印刷インキの最近の動向

市 川 家 康

大蔵省印刷局（東京都港区赤坂葵町 2）

Printing Ink Recent Trends in Printing Inks

Ieyasu ICHIKAWA

Government Printing Bureau, Ministry of Finance
(Akasaka Aoi-cho-2, Minato-ku Tokyo)

1 は じ め に

印刷技術は過去 200 年の間アマニ油ワニスとともに進歩してきたともいえる。その乾燥工程は重合によってワニス分子を低分子量から高分子量へ変化することであった。この化学反応を早めるためにたとえば金属セッケンのような乾燥剤を触媒として用いたり、またはキリ油のようなより乾燥速度の速い乾性油を用いることが考えられた。しかし、化学反応の形式に本質的な革命が起きたわけではない。

さらに、官能性の概念がその後のワニスの発達を支配してきたと考えても誤りではなかろう。たとえば 4 官能性の分子からの反応速度は 3 官能性のものよりも速く、橋かけ構造をとりやすく乾燥も速い。

たしかにグーテンベルグ以来、印刷インキの乾燥方式は基本的にはあまり変わることがない。平、凸版の分野では相変らずアマニ油のような乾性油の乾燥、あるいはある種の鉱物油の浸透を原理とした乾燥であり、この種の乾燥には、液体が固化するまでかなりの時間がかかる。

技術面でまったく別種の硬化機構の実現をみたのは、1940 年代のことで、ヒートセットインキ、スチームセットインキがその要望に応じて登場した。

ヒートセットインキはロジン変性樹脂を沸点 250～300℃の石油系溶剤に溶解したものをビヒクルとしたインキで、印刷直後ガスバーナーその他の乾燥装置上で溶剤を強制排出する仕組みにより、きわめて短時間で乾燥するもので、当時凸版印刷の革命とみられたわけである。スチームセットインキは水と相溶性のある溶剤に水に不溶の酸価の大きい合成樹脂（たとえばロジン・マレイン酸付加物）を溶解したものをビヒクルとするもので、印刷後蒸気または霧などを吹きかけて水分を与えると樹脂が顔料を包んで沈殿し、水分に薄められた溶剤は紙中に浸透して乾燥インキ皮膜を作る。セットの速度は

ヒートセットに匹敵するが、湿度に不安定な欠点を有している。

ヒートセットにしる、スチームセットにしる膨大な乾燥付属設備を要することおよびわが国の気候条件などのため、国内では二、三の大会社を除いては一般に普及する余地がなかった。

その後フレキシソ印刷や、巻取紙によるオフセット印刷の爆発的な生長があり、インキ技術者に対して刺激的な挑戦状をつきつけているものといえよう。

長い間印刷技術者が描いた印刷インキに対する理想像は次のようなものであらうと思われる。

「印刷機の上では絶対に乾かないで、印刷後はただちに乾いてしまうような印刷インキ」

この願いが熱烈であり正直であるほど現実のインキはその状態とは程遠いところにあるというのが偽らない共通の認識であらう。

印刷技術の技術的進歩に伴って、印刷速度は上昇の一途をたどる。機械的には現在以上に高速化することは可能であるが、たとえば凸版印刷ではこれ以上スピードアップすれば印刷室全体がインキのミストだらけになってしまうだろうし、またオフセットインキは高速化すればするほど、紙粉、紙ムケによるトラブルが発生し、湿し水との関係もあって印刷インキ技術上大きな制約をこうむることは必至である。また、被印刷材が紙ばかりでなく、プラスチック、金属フォイル、セロハンなどとなれば、印刷面への吸収が悪く、接着性にも大きな影響を及ぼすであらうから、インキ配合、乾燥技術などにも多くの問題点が残っている。

これらの困難な技術が未解決の状態にありながら、依然として基本的な問題として残されているのは上の「インキの理想像」にどのようにして肉迫しうるかということ、いいかえれば印刷直後のインキの急速乾燥技術であると言い切って差支えなからう。

最近とはくにこのような事情を強く反映して、大気汚

染の公害問題なども合わせ考え従来のタイプとは違った考え方に基づいたインキ、乾燥手段も熱以外のエネルギー手段、すなわち、マイクロ波、赤外線、紫外線などの電磁波や電子線を応用する方向が検討されており、明日への問題解決に対してポテンシャルを秘めているように思われる。

