

紫外線硬化型インキ用樹脂

Resin for UV curable ink

久田博之 / 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
Hiroyuki Hisada Resins & Tall Oil Products Development, R&D Center, R&D Company



1 はじめに

現在、一般的に使用されている印刷インキでは、植物油インキ、水性インキ等を代表とする環境対応型インキが主流となっている。印刷時の乾燥工程で発生するVOC (Volatile Organic Compounds: 揮発性有機化合物) 成分を抑制したインキも環境対応型インキのひとつであり、地球の大気環境保全に貢献している。また、VOCを抑制したインキは印刷現場の作業環境改善、印刷に携わる人々の健康保持にも貢献している。

近年、VOCに関する規制が世界的な広まりを見せる中で、VOC成分を含まない、もしくは含有量が極めて少ない、紫外線硬化型インキ (表1) が注目されている。紫外線硬化型インキは、紫外線の照射によってインキ中のモノマー (オリゴマー) が反応・架橋することで、VOCを発生させることなく硬化 (乾燥) 皮膜が得られるインキである。紫外線硬化型インキは従来の油性インキに比べて強固な皮膜が得られること、瞬間硬化 (乾燥) であること、またフィルム等の非吸収基材への印刷に適している等の優れた特徴を持つ。また、印刷物の裏付きを防止するために使用されるパウダーが不要になるため、印刷物のざらつき、印刷機・印刷環境の汚れが抑えられるメリットもある。印刷業界のトレンドとして、印刷物の短納期・小ロット化、基材の多様化等が挙げられるが、紫外線硬化型インキは環境面のみならず、性能面からも今後の活躍が期待されているインキである。

表1 インキ組成

	油性インキ	UVインキ
造膜成分	樹脂 植物油	樹脂 モノマー
揮発成分	石油系溶剤	なし
着色剤	有機・無機顔料	有機・無機顔料
触媒	金属ドライヤー	光反応開始剤
助剤	弾性付与剤 (ゲル化剤) 乾燥コントロール剤、他	重合禁止剤 ワックス、他

今後、紫外線硬化型インキの優れた特徴を生かし、新たな用途を拡大してより社会に貢献するためには、さまざまな要求に応じたインキを設計可能とする技術が必要となる。インキの性能はインキ配合、および樹脂の性能に大きく左右される。我々は樹脂メーカーとして、紫外線硬化型インキが抱える課題の解決、また新たな付加価値の提供を目的に、日々検討を進めている。本稿では、我々が現在開発を進めている、紫外線硬化型インキ用樹脂について報告する。

2 紫外線硬化型インキ用樹脂

印刷インキにおける樹脂の主な役割は、顔料の分散と基材への顔料の固定化である。現在、紫外線硬化型インキには用途・目的によってさまざまな樹脂が使分けられている (表2)。油性インキとは異なり、石油系溶剤ではなくモノマー (図1) に溶解できることが紫外線硬化型インキ用樹脂の必須条件となる。また、モノマーが構造的に高極

表2 UVインキ用樹脂と特徴

UVインキ用樹脂	特徴
ポリエステルアクリレート	樹脂設計自由度が高く、さまざまな物性を付与することができる
エポキシアクリレート	耐候性、耐薬品性、耐屈曲性に優れる
ウレタンアクリレート	強靭性、伸張性に優れる
ポリエステル	密着性に優れる

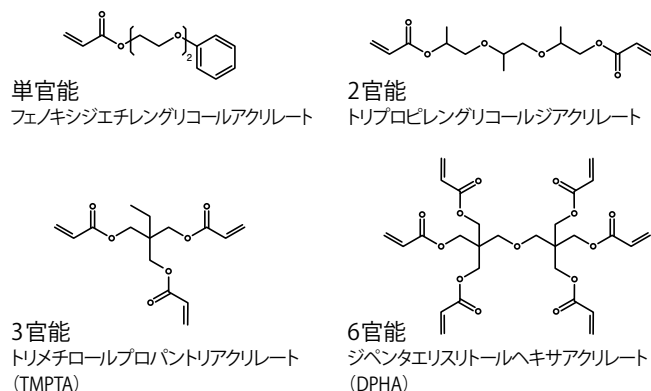


図1 UVインキ用モノマー (代表例)

