

【公開版】

平成29年度  
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「特殊水溶性樹脂を用いたノンVOCエッチ液の開発」

研究開発成果等報告書

平成30年5月

担当局 近畿経済産業局  
補助事業者 一般財団法人大阪科学技術センター

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	3
1-3	成果概要	4
1-4	当該研究開発の連絡窓口	5

第2章 本論

2-1	ノンVOCエッチ液の開発	6
2-2	印刷への適応性評価（ラボ評価）	13
2-3	高品質印刷試験	18

第3章	全体総括	20
-----	------	----

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### <研究開発の背景>

オフセット印刷などの平板印刷は、精度の高い画線を短時間で大量に印刷できることや版の耐久性の高いことがメリットであり、現代の大量印刷における主流の方式である。その原理は、水と油が反発することを利用しており、版の非画線部（印刷しない部分）に湿し水と呼ばれる水で希釈した薬液を行き渡らせ、それ以外の印刷したい部分（線画部）のみにインキを塗布して印刷を行うものである。

この湿し水の原液をエッチ液といい、一般に有機溶剤を含有しているものが使用されている。また、エッチ液を希釈した湿し水に有機溶剤を添加することも多い。このように、従来の印刷技術では、現場において有機溶剤を大量に含む薬液が使用されており、溶剤の揮発による引火の危険性や、人体への有害性などの観点から、各種法令で厳しく規制されている状況にある。

一方、高い意匠性が求められる印刷物では、汚れに対する品質要求が高い。現状では、高品質を確保する上で、有機溶剤を多く使用されることもあり、その使用料の大幅削減が唱えられている。印刷業界におけるVOC排出量は26,800トン（平成28年度、日印産連VOC排出抑制自主行動計画及び実施時状況、（一社）日本印刷産業連合会による）に及び、その大幅削減を実現する上での技術課題は多く、そのハードルは高い。

#### <研究目的及び目標>

先述のように、オフセット印刷においてエッチ液は、印刷性能を支配し、大量消費される薬剤である。水で希釈した湿し水として、オフセット印刷における印刷版上の非画線部（印刷されない部分）を保護し、非画線部からインキが転写されないように設計されている。また、アルコールなどの親水性溶剤を添加して使用される場合もある。

既存のエッチ液は、有機溶剤が多く含まれており、大量のVOCを発生させる原因となっている。光陽化学工業（株）では、他社に先駆けて揮発性有機溶剤の削減に着手し、溶剤量の削減やノンVOC溶剤を使用した環境適合型エッチ液（SOLAIA EP-3、SOLAIA EP-

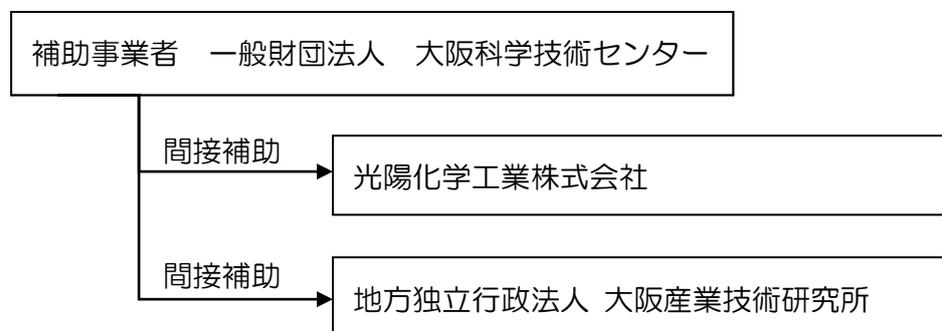
## 【公開版】

30) を製品化した。しかし、印刷適応性における課題もあり、普及には至っていない。

本開発では、特殊水溶性樹脂を用い、有機溶剤の使用量を劇的に削減もしくは無くし、低環境負荷と高品質印刷を両立出来るエッチ液の開発に着手した。既存の高性能溶剤型エッチ液と同等の性能を有する目標値とし、動的表面張力(50mN/m (10ms/10°Cの時))、動粘度(1.5cSt以上(10°Cの時))を目標値とした。

## 1-2 研究体制

## ＜履行体制図＞



## ＜事業管理者＞

一般財団法人 大阪科学技術センター

氏名	所属
加賀城 俊正	常務理事・技術振興部長
川口 満	技術振興部 副部長
森山 昌己	技術振興部 副部長
木村 浩二	技術振興部 調査役
中尾 佳寛	技術振興部 調査役