2 熱反応型インキまたは無溶剤型インキ

従来のヒートセットタイプの平版、凸版インキは顔料、樹脂、溶剤の3主要成分から成り立っており、印刷機の機構上、低沸点溶剤は印刷機上で乾いてしまつて安定性が悪いので沸点 250~300°C の石油系溶剤が用いられており、場合によってはアミノ油を加えることもある。

したがって印刷後、これを揮発するためには高温の乾燥装置(ガスフレイム、高速熱風)を必要とするし、最近の 250~350 m/min というような高速度印刷になると乾燥時間も 1 sec 以内を要求される。溶剤の強制排出に伴ってアフターバーナーや溶剤回収装置を取り付ける必要があり、経済的な負担、火災の危険、人体に対する有害性も問題である。一方製品のできばえ、耐摩擦性、耐水、耐熱性などそのほか多くの性質について従来のビヒクルの限界を越えるようなものが要求される傾向が高まっており、その要求に応えるのは並々のことではない。

したがってより強いインキ皮膜を得るために、単純な溶剤蒸発ではなく、何らかの化学反応を利用して、液体ビヒクルを固体に転換するような工夫が必要である。

熱反応型インキ¹⁾はこれに依て作られたもので、プレポリマー、橋かけ樹脂、特殊な反応触媒を加えたもので、加熱されると触媒が有効に働き出して非常に急速に反応し皮膜が固化することを利用するものである。

現在開発されているものにアミノアルキド樹脂があり、あるいは熱硬化性アクリル樹脂などの応用も考えられる。この型のインキのセットと乾燥は二段に分けて行なわれる。まず最初に溶剤が除去され、ついで付着したインキ皮膜を一定時間高温にさらしてキュアリングさせる。つまり二つの樹脂の重合を促進してまったく新しい高分子化合物の皮膜が生成する。キュアリングの温度は高いもので、230±15°C、低いもので150±15°C、時間も0.5~1.5 sec 程度である。あまり温度が高過ぎるとインキの表面で溶剤の蒸発と同時に重縮合反応が起こって表面に「あばた」ができやすいし、低過ぎるとアフタータックを残す。

熱反応によってビヒクルから縮合生成物やホルムアルデヒドなどの分解生成物が放出される欠点もあるが、通常のヒートセットタイプに比べて放出物は著しく減少するものとみられる。しかも従来の乾燥装置をそのまま利用できるという強みもある。

また、従来型インキと熱反応型インキの中間的性格をもつインキも考えられる。これを部分触媒型インキと呼んでおこう。この場合ビヒクルは常に3種類の樹脂から成り立っている。その一つは溶剤の蒸発によって乾燥する従来の樹脂で他は二つの重合性樹脂と少量の触媒と三つの樹脂に共通の溶剤から成り立っている。

このインキは印刷する直前に触媒を加える必要がないので、従来のインキとまったく同じように取り扱うことができる。操作上とくに異なつた点はない。110°C 以上に保った一段のオープンを出れば印刷物はタックのない状態で取り出せる。ビヒクル中の重合性樹脂の部分は乾燥工程中に十分に重合はしないが乾燥皮膜にタックが残るほどではない。その後も重合性樹脂の分子は触媒によって徐々に重合し 24~96 hr かけて完全に硬化が完了し、望ましい皮膜の性質が得られる。このインキは従来の蒸発型インキと熱反応型インキの折衷されたものであるから、得られるインキの皮膜もそれに対応したもので、ほとんどのインキは従来のインキよりすぐれている。また、今までの普通の乾燥装置を用いることもできる。熱反応型インキはきわめて不安定で印刷後いくらか残ったインキは捨てなければならないが、部分触媒型インキの場合は貯蔵が可能である。また従来型のインキよりも生成皮膜の物理的、化学的抵抗力が大きいのが長所である。

一般に低温硬化の方が印刷技術上からは好ましいが、重合反応に必要な温度が低いと、貯蔵中にゲル化し不安定となりやすいから実際上はきわめて困難とは思われるが、この方向での二、三の試みについて紹介しておくことも、将来のためには決して無駄にならないであろう。

