

環境調和型印刷インキ用樹脂への取り組み

Development of Ink Resin Compatible with Environment

大川内啓至郎 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 樹脂・化成品開発室
Keijiro Ohkawachi Resins & Tall Oil Products Development, R&D Center, R&D Company



1 はじめに

近年、地球温暖化や酸性雨、オゾン層破壊等、多くの環境問題が指摘されている。これら環境問題の解決は、地球存続という観点から非常に重要かつ困難な課題である。

環境問題解決に向け、国際的には京都議定書（1997年）が採択され、国内においてもバイオマス活用推進基本法（2009年）や大気汚染防止法の改正（2004年）等、積極的な取り組みが行われている¹⁾。このような法的な取り組みも非常に重要であるが、法的規制が設けられていることの有無に関わらず、各国や各企業、各個人が環境保全という高い倫理観を持ち、環境問題解決に取り組むことが、最も重要であると考えられている。

当社においては、「自然の恵みをくらしに活かす」を企業理念に掲げ、さまざまな環境調和型製品の開発にチャレンジし、社会に提供してきた。本稿では、現在開発中の環境調和型印刷インキ用樹脂を紹介する。

2 オフセット印刷インキ用樹脂について

オフセット印刷インキは、一般的に図1のような組成から構成されている²⁾。使用される樹脂は、ロジン変性フェ

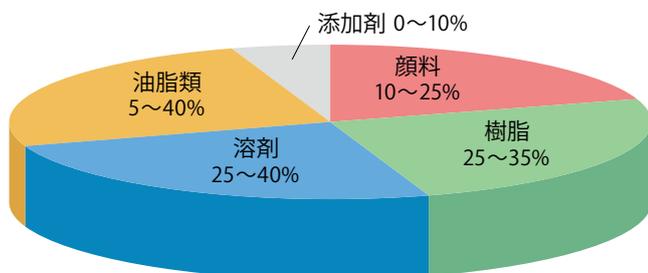


図1 オフセット印刷インキ組成

ノール樹脂が一般的である。ロジン変性フェノール樹脂とは、ロジン、アルキルフェノール、ホルムアルデヒド、多価アルコールを使用して合成された樹脂であり、オフセット印刷インキ用樹脂として長年使用されている（図2）。

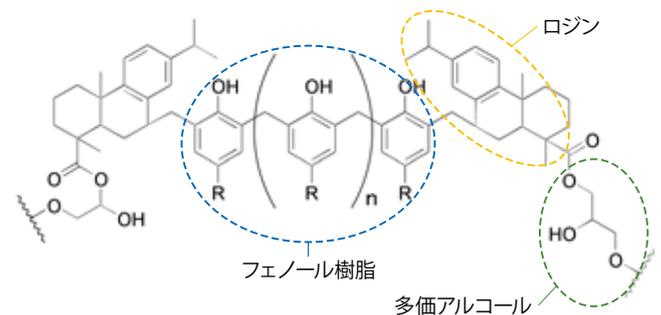


図2 ロジン変性フェノール樹脂構造式

ロジン変性フェノール樹脂が長年使用されている理由としては、①顔料分散性が良好であること、②炭化水素系溶剤や油脂類に対する溶解性を有すること、③広い分子量分布を持つこと、④適度な乳化性を有すること、⑤比較的安価であること等が挙げられる。

ロジン変性フェノール樹脂は、オフセット印刷インキ業界で長年使用されてきたが、近年、環境に対する意識の高まりの中で、原料として使用している、ホルムアルデヒドが、シックハウス症候群の原因物質として指摘され、またアルキルフェノールとして使用される4-tert-オクチルフェノールやノニルフェノールは、欧州REACH規制の高懸念物質候補にリスト化されるなどの動きがある。つまり、ロジン変性フェノール樹脂は、環境という点に関して、改善の余地がある。

