インキ試験法 UDC 667.52.019

Test Methods of Printing Inks

釣谷 泰一*・五十嵐 和夫*

TSURITANI Taiichi IGARASHI Kazuo

1. 緒言

印刷インキの試験はいうまでもなく、印刷インキの品質、性能を評価する目的を持つ。したがって品質設計、品質管理、検査、および品質保証を行なう際に官能的であれ、計測的であれ印刷インキはなんらかの形で評価されなければならない。また試験方法はどのような性状を把握するか、良否や採否をどう判断するのか、どのようにして優劣を比較するのか、あるいはどのような特性値（物質常数や物性値）を求めるか、明らかにした上で決めなければならない。

印刷インキの試験は印刷適性試験と個別特性試験に分けられる¹⁾。印刷適性試験は印刷適性試験機による場合と本機による試験に分けられ、主として品質設計の際の目安とする。個別適性試験は主として品質管理と検査部門に適用される。また印刷インキの試験は官能検査に依存する場合が多く、第一の特性にあげられる色相の試験は官能検査である。計測試験は分散体でしかも流動的であるため、分散系の特性を把握した上で行なわれる。そしてその方法は物性論的な意味を有することが多い。印刷インキは紙上で乾燥しなければならないが、版式によって乾燥方式の違いこそあれ、その機構は多分に物理化学的現象である。

また顔料の分散状態も重要な試験項目で、分散学とも称すべき一分野を形成している。

これら色特性、流動特性、乾燥特性、分散特性は印刷インキの4大品質特性であり、また4大試験項目といえよう。印刷適性試験を加えれば、特殊試験（耐薬品性など）を除いても、印刷インキの品質を決定し、判断するのに十分である。本編はこの内4大試験項目について、重点的に述べ、紙数が許せばその他の項目について説明したい。

2. 色特性と官能検査について

印刷インキの色特性についてはすでに多くのすぐれた成書や報告があり²⁾、今さら冗長にすぎる記述は避けたいと思うので、色特性と官能検査について言及したい。印刷インキ工業のみならず色材工業における色相試験は次の三つの作業に分けられる。すなわち（1）スペシミンまたは試料の作成。（2）標準見本色または限度見本色との比較。（3）評価と採否の判断である。印刷インキの色相試験を行なう際のスペシミンの作成は JIS K 5101 顔料試験法あるいは JIS K 5701 に印刷インキ試験法に準じて行なわれ、上質紙上に標準見本品と並べて、ヘラで引伸す方法がとられる。スペシミンの作成は紙の種類、ヘラの引く角度、速さ、押付ける圧力、インキの見掛け粘度、個人差、台紙、ヘラ先のなめらかさ、弾力性などによって異なるから、標準のオペレーターが標準の紙を使い、標準のヘラを用いて、標準の方法で行なうことが好ましく、事後の評価と判断に寄与するところは大きい。次に標準見本と限度見本の問題である³⁾。インキメーカーはインキペーストを見本ときめているに対し、需要家は印刷物を見本ときめている。また合せ色判断は主としてぬれた状態の色でみるから、見本色をきめる上において、十分この点管理する必要がある。インキメーカーの標準色はインキ製品として保管してあるが、これは印刷会社において決定した、標準印刷物に対応するもので、メーカー、ユーザー相互間合意の上決定される。メーカーにおいて官能検査管理の立場からいえば、標準見本と限度見本の作成管理規格をもうけ³⁾、作成の履歴や作成部門、保管、管理責任者、限度見本票や台帖などを整備して運営することが望ましい。色のトラブルの大部分はこのスペシミンの作成と見本の問題である。標準見本色は標準色票であるマンセルなどやメーカー、ユーザー間の取り決めのもの、あるいは業界統一のものなどあるが、限度見本はメーカーにおいて、工程能力に基づいて、作成され、やはりメーカー、ユーザー間の相

昭 44.9.2 受理

* 大日本インキ化学工業株式会社 東京工場
東京都板橋区坂下3の35の58

互了解が必要である。しかしなかなか了解に達することがむずかしいと同時に、作成にあたっては困難な幾多の面がある。このためにいわゆるカラーベクトルの方向を規定するか、カラーマッチにより標準色本色に到達する軌跡の統計的データなどが必要であろう。

そして、次に色の判断と採否の問題である。色を扱う際最も苦勞する問題で、究極は色の比較、評価と色差判定である。色差判定は多くの条件によって異なる。まず光源である⁴⁾。次に個人差、比較方法、スペシミンの作成要領、色濃度、色相、光沢、透明性、乾燥程度、経時変化(浸透による)などである。光源は標準 A, B, C 光源があることは衆知の事実で、試料によって選り、自然光では 1,000 Lx~2,000 Lx が望ましい⁴⁾。個人差については色感覚の受容性が異なることが考えられるので、顕著な結果が出るときがある。訓練と練習によって、判別能力は必しも向上しないという報告もある⁵⁾。われわれのところでは、用いた色試料によって異なると思われるが、練習によって効果が現われる例を経験している。比較方法については、標準、試料間隔の問題、比較のバックグラウンド、比較の角度、視角、眼の高さ、凝視の時間、位置の入れ変えなどによっても異なるといわれる。色濃度、色相については後述するが、これらはインキ膜の状態によってかなり異なる。表面状態については、顔料の分散程度、大きさ、形、隠ぺい力、ビヒクルの種類、紙質、乾燥性などによって、光沢、透明性、ブロンズの出方などの差となって表われる。光沢はある方が明るく鮮やかに見え、透明なほど濃度は薄く見えるが、色は必ずしも鮮かであるとはいえない。このことは色相によって異なるし、概念的な記述しかできなく、錯誤的な感覚もみのがせないで、早々に結論を出すわけにはゆくい。今日市販されているプロセスインキはすべて、光沢があり、透明性に富むので、色相比較を官能的に行なう場合、ベゾルド、ブリッケ効果⁶⁾あるいはアブニー効果⁷⁾などの色度心理学的な立場における誤差を伴う場合がある。

色濃度と色相による色差の問題であるが、これは上に述べた心理学的効果を含めて、最も重要な問題である。著者はこの問題について、官能検査による主観的判断を客観的尺度におきかえて、判断することであると思っている。そこで一つは客観的な判断はあくまでも計測によって得られた色差 ΔE と官能検査に基づく主観的判断との相関を求めるか、もう一つはパネルによる正当な手続きを踏んだ官能検査方法による判断によるかにあると思う。後者は統計的手法によって客観性を把握する手段である。計測によって行なう色差表色系は CIE 色度図