## ＜研究開発推進委員会＞

	氏名	所属
委員長	池田 進太郎	光陽化学工業（株）技術本部開発課 担当課長
副委員長	樫本 智絵	光陽化学工業（株）技術本部開発課 研究主任
委員	平野 寛	（地独）大阪産業技術研究所 物質・材料研究部 高機能樹脂研究室長
	門多 丈治	（地独）大阪産業技術研究所 物質・材料研究部 高機能樹脂研究室 研究主任
	懸橋 理枝	（地独）大阪産業技術研究所 有機材料研究部 研究主任
	岡田 哲周	（地独）大阪産業技術研究所 物質・材料研究部 高機能樹脂研究室 研究員
	塚本 直也	光陽化学工業（株）技術本部開発課 技術員
アドバイザー	北川 雄樹	大黒印刷（株）執行役員 統括
アドバイザー	川崎 由紀	経済産業省 近畿経済産業局 地域経済部 産業技術課
	巽 哲夫	経済産業省 近畿経済産業局（（独）中小企業基盤整備機構）ものづくり中小企業支援アドバイザー（ものづくり支援コーディネーター）

### 1-3 成果概要

#### <ノンVOCエッチ液の開発>

- 水溶性樹脂と界面活性剤を用い、相反する機能である低い動的表面張力と高い動粘度の両立を試み、目標値である動粘度 $1.5\text{ cSt}$ 以上（ $10^{\circ}\text{C}$ の時）、かつ、 $10\text{ ms}$ における動的表面張力 $50\text{ mN/m}$ 以下（ $10^{\circ}\text{C}$ の時）を満たす配合技術を確立した。
- 印刷への適応性を鑑み、防腐、防錆、消泡、インキブリード、緩衝性を調整し、エッチ液組成を確立した。

#### <高品質印刷試験>

- 開発したノンVOCエッチ液は、既存の高性能溶剤型エッチ液と同等な網点形状を有しており、網点再現性に優れた高品質印刷を実現した。
- $800$ 枚/分の高速印刷と、耐刷  $50$ 万枚以上での使用を確認し、高速・大量印刷への適応性を確認した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

〒550-0004 大阪市西区靱本町1丁目8番4号

一般財団法人 大阪科学技術センター 技術振興部

Tel: 06-6443-5322 Fax: 06-6443-5319

川口 満 Email: m.kawaguchi@ostec.or.jp

〒550-0004 大阪市西区靱本町1丁目8番4号

光陽化学工業株式会社 技術本部 開発課

技術振興部 Tel: 06-6969-1821 Fax: 06-6969-1825

池田 進太郎 Email: s.ikeda@koyo-chemicals.co.jp

## 第2章 本論

### 2-1 ノンVOCエッチ液の開発

現在、エッチ液は有機溶剤を含有しているものが一般的に使用されている。一方、環境に配慮した製品も市場展開されているが、その多くは高沸点の溶剤を用いたものであり、品質や生産性との両立に大きな課題があり、普及には至らない状況である。

本プロジェクトでは、従来の環境対応型エッチ液とは異なり、水溶性樹脂を用いて、有機溶剤をゼロにする素材配合技術を開発し、人体や環境に優しいエッチ液の開発に着手した。

オフセット印刷では、湿し水の水膜を如何に素早く形成できるかが、印刷速度に影響するため、10 msec付近で動的表面張力の低下が要求される。環境対応型のエッチ液を設計する場合、動的表面張力の低下能力が課題となる。図1に水道水、界面活性剤型エッチ液

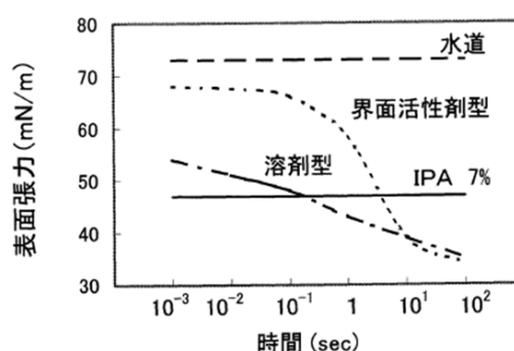


図1. 動的表面張力の比較

(既存の環境対応型エッチ液)、溶剤型エッチ液、及び添加剤としてよく利用されるイソプロピルアルコールの動的表面張力のグラフを示す（出展：「湿し水の技術動向」板倉良介、笹岡扇三、日本印刷学会誌第39巻第6号（2002））。

環境対応型のエッチ液（界面活性剤型）では、実際の印刷に重要な10 msec付近での表面張力の低下が殆どなく、1 sec付近で効果が生じる。溶剤型エッチ液と同等の性能を示すためには、10 msecで表面張力が50 mN/m以下である必要があり、界面活性剤だけでは要求を満たさない。

