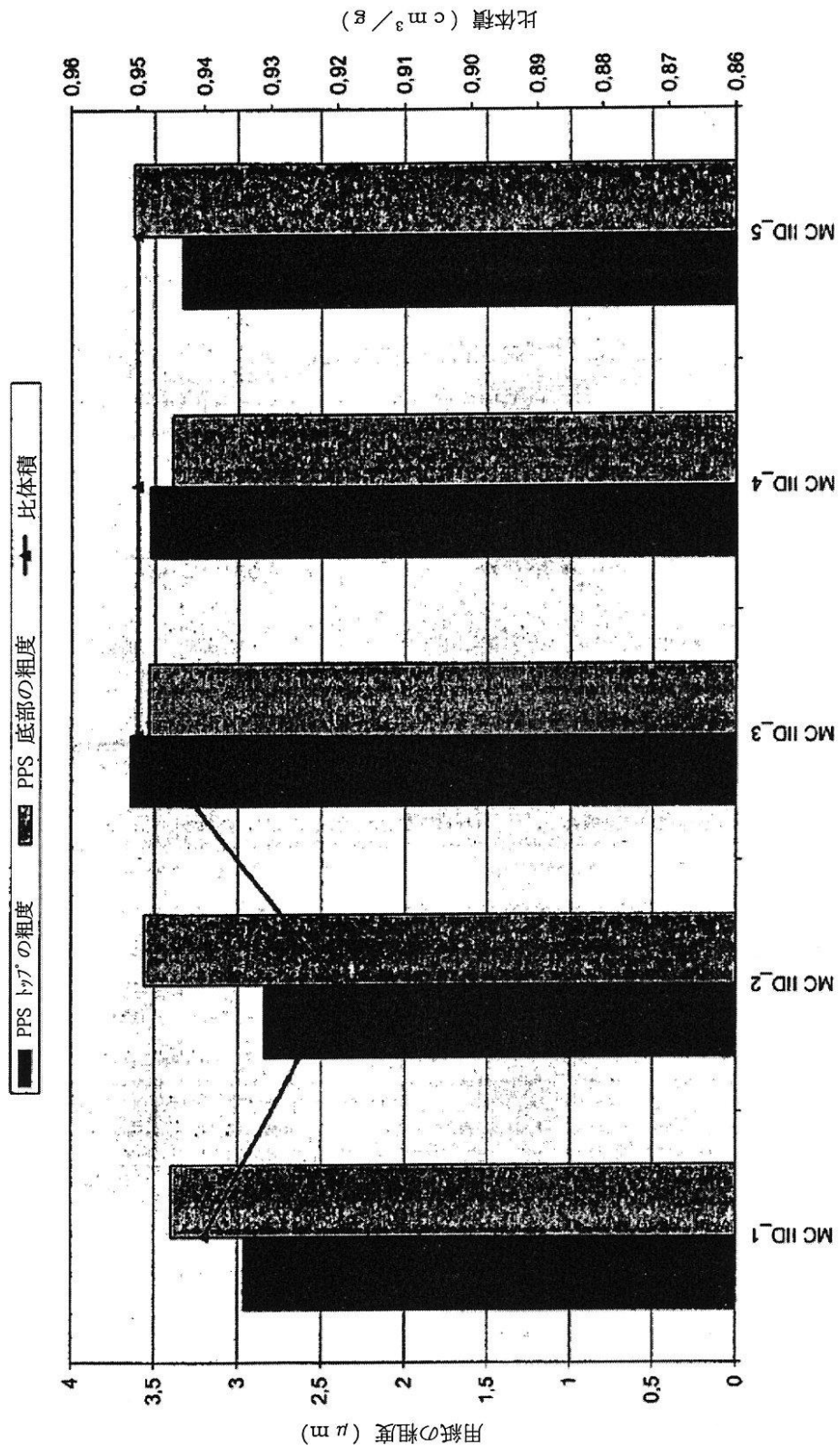
【図 2】



【図 3】



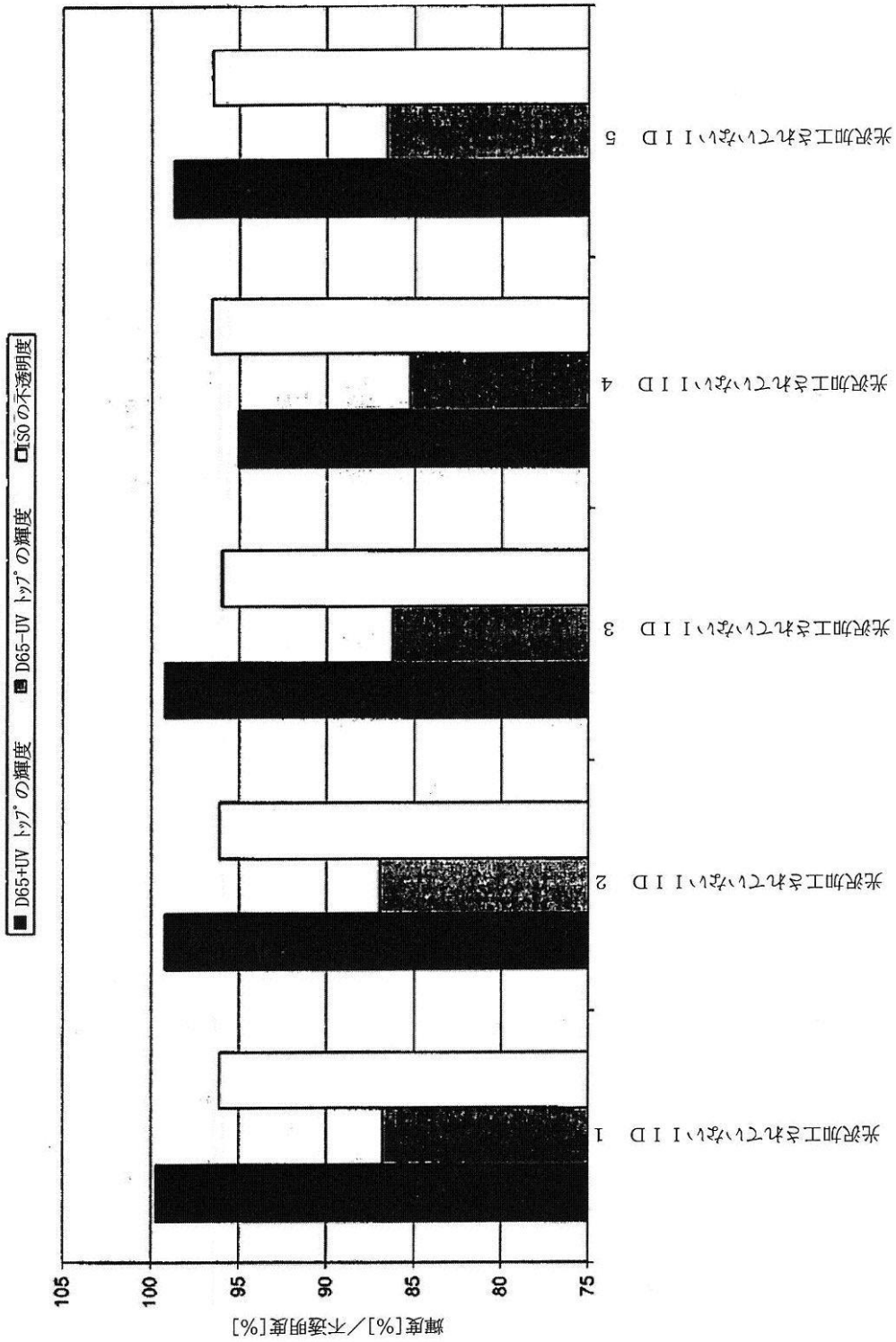
【図 4】



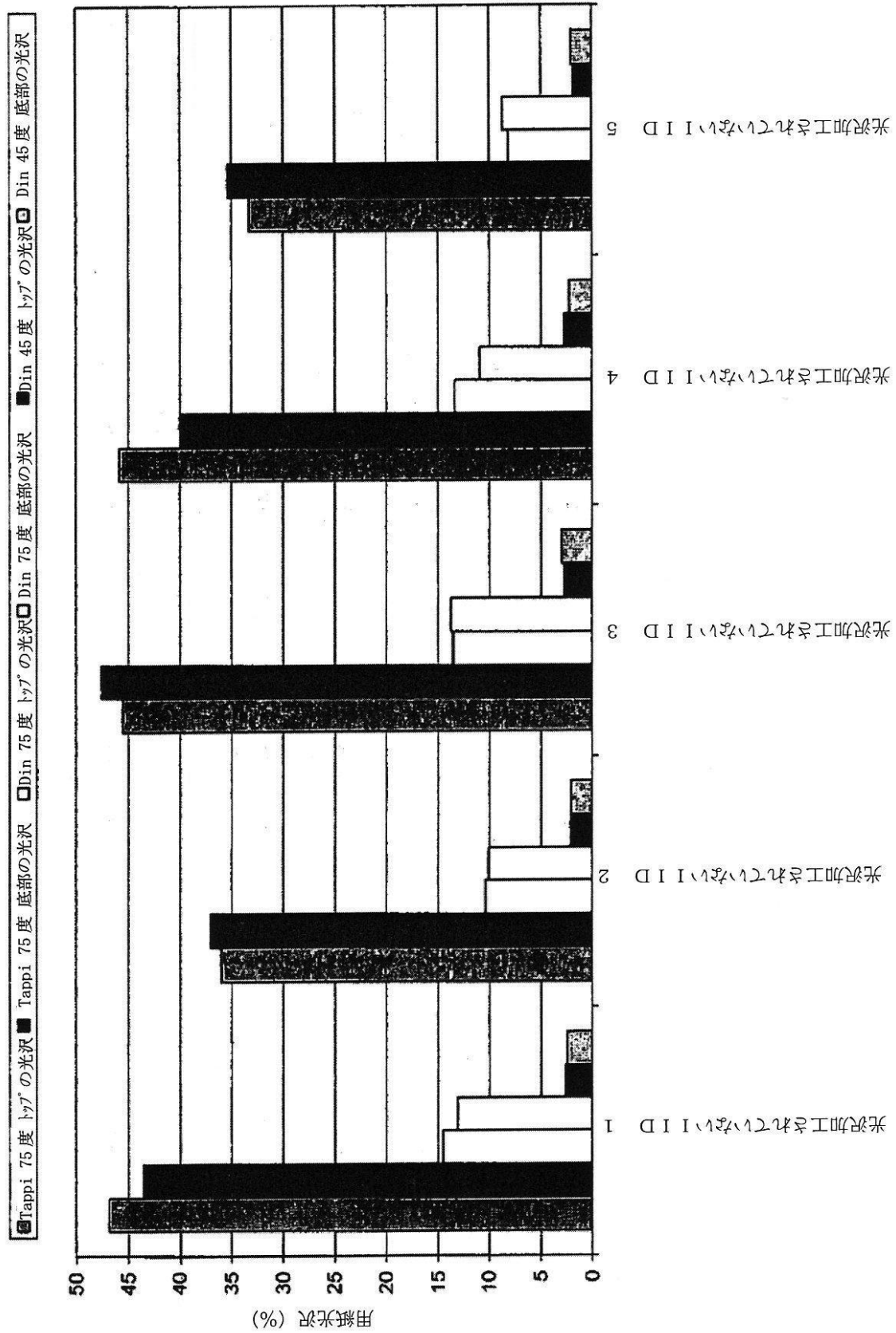
【図 5】



【図 6】

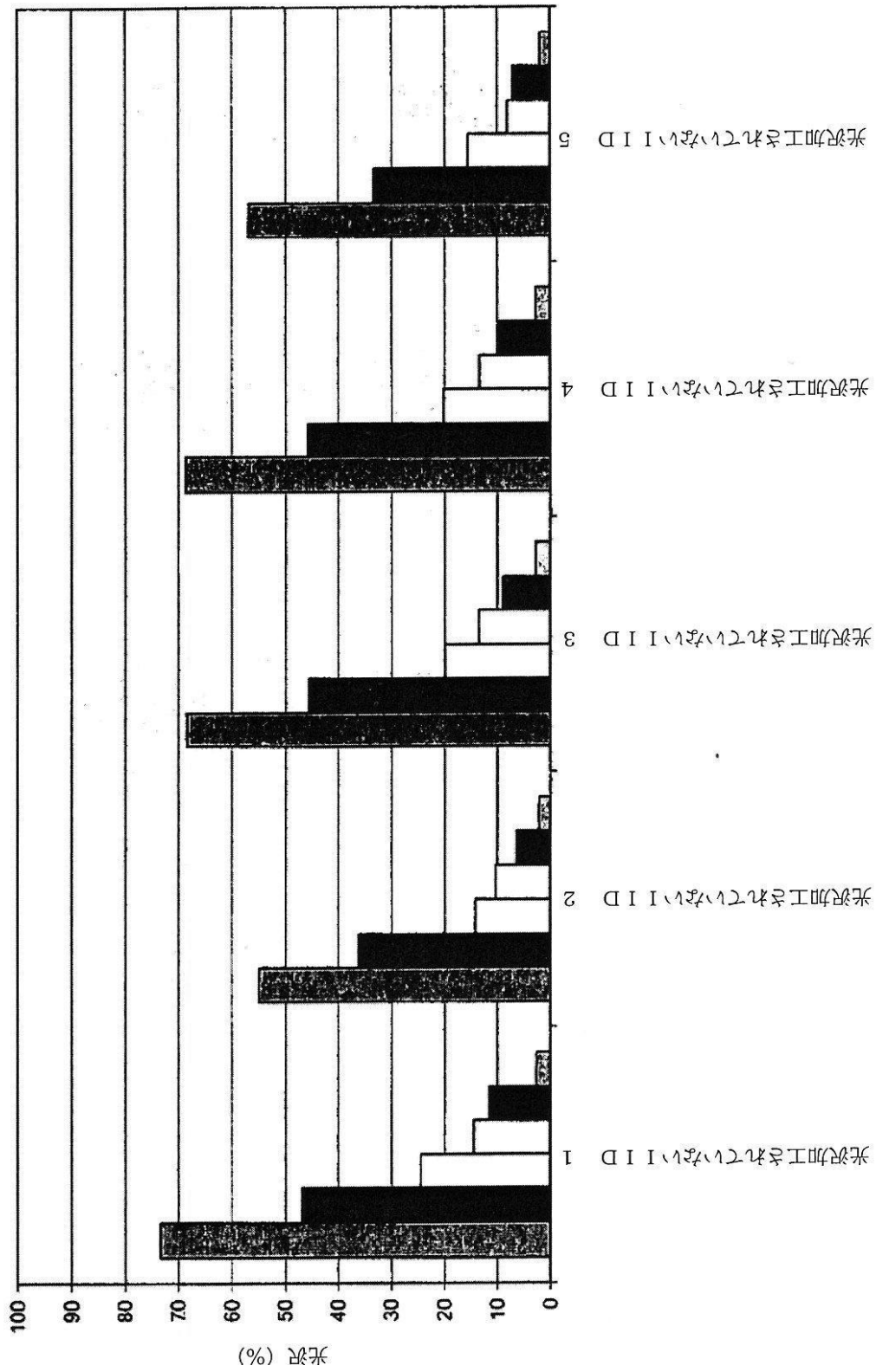


【図 7】



【図 9】