図-1 Adams の Chromatic Value Diagram ($V_r=5$) 上の修正マンセル系

図-2 Hunter の a_R , b_R Diagram ($V_r=5$) 上の修正マンセル系

が非等色差であるために考え出された方法で、Judd⁸⁾、Mac Adam⁹⁾ による方法で代表されており、これを UCS 表色系と呼ぶが、UCS 表色系に色彩の明度とクロマチックネスに対する知覚の差をとり入れた ULCS 表色系があり、Adams¹⁰⁾、Hunter¹¹⁾ らの方法がある。それぞれ色差方程式が示されており、現実に使われているが、この内 Hunter の ab 色度図は等歩度性が悪いといわれている。これは図-1 の Adams の Chromatic Value diagram と Hunter の色度図を修正マンセル系で図示した図-2 と比較すれば分る。ここでは UCS, ULCS 表色系の詳細は省略するが、塗料、印刷インキに用いられる方法は UCS 系で Mac-Adam の RUCS 色度図⁹⁾、Judd の RUCS 色度図⁸⁾ (RUCS 表色系は xy 座標の uv 座標への変換系)、ULCS 表色系では Adams の Chromatic Value 空間法¹⁰⁾があり、視知覚と計測色差 ΔE との関係が比較的良好一致するわけである。

最近これに関する報告として F. D. Robinson が "Acceptability of Color Matches" と題して J. O. C. C. A に報告されている¹²⁾。

結論のみをいうと Mac-Adam ~ 官能値との相関が最もよく、視知覚と一致している。Mac-Adam の式¹³⁾とい

図-3 Mac-Adam の色度弁別域

うのは図-3 における Mac-Adam 色度識別実験図の楕円の長短軸を a, b , θ は長軸と x 軸とのなす角とし ds を二色度点間のクロマネチック差とすれば, (x, y は C. I. C 色度図座標)

$$g_{11} = \frac{\cos^2 \theta}{a^2} + \frac{\sin^2 \theta}{b^2}$$

$$g_{12} = \frac{1}{2} \sin 2\theta \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right)$$

$$g_{22} = \frac{\sin^2 \theta}{a^2} + \frac{\cos^2 \theta}{b^2}$$

$$(ds)^2 = g_{11}(dx)^2 + 2g_{12} dx dy + g_{22}(dy)^2$$

$$\Delta E = \left\{ g_{11}(dx)^2 + 2g_{12} dx dy + g_{22}(dy)^2 + 9 \times 10^8 \left(\frac{dY}{Y} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

で (dY/Y) の項目は輝度のある場合加えられるバリウ関数で dY は視感反射率の差を示す。

星谷は新生タバコの包み紙の評価をやはり Mac-Adam の色差式で行なっている¹⁴⁾。

次にパネルによる色差判定であるが¹⁴⁾, これは標準色の周辺を往きつ, 戻りつするいわゆるゆるぎ現象の判定をパネルによって行なう方法で, これは日常カラーマッチなどでよく遭遇する。これを組織化し, 統計的解析を行なうわけである。しかし, 出入のカラーマッチ判定に一々このような方法ではわずらわしいので, いわゆる技能者を訓練し, 古くさい言葉だが名人芸化する方法が用いられている。

将来カラーマッチがコンピューターで行なわれるようになると, このような色差判定と補正の定量化が合理的

になろう。しかしながら, 印刷インキの場合 Tilleard がいうように¹⁵⁾, (1) きわめて薄いインキ膜で, (2) 透明で, (3) かつ浸透変化の問題を解決しない限り, 望みはあるまい。このような努力はなされているようなので, やがては COMIC のようなコンピューターも出現しよう。

3. 流動特性と試験方法

「印刷インキの流動特性は非ニュートン流動である」と極言して差支えない。流動特性はズリ速度～ズリ応力の関係で得られる流動曲線あるいは粘度曲線より判断するのが最も適確である。品質設計や開発研究にあっては主として流動曲線による研究がなされるが, 品質管理や検査管理の段階ではなかなか適用されない。それというのも, 業務の流れに適応するような, 迅速にして精度, 再現性よく, かつ適切な判定が得られるような方法でないからである。主に粘度の一点表示に終始することが多い。

一般に印刷インキの流動特性は G. Whitfield の報告によると¹⁶⁾

- (1) Flow and Thixotropy
- (2) Yield Value
- (3) Tack and Viscosity

につぎるが, 粘度は Patton がいうように¹⁷⁾低ズリ速度, 高ズリ速度両域に対してチェックしなければ意味はない。そこで低ズリ, 中ズリ速度領域と中ズリ, 高ズリ速度領域の粘度管理およびタックについて述べてみたい。

3.1 低, 中ズリ速度域における粘度測定 ($10^{-1} \sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$)

印刷インキに用いられる低ズリ速度領域の粘度測定は

図-4-1 スプレッドメーターと2平行板間の流動

図-4-2 Voet ダイアグラム

平行板粘度計（平凸版インキ）に代表され、ブルックフィールド型粘度計やザーンカップ（グラビヤ、新聞、輪転インキ）は低ズリより中ズリ領域まで測定される。平行板粘度計は Spread-o-meter ともいわれ、平凸版インキの品質管理に欠くことのできない重要な測定器となっている。平行粘度計は図-4-1のように二板間のインキのスプレディングのようすを粘度の関数として把握するわけで、表わし方は Voet が最初に提唱した方式¹⁸⁾と今日も変わっていない。ただ注意すべきことは測定するインキの履歴をはっきりさせること。評価常数すなわち傾斜と截片のレオロジー的な意味を理解しておくこと。測定手順特に練ってつめるか、練らないのかを区別しておくことが必要。さらに精度や再現性も十分知りつくしておく。測定温度も規定しておくこと、が必要である。いわゆる Voet 方式すなわちインキの拡りと $\log t$ (時間) との直線関係は 図-4-2 のように3つの種類にわかれ¹⁹⁾、時間 t が長時間にわたっても直線を示すならば、降伏値が小さく、非ニュートン流動であるということで、厳密には平行板粘度計ではこのタイプの測定に最も適している。著者は傾斜と截片についての見解を披歴し、フローカーブと、Voet 方式との関係を明かにしている¹⁹⁾。Voet 常数の一方だけを表示しても、レオロジー的な意味を示さない¹⁹⁾。傾斜 (S.L) と截片 (L.C) を両方を併用して評価するか、S.L とスプレディング、D.M (1分値) とをベアに表示しなければ意味がない。品質管理にはこの両者を2軸にとり方形規格面積を決める方法がとられる。ロットの評価はこの面積におちる確率で分る。図-5 のようにこの面積はデータ解析の結果によるものである。