性であること、熱により重合を起こすために樹脂の溶解温度を高温にできない等の理由から、使用される樹脂は比較的分子量が低く（数千～数万程度）、高極性な設計となっている。また、必要に応じてアクリル基等を導入、モノマーとの反応性（重合性）を持たせた樹脂も使用されている。

紫外線硬化型インキに用いられるモノマーは単官能から6官能程度のもので一般的である。官能基数の多いモノマーであるほど、高い硬化(乾燥)性、強い皮膜強度を得ることが可能となるため、3官能以上のモノマーが多用されている。一方、官能基数の多いモノマーは、硬化時の体積収縮が大きく、インキ皮膜と基材との間で歪みが生じるため、基材によっては密着性が問題視される場合がある。実際には、目標とするインキ性能をクリアするために、複数のモノマーを併用するケースが多い。

モノマーの構造は、その硬化性に大きく影響するだけでなく、樹脂との相溶性にも大きく影響する。樹脂とモノマーの相溶性が十分でない場合、インキ(ワニス)の安定性が不足、インキ(ワニス)の増粘・ゲル化などのトラブルに繋がる懸念が生じる。さらに、両者の相溶性不足はインキの流動性・光沢性の低下に繋がるため、樹脂の選定(設計)は使用するモノマーとの相溶性(溶解性)を考慮することが重要なポイントとなる。

3 紫外線硬化型インキ用樹脂の課題

紫外線硬化型インキ用樹脂は、前述した理由等により低分子量・高極性な設計であることが多い。そのような樹脂を用いて、平版オフセット用のインキを調整した場合、低弾性なインキ、温度安定性が低い（温度変化により性状が大きく変化する）インキ、水を含みやすいインキとなる傾向が強い。

低弾性インキでは、印刷機のローラ間で多くのミス（図2）が発生する問題が生じる。ミスは印刷現場の作業環境を悪化させるだけでなく、印刷機・印刷物の汚れにも繋がるため、さまざまな印刷トラブルを引き起こしかねない。

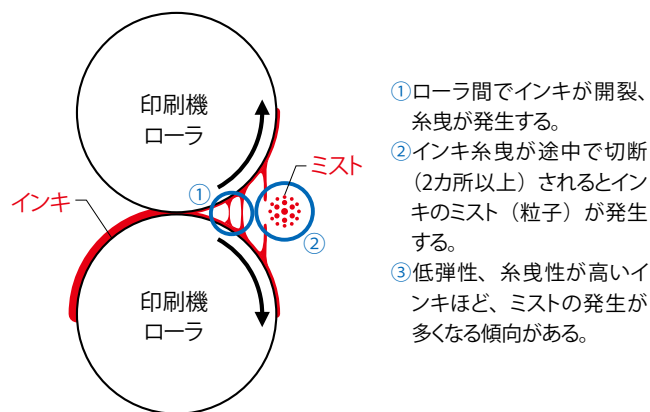


図2 インキミス発生のおき

- ①ローラ間でインキが開裂、糸状が発生する。
- ②インキ糸状が途中で切断（2カ所以上）されるとインキのミス（粒子）が発生する。
- ③低弾性、糸状性が高いインキほど、ミスの発生が多くなる傾向がある。

また、温度安定性が低いインキでは、印刷機（印刷環境）の温度変化によりインキの性状が変化することになるため、安定した印刷品質を得ることが困難となる。また、水を含みやすいインキでは、過剰に乳化されたインキが転移不良を起こし、汚れを発生させる等のトラブルを生じさせる。

以上より、紫外線硬化型インキ用樹脂の課題としては「高弾性化」「温度安定性の向上」「乳化適性の向上」と考える。また、紫外線硬化型インキは瞬間硬化（乾燥）であるがゆえに、印刷時のインキレベリングが生じない。結果、皮膜の平滑性が得られずに高い光沢を出しにくい傾向がある。OPニス等の塗布により光沢を付与する手法もあるが、樹脂設計面からの「光沢性の向上」も樹脂メーカーが取り組むべき課題として考えている。