3 低温硬化型インキの考え方

これはインキに含まれる成分の相互の反応によって乾燥するタイプのインキである²⁾。このインキは容器の中や印刷機上で反応してはならない。従来のブリキ印刷用のインキや金属コーティング塗料のように反応を加熱によって促進する熱反応型インキとは違って、常温で硬化する能力のあるポリマーを印刷の直前に配合してインキを作る考え方である。

機械的、化学的性能のすぐれた最終インキ皮膜を得る方法として次のような方法が考えられる。

エポキシ基がアミンや酸無水物と容易に反応することを利用することが考えられる。アミンとしては揮発性で腐食性の大きい低分子アミンが当初考えられたのであるが、分子量の高いポリアミドが急速に開発されているので将来への可能性が示唆されている。

イソシアナートは活性水素を有するアルコール、酸、アミン、水など多くの化合物と反応するので、多官能性イソシアナートとこのような多官能性化合物との反応に

よって多種類の構造の異なるポリマーが容易に合成される。多官能性物質としてはポリエステルまたはポリエーテルなどがある。問題はイソシアナートの方であって、従来最も多く実用化されたのはトルイレンジイソシアナート (TDI) であるが、これは有毒で取扱が困難である。揮発性の少ない取扱の容易なものとしては適当なポリイソシアナートの実用化をまたなければならぬ。

混合型インキを論ずる際にその一番大きい欠点として考えられることは二成分が別々の容器に分かれていることである。そこでこれを一体としたとき容器の中では安定であるが、その成分相互の反応を印刷時あるいは印刷後に促進させるようなくふうをこらさなければならぬ。たとえばインキが薄い皮膜の形で大気にさらされるとき、空気中や紙の水分と反応して橋かけ皮膜を作ることが当然に考えられる。たとえば水分で硬化するポリウレタンがある。イソシアナート基をもつ中程度の分子量のポリマーを作れば、イソシアナート基が水と反応して尿素結合ができる (ポリマーは最初ウレタン結合をもっているかもしれないが、生成した橋かけはウレタン結合ではない)。この反応はまったく急速でアミンによって促進することができる。しかし、その速度を制御することは簡単ではない。とくに環境の変化しやすい場合はしかりである。これをインキの乾燥に応用するにしても印刷時の安定性にはかなりの問題があり、完成にはまだ遠い道のりがあるように考えられる。

エポキシ樹脂については、大気中の水分で分解して硬化剤を生成するような化合物を共用すれば、水分がうまく利用できよう。またプレッシュアセットインキのように印刷時の圧力のかかった瞬間にカプセルや毛細管の中にはいっている触媒あるいは硬化剤がしぼりだされるような形のインキを考えることも可能であろう。

しかし、これらの実現完成にはさらに多くの実験と時間が必要であろう。

4 新しい乾燥方式

熱硬化型インキであれ、溶剤蒸発型インキであれ、印刷後の乾燥方式が現在よりも進歩すれば、その応用範囲は遙かに拡大されることが考えられる。

現在は印刷インキはほとんど溶剤蒸発型であるから、加熱と同時に強力な送風が主眼となった乾燥装置が開発されているわけであるが、このような単に熱伝導方式によらず、輻射エネルギーによって選択的に効率的に乾燥する方法が考えられ、将来インキ、印刷機、乾燥装置を一環とした一つのシステム化の努力が行なわれ始めている。