降伏値は解の近似の取り方によって、求める式は幾分異なる。現在常用されているのは $f=48W_gV/\pi^2D^5$ である²⁰⁾。(W: 荷重, V: 容積, D: 直径) この式は硬さの比較に用いられる。図-4-2において、厳密には(1), (3)は求まらない。(2)のタイプだけであるが、時間を

図-5 方形規格面積 (スプレッドメーター)

規定すれば、硬さの比較値として応用できる。

平行板粘度計でチキソトロピーの目安を得たいなら、一定温度における経時変化をみればよく、構造生成係数として $D.M/\log t$ あるいは $\log D.M/\log t$ として、比較できる²¹⁾。

平行板粘度計の他に低ズリ領域の粘度測定にプランジャー型進入度計²²⁾、あるいはベネトロメーターがある²³⁾。前者は浮力補正の問題があり、後者は平凸版インキの低粘度のものは適当でない。これらは見掛け粘度表示が可能であるが、標準仕様の荷重を用いれば時間表示でもかまわない。

ブルックフィールド粘度計は回転粘度計に属し、国内ではB型粘度計あるいはビスメロンという名で販売されている。回転粘度計は 1psi より 2,000psi まで測れるが、低粘度用では 300psi, 高粘度用では 1,500psi ぐらいが測定範囲となる。一般に回転粘度計はズリチキソトロピーおよびズリ速度チキソトロピー (ダイラタントフローも分る。) あるいはヒステリシスループを求めるに好適である。このような異常粘性流動は特に研究開発部門において、研究される。現場的には外筒半径 R を ∞ とみなした、ブルックフィールド型粘度計で簡単に求まる。B型粘度計の測定で注意すべきはチキソトロピー性を十分知っておくこと。温度制御を行なうこと。ポップの浸液高さ、末端効果。層流領域の規定。測定誤差な

表-1 回転粘度計一覧表

	内筒静止外筒回転型	外筒静止内筒回転型		
入 力	外 筒 回 転	内 筒 回 転	内 筒 回 転	内 筒 ト ル ク
出 力	内 筒 ト ル ク	内 筒 ト ル ク	外 筒 ト ル ク	内 筒 角 速 度
粘 度 計 種 類	Couette McMichael Green ユニバーサル Polarad	Brookfield B 型 ビスメトロン Epprecht	Rotovisco	Searle Stormer
粘 度 式	$\eta' = \frac{k\theta}{4\pi h\Omega} \left(\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_o^2} \right)$	$\eta' = -\frac{M}{4\pi h\Omega} \frac{1}{R_i^2}$	$\eta' = -\frac{M}{4\pi h\Omega} \left(\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_o^2} \right)$	$\eta' = \frac{M_g D T (R_o^2 - R_i^2)}{8\pi^2 R_i^2 R_o^2 h}$
$M = k\theta$: トルク h : 浸液高さ R_i, R_o : 内外筒半径				M : 重量 D : ドラム径 T : 時間 h : 浸液高さ g : 重力定数

表-2 ポケッチノおよびラワチェック流動のズリ速度, ズリ応力

流 動	ズ リ 速 度	ズ リ 応 力
ポケッチノ流動	$\frac{v_i}{R_i} \frac{1}{\ln(R_o/R_i)}$	$\frac{f_M}{2\pi R_i H}$
ラワチェック流動 (浸液タイプ)	$\frac{v_i}{R_i} \left\{ \frac{(R_o^2 - R_i^2)}{(R_o^2 + R_i^2) \ln(R_o/R_i) - (R_o^2 - R_i^2)} \right\}$	$\frac{f_M}{2\pi R_i H'} \left(\frac{R_o^2 - R_i^2}{R_o^2 + R_i^2} \right)$
ラワチェック流動 (液面上昇型)	$\frac{v_i}{R_i} \left\{ \frac{(R_o^2 - R_i^2)}{(R_o^2 + R_i^2) \ln(R_o/R_i) - (R_o^2 - R_i^2)} \right\}$	$\frac{f_M}{2\pi R_i h} \left(\frac{R_i^2 (R_o^2 - R_i^2)}{R_o^4 - R_i^4} \right)$
ラワチェック流動 (プランジャー降下)	$\frac{v_i}{R_i} \left\{ \frac{(R_o^2 - R_i^2)}{(R_o^2 - R_i^2) \ln(R_o/R_i) - (R_o^2 - R_i^2)} \right\}$	$\frac{f_M}{2\pi R_i x} \left(\frac{(R_o^2 - R_i^2)^2}{R_i^2 (R_o^2 + R_i^2)} \right)$

H : 浸液部高さ, H' : プランジャー固定長, h : 液面上昇高さ, x : プランジャー降下位置

R_i, R_o : 内外筒半径, v_i : 内筒側速度, f_M : 荷重または外力

どである。流動特性の評価は粘性率変数によるフローカーブが最も適切であるが、1点粘度表示でも行なわれている。1点粘度表示は必ず回転数、ポップの寸法、時間、などを規定することが必要である。流動特性は前にも記したように、構造破壊係数、経時変化、などを測定解析することによって、チキソトロピー尺度の目安を得る。

回転粘度計はB型粘度計のように管理用に適するものの他に、流動特性の研究用として、表-1のように内筒回転型、外筒回転型があり、研究用に用いられる。

表-1でも分るように回転粘度計は $10^1 \sim 10^5 (\text{sec}^{-1})$ のズリ速度範囲まで測定可能なものもある。広範囲なズリ速度範囲の流動曲線は次節に述べる。

印刷インキの流動特性を調べるのに、国内ではあまり用いられていないが、ポケッチノ型粘度計がある。Laray Viscometer²⁴⁾はその代表的なものであるが、ポケッチノ型、ペネトロメーター、ラワチェック型²⁵⁾、プ

ランジャー型は同種のレオロジー方程式で得られ、表-2のように、装置係数がそれぞれ異なる。著者はポケッチノ型粘度計およびプランジャー進入度計について²²⁾、報告している。

3.2 中、高ズリ速度領域における粘度測定 ($10^2 \sim 10^5 \text{ sec}^{-1}$)

印刷インキの流動特性は $10^4 (\text{sec}^{-1})$ 以上となると、ほとんどニュートン流動になる。中には幾分非ニュートン流動を示すものもあるが、ズリ速度～ズリ応力関係より得られる流動曲線は $10^3 \sim 10^4$ 桁の範囲では、自然数目盛でプロットするとほとんど直線で、降伏値をもたないかのようにみえる。したがってこの領域のみの流動曲線で判断はできない。こういう場合は、 $10^{-2} \sim 10^1$, $10^1 \sim 10^2$, $10^2 \sim 10^4$, 10^4 以上の4段階ぐらいのズリ速度範囲にわけて、ズリ速度、ズリ応力の対数関係でプロットするのである。あるいは $\log \eta \sim \log D$ (η : 粘度, D : ズリ速度) 関係をプロットする。この場合できるだけ、

