

印刷適性向上剤

樹脂化成品事業部 技術開発部 第二グループ

矢野 省一

1. はじめに

オフセットインキに使用されるロジン変性フェノール樹脂は、近年ますます高機能化され、要求される印刷適性を満足するレベルまで到達しつつあるが、いまだ困難な部分が多く残されているのが現状である。さらに、最近の原油価格高騰による原料の値上がりで、石油樹脂等の副成分により樹脂を改質することは困難な状況となっている。そのような部分を補うために使用されるのがインキ用添加剤である。顔料分散、タック調整、乳化調整、粘度調整、乾燥調整、ブロッキング防止、および耐摩擦など目的に応じて非常に多種多様のインキ用添加剤が開発され、使用されている。インキ用添加剤の代表例としては、古くから炭素数 13~18 の高級アルコールが用いられてきたが、ロングランで使用した際には画像部を侵し、版もちが悪くなること、紅インキで白抜けを起こすなどの欠点がある。また高級アルコールそのものの臭気が強いことも環境衛生上問題である。最近では、高分子型の添加剤や顔料の構造に類似した添加剤が開発されているが、一般的に高価であること、および効果を充分発現させるためには比較的高添加量を必要とするなど、コストパフォーマンスの観点では充分とは言い難い。弊社は粗トール油の精留でトール油ロジンとトール油脂肪酸を生産している。トール油ロジンを原料としてロジン変性フェノール樹脂、ロジンエステルをはじめ各種ロジン誘導体を製造している。一方、トール油脂肪酸は二量化、付加、酸化、エステル化、アミド化などの反応を行い、それに対応する誘導体は、ポリアミド、潤滑剤、界面活性剤、各種工業用中間体などに利用されている。今回新たに、これまでに培ってきた脂肪酸の化工技術をインキ用添加剤に応用、展開した。

本稿では、特に分散が困難とされる中性カーボンブラックを用いたオフセットインキに適用可能なインキ用添加剤として印刷適性向上剤を開発したのでここに紹介する。

2. オフセットインキについて

オフセットインキは印刷インキの中では粘度が最も高く、従って顔料分散における分散ベースの粘度も高いことが特長である。図 1 に一般的なオフセットインキの組成を示す。インキ組成のうち、樹脂はコスト、印刷適性、顔料分散性などの観点からロジン変性フェノール樹脂が一般的に使用される。2007 年度 1~12 月の印刷インキ年産量は約 45 万トンで、そのうちオフセットインキは約 17 万トンを占める。オフセットインキ中に含まれる樹脂を約 30% とすれば 5 万トン程度のロジン変性フェノール樹脂が生産・消費されている。ロジン変性フェノール樹脂の原料としてはロジン、多価アルコール、レゾール（アルキルフェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物）の主要三成分から合成されるが、機能を高めるため

顔料(10~25%)	⇒ 黄・紅・藍・墨
樹脂(25~35%)	⇒ ロジン変性フェノール樹脂
溶剤(25~40%)	⇒ ナフテン・パラフィン系石油溶剤
乾性油(5~40%)	⇒ 亜麻仁油、大豆油
添加剤(~10%)	⇒ 耐摩擦剤、乾燥剤、ゲル化剤他

図1. オフセットインキの一般組成

に反応条件の制御、触媒の添加、二塩基酸あるいは石油樹脂による変性などが行われる。図2にロジン変性フェノール樹脂の基本構造を示すが、一般的には樹脂性状である分子量、粘度、溶解性、酸価を調整することで、ユーザーの要求に応じた樹脂に仕上げる。