一方で、湿し水の水上がりを良くするためには、液の動粘度を高める必要があり、動的表面張力の低下と動粘度向上の相反する性能を両立する必要がある。さらには、希釈時にも溶剤添加が不要としなければならない、そのハードルは相当高い。この課題の解決には、水溶性樹脂がカギとなることが予想されることから、本プロジェクトでは、特殊水溶性樹脂の採用やその複合化による効果を検討する中で必要な知見を得ることによって、揮発性有機溶剤を使用することなく、高性能・高速印刷を達成できる素材配合技術の確立を目指した。

＜水溶性樹脂の選定＞

一般的な水溶性樹脂として、寒天やゼラチン、デキストリン、カルボキシメチルセルロース（CMS）、ポリビニルアルコール（PVA）などが知られている。また、紙の加工材料として使用されるポリアクリル酸やポリエチレンオキッドなども水溶性樹脂である。また、エッチ液に用いられる水溶性樹脂としてポリビニルピロリドン（PVP）などが公知である。

本検討の特殊水溶性樹脂の選定については、エッチ液の原料に使用されるグリコール系材料に着目し、増粘効果と表面張力の低下を検討した。

10℃におけるグリコール系水溶性樹脂0.1wt%水溶液の動粘度を図2に示す。グリコール系樹脂E～Jにおいて、1.5cSt以上の動粘度を満たすことを見出した。また、高分子量の樹脂ほど、動粘度が高くなることが分かった。

一方、濃度を高くすることでも目標値を満たすことを確認した。

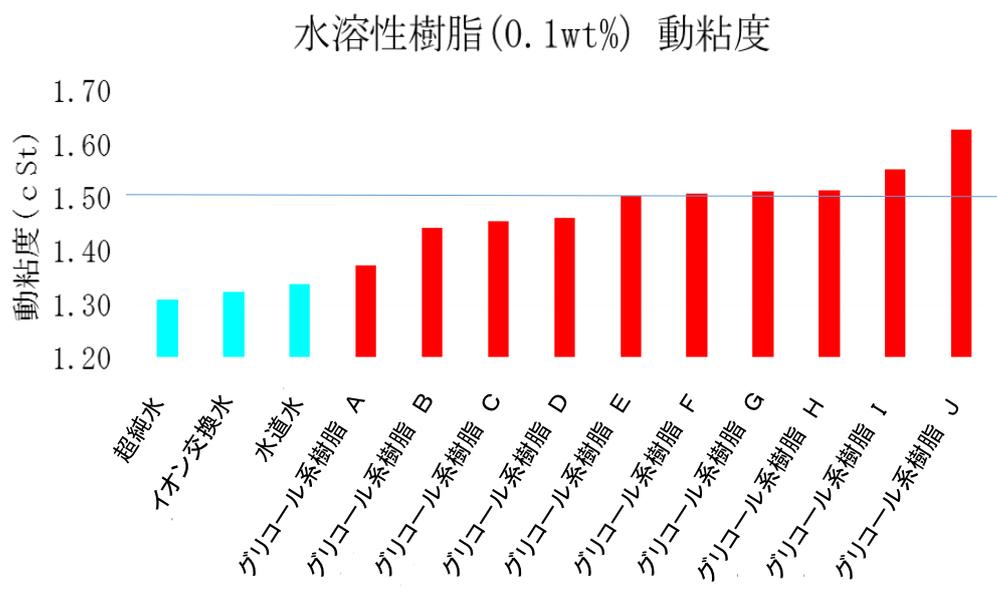


図2. グリコール系樹脂の動粘度

次に、水溶性樹脂の10℃、10ms e cにおける動的表面張力を測定した。

グリコール系樹脂の表面張力を図3に示す。グリコール系樹脂は、効果は小さいものの、動的表面張力を低減する効果を有する事が分かった。また、樹脂の選定により、最適条件があることを見出した。