流動機構の類似した、それぞれの測定範囲に相当する粘度計またはレオメーターを選び、流動曲線を合成すればよい。その代表的な例を示すと、Weisberg 線図がある²⁶⁾。この例は印刷インキではなく、ペイントの例であるが、チキソトロピー、ダイタントフローの様子はインキにおいても同じことで、顔料濃度と粘度の関係を調べるのに都合がよい。こういう目的のためにも回転粘度計(表-1)は適しており、他に円錐—平板粘度計²⁷⁾やバンドビスコメーター²⁸⁾などがある。円錐平板粘度計は粘性のみならず、粘弾性を有する物質の流動特性をも調べることができる。ついでながら、動的粘弾性は回転粘度計においても、測ることのできるものもある²⁹⁾。

以上のように印刷インキの流動特性の試験は粘度計によってなされ、印刷インキの4大特性中の50%は流動性が寄与しており、研究、技術、検査、製造を問わず、品質管理や品質設計の分野で粘度というものを再確認したいものである。なお文中の粘度となっているのは、全て見掛けの粘度であって、ニュートン流動の場合は粘度でよいが、非ニュートン流動の場合は見掛け粘度にすぎないことを強調したい。非ニュートン流動の場合の真の粘度は微分法によって求められるが³⁰⁾、これは省略する。

4. インコメーター

インコメーターは印刷機上のインキの挙動を知る唯一の測定器械である。C. C. Mill は印刷機上、特に多ロール間のインキ転移分配、2ロール間間隙での挙動、つば上インキの挙動について述べている³¹⁾。インコメーターはReedが考案してから、すでに30年経過しているが、今日ではインキ(平凸版インキ)の品質管理になくてはならない器械となっている。にもかかわらずインキタックとはなにかとなると、むずかしい問題で、C. C. Millらがその見解を發表しているが³¹⁾、なおいくらか不十分な点が見受けられる。

C. C. Mill は2ロール間間隙のタックは静置時粘度の $1/2$ 乗に比例するといっており³¹⁾、Whitfield はまた、残留粘度 η_{∞} はタックと増加関数の関係があるといっている³²⁾。C. C. Mill は2ロール間間隙の機作を精力的に解析し、Gaskell³³⁾の圧力分布の方程式をもとに、スラストを求め、ズリの力を計算し、ライダーロールを回転方向に移動させようとするトルクは、ライダーロールを元へ戻そうとする偶力と装置に関するもろもろの摩擦抵抗の和に等しいという結論に達した³¹⁾。タックはズリの力によって発生するトルクであって、ズリの力は ηU (η :間隙粘度、 U はロール円周速度)に比例し、間隙に反

比例するが、一方スラスト T を代入すれば、ズリの力によって発生するトルクは $\sqrt{\eta T}$ に比例する形となるので、先に述べたようなタックと $\sqrt{\eta}$ の関係を見出したわけである。

著者はC. C. Millの見解とはいくらか異なるが、別の機会に發表したい³⁴⁾。

インコメーターによって得られるタック値(インコメーター値)は慣用的に無次元である。これも単にインキの比較に用いるならば、それで別に支障があるわけではない。したがってライダーロールの角変位を直接レコーディングしてもよく、またインコメーターの桿のフレを直接自動記録してもよいわけで、そのオーダーも任意にとり得るという利点がある。こういう観点からTackmeterが表われ³⁵⁾、Tack-o-Scope³⁶⁾が表われた。Thwing Albert社のインコメーターも最近のものはレコーディング方式である³⁷⁾。Reed式のインコメーターの角変位はせいぜい 5° で、桿の長さは25cmぐらいである。桿にかかる重錘の重さと桿の重さによって、Tack値の目盛は任意になるが、ライダーロールの重さと、それと釣合う重錘の重さが関係してくるから、コンパクトに仕上げるためには、現在市販のインコメーターが最も手ごろで、扱いやすいということになる。

インコメーター値が回転数によって、比例的に増大するのは ηU 項を含むからで、一般に直線的である。温度に鋭敏なのはやはり η 項のためである。特に印刷機上の多ロール間ではJoule効果はさらに大きくなる。インコメーター値の測定温度が 32°C というのはこういう点を考えているのであろう。またインキ量によるインコメーター値の変化があり、アマニ油インキは低速回転において時間によるTachの緩和現象がある。こういうことから考えてインコメーター値は、ズリの力によるトルクの発生という機構の他に潤滑作用、接着膜ハク離作用、フィラメント裂断機構が共存している³⁴⁾。これらについては著者の見解を別の機会に報告したい。

5. インキの乾燥試験

印刷インキの乾燥は静電印刷など特殊なものを除いてインキという液体から乾燥皮膜という固体への相転換を伴った現象であり酸化重合を除けば、いずれも物理的機構によって乾燥する。被印刷物における接着、硬化すなわち印刷後の棒積み、積み替えに耐える程度に固ったセット(Setting)現象、次にすべての化学的・物理的变化が終了した固化(Hardening)現象を乾燥という。通常セットの後に固化がくるが、両者が同時に起こることもあり、両者を厳密に分離することは困難である。しかし

実用上は印刷面の耐摩擦性をみて判断され、印刷面を軽く指で触れてもインキが転移してこない状態をセットといい、アフタータックがなく、強く指でこすってもインキが転移してこない時をもって乾燥したという。これらの方法に関しては耐摩擦性の強い皮膜を形成するインキにおいてのみ明瞭な乾燥時間が得られるが、樹脂・溶剤系で浸透乾燥するインキの場合は明確な乾燥時間が得られない場合が多い。したがって印刷方式（版別、平板・凸版・凹版・孔版）、印刷機械・被印刷物によりインキの配合組成が異なり、それぞれ乾燥機構が違ってくる。セット、固化の両方を含めてインキの乾燥はどのようにして起きるのであろうか。その乾燥機構を考慮した試験方法とはどんなものがあるか考えてみる。

5.1 乾燥機構の概念と乾燥試験方法

インキの乾燥は一つの単一機構のみで生ずることはまれであり、ほとんど二つ、三つが重ね合って乾燥に寄与する。しかしわかりやすくするため、おのおの単一機構について別々に説明し、ついで平版インキに関する種々の問題をとり上げる。