3 フェノール樹脂について

上記環境面の課題は、「ロジン変性フェノール樹脂」のアルキルフェノールとホルムアルデヒドから成る「フェノール樹脂」に相当するところである。つまり、「フェノール樹脂」を使用しなければ、上記環境面での課題を解決することとなる。しかしながら、「フェノール樹脂」は、オフセット印刷インキ用樹脂として非常に重要な性能を付与しており、そのため「フェノール樹脂」を使用しない、ロジン、多価アルコールから成る樹脂（ロジンエステル）では、オフセット印刷インキ用樹脂としては、十分に満足す

る性能を得ることは困難である。

「フェノール樹脂」の性能面での役割を説明するため、[図3](#)にロジン変性フェノール樹脂に一般的に使用される「フェノール樹脂」の構造例を示した。「フェノール樹脂」は、

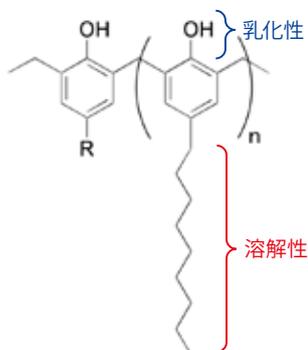


図3 フェノール樹脂構造式例

アルキル基とフェノール性水酸基を有している³⁾。アルキル基は、炭化水素系インキ溶剤や油脂類への溶解性（疎水性）を付与しており、フェノール性水酸基は乳化性（親水性）を付与している。オフセット印刷では、画線部（疎水性）と非画線部（親水性）のコントロールによって印刷を行う。そのため、樹脂の溶解性（疎水性）や親水性（乳化性）は非常に重要な性能となる。また溶解性と乳化性には関係性があり、樹脂中に水を取り込める極性基が適度に存在していないと樹脂が乳化できないが、樹脂中の極性基は樹脂の溶解性を低下させる要因ともなる。「フェノール樹脂」は、これらのバランスに優れ、ロジン変性フェノール樹脂の中で重要な性能を発現している樹脂である。そのため、環境面での課題をクリアするために、現在のロジン変性フェノール樹脂から単純に「フェノール樹脂」成分を取り除くだけでは、十分な性能を発現できない。

4 ノンフェノール樹脂の実現には

現在のロジン変性フェノール樹脂から「フェノール樹脂」を取り除くためには、性能を補うための代替素材が必要であり、代替素材には、以下の①～③が必須条件と考えられる。

- ①フェノール樹脂と同等の性能を発現すること。
- ②フェノール樹脂で懸念されている環境負荷がないこと。
- ③供給が安定していること。

これらの条件を満たす素材のひとつとして、当社保有素材であるトール油脂肪酸を検討することとした。

5 トール油脂肪酸について

松の木からパルプ製造時に副産物として得られる粗トール

油を精留すると、トールロジンとトール油脂肪酸が得られる（[図4](#)）。つまりトール油脂肪酸は、トールロジンと同様に松の木から得られる環境に優しい、再生可能な原料である。トールロジンは、ロジン変性フェノール樹脂において、重要な原料として利用されている。またトール油脂肪酸は、潤滑剤や界面活性剤等、各種工業用中間体として利用されている⁴⁾。