■ Tappi 75 度 トッパの印刷光沢 ■ Tappi 75 度 トッパの印刷光沢 □ Din 75 度 トッパの印刷光沢 □ Din 45 度 トッパの印刷光沢



【図10】

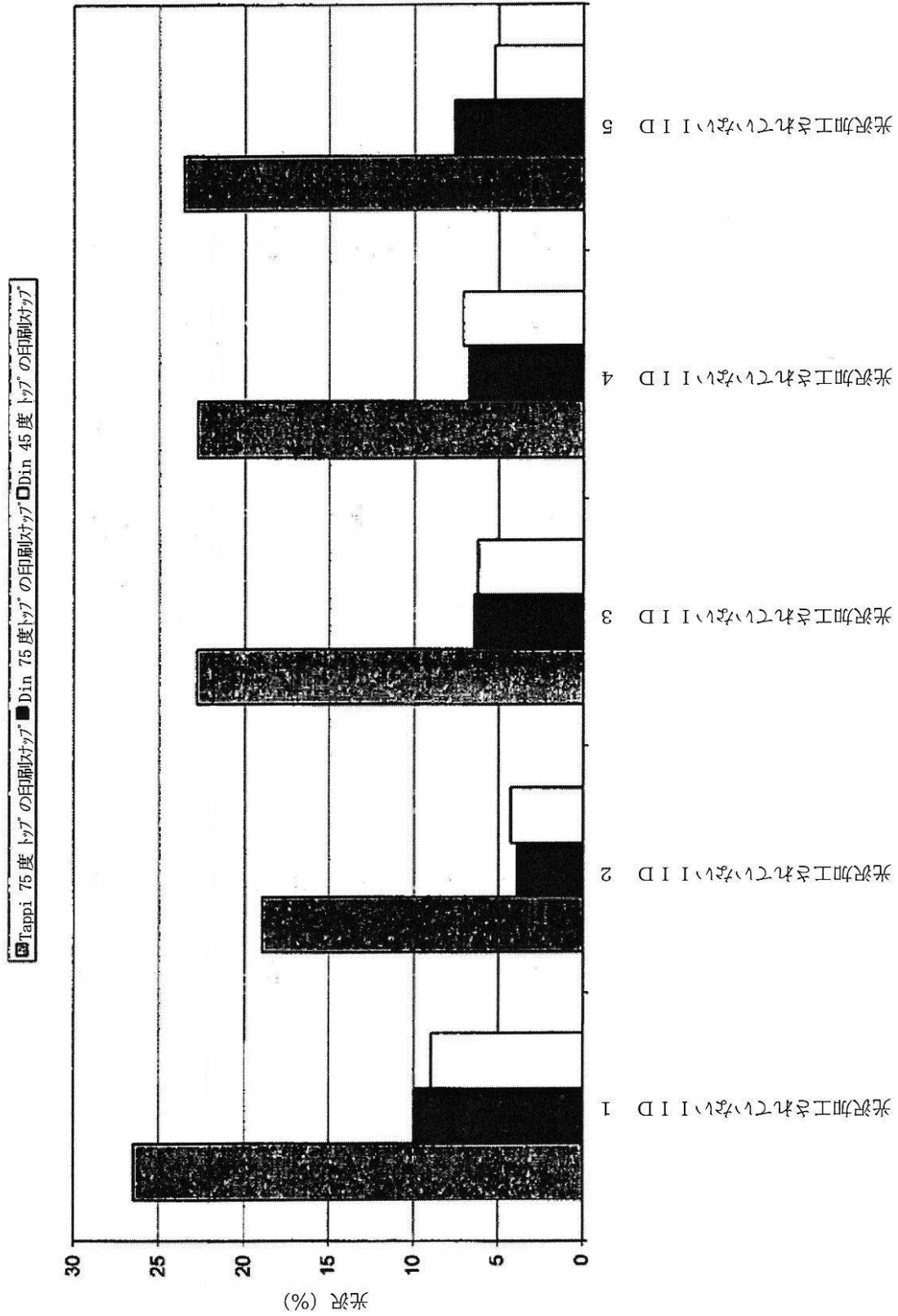
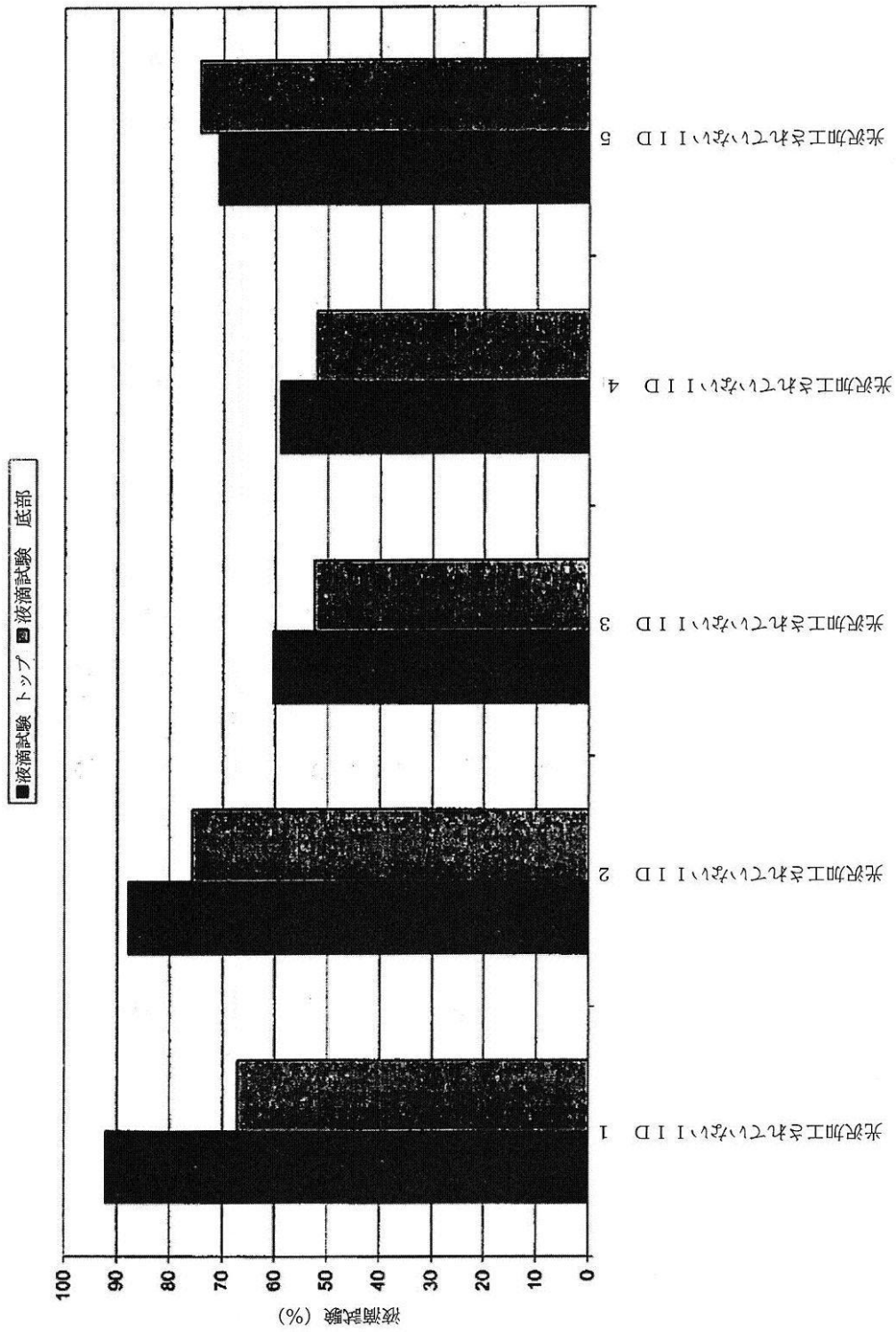
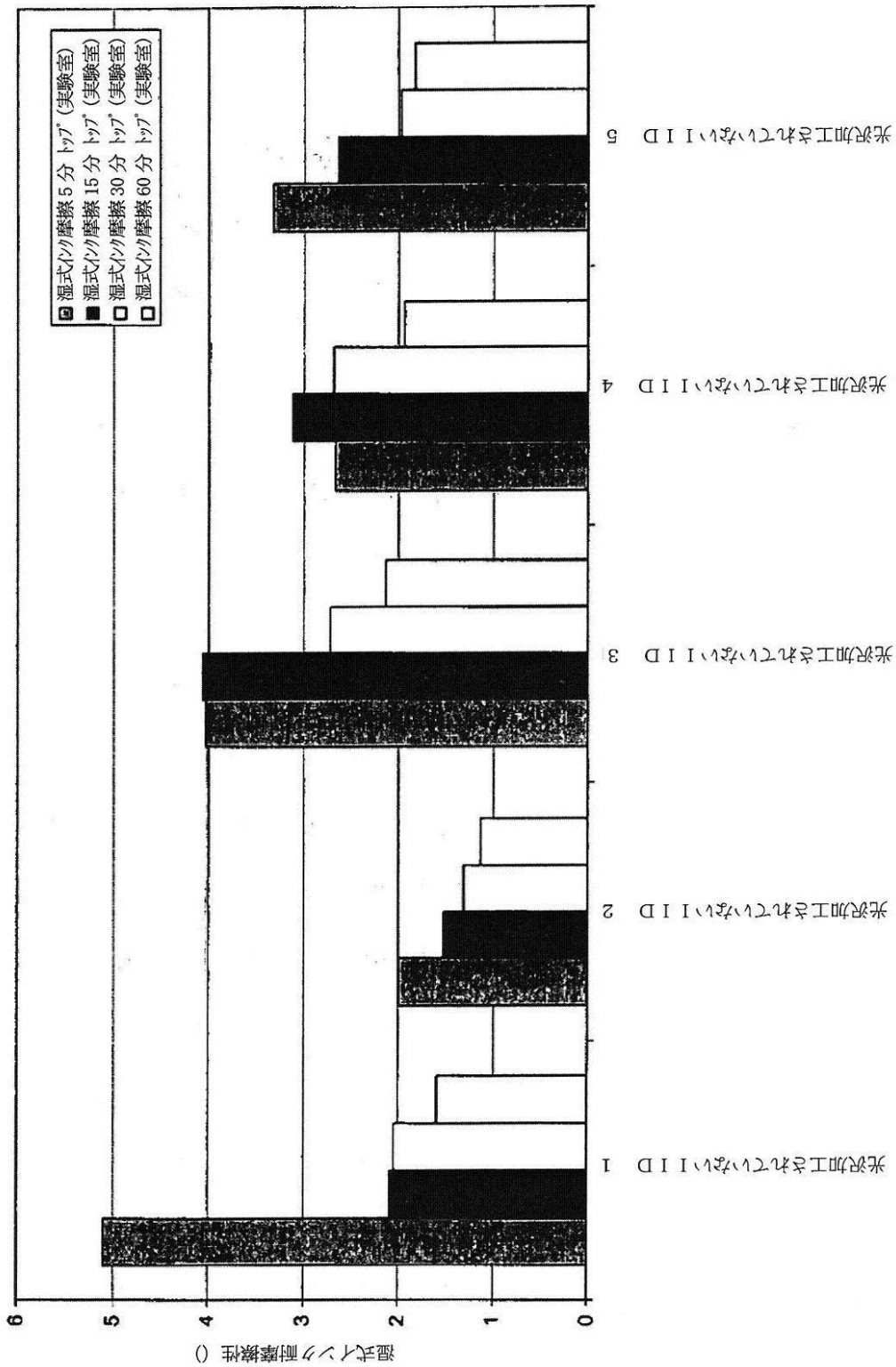