5.1.1 蒸発乾燥

水性インキ、アルコールインキ、グラビヤインキ、ヒートセット性輪転インキなどのように印刷後、被印刷体から常温、または加熱下で溶剤が蒸発することにより乾燥する。したがって乾燥は溶剤の蒸発速度により定まる。この蒸発速度は溶剤の蒸気圧、蒸発潜熱、分子量、外気温湿度、顔料の種類、含有量などにより異なる。そのうち最も大きな要因となるものは溶剤の蒸気圧と分子量および温度である。C. F. Bogin³⁸⁾ は蒸発速度式として(1)を提示している。

$$Er = \frac{VM}{d} \times 1.64 \left(\frac{V: \text{蒸気圧}}{M: \text{分子量}} \quad d: \text{密度} \right) \quad (1)$$

また Galstaun³⁹⁾ は蒸留温度と蒸発速度との関係は(2)であると

$$\ln\left(\frac{1}{Er}\right) = kf(T) \quad (T: \text{温度}) \quad (2)$$

述べている。このことより蒸発乾燥の場合、インキの組成としては蒸気圧の高い溶剤を用いるのが常である。しかし機上安定性などを考慮してある沸点範囲をもつ混合溶剤を用るが、あまり沸点範囲の広いものを用ると高沸点部分はいつまでもインキ中に残留し、インキ皮膜を可塑化したり、乾燥不良の原因となる。一方印刷所においては外気蒸気圧を低下すべく高速気流を吹きつけたり、印刷物の温度をあげるための直火または赤外線、スチーム加熱などにより蒸発を促進させる場合が多い。この種のインキ乾燥試験はインキ中の溶剤蒸発量を測定するこ

とで乾燥性を判定する。蒸発速度の測定法としては、(1) ロ過法⁴⁰⁾、(2) Galstaun の装置⁴¹⁾、(3) Marwedel & Hauser 法⁴²⁾、(4) Coulern 法⁴³⁾、(5) バランス法⁴⁴⁾、などがあるが印刷インキ用としては主に下記の3種類が使われている。

- 1) バランス法⁴⁴⁾…天ピンを用い一定量のインキをサンプリングして印刷時または促乾時と同等の温度で溶剤を蒸発させ一定時間後の重量変化より乾燥性を推定する。
- 2) グラインドメーター法…グラインド・メータにインキを塗布し、ゲージ盤の目盛 10 ($\approx 25\mu$) 付近のインキを指でさわり明瞭な指紋の跡が残らなくなる点をもって乾燥時間とする。(グラビヤインキの乾燥試験法)
- 3) ブロッキング法…インキを被印刷物にヘラびき、または RI テスターで展色し、ただちに定温乾燥機 (130~150°C) に入れ 5~15 秒後に取り出し未使用の展色紙をインキ展色面に重ね上からヘラびきなどで圧力をかけインキを未展色紙面に裏移り、またはブロッキングさせる。その程度により乾燥性を判断する。(ヒートセット性オフ輪インキの試験法)

5.1.2 浸透乾燥

新聞インキ・謄写版インキなどのインキは鉱油を主体としており、被印刷物の繊維組織中に溶剤類が吸収されることにより乾燥する方法である。浸透乾燥用インキの被印刷物は主に紙または板紙で浸透速度で乾燥性を推定している。油やインキの紙への浸透現象の理論的解釈や研究⁴⁵⁾⁴⁶⁾は多数あり、それによるとインキの浸透に及ぼす主要因は(イ)ビヒクル粘度⁴⁷⁾(同一粘度なら単一ワニスより混合ワニスの方が浸透が早く Setting が良好)、(ロ)印刷時の印圧⁴⁸⁾があげられてる。それらの文献に記載されてる浸透試験方法としては(1) K & N 法⁴⁹⁾、(2) Bekk 法⁵⁰⁾、(3) フローテーション法⁵¹⁾、(4) 傾斜シリンダー法⁵²⁾などがある。印刷インキ試験法として実際に行なわれているものをあげる。

1) JIS K-5702 に基づく点滴法

これは新聞インキ試験法として登録されているものであり浸透乾燥型インキの場合は多々用いられる方法である。十分カクハンし一定温度になったインキ試料に点滴棒を標線まで浸し静かに垂直にひきあげ生じた糸状インキが切れてから第2滴目を被印刷紙に1滴滴下しその周囲に浸透するビヒクルの輪を10分、30分、60分と時間ごとに直径(mm)を読み取る。直径の大きな方が浸透が大で乾燥が早いものと判断する。

2) 傾斜シリンダー法⁵²⁾

JIS P-8130 紙および板紙の吸油試験法に基づいてインキの紙への浸透を測定する方法である。紙面に一定量のインキを一定圧で塗布し、インキ中のビヒクルが紙へ吸収される状態を入射角 75° で油膜へ投射した光の正反射光量の変化として光電流に変え検流計より直読する方法である。(被印刷物の表面の反射率を測定する)

3) ブロッキング法

前述 5.1.1 3) と同一方法

紙への浸透を評価する場合、紙へのインキの吸収度とともに圧力下における吸収を十分考慮しなければならない。

5.1.3 酸化重合乾燥

平版インキ、活版インキ、写真版インキ、金属インキなど、乾性油脂脂肪酸の酸化重合および合成樹脂ワaxesの重合反応により固化する乾燥方式であり乾燥機構に関する解説⁵³⁾⁵⁴⁾は多数みられる。この種のインキの乾燥性を測定する方法として官能検査に依存するもの(例…JIS規格 K-5701)と自記記録計によるもの(例…朝陽会試験機)に分けられる。

1) 官能検査による場合

(a) 指触乾燥試験…JIS K-5701-16 (印刷インキの乾燥性)

(b) インキ皮膜形成試験

2) 測定機械(自記記録計)による場合

(a) L. T. F (GATF) Laboratory Drying Tester⁵⁵⁾

(b) PATRA Ink Drying Tester (with a glass plate)⁵⁶⁾

(c) PATRA Ink Print Drying Tester (Set-Off)⁵⁷⁾

(d) I. G. T Ink Drying Test Recorder (Set-Off)⁵⁸⁾

(e) 朝陽会式 乾燥試験機 (Set-Off)

(f) R-I テスター (Set-Off)

(g) Ink Driograph (with a glass plate)⁵⁹⁾

平凸版インキは主に酸化重合型乾燥といえども実際は、溶剤の蒸発、ビヒクルの紙への浸透、それにゾル→ゲル、ゲル→固化という時間の関数として三次元的メカニズムで乾燥過程が進行してゆくので乾燥終点の判定が困難であり、乾燥時間を左右する幾多の要因があり、現在ではどの試験法が最良か断定できない。中でも広く用いられているのは 1) (a) 指触法と 2) (e) 朝陽会式乾燥試験機である。