4.1 マイクロ波乾燥³⁾

マイクロ波乾燥は電子レンジの原理を応用したものである。マイクロ波発生装置は 2,450 MHz の電磁波を放

射するもので、1967 年英国のエデンフィッシャーハースト社が開発し、コンヴェントリーニューズペーパー社で印刷機の巻取紙印刷の乾燥に初めて応用されたものである。

マイクロ波は可視光線のように一直線に進行し、物体に反射、吸収されまた容易に透過する。したがってマイクロ波は内部加熱を生じさせる効果がある。マイクロ波加熱は、交番電界におかれた分子の運動による発熱を原理としているから、極性の大きいもののほど発熱しやすい。従来の乾燥方式では分子は熱源に近い表面から内部へと順次熱せられていくし、また乾燥の初期に大量の熱エネルギーが必要である。マイクロ波はマグネトロン発振器によって発振され、乾燥に必要なエネルギーとして 5 kW のマイクロ波エネルギーを供給する仕組みで運転コストを減少させ、光沢のよいインキ皮膜を与え、また紙の乾燥を少なくして表面の過熱を防ぐことができるといわれる。マイクロ波の熱転換率は照射される物質によって異なり、極性の大きい分子をベースにしたものの方が加熱効率がよい。したがって水性グラビアあるいはフレキソインキあるいはグリコールなどをベースとした凸版インキなどの乾燥にはとくに着目されてよい。しかし、オフセット印刷の場合は湿し水によって乳化されることを嫌うために平版インキの成分はとくにハッ水性が大きい (極性が小さい) のでマイクロ波の応用は期待薄であると考えるのが自然である。

設備費、運転費もさることながら、電波漏れの問題人体に与える影響など十分に検討を加えることが必要であろう。

4.2 赤外線乾燥

赤外線は波長が $1\sim 3\mu$ であるが、これより長波長の $3\sim 20\mu$ の遠赤外線は印刷インキに対する吸収率もよく、紙の温度もあげずに急速にインキ皮膜を乾燥させる可能性をもつものと考えられ、とくに無溶剤の熱反応型インキには適しているものと思われる。インキ皮膜の急速な温度上昇が必要なときは熱伝導よりインキ自身の内部発熱の方が効果的であると考えられるからである。

4.3 紫外線乾燥⁴⁾

従来発表されていた紫外線を照射して直ちに乾燥させるタイプのインキは、キリ油や脱水ヒマシ油のような共役二重結合を含む油性ワニスに、照射によって遊離のハロゲンあるいは発生機の酸素などを発生させるような有機、無機の促進剤を加えたものをワニスとしたもので、 $3,500\text{Å}$ あるいは $2,450\sim 2,600\text{Å}$ の波長帯を集中的に照射すれば、薄い皮膜ならば数秒で乾燥する型式のものでわが国でも厚盛りのカルトン印刷などに一時使用されたことがあったが、残念ながら種々の欠陥があって一般に普及するには至らなかった。

紫外線によって硬化する特殊な反応は製版関係に長い

間利用されていた。触媒として重クロム酸カリウム、エネルギー源としてアーク燈を用いてゼラチンの皮膜を硬化しているのは一つの例である。

最近にはさらに光高分子化学の研究が進み、数多い感光性樹脂が開発され、感光性樹脂凸版あるいは P S 版などとして広く応用されるようになった。最近の紫外線硬化インキはこのような新しい感光性樹脂を応用して発展した点が従来型と異なっている。すなわちビヒクルは感光性樹脂と光重合開始剤とから成り立っている。

紫外線乾燥は無溶剤であるとともに熱によって被印刷物をいためない点、エネルギーコストから考えて従来のヒートセットタイプより有利である。しかし、紫外線エネルギーの透過能力は小さいので、硬化速度は顔料、ビヒクルの透明度に支配されやすく、チタン白のような不透明顔料を使用するインキに対しては効果が薄い、色インキは一般に透明度が高いので実用上充分である。

ビヒクルの機上印刷適性（安定性、流動性）適度の硬化速度のコントロールによって、版式、被印刷材の種類にかかわらず、将来発展の予想されるすぐれた乾燥システムであると考えられる。

4・4 電子線乾燥

電子線の放射によって塗料を硬化する試みは 1966 年に米国で開発され、その後広範囲の実用研究が行なわれている。

電子線は紫外線よりもエネルギー強度が大きく、急速に硬化、乾燥ができ、しかもエネルギーの透過性が高いから厚い不透明な塗膜でも乾燥できる。したがってチタン白のような不透明顔料を用いるブリキ印刷などのないように紫外線硬化の考えられない場合には有効である。またビヒクルは触媒や反応開始剤を必要としないから、安定性がよいのも利点である。

しかし電子線放射器のコストが著しく高いこと、X 線やオゾンの発生などに対し充分保護することが必要であり、通常の印刷物に対してはややコストの面から考えてオーバーな感じがしないでもない。