当社は、粗トール油精留プラントを有した国内唯一の企業であり、トールロジン、トール油脂肪酸共に年間約2万

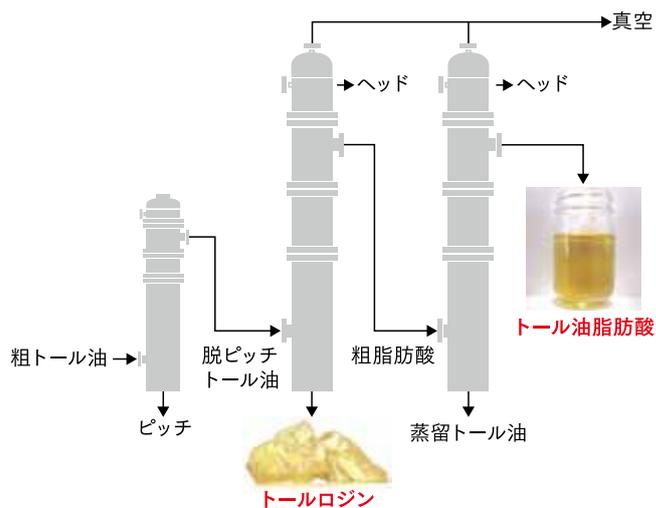


図4 粗トール油精留工程

トンの自社生産が可能である。そのため、トール油脂肪酸は、当社においてトールロジンと同様、供給面においても安定的に使用できる素材である⁵⁾。

トール油脂肪酸の構造式および組成を[表1](#)、[図5](#)に示した⁶⁾。特徴としては、アルキルフェノールと同様に、溶解

表1 各種脂肪酸組成一覧

	トール油脂肪酸	大豆油脂肪酸	アマニ油脂肪酸	パーム油脂肪酸
ミリスチン酸	0	0	0	1~3
パルミチン酸	0~1	5~12	4~9	35~48
ステアリン酸	1~2	2~7	2~5	3~7
オレイン酸	45~55	20~35	20~35	37~50
リノール酸	35~40	50~57	5~20	7~11
リノレン酸	0	3~8	30~58	0
よう素価	130~140	115~140	180~195	50~60

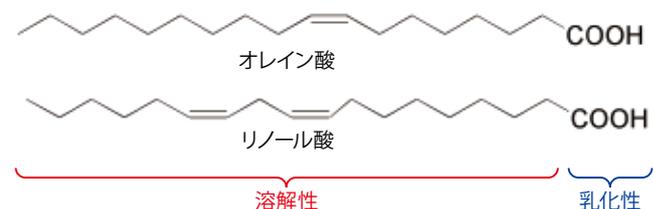


図5 トール油脂肪酸主成分構造式

性を付与するアルキル鎖と乳化性を付与する極性基を持っていることである。また、カルボキシル基や不飽和結合のような化学的な活性点を有しているため、樹脂への導入も可能となっている。

6 実験

6-1樹脂比較

「フェノール樹脂」を使用せず、トール油脂脂肪酸を導入した開発品1~3を合成した。開発品1~3は、可能な限りロジン変性フェノール樹脂と同等の性能を発現できるよう処方調整した。開発品と一般的なロジン変性フェノール樹脂の樹脂スペックを比較した（表2）。

表2 開発品樹脂およびロジン変性フェノール樹脂比較

項目	開発品1	開発品2	開発品3	ロジン変性フェノール樹脂汎用の範囲
ヘキサントレランス (g/g)	4.2	3.3	2.1	2.0~5.0
Mw (×10,000)	5.0	10.0	15.0	1.0~20.0
分散度 (Mw/Mn)	38.0	47.0	72.0	30.0以上

6-1-1樹脂溶解性

オフセット印刷インキ用樹脂の重要な性能に溶解性が挙げられる。樹脂溶解性の指標としてさまざまな測定方法があるが、今回はヘキサントレランスを用いて比較を行う。ヘキサントレランスとは、樹脂を油脂類に溶解させた後、貧溶媒のヘキサンを滴下した際に、樹脂が析出する滴下量を測定した値である。つまり、ヘキサントレランスの値が大きいもの程、樹脂の溶解性が高いことを意味する。印刷方式により要求される樹脂の溶解性は異なるが、一般的にはヘキサントレランス2.0~5.0倍程度が汎用的な範囲である。ヘキサントレランスがこの範囲よりも低い場合は、樹脂の溶剤への溶け残りや印刷時のロングラン適正が悪化する等が想定され、それよりも高い場合は、印刷後の溶剤離脱が悪く乾燥性が遅くなる等の問題が想定される。開発品1~3は、ヘキサントレランスが約2.0~4.0倍となっており、汎用的な仕上がりとなっている。このように開発品が適正な溶解性を得られたことは、トール油脂脂肪酸により、樹脂に長鎖アルキルが導入され、同等の長鎖アルキルを有する油脂類等に対して相溶性が付与されたためと考えられる。