指触法による乾燥試験方法はインキ試料をゴムローラーを用いてガラス板上に 20 μ 程度の厚さに塗布する。インキ皮膜を指頭で押し、この指を白紙、または黒紙上に押しつけた時、インキが転

図-6 平版インキの温度変化による乾燥試験

移しなくなるまでの時間(分)で乾燥時間を表示する。この方法は原始的とはいえないが凹版、金属インキなど、浸透、蒸発効果の少ないインキに使用されている。

朝陽会式乾燥試験機による乾燥試験機は酸化重合乾燥インキの場合は最適で再現性はよい。利点としては①測定には装置をセットすれば人手がいらない。②押圧の加重が 50~200 g まで任意に変えられる。③乾燥過程を追跡調査することができ、単色刷り、または重ね刷りの場合の乾燥効果 (wet printing, Dry printing) すなわち急激に乾くものと、じょじょに乾くインキの研究に利用できる。④試験後の試料は保管可能、などがあげられる。しかし一般硫酸紙を用い、展色紙と未展色紙を密着させているため、印刷時と比べ、酸素の供給量が少ないことや浸透性や蒸発性を考えないこと、そして一般に判定までに 6~12 時間を要することなどの不便さはある。もちろん、実際印刷される用紙(本紙)を用いて試験を行なうことがあるが、乾燥終点の判定が困難なことが多い。

5.1.4 樹脂析出型乾燥

ワックス・セットインキ、モイスチャー・セットインキなどに見られるようにインキ状態では均一相になって

図-7 平版インキの湿度変化による乾燥時間

いるが、希釈剤（ワックス・水蒸気）を混入させると均衡が破れて固質樹脂が析出して乾燥する方式である。これらの試験法は現在では見当たらない。

5.1.5 固化乾燥

インキを 105~110°C に加熱熔融状態で印刷し、印刷後 70~75°C になると凝固点以下となり固化乾燥する。これはセット、乾燥が早いが皮膜強度の強いものは望めない。複写用ワックスインキ・コールドセットインキに見られるがこれも適当な乾燥試験法は見当たらない。

5.2 乾燥に及ぼす諸要因

次に平版インキに限定してインキ乾燥時間に影響する要因について述べよう。

5.2.1 温度とインキの乾燥

印刷インキは用途別、版別に多種あるが差こそあれ温度が高くなれば乾燥が速くなり 15°C 以下になると急激におそくなる傾向がある。特に平版インキの場合は一般化学反応速度の温度係数と大差なく湿度 55~60% において 10~40°C の温度変化による乾燥時間の関係は図-6 に示すように $DT = -k \ln T + C$ となる。

DT : Drying Time 乾燥時間

k : 顔料特有な const.

T : 温度 (F)

C : const.

また 70~75°C 付近でいずれの直線も収束する傾向を示しており、このことは測定時間を短縮すべく朝陽会式乾燥試験機を用いて加熱速乾試験を行なった場合、常温 (25°C) 乾燥時間との相関性が非常に悪くなる温度すな

図-9 pH と乾燥時間 (R. F. Read 文献より一部引用)

わち 65~70°C 以上と一致している。一般に 25°C において乾燥時間が 300 分の場合、夏場 35°C にて使用すれば約 200 分、冬場 10°C で使用すれば約 600 分の乾燥時間に変化することを示している。

5.2.2 湿度とインキの乾燥

乾燥時間に及ぼす湿度の影響は予想以上に大きいことを知っておく必要がある。すなわち湿度 40% の時、乾燥時間 300 分のインキが、湿度 80% になると同一温度でも 600 分となる。実際、印刷工場で 1 日の間に 2 倍の温度変化はあまりあり得ないが、湿度の 1/2~2 倍への変化は天候不順の季節、特に、梅雨期にしばしば見られる。クレーム状況より見ても乾燥不良に関するものは梅雨期と 2 月頃に集中しており前者は湿度の影響、後者は温度の影響に因る場合が多い。これらの事故を防ぐには印刷室などを調温、調湿することが望ましい。図-7 は同一インキを同一温度 (25°C) で湿度のみを変えた場合の乾燥時間である。

グラフのパターンが、ほとんど一致していることより湿度の乾燥時間へ及ぼす影響が大なることがわかる。顔料の種類、印刷紙により湿度の影響を著しく受けやすいものと受け難いものがあり、ミロリブルーやカーボンブラックは湿度 80% 以上の場合、乾かなくなってしまう例が良く見られる (図-7 参照)。したがって印刷インキ製造工場では常に一定の品質を目標に定温、定湿下で検査が行なわれている。

5.2.3 紙・湿し水の pH と乾燥
乾燥遅延という問題の中で 20% 程度を占める原因に、紙の

EFFECT OF DRIER CONTENT AND RELATIVE HUMIDITY

図-8 Effect of drier content and Relative Humidity

表面酸性度および湿し水の pH がある。これは油溶性のドライヤー塩（金属セッケン）が紙の表面コート剤や、湿し水中の酸と結合して不溶性となりドライヤーの効果低下するためだといわれている。一般には pH の低い場合（酸性度が高い）ほど乾燥遅延効力が大きく、エッチ液が pH 3 以下になると著しく乾燥が悪くなる。また用紙の表面酸性度に関しても多々遭遇する問題で（図 9）、R. F. Reed⁶⁰⁾ も述べているように pH 3 以下になると問題が発生しやすい。湿度の高い場合、ドライヤー量の少ないインキの場合には pH の効果が大きく影響することはもちろんである。

次に乾燥現象に関連する試験方法として、セット試験、ブロッキング試験、皮膜強度テストについて簡単に述べておく。

5.3 乾燥に関係する諸試験方法

5.3.1 セット時間試験法

RI テスターを用いて標準品と試験品を印刷物（本紙）に 2 分割ロールを用いて同時に展色し、すぐに白紙（本紙または上質紙）を重ね一定時間間隔に印圧（13.5 kg/cm²）をかけ、白紙に裏移りさせる。この裏移り状態を標準品と比較してセットを判断する。一般にこの試験法で行なえば平版インキは 15～20 分でセットする（乾燥は 300～400 分）。

5.3.2 ブロッキング試験

RI テスターにて展色後、被印刷紙の表面および裏面に白紙を重ね荷重 100～200 g/cm²、90% の条件下で 24 時間放置後、白紙へのブロッキング状態を調べる。

5.3.3 乾燥硬化皮膜強度試験

耐摩擦性テストとしては RI テスターで展色したものを 24 時間放置後、RT. 25°C, RH. 60% の恒温、恒湿中で Sutherland-Rub-Tester⁶¹⁾ を用いて行なわれる。