Figure 1 is a stacked bar chart titled 'Figure 1: Stacked bar chart showing the number of bus routes (Y-axis, 0 to 7) categorized by suitability for bus sets (X-axis: 1 to 5) and whether they are suitable for bus sets (Legend: 1. Suitable, 2. Not suitable). The chart shows that for each category, the number of routes suitable for bus sets is generally higher than those not suitable, with category 1 having the highest count (around 5.5) and category 5 having the lowest (around 1.5).

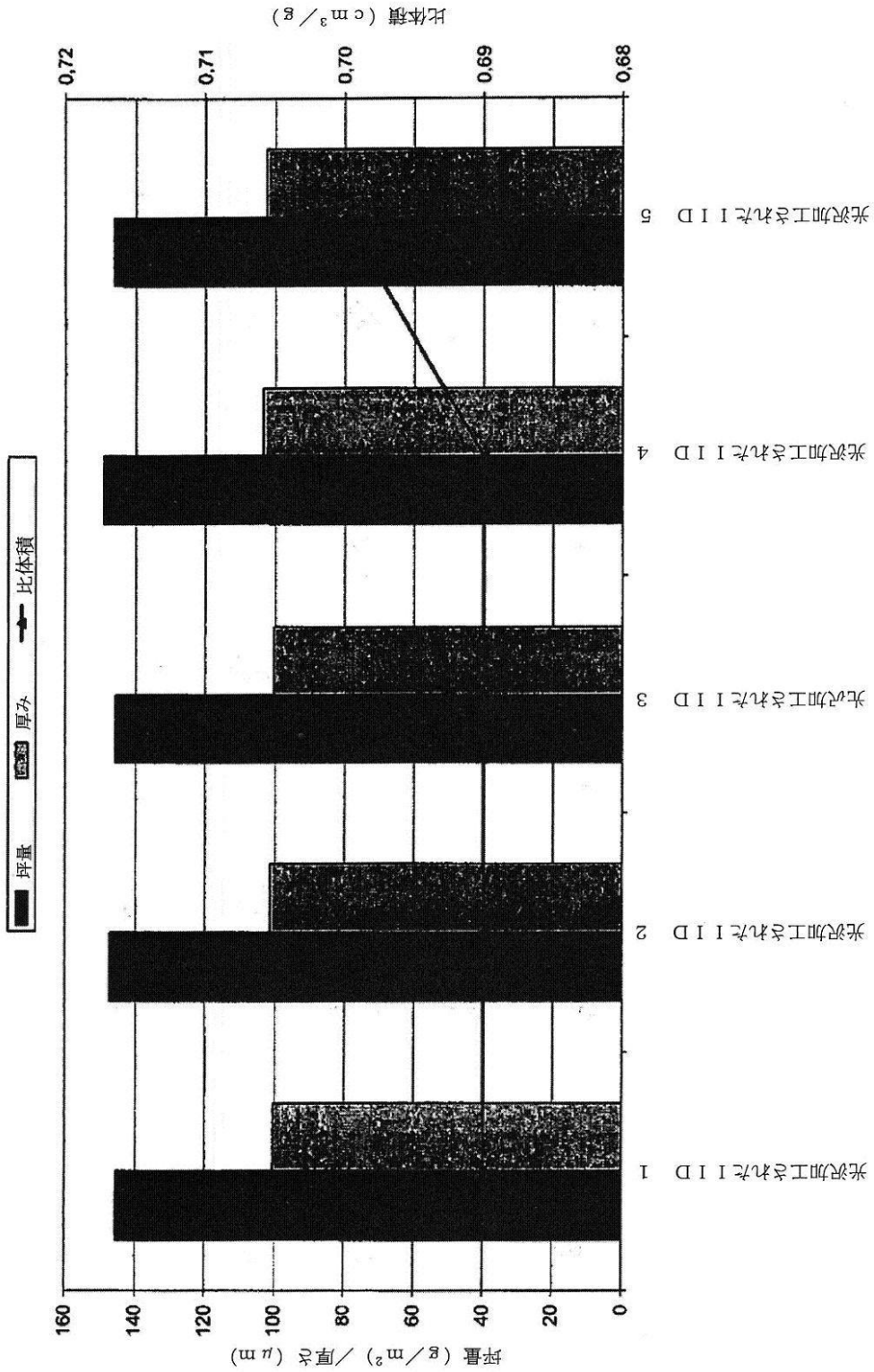
【図 12】



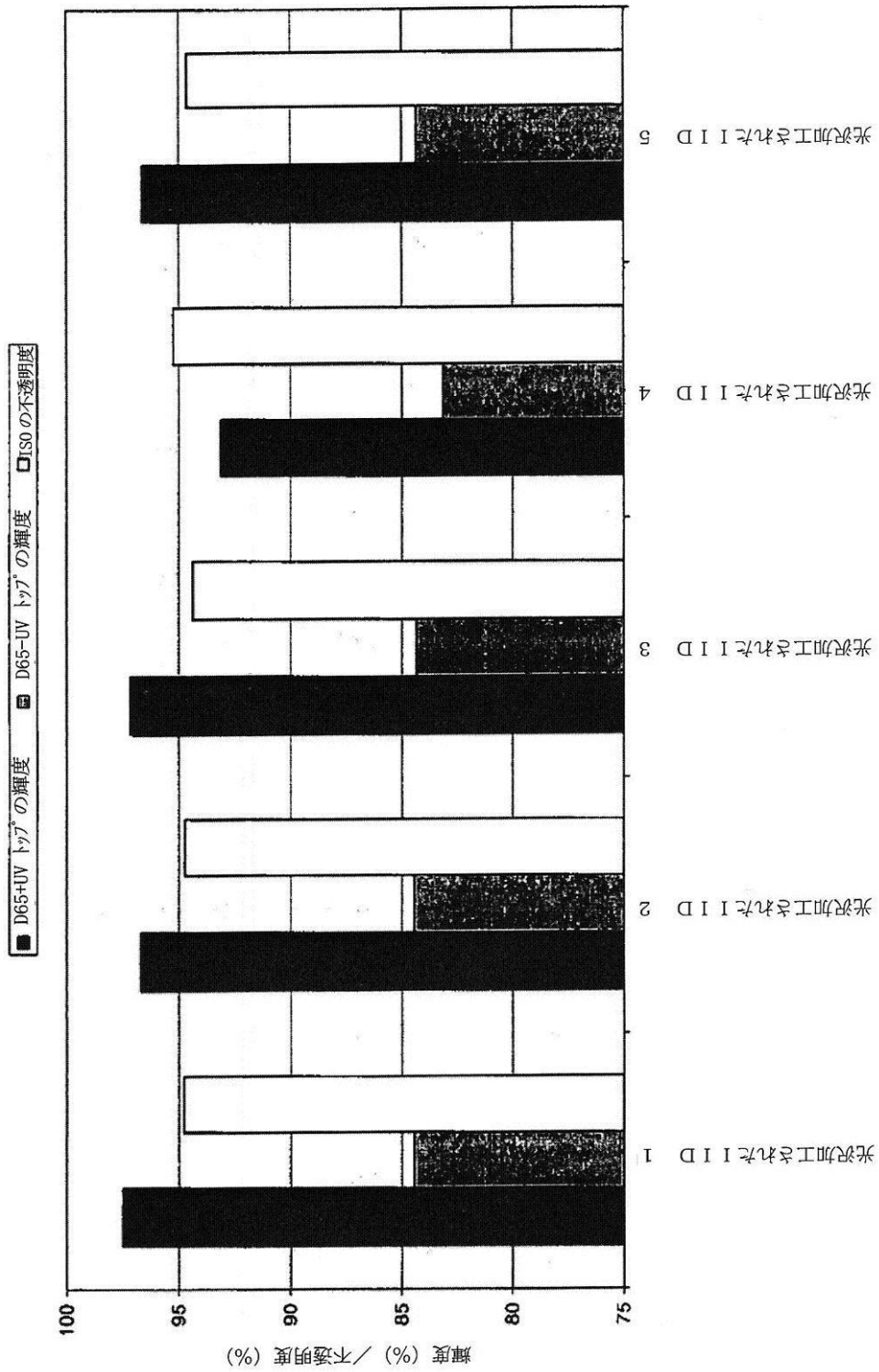
【図 13】



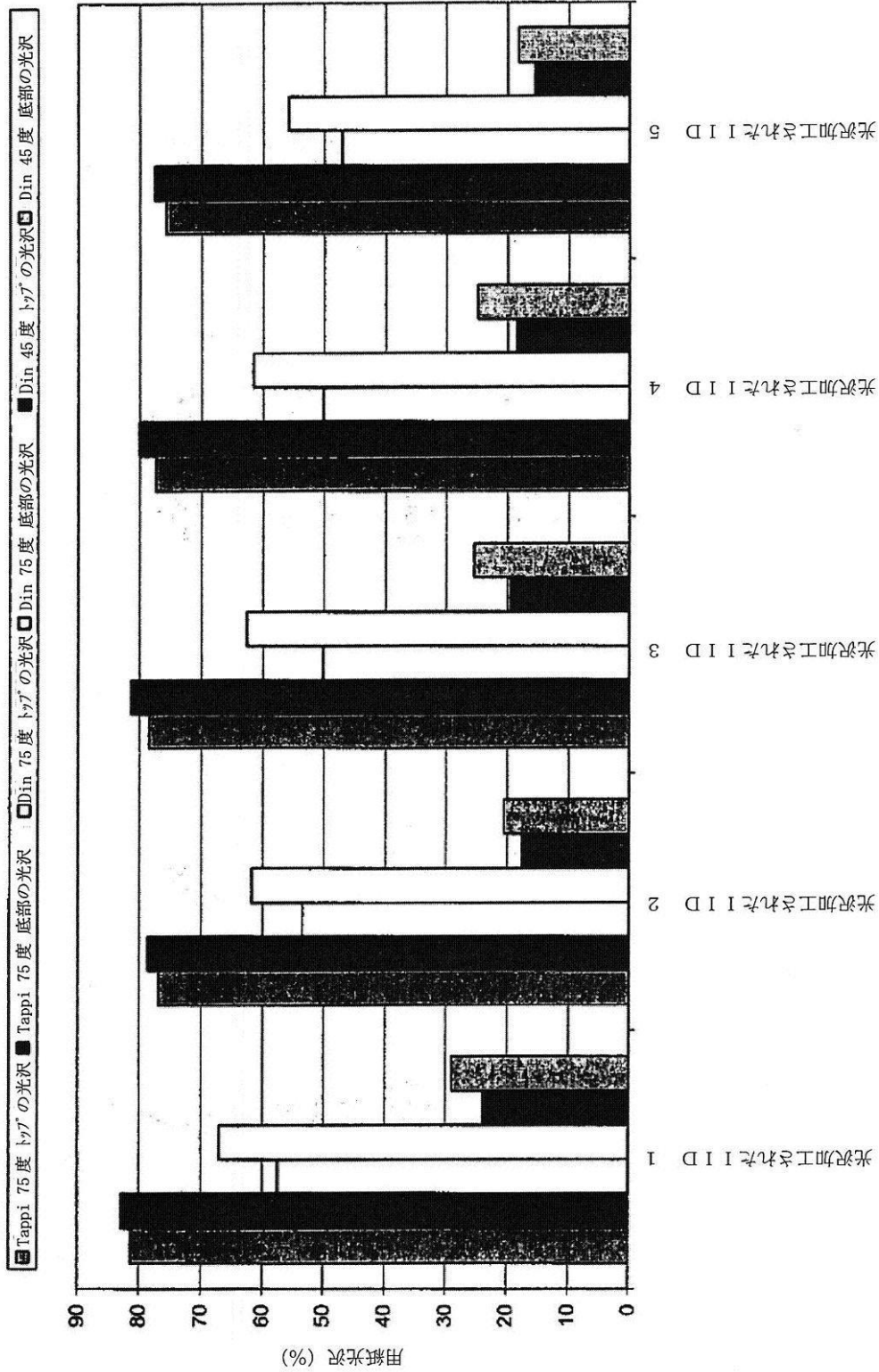
【図 14】