5 水性グラビアインキ

グラビアインキはその速乾性のゆえに出版、あるいは新聞印刷用として独自の進歩を遂げているが、溶剤としてガソリンあるいは類似の沸点のものをを用いるがゆえに爆発、火災については何よりも留意しなければならないし、事実都会地においては消防法の規制がきわめて厳しくなっている。また溶剤中に含まれた芳香族成分は人体には有害であるから、換気を充分行ない、またインキの取扱にも健康衛生上充分の配慮を行なわなければならないし、また最近とはくに工場外に対する大気汚染も問題である。このような状況から大蔵省印刷局でも切手印刷用として水性グラビアインキ使用の可能性が論ぜら

れ、現実に実行段階に移っているし、都会地におけるグラビア印刷工場でも逐次その使用に焦点があてられていくことと思われる。

水性グラビアインキは顔料、樹脂、アルコール、水の 4 成分から成り立っており、印刷後アルコールが蒸発すれば樹脂は顔料を包んだまま沈殿、乾燥し、乾燥後は充分な耐水性、耐溶剤性をもつようになる。樹脂は酸価の充分に高いロジン変性マレイン酸樹脂、スチレン・アクリル酸共重合体などが用いられ、アンモニアアルカリ性の状態で水に溶解する。アンモニアは蒸発しやすいので、揮発しにくい低級アミンを用いることもある。アルコールとしてイソプロパノールあるいは *n*-プロパノールなどの使用される場合が多い。

問題点としては使用する樹脂、アルコールのコストが高いこと、乾燥皮膜の光沢に乏しいこと、水の乾燥が遅いことなどがあげられるが、最近では皮膜の耐水性や光沢も充分実用に耐えられるものができるようになった。水のため、紙の伸縮の問題があるが、これは適当な強制乾燥によって解決が可能である。

6 常温乾燥手段の進歩

以上述べた各種のインキおよびその乾燥システムはいずれにしても、莫大な印刷設備（巻取印刷機）乾燥設備などを具備する必要があるわけで、この負担に耐えられるのは大企業だけである。とすれば、零細な大多数の印刷業者は速乾性、ノンオフセット（積み重ねた印刷紙上のインキが裏移りしない）の福音を享受することができないのだろうか。中小印刷業者のもつ印刷設備は主として枚葉機であり、要は一枚ずつ印刷された印刷紙を積み重ねた場合裏移りせず、後は本来の酸化、重合を待って完全乾燥をはかればよく、それには 1 sec 内外の強制乾燥などは必要でない。このため溶剤を一部選択的に紙に吸収させるクイックセットタイプのインキで充分であるが、さらに乾燥性の向上をねらったいろいろのインキが別の見地から考えられているので、その一、二を紹介しよう。

6・1 水分散型インキ⁵⁾

モイスチュアセットからさらに進歩したタイプのインキである。酸価の高いマレイン酸樹脂をグリコールに溶解したものにある種のアミンが含まれている。印刷直後インキが紙中に浸透し、紙の酸性が有機アミンによって中和される瞬間に樹脂が沈殿しセットするものと思われる。もちろんインキは水溶性であるから、通常のオフセットには適しないが、凸版、ドライオフセット印刷の将来には楽しみがある。

6・2 可塑剤、触媒の利用⁶⁾

速乾性のインキを望むにあたって長年懸案になっていた一つの手段として紙中に触媒を加えておき、印刷直

後、インキとの間に直ちに反応を進めさせようという考えがあり、事実過酸化物を紙中に加え遊離の酸素の存在によって酸化を促進しようという試みが行なわれた。しかし、この考え方には市販されている紙がすべてそのような処理が行なわれなければならないという大きな障害があり到底実行不能である。

インキビヒクルの主要成分は樹脂、乾性油、溶剤であり、樹脂はインキ皮膜にかたさと光沢を与え、乾性油は光沢を与えると同時にインキと被接着剤の接着剤としてまた可塑剤としての役目をする。溶剤は印刷面に浸透してセットを早める。

