色 材 協 會 誌

第 30 卷 第 3 号 昭和 32 年

報 文

667. 5. 019. 27

印刷インキの粘度と粘着性

Viscosity and Tackiness of Printing Inks.

清 川 泰 正*

Yasumasa Kiyokawa

優れた印刷効果を得るために要求される印刷インキの性質中、コンシステンシーは印刷作業性印刷結果の良否と特に密接に関係し、最も重要なものである。

従来、印刷インキのコンシステンシーの流動学的研究装置が考案利用されて相当の成果をあげて来ており、さらに印刷インキの粘弾性の性質の解明に、高分子物質の物理的性質の研究手段として最近発達した動力学的研究法が適用されようとしている^{1,2,3,4,5)}。しかし印刷インキがチキソトロピーを示すことが動力学的研究法を適用するのに大きい障害となる。

そこで、印刷インキのコンシステンシーの研究においては、現在のところ、主として回転粘度計及びインコメーターが利用されている。

回転粘度計(主に Green 型あるいは Sun Chemical 型)では可塑性粘度・降伏値・チキソトロピーが測定され、インコメーターでは粘着性がタック及びレンジスとして測定される⁶⁾。

インコメーターは印刷機の練り装置とほぼ同様な構造を持ち、2本のローラー間でインキ膜が2層に分離される時にローラーに及ぼす力をトルク(グラム単位)として測定するようになっている。印刷インキ膜が2本のローラー間で層に分離する時、ローラーの回転が速い場合には粘性流動よりむしろ弾性変形を示すことが、H. Sjöhdahl⁷⁾によって観察されているが、インコメーターにおいても測定に際して、このような現象が起つているのであって、従つてその測定値には印刷インキの粘弾性の性質が含まれてくる。

さて、印刷インキのコンシステンシーの研究は、印刷性並びに製造の両面からなされる。

このうちで印刷適性との関係、すなわちインキの転移・紙ムケ・トラッピング・平版印刷における乳化現象等との関係の研究については、今までも度々述べられているので⁹⁾、ここでは、一例として、我々の研究室でのインコメーターにおけるミスチング程度と測定値(粘着性)との関係についてのデーターをあげるにとどめる。

今、インコメーターで種々のインキについてミスチングの程度とレンジス/タックの値の関係を調べると、第1図のように密接な関係があり、レンジス/タックの値の減少につれてミスチングも減少しているのが認められる。ミスチングの原因としては多くのことが考えられるが、簡単には、ローラー間でインキのフィラメントが形成されやすい。すなわちインキの曳糸性が大きい場合に起りやすいと見られるので、上述のことはインキの曳糸性と関連して興味がある。

つぎに、印刷インキ製造の面からは、要求されたコンシステンシーのインキを製造するためには、コンシステンシーの温度変化およびインキ組織との関係についての知識を必要とするが、これらについても多くの実験研究がなされている^{2,10)}。

先づコンシステンシーの温度変化を見ると次のようである。

印刷インキは顔料がビヒクルの中へ分散したものであるから、ビヒクルの粘度の温度変化にともない、印刷インキの可塑性粘度・粘着性等も温度変化を示す。

* (株) 阪田商会 31. 11. 15 受理

第 1 図

(第 1 表および第 2 表)

これを図示すると第 2, 3 図のようであって, 大体

$$U = ce^{D/T} \quad U: \text{可塑性粘度}, T: \text{絶対温度}$$

第 1 表 ワニスの粘度およびインキの可塑性粘度

温度 °C	ワニス				温度 °C	粘度 U poise	インキ A	
	4 号	3 号	25% 黄鉛 / 4 号	20% 黄鉛 / 4 号			粘度	粘度 U*
	ワニス	ワニス	ワニス	ワニス			°C	poise
15	42.1	98.3	—	—	21.8	187.0	12	1,700
20	27.9	64.2	245.0	132.0	25	150.4	25	800
25	19.1	44.3	173.0	95.2	30	103.0	32	270
30	13.6	30.8	129.0	68.2	35	71.8		
35	10.4	22.5	94.0	52.0				