紫外線硬化型インキ用樹脂の課題を解決するため、我々はさまざまな手法を用いて樹脂の開発を試みているが、本稿ではロジンの特徴を生かした樹脂に関して記載する。

4 ロジン系樹脂の特徴

天然樹脂であるロジンは、顔料との相性が高く、また適度な粘着性も持ち合わせているため、古くから印刷インキ用樹脂の原料として使用されてきた。当社においても、ロジンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等をインキ用樹脂として販売、平版オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷等のさまざまな印刷方式のインキにてご使用いただいている。また、紫外線硬化型インキ用樹脂としても、ロジンの特徴を生かした製品を展開している。ロジン系樹脂の優れた顔料分散性・高い光沢性は、紫外線硬化型インキの課題のひとつである、「光沢性の向上」に対して非常に有効な手段であると考えている。

ロジン系樹脂である当社UV樹脂ワニス従来品を用いて、平版オフセット用インキを試作した。比較として、従来品のロジン部（モノカルボン酸成分）を、他モノカルボン酸に置換したサンプル（非ロジン系サンプル）を準備した。比較サンプルの分子量・酸価等に関しては従来品と同等の仕上がりとした。インキ配合を表3に記載する。また、得られたインキのガラス板流動性試験結果を図3に示す。

表3 インキ配合

	比較品	従来品
モノカルボン酸成分	p-t-ブチル安息香酸	ロジン
顔料（カーボンブラック）		20
UV樹脂ワニス		43
希釈モノマー	DPHA	20
	TMPTA	12
開始剤 イルガキュア907		5
合計		100

ロジン系樹脂開発品の特徴

ロジン系樹脂の特徴である、顔料分散性・光沢性、密着性を生かしつつ、現在の紫外線硬化型インキの課題である、耐ミスト性、温度安定性に優れたロジン系UVインキ用樹脂の開発を行った。耐ミスト性、温度安定性には樹脂分子量（弾性）、溶解性の影響が大きいことがわかっている。前述した従来品の樹脂分子量は0.5万程度であるが、平版オフセット油性インキで用いられる樹脂が数万～10数万程度であるのに対し、非常に低い分子量設計となっている。油性インキレベルの耐ミスト性、温度安定性を目標とした際、まずは樹脂の高分子量化（高弾性化）が必要であると考え、モノマーへの溶解性との両立が樹脂設計面での大きなハードルであった。

我々が今回開発した、高分子量（高弾性）かつモノマーに溶解可能なロジン系UVインキ用樹脂の特徴を紹介する。

【開発品の性状】

表5に開発品のワニス性状を示す。開発品の樹脂分子量は約10万であり、従来品に比べ大幅な高分子量化を行っている。また、モノマーへの溶解性も良好で、得られるワニスは高い弾性を示した。

ワニスを加温した際の弾性変化を図5に示す。開発品は従来品と比べ加温時の弾性変化が抑制されており、その挙動は油性インキ用ゲルワニス（樹脂分子量6万）に近いレベルが得られている。

表5 開発品の性状

	従来品	開発品
樹脂分子量 (MW)	0.5万	10.0万
粘度 (Pa·s/25℃)	450	200
弾性 (tan δ/1Hz, 25℃)	30	5

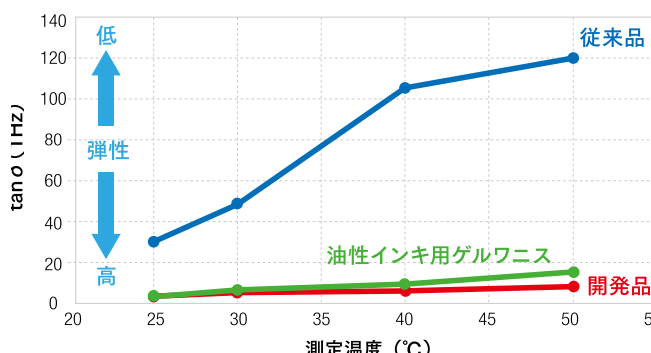


図5 開発品の温度安定性

【インキ評価① 温度安定性】

開発品を用いて平版オフセット用インキを試作した。インキ配合を表6に記載、比較は従来品を用いたインキとした。ワニスでの評価と同様に、インキにおいても高弾性な特徴、温度に対する安定性が良好であることが示された（図6）。