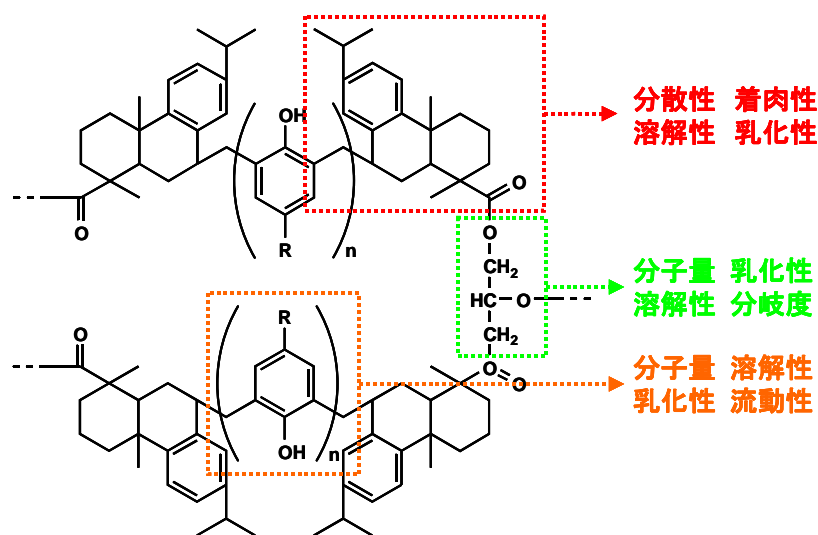


図2. ロジン変性フェノール樹脂

3. 印刷適性向上剤

これまで、印刷インキ用のカーボンブラックは光沢および着色力を向上させるために表面を薬品で処理した酸性カーボンブラックが一般に使用されてきた。一方、コストダウン等を目的として中性カーボンブラックへの移行が検討されているが、表面に官能基が少なくビヒクルとの親和性が低いことなどにより、そのままでは印刷インキへは適用が困難である。中性カーボンブラック用の分散剤としては、新聞インキ等ではギルソナイトなどの樹脂が使用されてはいるが、性能的には充分とは言えない。そこで、このたび印刷適性向上剤を開発するにあたり、①印刷効果（光沢・濃度）の向上、②乳化安定性の向上、③

他の印刷適性に悪影響を及ぼさないこと、④少量添加での効果発現、を念頭に検討を行った。

本稿では開発品のうち、2種の印刷適性向上剤を紹介する。試作品A、試作品Bの性状を表1に示すが、基本的には脂肪酸誘導体からなる構造であり、構造を制御するため適度に変性を加えている。すなわち、ビヒクルおよび顔料に対する親和性を向上させるため、開発品は脂肪酸基、カルボキシル基、水酸基、分岐構造等を導入している。今回紹介する試作品Aは官能基としてカルボキシル基、試作品Bは水酸基を有する。そのため、顔料粒子表面へのビヒクル層形成が促進され、顔料分散性、印刷効果、乳化安定性が向上するものと期待している。また、ハンドリングの面では両試作品とも比較的低粘度であり、取り扱いが容易である。

表1. 印刷適性向上剤の性状

	試作品A	試作品B
色数(G)	18	10
粘度(G)	F	S-T
特長	カルボキシル基 直鎖構造 低粘度	水酸基 分岐構造 オリゴマー

以下に、試作品の性能評価として、インキ用顔料の中で最も分散が困難な中性カーボンブラックを選び、枚葉インキに適用した例について紹介する。

4. 顔料分散への効果

三本ロールでインキを調製する際の中性カーボンブラックの分散性に及ぼす影響を確認するために、試作品をインキ配合時に添加し、評価を行った。表2にゲルワニス組成、表3に分散時でのインキ配合および分散時間、インキの粘度を示す。中性カーボンブラックは三菱化学(株)製 RCF#52、ロジン変性フェノール樹脂は弊社のハリフェノール P-750（酸価20、粘度Z6、ヘキサントレランス5g/g、平均分子量約9万）を使用した。市販添加剤はインキ用添加剤として実績のあるノニオン系界面活性剤を使用した。表2の配合で、クッキングを行いゲルワニスを調製した。

表3のインキ配合でプレミクスした後、微粒子化のため三本ロールを通過させる。三本ロールに通す際、1パスごとにパス時間を計測した。パスは3回とし、3パス目のインキはペーパークロマトグラフィー¹⁾により顔料分散性を評価した。インキ5gにTHF（テトラヒドロフラン）50gを加えて溶かし、展開槽に移して槽内をTHFの蒸気で飽和させる。ろ紙を1cm浸けて10cmまで展開する。分散性の悪いインキは粗大粒子が多いため展開距離が小さくなる。結果を表3に示すが、試作品A、試作品Bともにブランクよりもパス時間が短縮されている。一方、市販添加剤はパス時間が長くなっている。3パス目のラレー粘度は試作

品A、試作品Bともにブランクよりも高く、降伏値は小さくなっている。図3にペーパークロマトグラフィーの結果を示すが、明らかに試作品A、および試作品Bはブランクおよび市販添加剤よりも色素の展開距離が長いことを確認した。

表2. ゲルワニス組成

	重量部
ロジン変性フェノール樹脂	43.0
大豆油	20.0
AFソルベント6号	37.0
ALCH	0.5
BHT	0.1
ラレー粘度 (25°C、Poise)	320
降伏値 (dynes/cm ²)	1870