* Duffie Slide 型粘度計による。

第 2 表 粘着性の温度変化

温度 °C	粘着性 F				温度 °C	粘着性 F gm	インキ B	
	40% 黄鉛 / 4 号	30% 黄鉛 / 4 号	20% 黄鉛 / 4 号	10% 炭酸マグネシウム / 3 号			温度	粘着性 F
	ワニス	ワニス	ワニス	ワニス			°C	gm
20	20.7	12.1	6.9	10.0	11	13.5		
25	17.2	10.2	5.1	8.3	18.5	9.0		
30	14.0	8.0	4.0	7.1	29.5	5.0		
35	12.0	7.0	3.1	5.7				

第 2 図

第 3 図

$$F = c'e^{D'/T} \quad F: \text{粘着性},$$

c, c', b, b': 定数

の関係式で示される変化をする。

また可塑性粘度の温度変化はインキの構成ビヒクルのそれにほぼ等しいが, 粘着性の温度変化は顔料濃度が大きくなるに従い, 若干ゆるやかになるという実験結果を得た。(第 3 表)

第 3 表 粘着性の温度変化に対する顔料濃度の影響

黄鉛/4号ワニスのペーストについて

顔料濃度	b'
40 vol %	2.85×10^3
35 "	3.36 "
30 "	3.80 "
25 "	4.35 "
20 "	4.62 "
10 "	5.02 "

つぎに, インキの組成とコンシステンシーの関係をみると,

1. 印刷インキを含めた顔料分散系の可塑性粘度および降伏値と顔料濃度との間には Green-Weltmann の次式⁹⁾をはじめとして A. Voet¹⁰⁾, V. Vand¹¹⁾, J. V. Robinson¹²⁾ 等の実験式が報告されている。

$$U = (\eta_0 + A) e^{Bv} \quad \dots\dots (1)$$

$$f = M e^{Nv} \quad \dots\dots (2)$$

U: 可塑性粘度, f: 降伏値

 η_0 : ビヒクル粘度, v: 顔料濃度

A, B, M, N: 定数

われわれの実験においても, 顔料濃度——可塑性粘度および顔料濃度——降伏値の変化は Green-Welt-

man の式をかなり良く満足することが確かめられたが (第4, 5表および第4, 5図), ビビクル粘度とインキの可塑性粘度との間には, 重合アミノ油ワニスをビビクルとする場合, 上述の粘度が【(1) 式】から導かれる $U \propto \eta_0$ の関係でなく, 次式で示される関係があることを知った。(第6表及び第6図)

$$U = a\eta_0^b \quad \dots\dots(3)$$

a, b : 定数

2. 粘着性について見ても可塑性粘度と同じように, 粘着性と顔料濃度との間には

$$F = A'e^{B'v} \quad \dots\dots(4)$$

第4表 顔料濃度と可塑性粘度

顔料濃度	可塑性粘度 V (poise) 30°C					
	カーボンブラック / 3号ワニス	珪酸カルシウム / 4号ワニス	硫酸バリウム / 3号ワニス	硫酸バリウム / 4号ワニス	水酸化アルミニウム / 4号ワニス	レーキレッド C / 4号ワニス
5 vol %	49.2	—	—	18.6	—	—
10 "	87.0	36.9	48.6	23.4	24.2	34.6
15 "	151.0	83.8	63.4	31.6	35.4	57.0
20 "	—	182.0	81.1	44.2	52.7	99.3
25 "	—	402.0	116.5	57.1	—	185.0
30 "	—	—	155.0	90.0	—	—
35 "	—	—	210.0	—	—	—

第5表 顔料濃度と降伏値

顔料濃度	降伏値 I (dyne/cm ²) 30°C			
	硫酸バリウム / 4号ワニス	硫酸バリウム / 3号ワニス	珪酸カルシウム / 4号ワニス	水酸化アルミニウム / 4号ワニス
5 vol %	135	—	—	—
10 "	200	115	47	23
15 "	370	435	134	46
20 "	645	1,030	336	92
25 "	1,010	1,720	1,300	—
30 "	1,010	3,060	—	—
35 "	—	3,130	—	—

第6表 ビビクル粘度とインキ粘度 (単位 poise)