最近英国では乾性油の一部をある種の可塑剤に置き換えることによって、光沢と接着力を増し、アフタータックを防ぐようなインキの開発につとめている⁶⁾。ビヒクル製造段階において触媒が加えられるが、印刷後ビヒクルは紙中に急速に浸透し、とくに紙中のチタン白、クレーなどに強く吸着され、紙との接着はきわめて強固なものとなり、摩擦に対する抵抗のきわめて大きなインキ皮膜となる。重合反応は 1~2 hr 以内に完了し、光沢もよいし乾燥後粘つきもない。

このインキの特徴は全面的に酸化のみに依存して乾燥するわけでないが、印刷条件にあまり左右されることなく印刷できるのが特徴である。

6.3 ノンオフセット凹版インキ

著者の立場上ここで銀行券や郵便切手に用いられる凹版印刷インキのことに触れておきたい、凹版印刷は文字や線の凹みがある版面の全面にインキをつけて、これをしわ紙、布、ローラーなどで拭き取ると凹みの部分だけにインキが残るので、これに紙を当てて印刷する方式である。版の凹みは浅いところで数 10 μ 深いところで 200 μ にも及ぶので、通常は裏移りを防ぐために印刷一枚ごとに間紙を入れる。これは世界各国ともは行なわれている事柄である。間紙を不要にすることは証券印刷技術者の悲願であったが、現在印刷局では全面的に成功をみている。

ヒートセット方式は印刷機の構造からも、上述の印刷インキ皮膜の厚みから考えても不適当であったし、何よりもインキ皮膜の物理的、化学的にもゼイ弱で、証券用としては適当なものが得られなかった。

スチームセットインキも極性の大きい樹脂からは必要な化学的強度は期待できないし、とくにわが国のような多湿国では機上安定性に乏しかった。

紫外線硬化型インキも試みられたが、薄い平版インキ

皮膜ならいざ知らず、100 μ 以上の凹版インキ皮膜ではその効果はあまり上らなかったし、また照射時発生するハロゲン、オゾンなど有害ガスの処理、紫外線もれなどで失敗に終わった。

そこで一切の乾燥手段、設備を用いることなくインキの物理的性状のみを改良して裏移りしない凹版インキの開発に重点が向けられた。

印刷機上のローラーや版上ではインキは絶えず激しいずりの力を受けるから、インキの内部構造が崩れて粘度や降伏価が下がり、版や紙へのインキの転移がほどよいものとなる。しかし、紙に一たん印刷された後はこのようなインキの流動性はもはや無用の長物と化するばかりでなく、裏移りを促進する重大な障害となる。つまりインキ皮膜が分裂して紙に移り、内部応力が緩和されるとともにできるだけ速く元の構造にもどって堅くなる、つまりチキソトロピーの大きいことが望まれる。これは裏移り防止という立場ばかりでなく、印刷画像の鮮鋭さを保持する上からも重要である。インキのチキソトロピーを大きくするためには非晶質シリカ、アルミニウムセッケン、有機アミン変性ベントナイト、チキソトロピックアルキド樹脂などの利用が有効である。

このほか、印刷インキの皮膜表面とその上に重なる紙の裏面の付着エネルギーを落とす目的から、凹版インキ中にパラフィンロウ、ミツロウ、モンタンロウ、カーナパロウ、低分子量のポリエチレンなどを加えることによって、印刷直後インキ皮膜表面に単分子層に近いワックスが浮かび上がって、紙との付着エネルギーは一挙に 1/10 程度に落ち、裏移り防止上相当な効果がある。

インキ製造にあたっては、あまりチキソトロピーを大きくしたり、ワックスを大量に加えると印刷適性（インキのび、転移性など）が阻害される場合が多いので、実際のインキ配合にあたっては慎重な配慮が必要である。

(昭和 47 年 4 月 21 日受理)

文 献

- 1) H.C. Lore, *Amer. Ink Maker*, **47** (8), 24~26, 56~57 (1969)
- 2) A.R.H. Tawn, *Brit. Ink Maker*, **11** (1), 17~12 (1968)
- 3) Coventry Newspaper, *Brit. Printer*, **82** (9), 122~125 (1969)
- 4) D.J. Carlick, *Amer. Ink Maker*, **49** (12), 20~22 (1971)
- 5) C. Bloy, *Graphic Technology*, No. 21, Jan. 20~24 (1967)
- 6) A.R. Gibbon, *Brit. Printer*, **85** (1), 53 (1972)