表3. 分散時インキ配合・分散時間短縮効果

	ブランク	市販添加剤		試作品A		試作品B	
	重量部						
中性カーボンブラック	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
ゲルワニス	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
印刷適性向上剤 (市販添加剤)	—	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
AFソルベント6号	1.0	0.5	—	0.5	—	0.5	—
1パス (sec)	344	363	372	312	301	325	322
2パス	430	467	494	397	389	423	405
3パス	473	509	547	426	418	463	444
ラレー粘度 (25°C、Poise)	321	552	408	474	573	396	451
降伏値 (dynes/cm ²)	10280	4970	6310	7590	7630	8700	7590

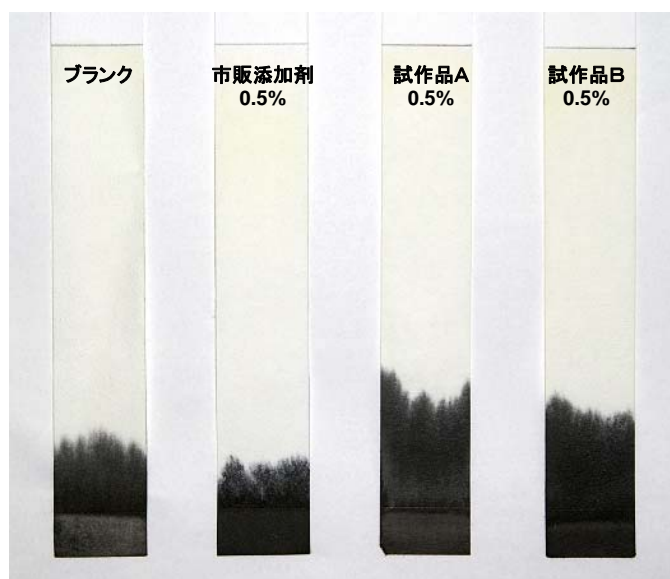


図3. 顔料分散性(3パス目)

以上のことから、開発した印刷適性向上剤を分散時に少量添加するだけで分散性が向上し、かつ分散時間の短縮効果があることがわかった。分散工程がオフセットインキを製造する上で最もエネルギーと時間を要する²⁾といわれており、開発した印刷適性向上剤の添加により生産コストの低減につながる可能性がある。

5. 印刷適性・分散安定性への効果

三本ロール通過後、ワニス、AF 溶剤を加えながらタックとフローを調整し枚葉インキを作成した（表4）。

表4. 枚葉インキ組成・性状

	ブランク	市販添加剤		試作品A		試作品B	
	重量部						
中性カーボンブラック	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
ゲルワニス	75.5	76.0	76.0	75.5	75.0	75.5	75.0
AFソルベント6号	6.5	5.5	5.0	6.0	6.0	6.0	6.0
印刷適性向上剤(市販添加剤)	—	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
ナフテン酸コバルト	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
タック(29°C・400rpm・60sec)	10.7	10.8	10.7	10.6	10.5	10.6	10.7
フロー(25°C) 60s	18.2	18.1	18.2	18.3	18.5	18.4	18.3
スロープ	4.1	3.8	3.8	4.2	4.2	4.2	4.1
IC	11.0	11.3	11.4	10.8	11.1	10.9	11.1
ラレー粘度(25°C、Poise)	232	228	222	194	199	234	242
降伏値(dynes/cm ²)	2200	2260	1830	2390	2000	2130	2060

表5. 印刷適性評価結果

	ブランク	市販添加剤		試作品A		試作品B	
		0.5%	1.0%	0.5%	1.0%	0.5%	1.0%
光沢(60°-60°)	91.5	92.0	94.2	94.3	95.7	95.0	96.7
原紙光沢	53.6						
濃度	2.08	2.10	2.12	2.19	2.23	2.16	2.20
セット性(分、4分割ロール、0.1cc)	25	30	35	25	30	25	30
耐ブロッキング(優5⇔劣1)	3	3	1	3	3	3	3
ミスチング性(優5⇔劣1)	3	1	1	3	2	2	2
顔料分散性(Rf)	0.51	0.49	0.59	0.64	0.77	0.60	0.68

試験項目としては光沢・濃度、セット性、耐ブロッキング、ミスチング、分散安定性、リソトニック乳化試験および表面張力を評価した。表5に印刷適性評価結果を示す。

試作品の添加によりブランクよりも3~5ポイントの光沢値の向上と濃度の向上が認められる。試作品の添加により光沢が向上することから、インキ膜表面の平滑性に優れていることが推定される。