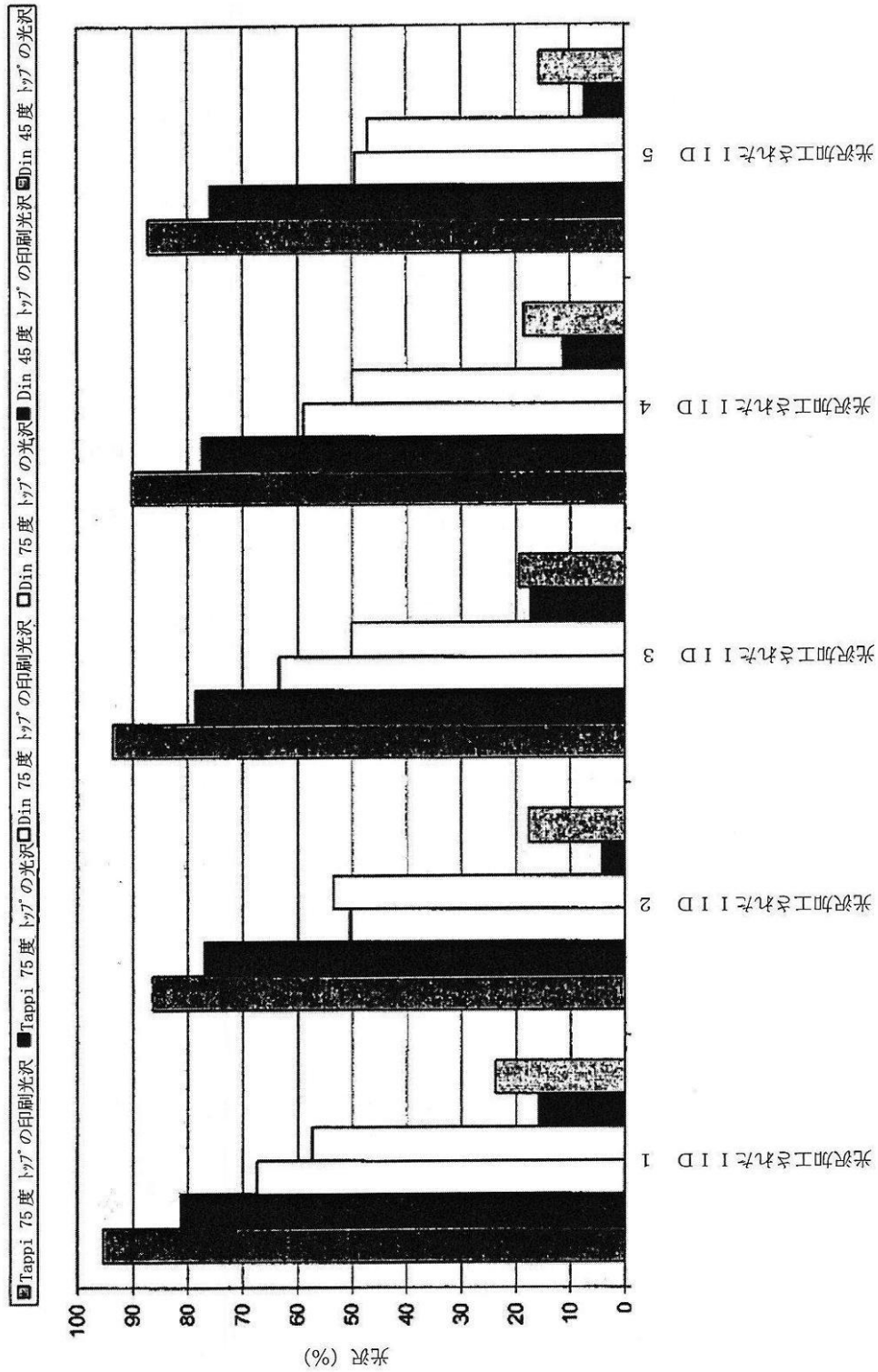
【図 15】



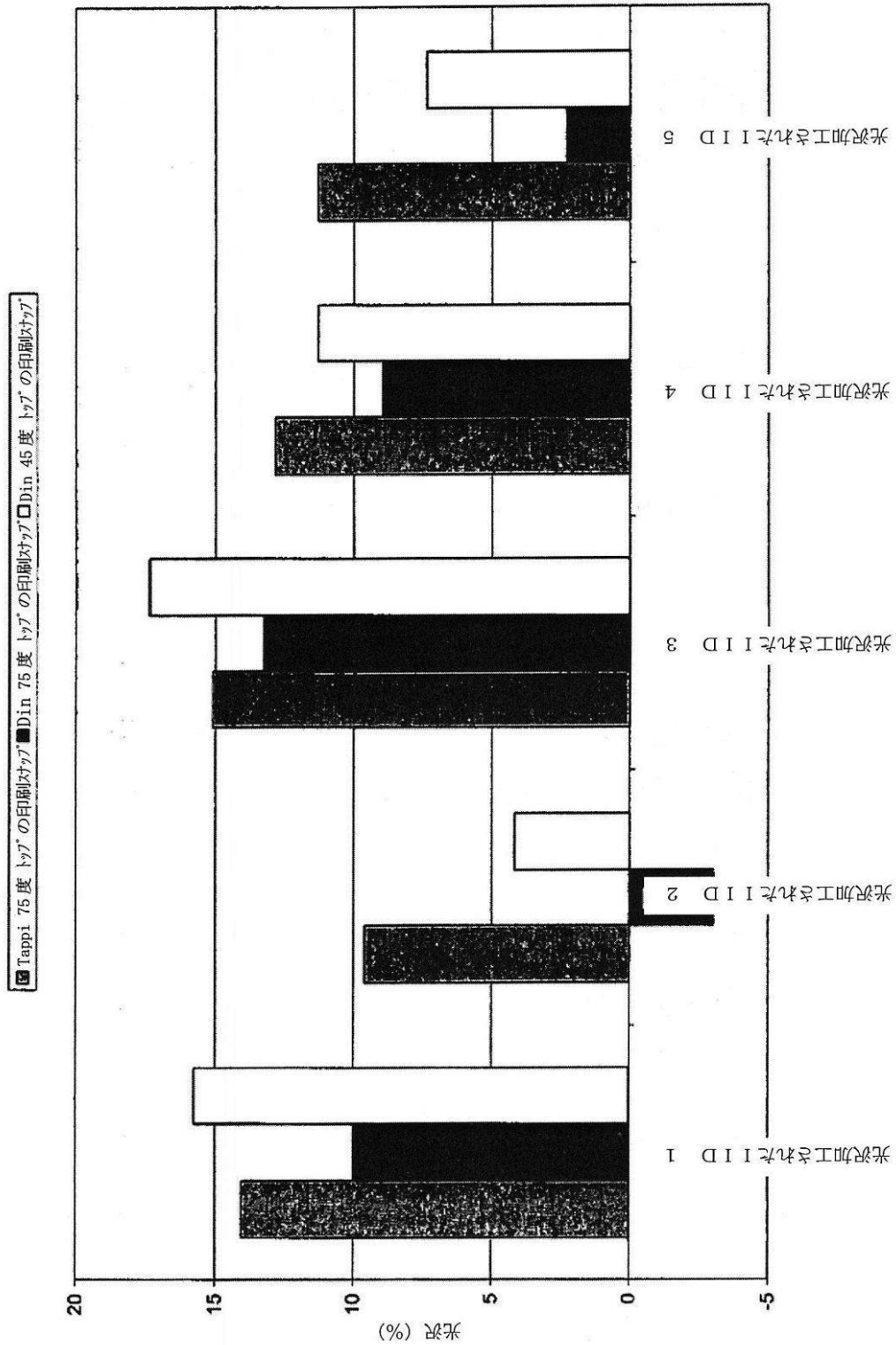
【図 16】



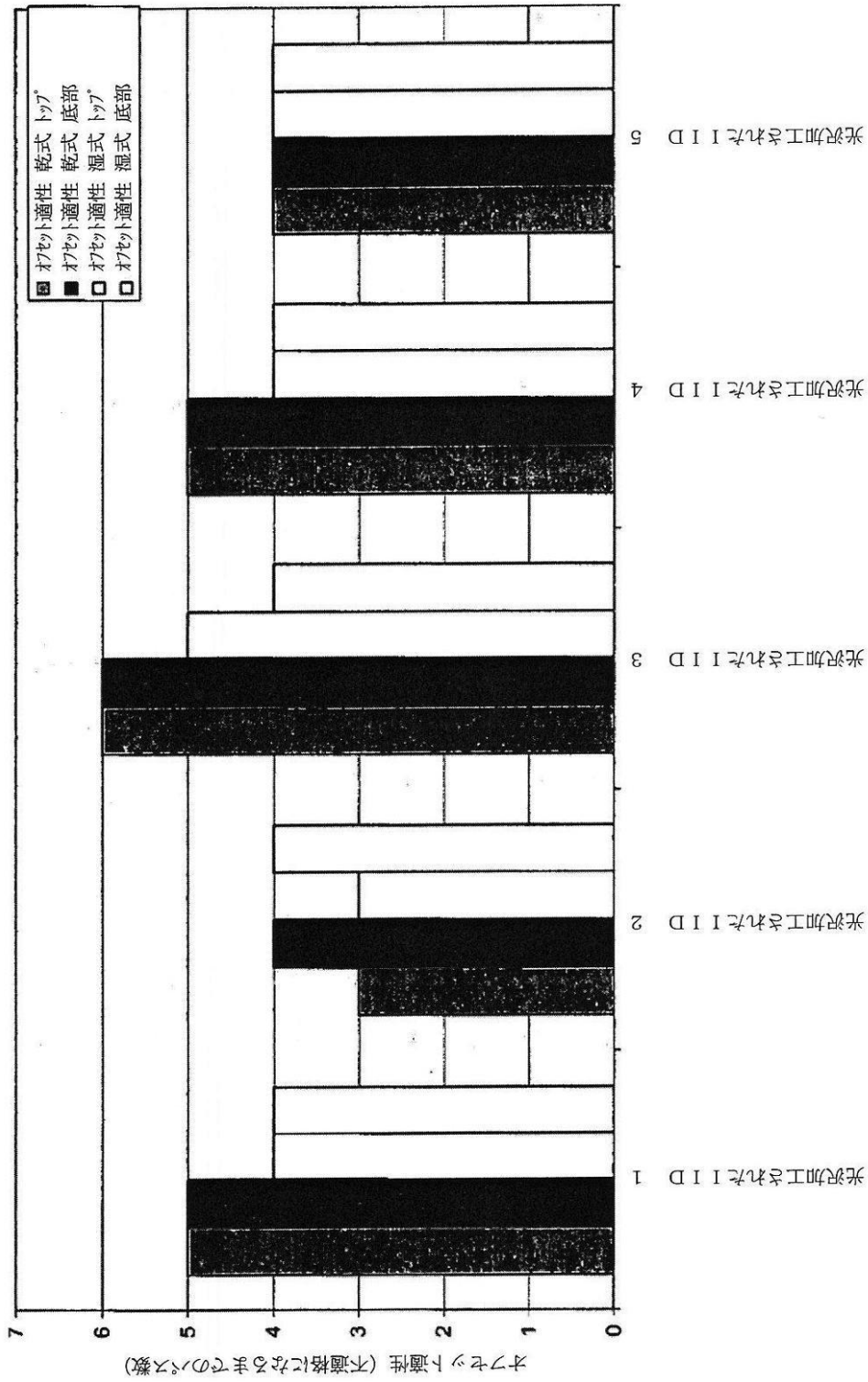
【図 18】



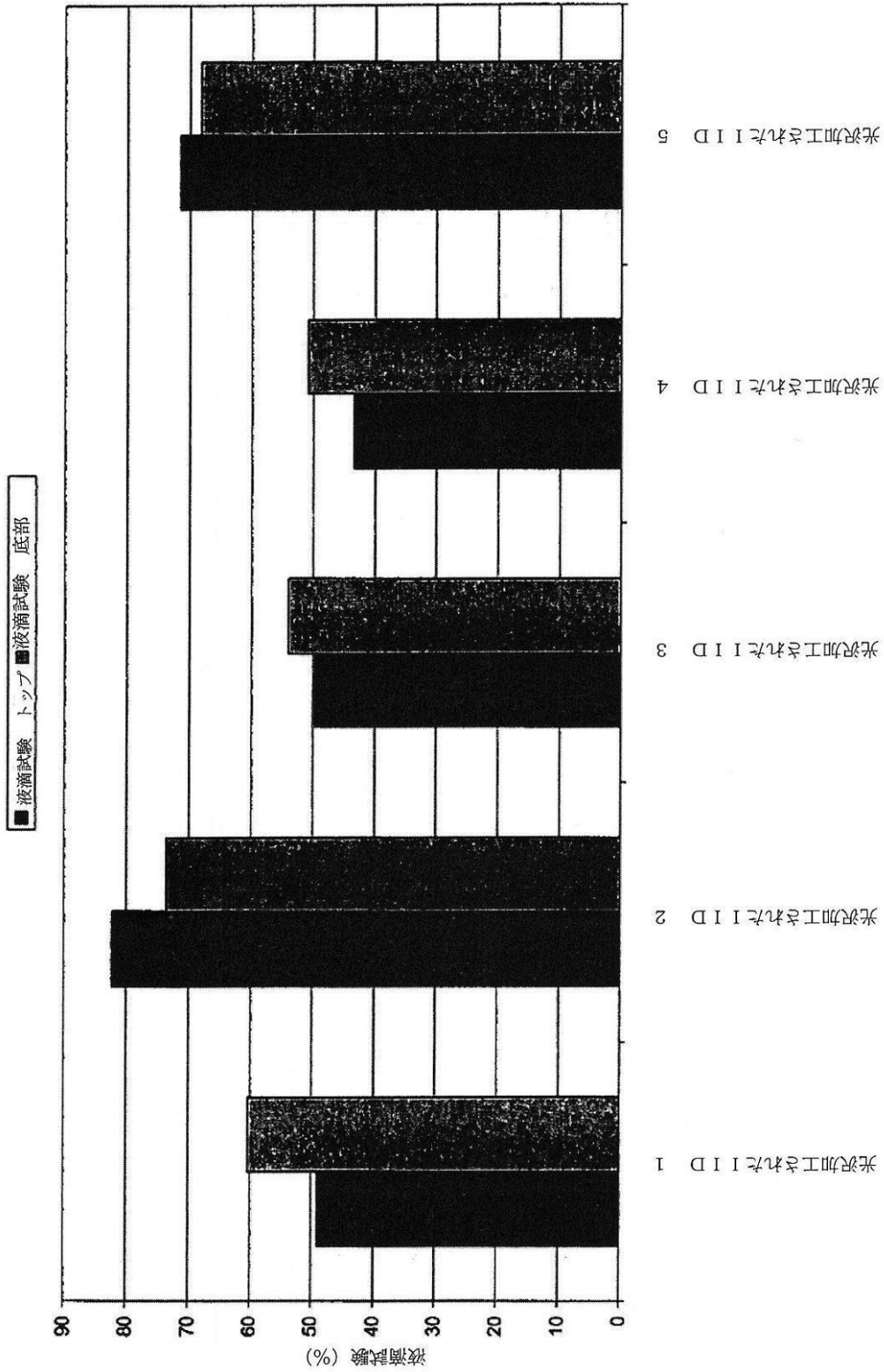
【図 19】



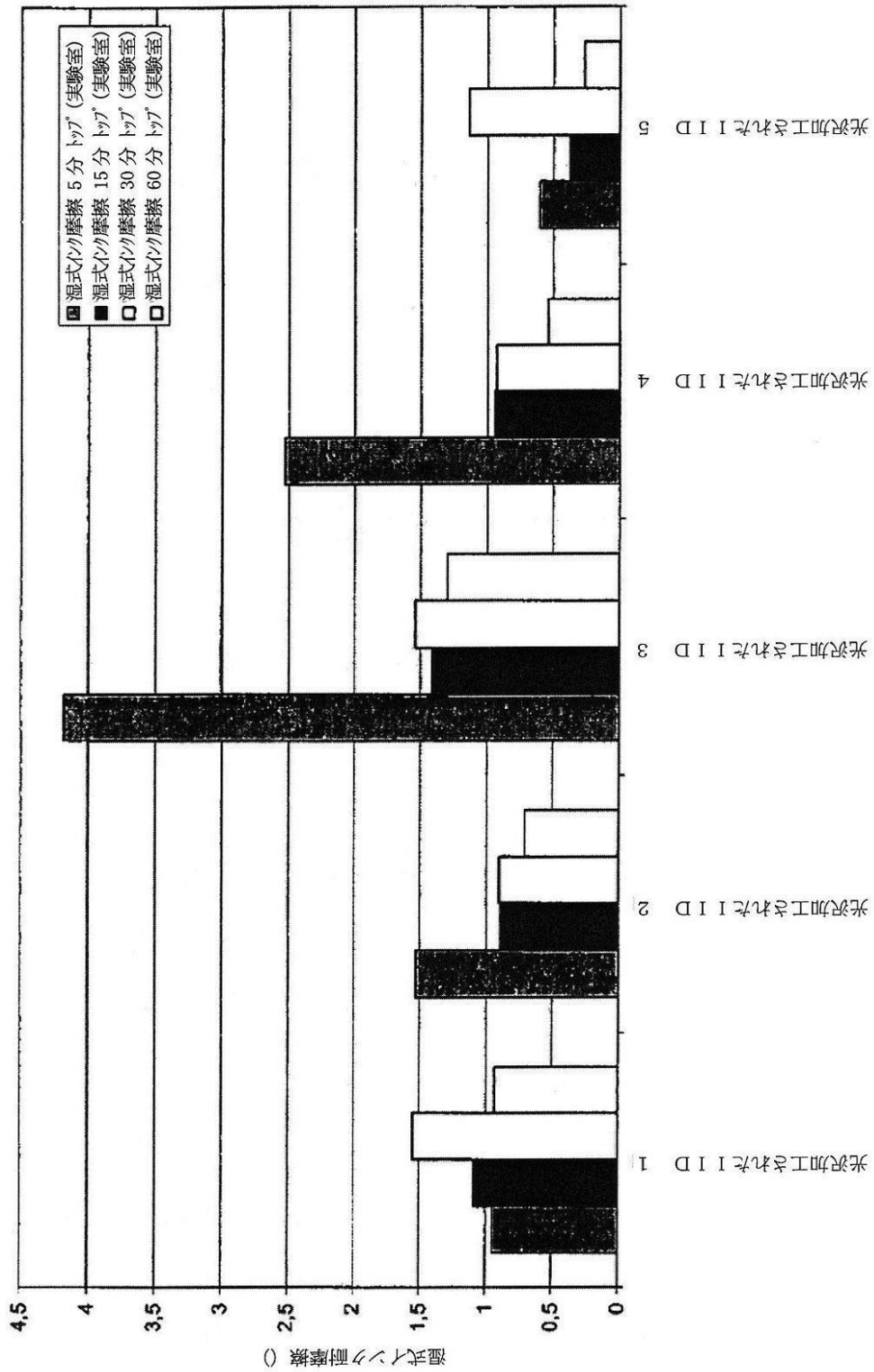
【図 20】



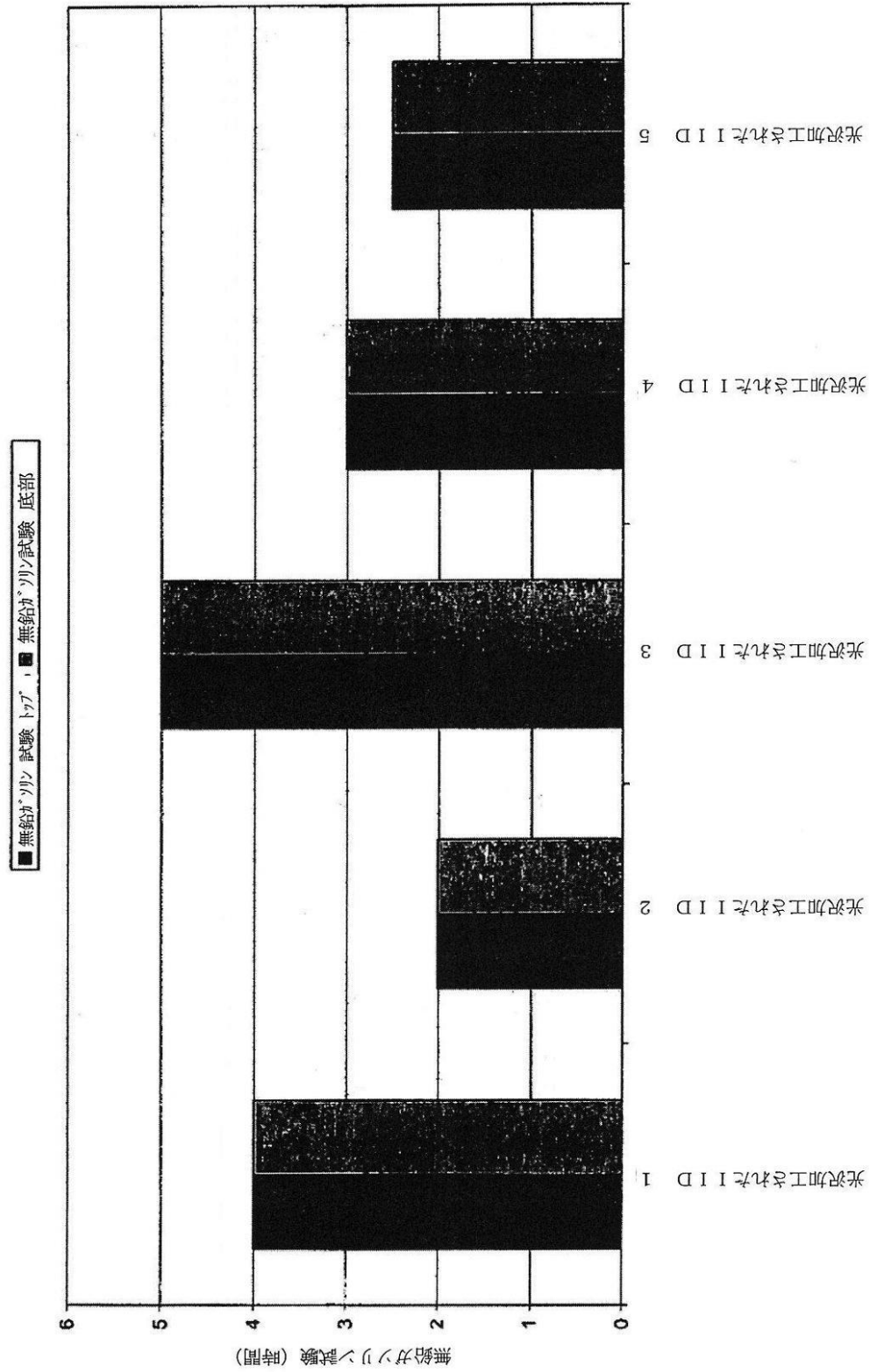
【図 21】



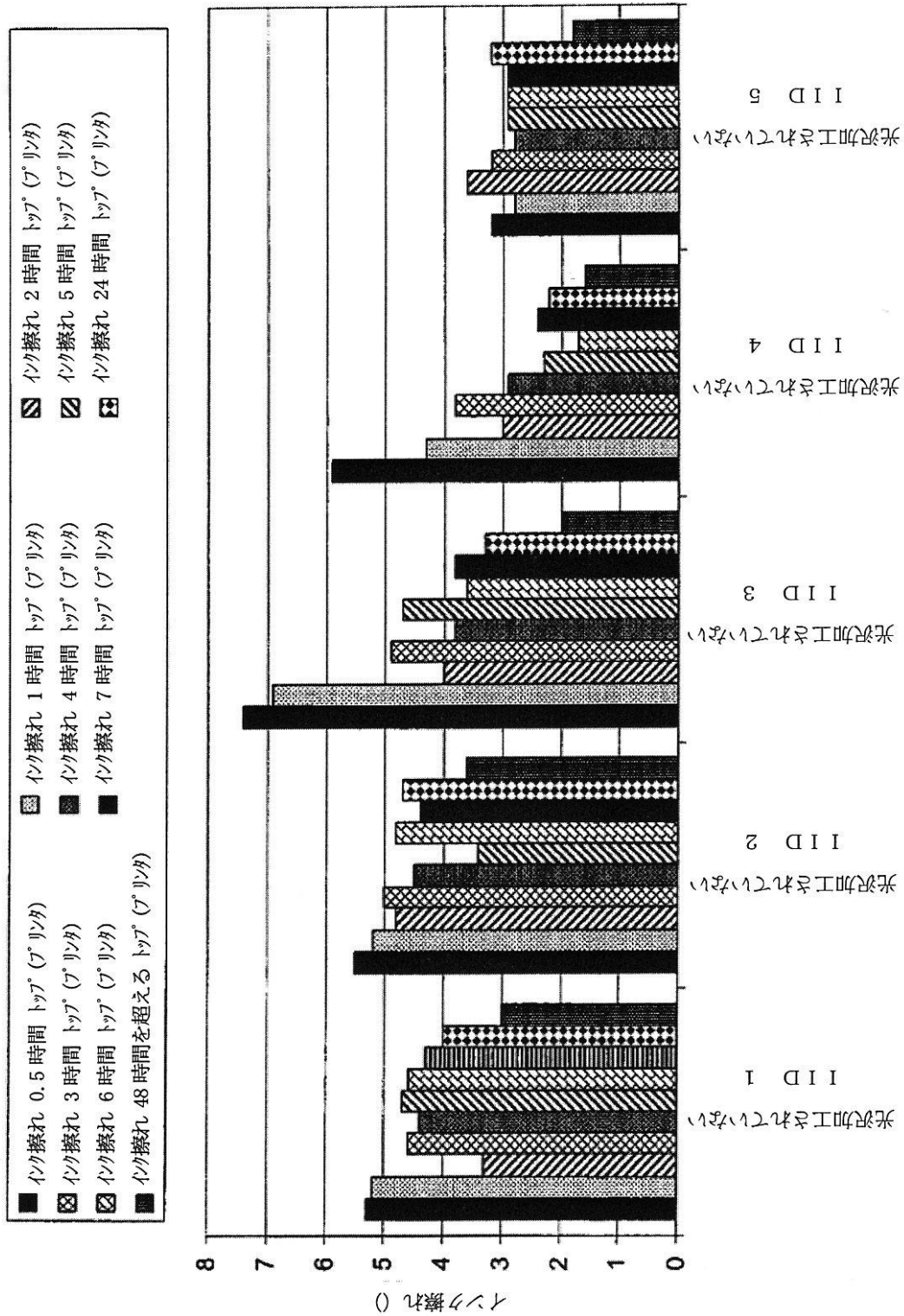