6-1-2分子量

開発品とロジン変性フェノール樹脂の分子量について比較する。一般的なロジン変性フェノール樹脂の重量平均分子量は、10,000~200,000程度と比較的大きい設計とな

っている。これは、印刷機では高速に回転するローラー上をインキが転移していくため、インキにある程度の粘弾特性が必要となるためである。開発品の分子量は、50,000~150,000程度となっており、一般的なロジン変性フェノール樹脂と比較して、遜色ない仕上がりとなっている。また、オフセット印刷インキ用樹脂としては、重量平均分子量だけでなく、分子量分布も非常に重要なファクターとなる。オフセット印刷インキ用樹脂では、高分子量域成分が粘弾特性や硬い被膜強度等の特性を発現し、低分子量域成分が溶解性や顔料への濡れ性を向上させる等の特性を発現していると考えられている。つまり広い分子量分布を有することで、相反する性能を同時に持つことを可能としている。開発品は、分子量分布を広く持たせ、ロジン変性フェノール樹脂と同様に、印刷インキ用樹脂に求められるさまざまな特性に対応できるように設計した。

6-2ワニス作製

インキを作製するために、開発品の樹脂を用いてワニスを作製した。ワニスとは、樹脂をインキ用溶剤（今回はAF7号ソルベント）や大豆油に溶解させた粘稠液体である。開発品ワニスの配合については、表3に示す通りである。ワニス配合は、各サンプル粘度を揃えるよう調整した。また各ワニスには、必要に応じて酸化防止剤等の添加剤が0.1~0.5wt%添加されている。

表3 開発品ワニス配合および粘度一覧

組成	開発品1ワニス	開発品2ワニス	開発品3ワニス
樹脂 (wt%)	55	53	50
大豆油 (wt%)	13	13	11
AF7ソルベント (wt%)	32	34	39
E型粘度 (Pa·s/25°C)	98	102	100

6-3インキ作製

各ワニスを用いてインキを作製後、性能を評価した。オフセット印刷インキの作製方法は種々あるが、今回は、分散用ワニスを用いて3本ロールでベースインキを作製後、レットダウン用ワニスをベースインキに添加する方法を用いた。分散用ワニスには、顔料分散性能が要求されるため、使用する樹脂は、比較的分子量設計で顔料への濡れ性がよく、溶解性も高い樹脂が一般的である。一方、レットダウン用ワニスは、粘弾特性や印刷後の被膜強度、乾燥性が要求されるため、使用する樹脂は、高分子量設計の樹脂が一般的に用いられる。

開発品は、樹脂中にトール油脂脂肪酸を導入したことで、樹脂に柔軟性が付与され、分散用としての使用が適切と考えた。そのため今回は、分散用ワニスには開発品ワニスを

用いて、レットダウン用ワニスには、当社で実績のあるロジン変性フェノール樹脂ワニスを使用してインキを作製した。また比較例として、当社で分散用として実績のあるロジン変性フェノール樹脂を使用したインキも作製した。ベースインキ配合および顔料分散性結果は表4に記載した。

表4 ベースインキ組成および顔料分散性一覧

項目	開発品1 ベースインキ	開発品2 ベースインキ	開発品3 ベースインキ	比較 ベースインキ	
各ワニス(部)	30				
墨顔料(部)	18				
AF7(部)	2				
3本ロール -40℃ 顔料粒子径 (μm)	1/パス後	5.0	5.0	7.5	7.5
	2/パス後	2.5	5.0	5.0	7.5
	3/パス後	2.5	2.5	5.0	5.0