試験条件：傾斜60°、時間30分
インキ1カップ、温度25℃

図3 ガラス板流動性試験結果

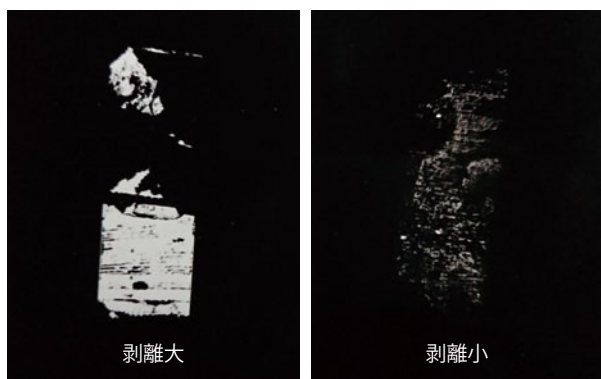
ロジン系UV樹脂従来品のインキ流動性が非常に優れていることがわかる。また、RIテスターを用いてインキをコート紙に展色、硬化後の光沢値を測定した。結果、ロジン系樹脂は比較サンプルより5ポイント高い光沢値を示した（表4）。その他の物性（硬化性、鉛筆硬度、耐摩擦性）に関してはロジン系樹脂、比較サンプルとの間で差は見られなかった。

また、フィルム（PP/コロナ処理あり）への展色を行い、硬化後にセロテープ剥離試験による密着性を評価した。ロジン系樹脂は他カルボン酸を使用した非ロジン系樹脂に比べ、密着性が高いことが示された（図4）。

表4 インキ評価結果

	比較品	従来品
光沢値 (60°)	61	66
耐摩擦性	STD	同等
鉛筆硬度	2H	2H
硬化性	1パス	1パス

硬化性：メタルハライドランプ、ランプ出力80W/cm
照射距離20cm、コンベアスピード24m/分



比較品 従来品
図4 密着性試験結果(PP/コロナ処理あり)

表6 インキ配合

		従来品	開発品
顔料 (カーボンブラック)		18	
UV樹脂ワニス		47	60
希釈モノマー	DPHA	10	10
	DiTMPTA	15	2
開始剤	907	7	
イルガキュア	184	3	
合計		100	
インキ粘度 (Pa·s/25℃)		70	68

DiTMPTA : ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート

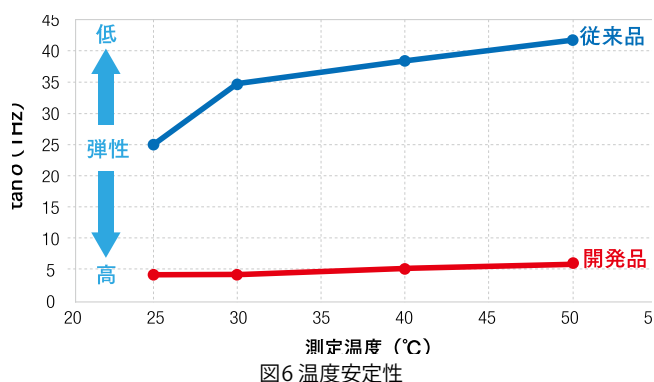


図6 温度安定性

【インキ評価② 耐ミスト性】

インクメーターを用いて耐ミスト性の確認を行った (図7)。インクメーターを高速 (2000rpm/分) で回転させて、ローラから飛散したインキのミストを紙に付着させて、付着したインキの量を目視で評価した。

開発品は従来品に比べ、飛散するミスト量が抑制されていることが確認できた。さらに、温度安定性も良好なことから、実印刷機におけるミスト抑制効果が期待できると考えている。