【図 22】



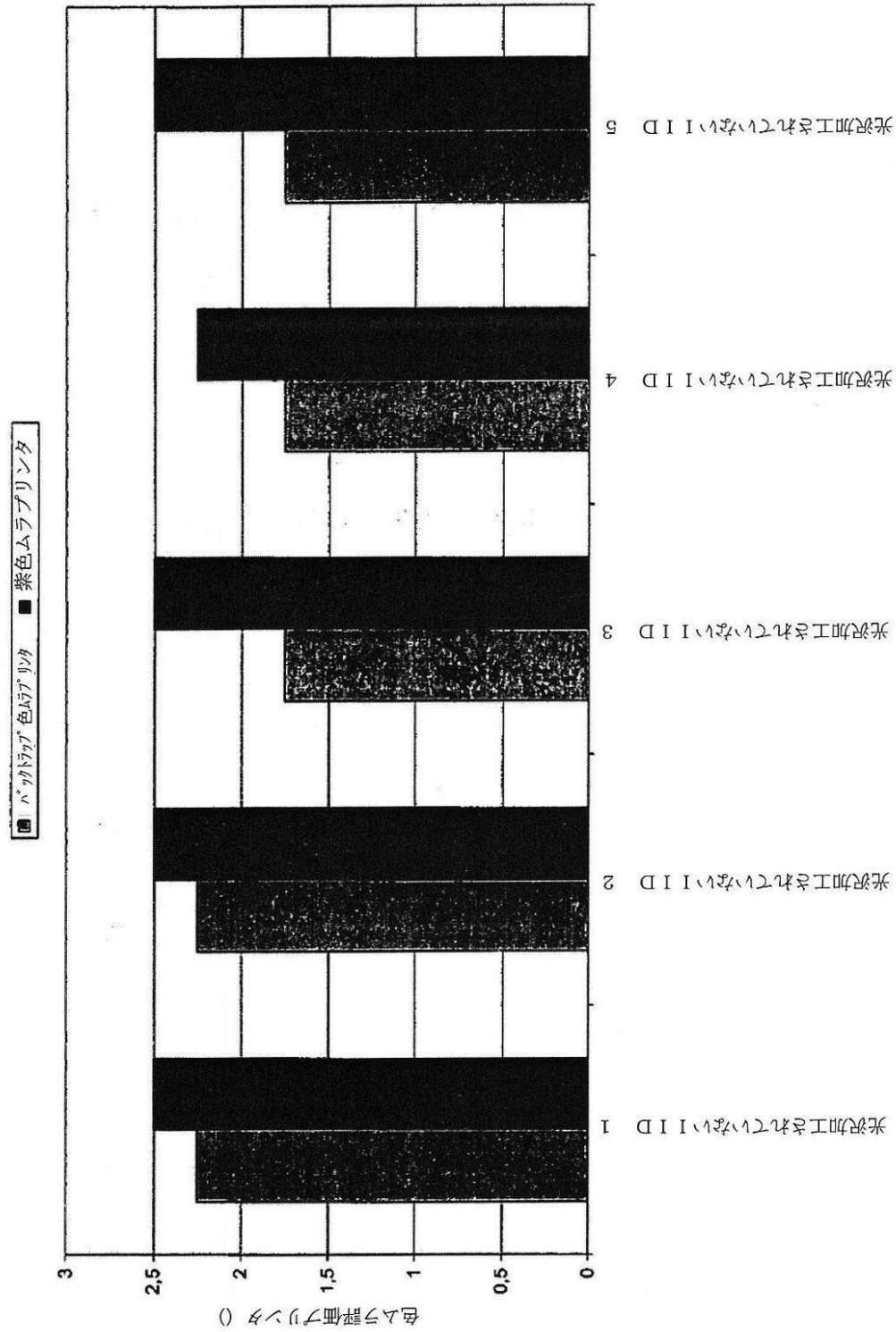
【図 23】



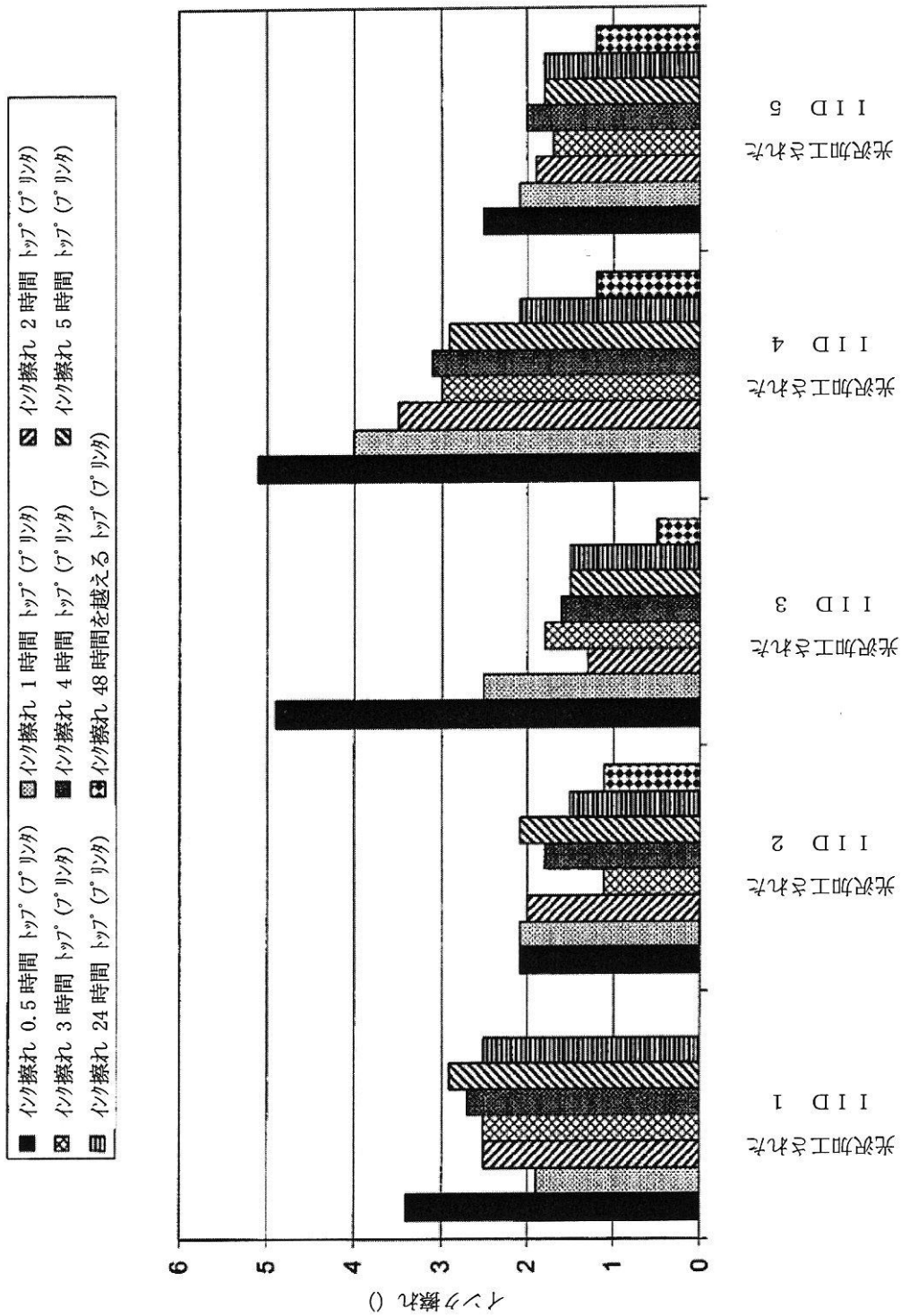
【図 24】



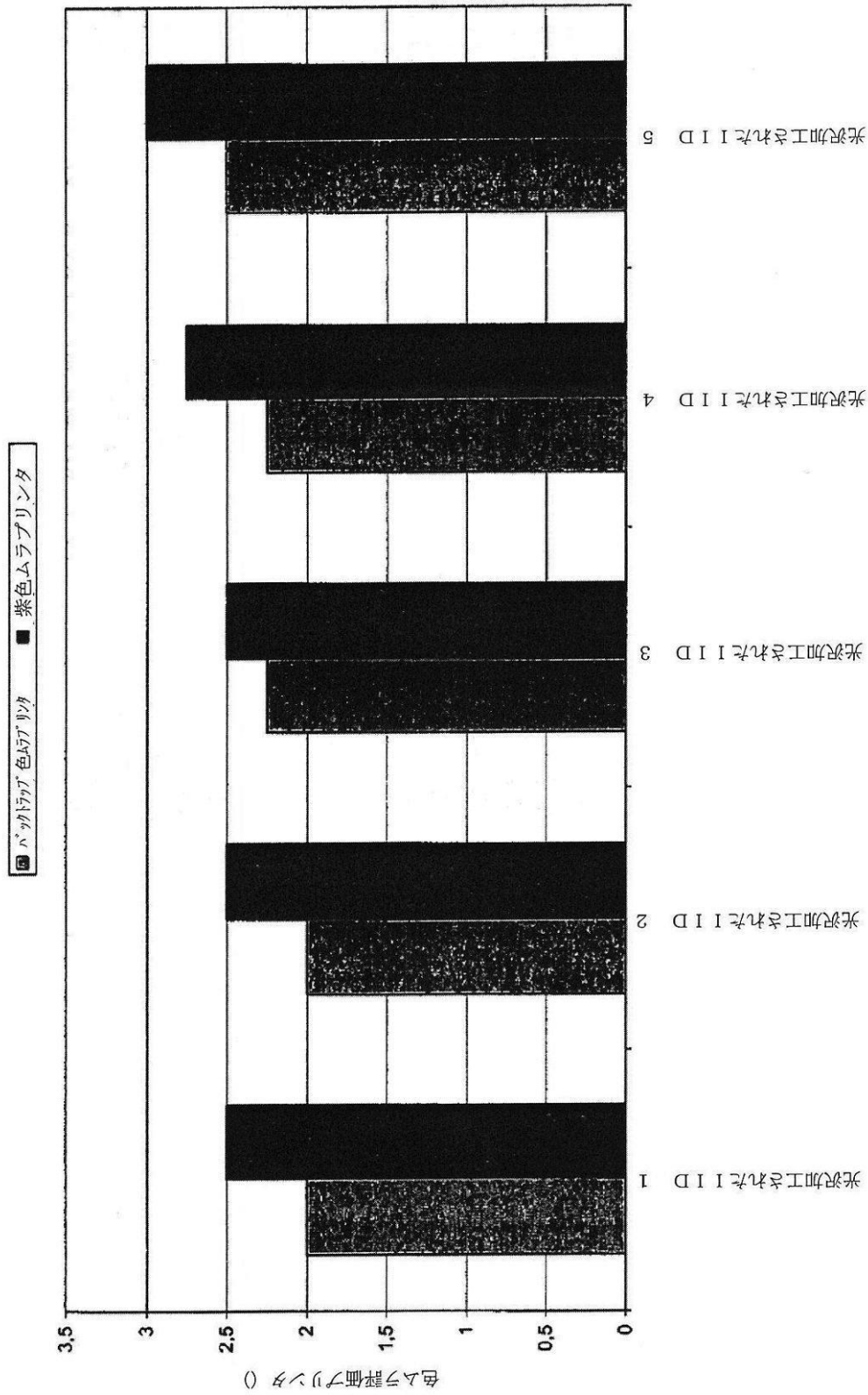
【図 25】



【図 26】

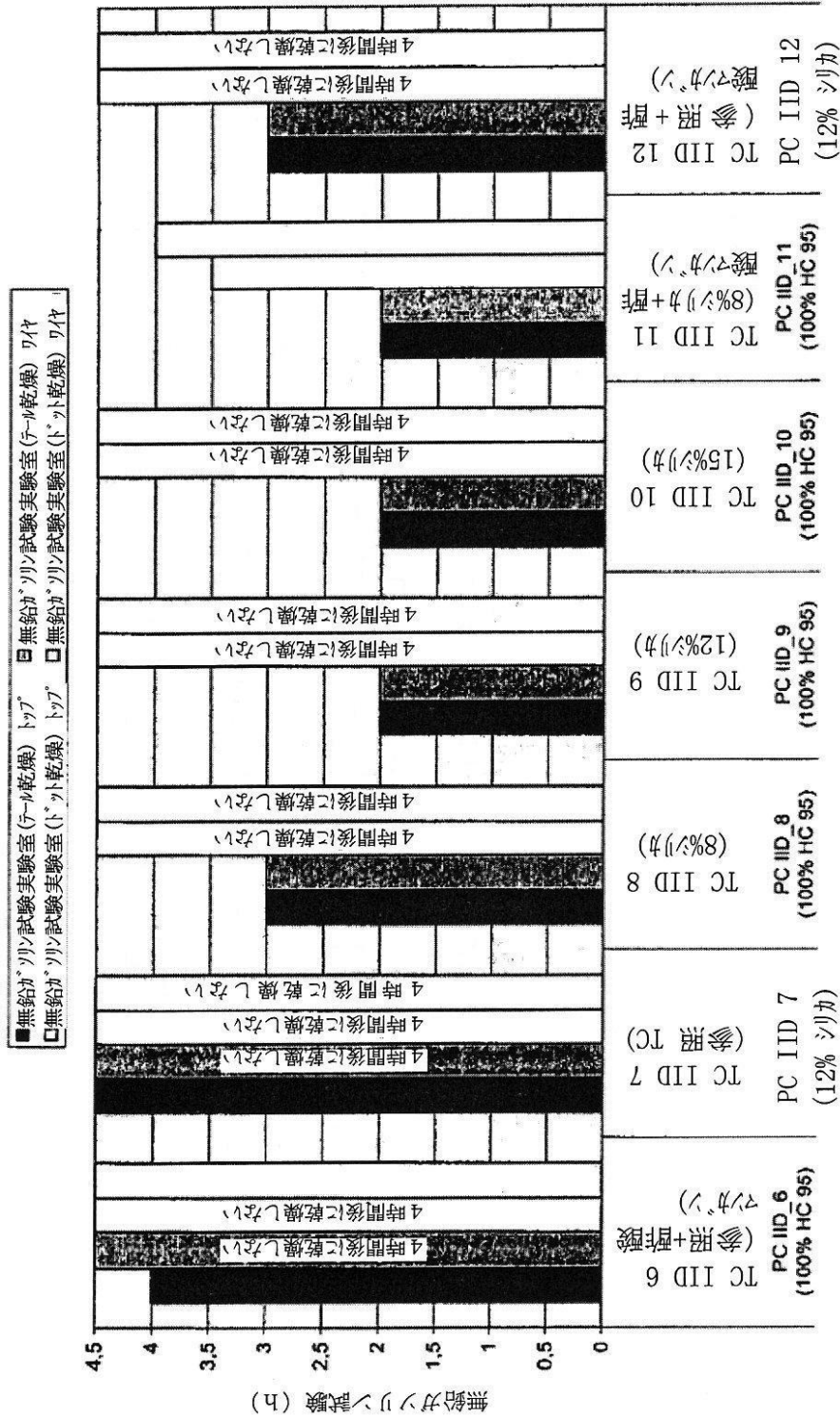


【図 27】



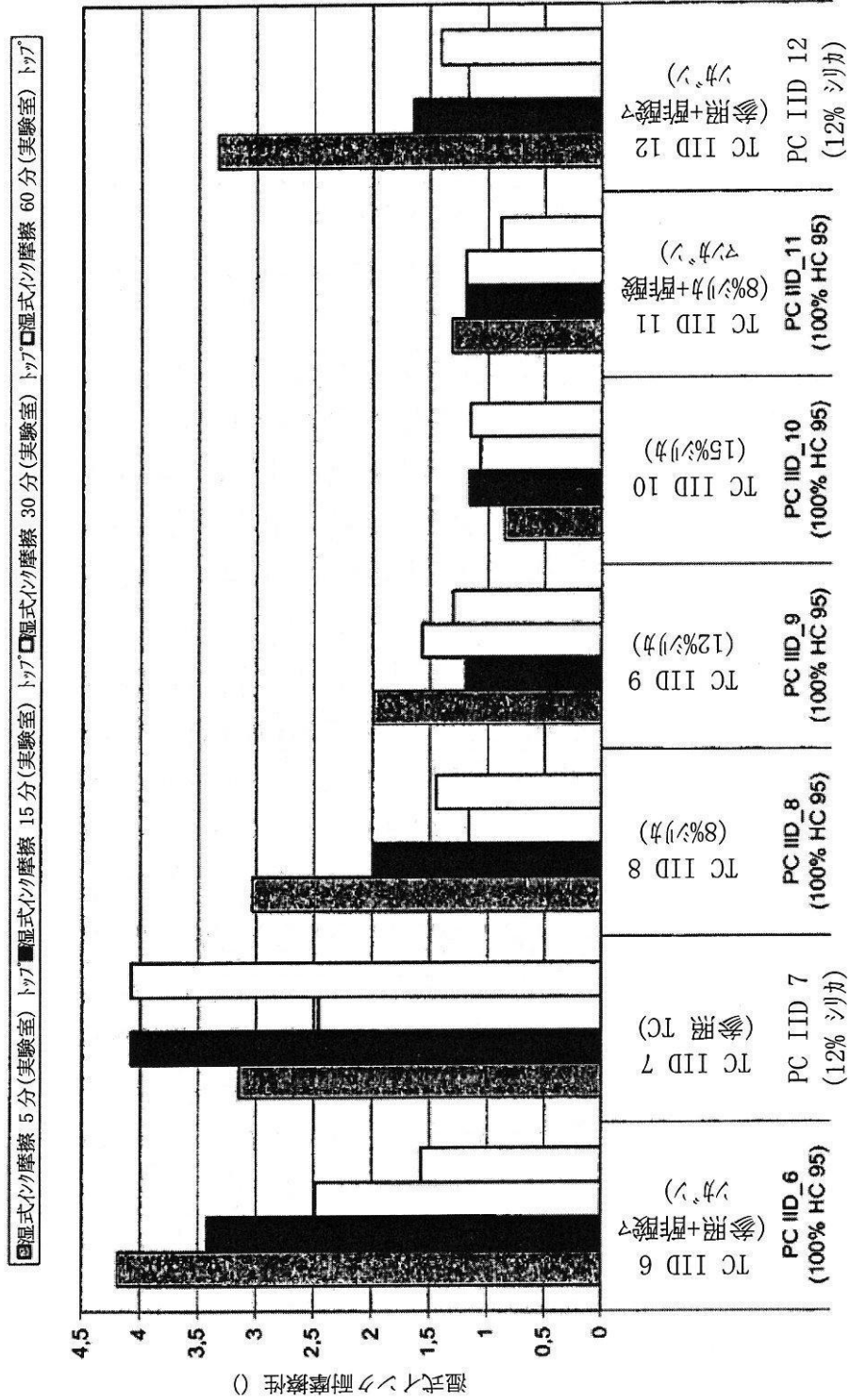
【図 30】

光沢加工されたトップ塗工紙



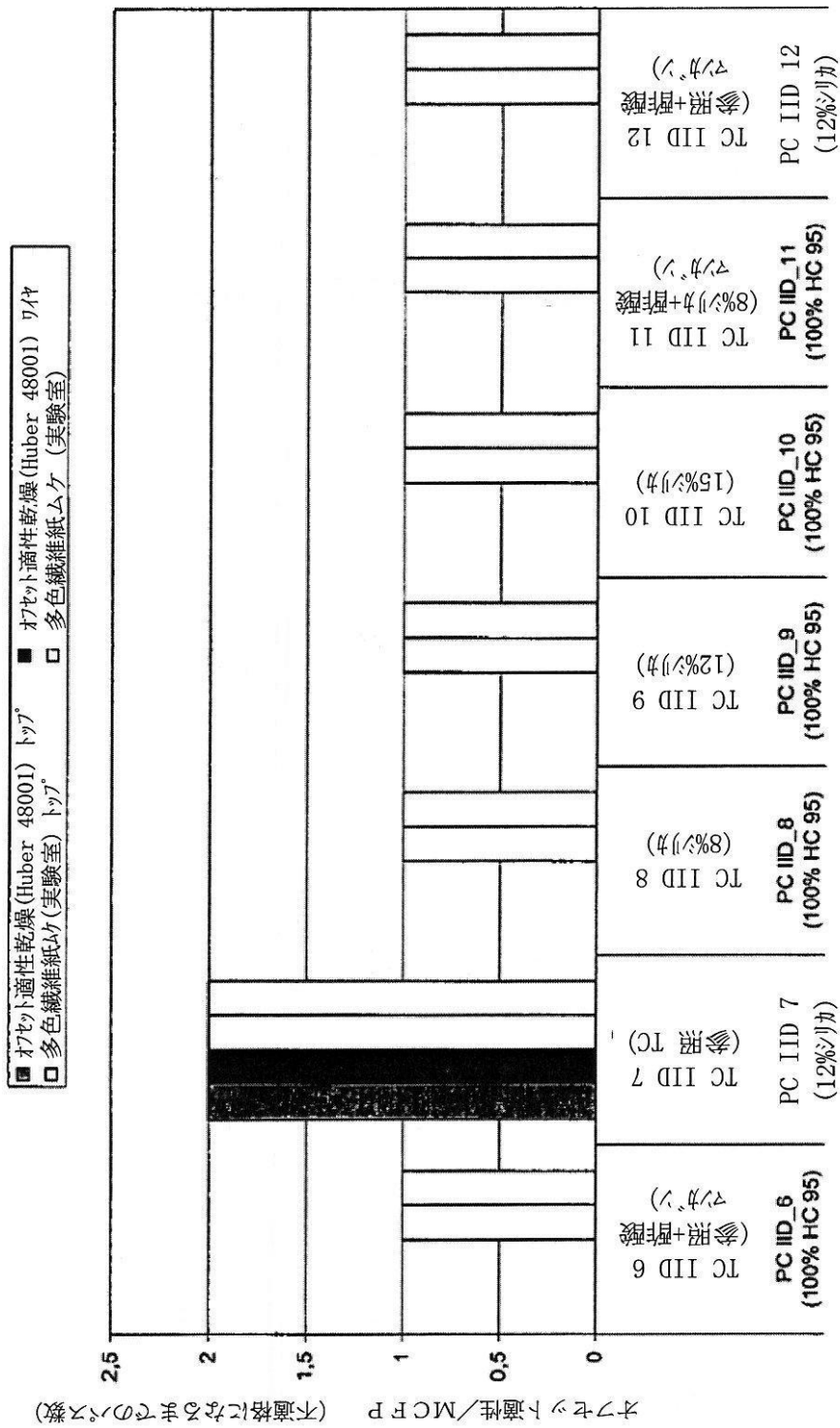