30% 黄鉛ペースト		20% 黄鉛ペースト		33% 硫酸バリウムペースト		19% 硫酸バリウムペースト		16% 炭酸マグネシウムペースト	
η_0	U	η_0	U	η_0	U	η_0	U	η_0	U
27.0	245.0	27.0	132.0	25.0	187.0	65.0	175.0	65.0	201.0
19.0	173.0	19.0	95.0	19.5	150.4	44.0	116.0	48.0	152.0
13.5	129.0	13.5	68.2	14.0	103.0	30.0	83.8	39.0	131.0
10.5	94.0	10.5	52.0	14.5	71.8	22.0	62.7	27.0	94.2
—	—	—	—	—	—	—	—	19.0	70.0

第4図

A', B' : 定数

ビビクルとの間には

$$F = a'\eta_0^{b'} \quad \dots\dots(5)$$

a', b' : 定数

の関係があるが, この場合には, (4) の関係を満足しないものも相当存在する。(第7, 8表, 第7, 8図)

又, これらの関係から予測されるところであるが可塑性粘度と粘

第5図

着性との間には

- (A) 同一インキの温度変化
- (B) 同一インキの稀釈
- (C) 同一顔料の同濃度の時, ビビクルの粘度の変化の場合

$$U = \alpha F^\beta$$

α, β : 定数

第 6 図

第 7 表 粘着性と顔料濃度

顔料濃度	粘着性 F (gm) 30°C			
	黄鉛／4号ワニス	珪酸カルシウム／4号ワニス	カーボンブラック／3号ワニス	銅フタロジアン／4号ワニス
5 vol %	—	—	4.0	3.0
10 "	2.3	2.8	4.7	3.5
15 "	—	4.1	7.3	4.5
20 "	4.0	6.9	15.5	6.2
25 "	5.4	9.9	—	—
30 "	7.9	—	—	—
35 "	10.0	—	—	—
40 "	14.0	—	—	—

第 7 図

第 8 図

の経験則が認められ、(第9表, 第9図)さらに、大体同類の印刷インキを混合する場合、第10図(第10表)に示す関係が近似的に成立つのが認められたが、混合の場合、特に可塑性粘度・降伏値が大きく(あるいは小さく)なることがある。例を示すと第11表および第11図のようである。この原因としては、印刷インキはコロイド分散系であるので、混合によつて分散粒子の集合が特に増大(あるいは減小)することによると考えられる。

第 8 表 ビヒクルの粘度とインキの粘着性

η_0	40%黄鉛ペースト				35%黄鉛ペースト				30%黄鉛ペースト				30%炭酸カルシウムペースト				16%炭酸マグネシウムペースト				インキ E	
	F				F				F				F				F				η_0	F
poise	gm				gm				gm				gm				gm				poise	gm
10.5	12.0	9.0	7.0	—	2.0	3.0	27.0	5.7	9.5	12.2	—	—	4.0	4.0	39.0	7.1	10.5	12.9	—	—	—	—
13.5	14.0	10.0	7.4	—	4.0	4.0	—	—	11.4	13.6	—	—	14.5	8.5	48.0	8.3	11.4	13.6	—	—	—	—
19.0	18.2	12.8	10.4	—	14.5	8.5	—	—	14.8	15.4	—	—	28.0	11.6	65.0	10.0	14.8	15.4	—	—	—	—
27.0	20.7	15.4	12.1	—	26.0	34.9	—	—	17.2	17.0	—	—	—	—	—	—	17.2	17.0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.8	17.9	—	—	—	—	—	—	19.8	17.9	—	—	—	—

印刷インキの可塑性粘度・粘着性と温度およびインキ組成の間、並びに可塑性粘度と粘着性の間には、上述のような関係が見られるのであって、これらはインキ製造上有用なものであるばかりでなく印刷適性を考える上にも、又役立つものである。