また、試作品を添加することによるインキの乾燥性への影響を調べるため、セット性(裏移り)を評価した。試作品0.5%添加でブランクと同等、1%添加ではやや劣る傾向が認め

られたが許容範囲内と考えられる。さらにインキの乾燥性評価として耐ブロッキング性（0.4cc、40℃、4kg f/cm²、12時間）も評価した。その結果、添加量に関係なくブランクとほぼ同等の結果であった。

印刷中にインキがローラーから霧状に飛散する現象をミスチングと呼んでいるが、単なる遠心力によって飛散するのではなく、2本以上のローラーの回転の組み合わせで大きなずり応力が生じ、インキの分裂、転移が行われて起こる現象のことをいう³⁾。試作品の添加によるミスチングに及ぼす影響（40℃、2000rpm/2分、2カップ）を図4に示すが、試作品を添加することにより、ブランクよりもやや劣る傾向ではあるが、市販添加剤に比べれば、幾分抑えられている。

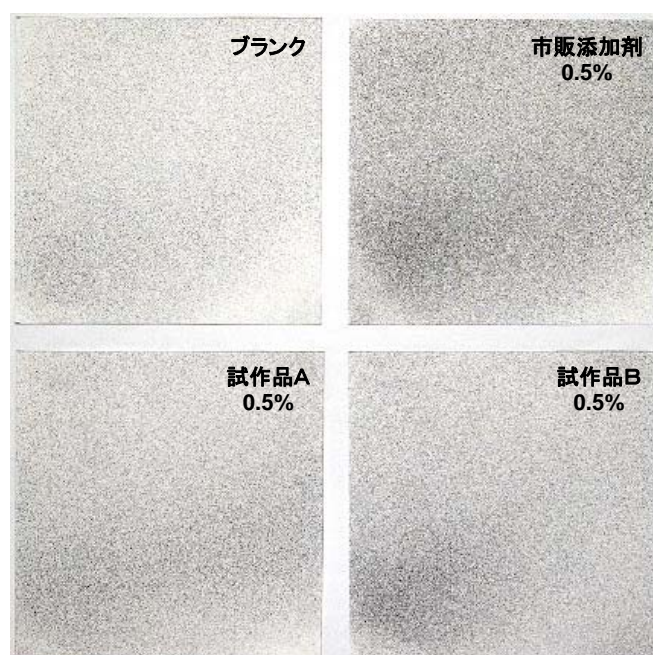


図4. ミスチングテスト

インキの分散安定性はペーパークロマトグラフィーにより評価を行った。表5にその結果を示しているが、Rfとは色素の移動距離をTHFの移動距離（10cm）で割った値であり、値が大きいほど分散安定性が良好であることを示す。試作品Aあるいは試作品Bを添加して作成したインキのRf値はブランクおよび市販添加剤よりも充分大きく、良好な分散状態を保持していることがわかる。

6. インキと水のバランス（乳化性の評価）

オフセット印刷時、インキと湿し水が混合しW/Oのエマルジョンを形成する。乳化の進行によってインキのフローやタックが変化し印刷適性を失ったり、乾燥を遅らせる。さら

にエマルションが反転して O/W になったときは、湿し水の中に細かく分散し、浮き汚れや地汚れの原因となる。インキ／水のバランスはオフセットインキにとって非常に重要な性質の一つである。試作品の添加にインキ／水のバランスに及ぼす影響はリソトロンニック乳化試験装置を用いて確認した。図5にトルクカーブを示す。