6. インキの分散性

印刷インキは顔料、ビヒクル、助剤を適当な方法で練肉し顔料の二次粒子以上の高次粒子を一次粒子に分散さ

表-3

No.	機械の種類	見掛け粘度 (Poise)	インキ用途
1	ロールミル	100～10000	平, 凸版
2	ボールミル	1～150	新聞
3	サンドミル	1～50	グラビヤ, コーティング金属
4	コロイドミル	1～100	
5	ケディーミル	1～100	
6	アトライター	1～50	コーティング金属
7	ニードラー	1000～100000	平版用 Flush Color

せると同時に、顔料の一次粒子をビヒクルで完全におおい“ぬれた”状態にある。練肉工程で最も重要なことは練肉したインキ中の顔料粒子の粒度分布である。インキ中のほとんどが一次粒子まで分散されていても、わずかな数%の凝集粒子が残っていれば、印刷中に、プランケット残り、網点のからみ、版づまり、ヒッキー、汚れ、など種々のトラブルが発生してしまい、インキ全体が不良品となってインキとしての機能を失ってしまう。このわずかの粗粒子が残る原因として（1）機械上の問題、（2）操作上の問題、（3）品質管理上の問題、が考えられる。

6.1 機械上の問題

印刷インキ製造所において、練肉機の選定はインキの粘度により使い分けている（表-3）。平凸版インキは主に 3 本ロールミル、グラビヤインキや新聞インキはサンドミルやボールミルが適当である。3 本ロールといっても多種多様の仕様があり、厳密にはインキの性質特に流動特性が決まれば、3 本ロールの仕様が決まると考えてよく、そのインキの練肉に最も効果的な回転比、回転速度、クラウンが決定される。

練肉効果はロール仕様を決定する上において、最も考慮が払われるが、クラウンとロール膨張との関係、回転比とアウトプットの関係、圧力と温度のコントロールなどを明らかにしたところで、ロールの評価がなされる。

最も望ましいことは、練肉中 2 ロール間隙はいつも均斉に接し、2 ロール両サイドおよび練肉終期においても、練肉度はどの時点でも均一なこと、すなわち、ロット内バラツキのないことである。したがって、練肉度（分散度）はまず製造過程においてチェックされなければならない。（練肉終期における分散度の問題は 3 本ロールミルのフィルター機構から考えて、練肉中期の分散度と同一であるというわけには行かない。）

6.2 操作上の問題

最新鋭のロールではクラウンに応じて圧力・温度がロールごとに固定されて、しかも温度の自動制御がなされるようになっているが、この圧力・温度コントロールが練肉度を根本的に左右してしまう。また前ロール（Top Roll）からインキをかきとるスクレーパーの研摩状態とロール面との接触角度（45° が理想的）が重要でかき取りが悪いと、良く練肉された部分が何回もニップを通ったり粗粒子のままかき取られ品質と製造能力を低下させる。

6.3 品質管理上の問題

練肉度に関する品質管理はサンプリングと試験方法がいかに関係しているかにかかっている。インキ製品 1 ロット 400～2,000 kg あるものが、わずか 10 g

程度にも数回のサンプリングで品質保証を行なうのであり、その時期と場所が重要である。一般にはロールが十分に加熱されていない場合（缶詰初期）はロールの両端の練肉が悪く、ロールが順調にか動している場合（缶詰中期）はロールの中央部、そして最後のインキかすの混入しやすい 20kg についてサンプリング、チェックするのが普通である。試験方法としては、平凸版インキはもちろん、グラビヤ、新聞インキもグランド・メーター (Grind meter) が用いられている。その他、特殊な練和度検査の場合は、顕微鏡などで粗粒子を調べることがある。以下、試験方法の項目のみを挙げておく。

練和試験法

1) グランドメーターを用いる。

JIS K 5702 印刷インキの練和度および粗粒子試験法として規格化されているが、ゲージ盤とかき取り刃（スクレーパー）からなり、ゲージ盤は硬質合金で製造され、2本の溝が深さ 25～0μ まで連続的に傾斜し、クサビ形に削られている。スクレーパーは六角棒または三角棒になっており、刃先は正確に一直線をなしている。インキ試料を深い溝の端におき、スクレーパーをゲージ盤に対して垂直に強く圧しながら溝に沿って下端まで引き延ばす。粗粒子が混入されていると、かき取りインキ面に筋が見られる。その筋目の発生位置と数より練和度を判定する。

2) ローラー型グランドメーター

スクレーパーをボールベアリングで支持し圧力と移動速度が一定になるよう考慮したもので使用法および判定は、一般のグランドメーターと同じである。

3) ファイネス・ゲージ (Fineness Gage) を用いる。

グランドメーターに類する。

4) 篩を用いる。

インキを溶剤で洗い、顔料分だけを標準フルイを用い粗粒子を抽出する。顔料の練和度を調べることで、インキ中に乾燥皮膜、鉄粉など不純物が混入されている場合に用いられる方法である。溶剤としてはベンゼン・トルエン系統が用いられる。

5) 顕微鏡を用いる。

4)と同様インキを溶剤で洗い、顔料など残渣を顕微鏡で観察する。光学顕微鏡から電子顕微鏡まで、分散状態により種々の機種が使われる。

6) ミクロン・フォトサイザーを用いる。

インキをキシレンなどの溶剤に溶かし遠心分離機で顔料を強制沈降させながら、光の透過率を測定してインキ中の粒度分布を調べる方法である。粗粒子は沈降速度が

早く、光透過率が急激に良くなるが微粒子は、かなり強制沈降させないと、上澄み液が透明にならないことを利用している。

その他、種々の粗粒子観察方法が行なわれているが、練肉の良否がわかるのは直接製造担当者と品質管理担当者である。粗粒子が多数混入したり、分散が不十分な場合は、スクレーパーよりかき取られるインキにツヤがなく、塑性的流動を示し、糸引きが悪い。またインキのアウトプットが左、中、右ともに均一に流出しているかどうかによっても、熟練した担当者はインキの練和度を判定することができる。

7. む す び

インキ試験方法を現在の時点で、できるだけ具体的に述べたつもりである。もともと試験は検査部門のみならず、開発研究部門、技術部門、製造部門、品質管理部門を問わず、行なわれているはずである。そのためにはやはり試験方法の統一、すなわち標準化がなされてこそ、得られたデータに基づいて、品質が評価されるのであって、どの工場でも実施されていることなのである。しかしながら、試験方法は最も適確にインキの性状が把握でき、かつ精度や正確性、信頼度がよく、迅速にして、簡便な方法であることが必要であり、またできれば業界統一した試験法による評価の客観性が望ましい。現在 JIS K 5701 はあるが、試験器械の進歩、インキの性能向上、印刷技術の革新に伴って、その改正も必要となるのではなかろうか。