※顔料粒子径：グランインドゲージ測定

次に、ベースインキにレットダウン用ワニスおよびAF7号ソルベントを添加して、タック値が6.5となるように調整した。各インキの配合および性能一覧を表5に記載した。

表5 インキ配合および性能一覧

項目	開発品1 インキ	開発品2 インキ	開発品3 インキ	比較 インキ
各ベースインキ(部)	50	50	50	50
レットダウンワニス(部)	46	46	44	47
AF7(部)	4	4	6	3
タック値_400rpm,30℃	6.5			
光沢値(point)	62.8	59.3	54.3	50.1
乾燥性(遅1←5→10早)	2	2	3	6
最大乳化率(%)	88	80	78	75

※乾燥性：RIテスター_4分割ロール_インキ0.2cc_コート紙での相対評価

※最大乳化率：リソトロンニック乳化試験機

インキ性能はさまざまな項目により多方面から評価されるが、今回は、顔料分散性、光沢値、乳化率、乾燥性といった代表的な性能を比較した。

6-3-1顔料分散性および光沢値

開発品の顔料分散性、光沢値は、ロジン変性フェノール樹脂の比較インキと比べ、良好な性能が確認された。一般的なアルキルフェノールのアルキル基炭素数が4~8程度に対して、トール脂肪酸は17程度と長鎖になっている。そのため、樹脂の溶解性や柔軟性が付与され、顔料への濡れ性が向上していると考えられる。

6-3-2乳化率

インキ乳化率は、ロジン変性フェノール樹脂の比較インキと比べても適正な範囲内と考えられる。これは、界面活

性剤の原料としても使用されるトール脂肪酸は、アルキル基由来による疎水構造と、カルボキシル基由来による親水構造の両方を適度に有しているためと考えられる。

6-3-3乾燥性

開発品は、ロジン変性フェノール樹脂の比較インキと比べて、乾燥性が遅くなっている。これは、トール脂肪酸のような可塑性を有する原料を導入することで、樹脂が柔軟になり、印刷後に樹脂の固化が遅くなったためと考えられる。

6-3-4インキ性能まとめ

今回の試験結果より、開発品の以下の特徴を明らかにすることができた。

①顔料分散性、光沢値は良好な性能。

②乳化率は、適正な範囲内。

③乾燥性が遅い。

※今回は割愛したが、その他性能(耐ミッシング性、流動性等)も適正な範囲内であった。

このように開発品では、乾燥性が遅いという点が課題となっている。現在は、開発品の長所である顔料分散性等は損なわず、課題の乾燥性を改善するための検討を継続している。

7 おわりに

本稿では、現在開発中の環境調和型印刷インキ用樹脂について紹介した。今回、環境調和型樹脂として設計した開発品は、一般的なロジン変性フェノールと比較して、顔料分散性等で良好な結果が得られたが、課題として乾燥性が遅いことを抱えている。この課題を解決して、環境調和型樹脂を広く汎用的に展開していくために、現在も開発を継続している。また、オフセット印刷インキは、国内で年間約19万トン(2009年)生産されており、ロジン変性フェノール樹脂は、インキ中の約30%使用されているとすれば、年間5万トン以上使用されている計算となる⁷⁾。そのため、この開発を成功させることの意義は大きいと考えている。当社は「自然の恵みを暮らしに活かす企業」であり、またその当社で働く技術員として、将来的にこのような環境調和型樹脂が多く広がることを願っているし、また自ら広げなければならないという社会的責務も感じている。

<参考文献>

- 1) 梶原盛久、印刷インキ講座テキスト 2007 (社) 色材協会関東支部
- 2) 相原次郎、印刷インキ入門 1995 印刷学会出版部
- 3) 松本明博、フェノール樹脂の合成・硬化・強靱化及び応用 2002 株式会社アイピーシー
- 4) Duane F. Zinkel, James Russell 編、長谷川吉弘訳、松の化学 1993 ハリマ化成株式会社
- 5) 岩佐哲、HARIMA Quarterly No109 2011 ハリマ化成株式会社
- 6) 油脂・脂質の基礎と応用 2013 (社) 日本油化学会
- 7) マーケティング・データ・ブック Vol.8、2010 (社) 日本印刷産業連合会