【インキ評価③ 乳化適性】

最後に、開発品の乳化性に関して説明する。先ほど、紫外線硬化型インキは樹脂が高極性であるため、過剰乳化傾向を示すと述べた。平版オフセット用インキでは、適度な乳化性が求められるが、その「適度な乳化性」はインキ設計思想により異なってくる。そのため、特定の樹脂が持つ乳化性が100%良いと言い切ることは難しい。そこで樹脂

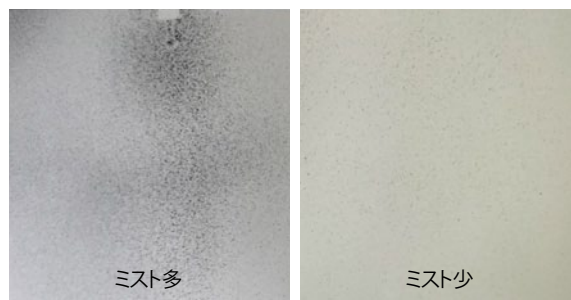


図7 耐ミスト性試験結果

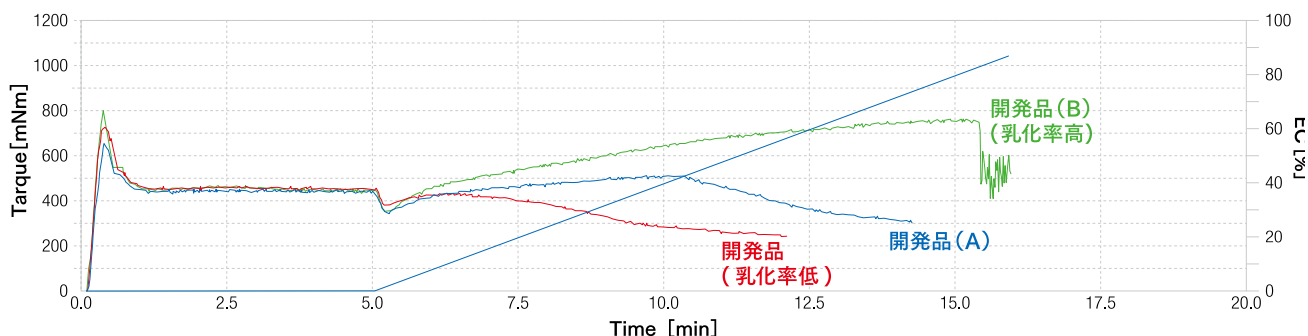
設計としては、要求される乳化性に応じて、幅広く対応できる自由度が重要であると考えている。今回紹介した開発品のリソトニック乳化試験機を用いた乳化特性を図8に示す。今回紹介した開発品は低乳化性タイプであるが、必要に応じて乳化性をコントロールできる設計となっており、開発品 (A)、(B) となる挙動を示す樹脂も設計可能である。

6 おわりに

今回紹介したロジン系UVインキ用樹脂開発品は、従来型樹脂の課題であった耐ミスト性、温度安定性の改善に効果が認められた。また、乳化性のコントロールもある程度の範囲で可能となっている。依然、油性インキ用樹脂の印刷適性・品質に及ばない点はあるが、油性インキを上回る性能、油性インキでは発現できなかった性能を有する紫外線硬化型樹脂の開発を目標に検討を進めている。

紫外線硬化型インキ (樹脂) の歴史は古いが、技術的にはまだ改善する余地が多く残されており、また原料 (モノマー、光重合開始剤等) に関する新たな課題も生じている。状況は日々変化しているが、我々は樹脂メーカーとして、課題解決に向けて積極的に貢献していきたいと考えている。

本稿では、天然樹脂であるロジンを活用した紫外線硬化型インキ用樹脂に関する内容を記述した。ハリマ化成グループの企業理念は「自然の恵みを、暮らしに活かす」である。今後も社会にとって有益で優れた商品の提案を、さまざまな分野において行っていきたい。



試験条件: 回転数1200rpm、温度40℃、流量 2g/分

図8 リソトニック乳化試験結果