【図 3 1】

光沢加工されたトップ塗工紙



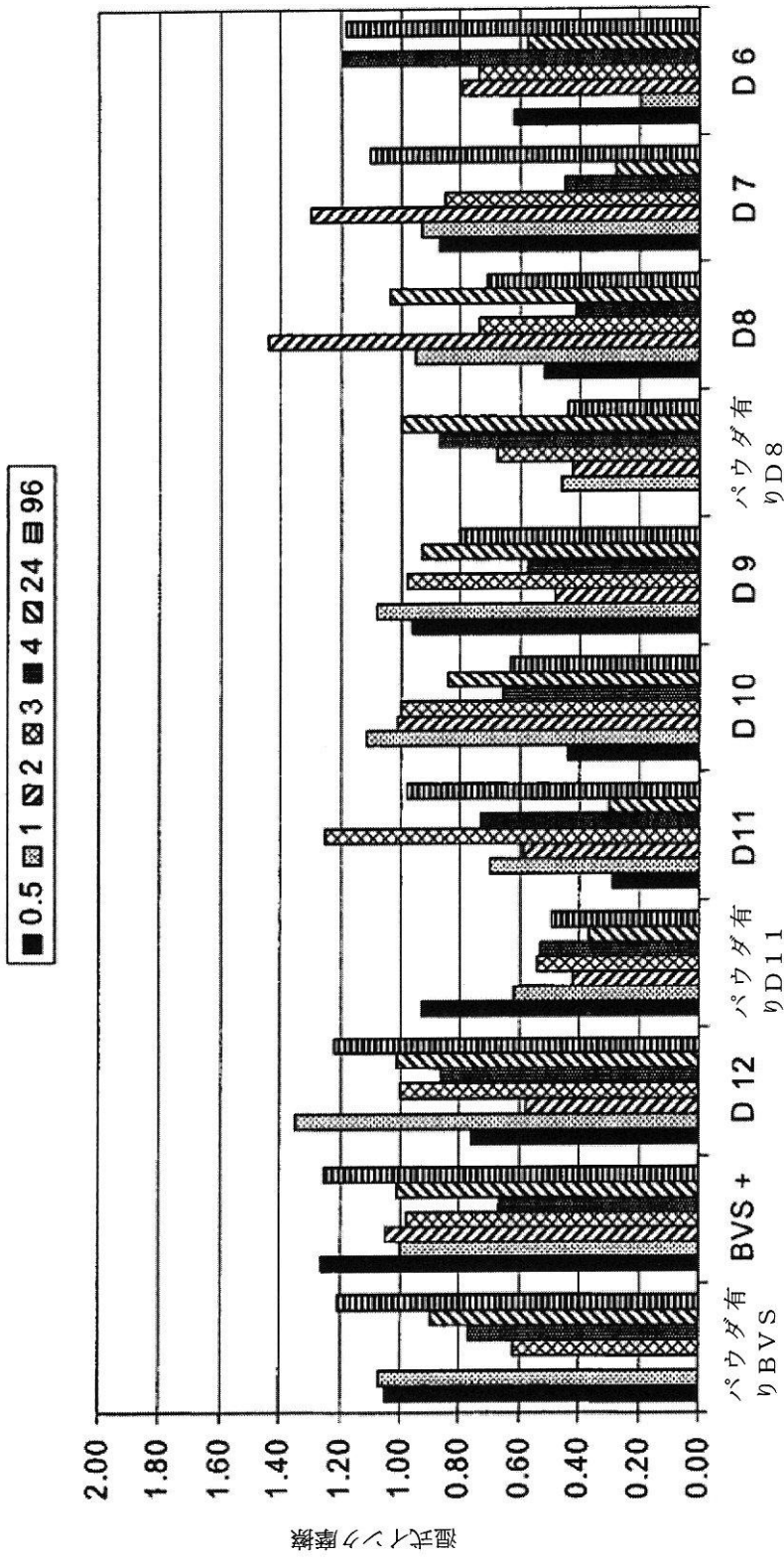
【図 3 4】

光沢加工された トップ塗工紙



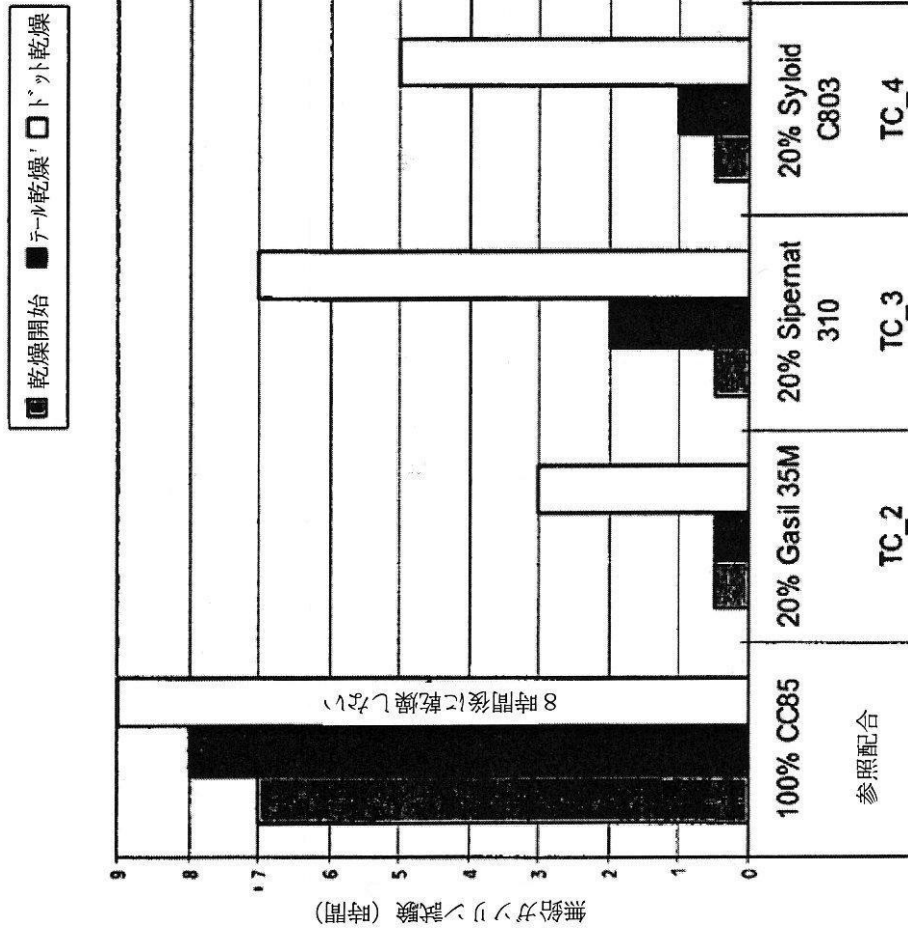
【図 35】

印刷後の時間の関数としての湿式インク摩擦



【図 37】

光沢加工された紙の無鉛ガソリン試験



フロントページの続き

(74)代理人 100142099

弁理士 中山 真一

(74)代理人 100152803

弁理士 今井 哲也

(74)代理人 100154184

弁理士 生富 成一

(72)発明者 ヘーネン, ジャン - ピエール

オランダ国 NL-6 2 4 5 P P イースデン ガスコーニュ 8

(72)発明者 レッシュ, ペーター

オーストリア国 8 0 7 1 ヴァゾルツベルク シュロスシュトラッセ 1

(72)発明者 ショルテ, パート

オランダ国 NL-6 1 3 2 G J ジッタード カロリングンストラート 5

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開平06-280196 (JP, A)

特開2001-254295 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21H 11/00-27/42