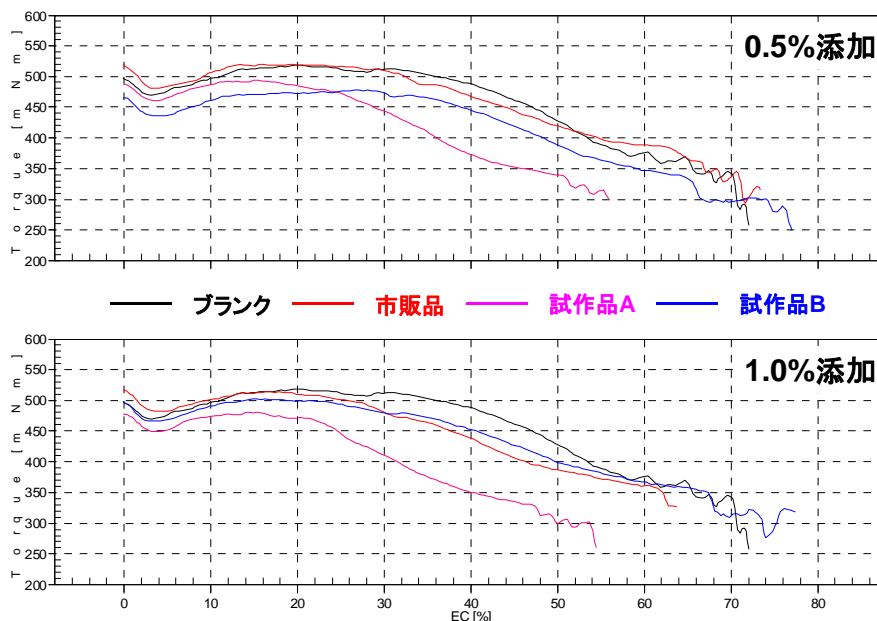


図5. リソトロンニック乳化試験(40°C・1200rpm・精製水4ml/min)

試料カップに入れたインキを攪拌しながら水を滴下すると、トルクが低下し最小トルク値 (Tmin) を示す。水の滴下を継続すると、トルク値は段々上昇し、最大トルク値 (Tmax) を示す。さらに滴下を続けると、インキから水が弾け出し、急激にトルクの低下が見られカーブが不安定になってくる。試作品を添加したインキはブランクに対して水が切れる傾向が認められる。乳化によるトルクの変動もわずかであることが観察される。表6に最大乳化率 (%) とトルク上昇率 (%、 $(T_{max}-T_{min}) / T_{min} \times 100$) をまとめた。その結果、特に試作品Aを加えた場合、ブランクに比べ最大乳化率は約 20%、トルク上昇率は 3%以上の低下であり、乳化後もほぼ調子の安定したインキであることが推定される。

表6. インキ／水のバランス

	ブランク	市販添加剤		試作品A		試作品B	
		0.5%	1.0%	0.5%	1.0%	0.5%	1.0%
最大乳化率(%)	70.0	72.0	62.0	52.0	48.0	66.0	68.0
トルク上昇率(%)	10.6	8.3	7.3	7.2	6.7	9.7	7.5
表面張力(mN/m)	60.0	60.0	60.0	60.0	57.9	60.0	59.6

インキが湿し水にブリードしやすいと非画線ブラン残りに不利であるため、試作品の添

加によるインキの湿し水へのブリードを観察した。所定濃度のイソプロピルアルコール水溶液へのインキのブリードを観察し、ブリードが観察されないイソプロピルアルコール水溶液の濃度からウィルヘルミー法の表面張力に換算した。その結果を表6に示す。試作品を0.5%添加した場合、表面張力を低下させることはなく、1.0%添加すると試作品A、Bともに若干の低下が見られるものの、その値はわずかであり、ブリードへの影響は少ないと思われる。

7. まとめ

脂肪酸誘導体を基本骨格とする印刷適性向上剤を開発し、中性カーボンブラックを使用した枚葉インキにてその性能評価を行った。その結果、以下の効果が得られた。

- ①三本ロールによる微粒化工程時間の短縮、顔料分散性の向上を確認した。
- ②光沢・濃度は向上し、ミスチング・セット等の印刷適性に大きな悪影響を及ぼすことはなかった。
- ③乳化性は水が切れる方向に働くこと、乳化によるトルク変動が少ないことから乳化調整剤としての機能も有することがわかった。
- ④インキ中に0.5%程度の少量添加で、湿し水へブリードする悪影響もなく、印刷インキの適性向上効果を発現することがわかった。

8. おわりに

本稿では開発した印刷適性向上剤のうちの2種類について紹介した。構造が異なる各種の印刷適性向上剤あるいは他色での評価結果については、紙面都合上割愛した。別の機会に紹介したい。また、タイヤ用カーボンブラックのオフセットインキへの適用にも今回開発した印刷適性向上剤は適用可能と考えている。さらに、オフセットインキだけでなく、カーボンブラックを用いる塗料分野にも応用可能と考えている。

今後もデータの蓄積を重ね、継続して開発を進めていく所存である。

引用文献

- 1) 阿部卓暁：第16回顔料分散講座要旨集、p36、色材協会関東支部顔料部会 (2007)
- 2) 高瀬真澄：印刷インキ講座要旨集、p42、色材協会関東支部 (2004)
- 3) 口正二郎著：色材入門、p199、米田出版