第9表 可塑性粘度と粘着性

温度変化による場合						稀釈による場合				ビジュアルの粘度を変化した場合					
16%炭酸マグネシウム/4号ワニス		25%黄鉛/4号ワニス		20%黄鉛/4号ワニス		インキ C		インキ D		インキ E		インキ F		インキ G	
U	F	U	F	U	F	U	F	U*	F	U*	F	U*	F	U*	F
poise	gm	poise	gm	poise	gm	poise	gm	poise	gm	poise	gm	poise	gm	poise	gm
201	10.0	245	10.0	132.0	6.9	335	8.1	5500	22.8	2150	17.9	410	11.4	115	6.8
152	8.7	173	7.7	95.2	5.1	193	6.0	3200	18.2	1550	17.0	380	10.8	90	6.5
131	7.1	129	5.4	68.2	4.0	113	4.8	2150	15.0	1450	15.4	300	9.8	82	6.1
94	5.7	94	4.6	52.0	3.1	74	3.8	1500	12.4	1050	13.6	270	8.7	70	6.0
70	5.1	—	—	—	—	42.2	3.4	1000	10.8	780	12.9	185	7.6	64	5.6
48	3.8	—	—	—	—	—	—	—	—	610	12.2	140	7.4	62	5.3

* Duffie Slide 型粘度計による。

第9図

第10表 インキの混合

混合率 (vol %)			混合率 (vol %)			E		
M 1	M 2	U*	M 3	M 4	高速値 (gm)	中速値 (gm)	低速値 (gm)	
100	0	1400	100	0	15.0	11.8	8.2	
70	30	1100	50	50	11.2	9.4	6.6	
30	70	800	0	200	8.2	7.0	5.0	
0	100	610	—	—	—	—	—	

* Duffie Slide 型粘度計による。

第10図

第11表 インキの混合

混合率 (vol %)		U	f	混合率 (vol %)		U	f
B	C	poise	dyne/cm ²	B	D	poise	dyne/cm ²
100	0	46.0	970	100	0	46.0	970
80	20	53.8	1030	80	20	45.1	930
50	50	49.9	585	50	50	49.3	825
20	80	45.5	310	20	80	41.6	620
0	100	43.8	210	0	100	37.2	550

B: 20% タルク/4号ワニス

C: 20% 水酸化アルミニウム/4号ワニス

D: 20% 炭酸カルシウム/4号ワニス

第11図

第 12 表 インコメーター値に対するローラー
の材質の影響 (30°C)

インキ	Vulcanized Oil Roller (57°C)				Natural Rubber Roller (35°C)			
	高速値	中速値	低速値	レン グ ス	高速値	中速値	低速値	レン グ ス
N1	26.6	22.0	15.5	11.1	16.1	13.2	9.0	7.1
N2	22.6	18.1	12.2	10.4	11.2	9.4	6.5	4.7
N3	14.3	11.1	7.4	6.9	4.2	3.2	2.8	1.4

以上印刷インキのコンシステンシーを可塑性粘度及び粘着性によって、特に粘弾性的性質は後者によつて評価して来たが、インコメーターによる粘着性の測定については次のことを考慮に入れておくことが必要である。

すなわち、粘着性を表わすインコメーターの測定値は前述のように、印刷インキの可塑性粘度、あるいは組成との間に定量的な関係が認められ、再現性も良好であるにかかわらず、

A. 測定値を基本単位で表わせないこと（グラム単位を CGS 単位へ換算出来ない）。

B. 測定値の中にゴムローラーの変形の影響が含まれていること。（第 12 表、第 12 図）

という大きい欠点によって、粘着性現象の根本的な解明の資料とするには不十分なものである。

そこで、A. Voet¹³⁾等は、粘着性現象で最重要な性質は膜の破断を起すに要する全エネルギー、すなわちタックエネルギーおよびそのエネルギー密度であるとして研究を行い注目されている。

印刷インキの粘着性は、可塑性粘度・降伏値・チキソトロピーとともに、印刷適性を考えるうちに重要な

第 13 図

第 13 図

性質であり、これについての十分な知識を得ることがぜひ必要であるが、これには、A. Voet 等の研究に加えて、粘弾性的性質の動力学的研究にまたねばならない。

最後に、本文をしるすにあたって、実験結果の公表を許可された阪田商会関守常務に謝意を表する次第であります。

（備考）

1. インコメーターは Thwing-Albert Instrument Co. 製、回転速度は 毎分 (200, 400, 600) および (400, 800, 1200)、粘着性の値は低速値 (200 回転/分あるいは 400 回転/分) について示す。

第 14 図

2. 回転粘度計は Green 型の同製もので、最高セン断速度(平均)は 88 sec^{-1} である。可塑粘度の測定は急速降下法による。(最高セン断速度で10分間保持)