文 献

- 1) 塩治孜編, “印刷インキ工学” (1969), 印刷学会出版部
- 2) 色彩科学協会編, “色彩科学ハンドブック” (1962) 南江堂
D. B. Judd, “Color in Bussiness, Science and Industry”, John Wiley & Sons., (New York) 東莞, “色” (1947), 河出書房等
- 3) 色彩科学協会編, “色彩科学ハンドブック” (1962) 南江堂
日科技連編, “工業における官能検査ハンドブック” (1965) JUS 出版社
- 4) 川上元郎, 色彩研究, 2, 2, 26 (1956)
黒沢涼之助, “工業と色彩” (1958) 修道社
照明学会編, “照明のデータブック” (1959) オーム社
- 5) 日科技連編, “工業における官能検査ハンドブック” (1959) JUS 出版社
- 6) V. W. Bezold, Ann. der physik, 150, 221 (1873)
- 7) W. de W. Abney, proc. Roy. Soc., A 83, 120 (1910)
- 8) D. B. Judd, J. Research Nat. Bur. Standards,

- 14, 41 (1935)
- 9) D. L. Mac-Adam, J. Opt. Soc. Am., 27, 294 (1937)
- 10) A. Q. Adams, J. Opt. Soc. Am., 32, 168 (1942)
- 11) R. S. Hunter, J. Opt. Soc. Am., 32, 509 (1942)
- 12) F. D. Robinson, J. O. C. C. A., 52(1), 15 (1969)
- 13) D. L. Mac-Adam, J. Opt. Soc. Am., 33, 18 (1943)
- 14) 日科技連編, “工業における官能検査ハンドブック” p. 174, (1965), JUS 出版社
- 15) D. L. Tilleard, Brit. Ink Mak., 9(3), 131 (1967)
- 16) G. Whitfield, Brit. Ink Mak., 10(1), 48 (1967)
- 17) T. C. Patton, “Paint Flow and Pigment Dispersion” (1966), John Wiley & Sons. (New York)
- 18) J. Paint Technol., 40(522), 301 (1968)
- 19) A. Voet, “Ink and Paper in the Printing process” (1952), Interscience Publishers, (London)
- 20) 釣谷, 色材, 39(1), 3 (1966)
- 21) 釣谷, 色材, 41(5), 228 (1968)
- 22) 塩治, 山崎, 色材, 33, 305 (1960)
- 23) 釣谷, 色材, 41(5), 228 (1968)
- 24) 大平, 釣谷, 工化, 69, 2040 (1966)
- 25) 神戸, 村上, 工化, 63, 208 (1960)
- 26) 高分子学会編, “レオロジー測定法” p. 127 (1960) 共立出版
- 27) J. H. Brittain, A. D. Lott, Brit. Ink Mak., 9(2) 77 (1967)
- 28) F. Lawaczek, Z. Ver. deutsch Ingenieure, 63, 677 (1919)
- 29) H. E. Weisberg, Off. Dig., Nov. 1261 (1964)
- 30) R. McKennell, Anal. Chem., 28, 1710 (1956)
- 31) Ferranti-Snirley Cone-Plate viscometer, Ferranti, Ltd., Catalogue.
- 32) F. V. Wacholz and W. K. Asbeck, Kolloid-Z., 93, 280 (1940)
- 33) H. H. Hull, J. Coll. Sci., 7, 316 (1952)
- 34) 東洋精機, カタログ
- 35) 高分子学会編, “レオロジー測定法” p. 46 (1965) 共立出版
- 36) レオメーター, オールマイテーター, 岩本製作所カタログ
- 37) 中川, 神戸, “レオロジー” (1959) みすゞ書房
- 38) W. H. Bank, C. C. Mill, Proc. Roy. Soc., A. 223, 414 (1954)
- 39) C. C. Mill, J. O. C. C. A., 44, 596 (1961)
- 40) G. Whitfield, Brit. Ink Mak., Feb. 99 (1965)
- 41) R. E. Gaskell, J. Appl. Mech., 17, 334 (1950)
- 42) 釣谷, 未発表
- 43) G. R. South, Am. Ink Mak., XLVI(3), 32 (1968)
- 44) G. R. South, Brit. Ink Mak., 10(3), 150 (1968)
- 45) Tack-o-Scope, Catalogue.
- 46) B. V. Hssen, Am. Ink Mak., Jan. 22 (1963); Litho-Printer, 8(6), 50 (1965)
- 47) ELECTRONIK, INKOMETER, model 101 Thwing-Albert Instru. Co., Catalogue.
- 48) C. F. Bogin, “Protective and Decorative Coatings”. Cap 27, Vol. 1 (1947)
- 49) L. S. Galstaun & D. D. Thomas., A. S. T. M., Bull. No. 170 (Dec.) (1950)
- 50) 松田他, “溶剤ハンドブック” (1963) 産業図書
- 51) 39) 前掲
- 52) G. Marwedel & Hauser, Farb. Lack, 54, 115 (1948)
- 53) A. Coulern, Rev. Pro. Chim., 40, 611 (1930)
- 54) 40) 前掲
- 55) W. C. Walker, Am. Ink Mak., 33, 38 (1955)
- 56) R. P. Coupe & B. Hsv, J. O. C. C. A., 43, 720 (1960)
- 57) A. Voet & J. Brand, Paper Trade, J. 122, (24) 35 (1946)
- 58) 46) 前掲
- 59) Research Bull, No. 8 Lith. Tech. Foundation.
- 60) J. Bekk, Papier-Farb, 31, 385 (1933)
- 61) Tappi. tentative standard T 462 (1943)
- 62) N. J. Beckman, “Am. Newspaper Publishers Assoc.”, Research, 26, June (1950)
- 63) P. O. Powers, Ind. Eng. Chem., 41, 304 (1949)
- 64) E. R. Mueller, Ind. Eng. Chem., 46, 562 (1954)
- 65) R. F. Reed, “What the Lithographer should know about ink.” (1961)
- 66) A. C. Zettlemoyer, Am. Ink Mak., 34 (1956)
- 67) 56) 前掲
- 68) IGT. Information Catalogue A(I) Jan. (1965)
- 69) F. Carman, Am. Ink Mak., 27(3), 30 (1949)
- 70) 55) 前掲
- 71) F. Bowle, “Printing Ink Manual” p. 430 (1961)