文 献

- 1) Buchdahl R. & Thimm J.E., J. Applied Phys. 16, 344~50 (1945)
- 2) Fischer E. K., "Colloidal Dispersions" John Wiley & Sons, Inc., New York (1949)
- 3) Green H., "Industrial Rheology and Rheological Structures" John Wiley & Sons, New York (1949)
- 4) Voet. A., "Ink and Paper in the Printing Process" Interscience Publishers, New York, London (1952)
- 5) Zettlemoyer A.C., & Blocker G. W., Col-

loid Sci. 29~45 Feb. (1955)

- 6) Reed R. F., Am. Ink Maker 16 (2) 37(1938)
- 7) Sjöhdahl L. H., Am. Ink Maker 29 (3), 31 (1951)
- 8) 色材, 28 (6), 1955 "顔料・印刷インキ特輯号" 他 "印刷雑誌 (印刷学会誌)" 等。
- 9) Green H., & Weltmann R. N., J. Applied Phys. 14, 569~76 (1943)
- 10) Voet A., & Suriani L. R., Am Ink Maker 30, (5) 37 (1952)
- 12) Vand V., J. Phys. & Colloid Chem., 52, 277~299 (1948)
- 12) Robinson J. V., J. Phys. & Colloid Chem., 53, 1042~56 (1949)
- 13) Voet A. & Geffken C. F., Ind. Eng. Chem. 43, 1614 (1951)

667. 622: 539. 215. 3

顔 料 の 充 テ ン

Packing of the Pigments

浅原 照三*・早野 茂夫*・中山 雅道*

Teruzo Asahara, Shigeo Hayano, Yoshimichi Nakayama

毛管上昇法によつて顔料のような粉体系のヌレの測定を行う場合には、均一に充テンされた粉体床 (Powder bed) をどのようにして調製するかが問題となる。毛管上昇法によるヌレの測定では試料粒子の大きさは 50~100 メッシュが適当と考えられているが¹⁾、近年ますます微粒子化の傾向をたどっている顔料にたいしても適用できるような測定法を標準化することが望ましい。従来、この目的のためにとられた顔料の充テン法としては、(a) 試料の入ったガラス管を一定の高さから一定回数落下させる方法²⁾、b) 試料の入った容器を一定回転数のカムの上にのせ一定時間断続的な衝撃を与える方法³⁾ が試みられて来た。しかしながら、a 法はガラス管の上下にわたって均一に充テンした粉体床を得るためにはいささか疑問があり、また b 法は構造上精密さを要し衝撃の大きさを変えるためにはカムを取替えねばならないという不便がともなう。

著者らはつぎに述べるようにブザーの原理を応用した電磁式震動装置を試作し、代表的な顔料の充テンを

実験し、震動条件、顔料の湿分**、ガラス管の重さ等の効果について考察した。

1. 試料ならびに装置

実験に使用した顔料は日本製鉄製印刷インキ用カーボンブラック(平均粒径 0.04μ) と大日本インキの試作による鉛セッケンで表面処理したクロム黄 (180 メッシュ通過のもの) であった。このうちカーボンブラックは実験開始当時の湿分は 3.5% 程度であった。これをある程度管理できるように亜硝酸ソーダ固液共存溶液または乾ソウ塩化カルシウムを入れた 2 種類のデシケーター中に入れ、3 週間後に平衡湿分を測定したところ、前者は 3.41%、後者は 0.33% であったので、適時湿分の異なるものも使用した。クロム黄湿分は 0.52%、ならびに 1.18% のものを測定後ただちに用いた。上記 2 種の顔料の単粒子間のカラミ合いはかなり大きく、互に粘着性を有しており、いずれも集合塊を形成している。

震動装置は第 1 図、第 2 図に示す通りである。100 V, 50 サイクルの電源から電流を取り、スライダック V によつて希望の電圧まで落とし、電圧を交流用ボルトメーター A で確かめる。電流は交流電磁石 M に入つて銅製のバネ S によつて支えられた震動板 P を震動させる。

* 東京大学生産技術研究所 32.2.1 受理

** ここでいう湿分は Gardner の定義した測定法 (Phys. and Chem. Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colours. (1950) p. 568) にしたがつて求めたものである。