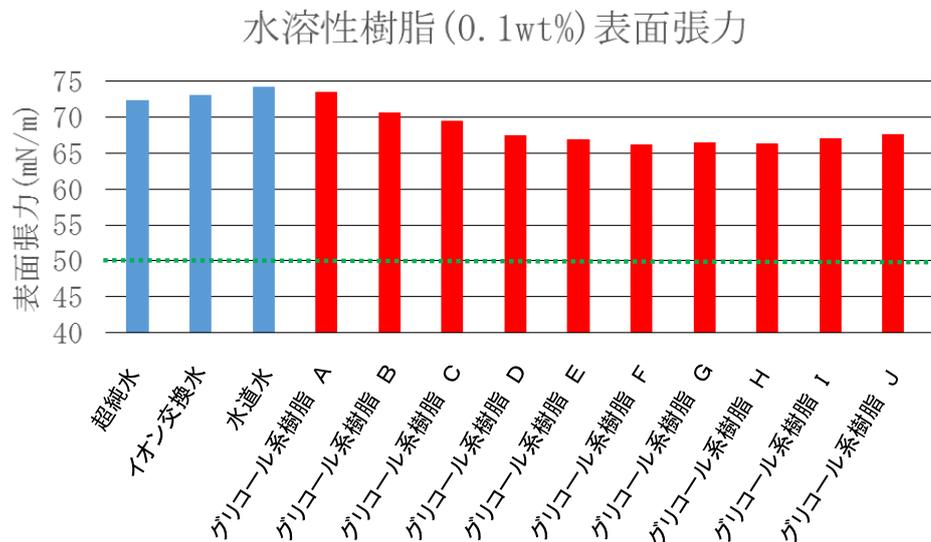


図3. グリコール系樹脂の動的表面張力

その他、グリコール系樹脂の構造と動的表面張力の関係を検討した結果、

- ① 分子量に最適条件が認められた (図4)。
- ② 樹脂中に疎水性の高い官能基を導入するほど、動的表面張力が低下することを見出した。  
(一方、導入率が高すぎると、水への溶解性が低下し溶液安定性を確保できない。)
- ③ 末端への親水基の導入、および側鎖への官能基導入は、両者ともに動的表面張力を高くする傾向にあった (親水性の向上および、高分子鎖の絡みを強くし、分子の拡散速度を低下することが要因と推察される) (図5)。

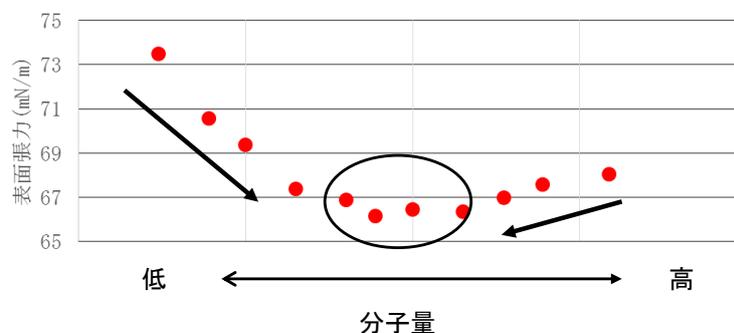


図4. 分子量と動的表面張力の関係

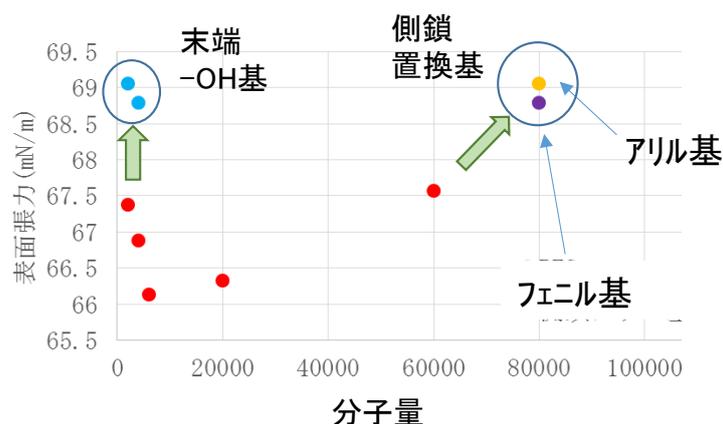


図5. 樹脂中の官能基と動的表面張力の関係

以上、水溶性樹脂による動粘度向上の効果を確認し、目標とする動粘度（1.5 cSt以上（10℃の時））をクリアできる条件を見出した。一方、動的表面張力については、各種検討の結果、低減効果を確認するも、樹脂単独で動的表面張力（50 mN/m（10 ms / 10℃の時））を満たす事はなかった。

#### <界面活性剤の選定>

水溶性樹脂との相溶性の観点から、グリコール系の界面活性剤を中心に界面活性剤の検討を実施した。水溶性樹脂の検討結果を踏まえ、水への溶解性を確保しながら疎水基の導入が可能な構造に着目した。

界面活性剤の種類による、動的表面張力（界面活性剤0.1 wt%水溶液の10℃、10 ms）の関係を図6に示す。活性剤の種類により効果は異なるが、界面活性剤H、J、Kにおいて、目標値（50 mN/m）を満たした。アルキル鎖長が動的表面張力低減に大きな影響を与える事が分かった。

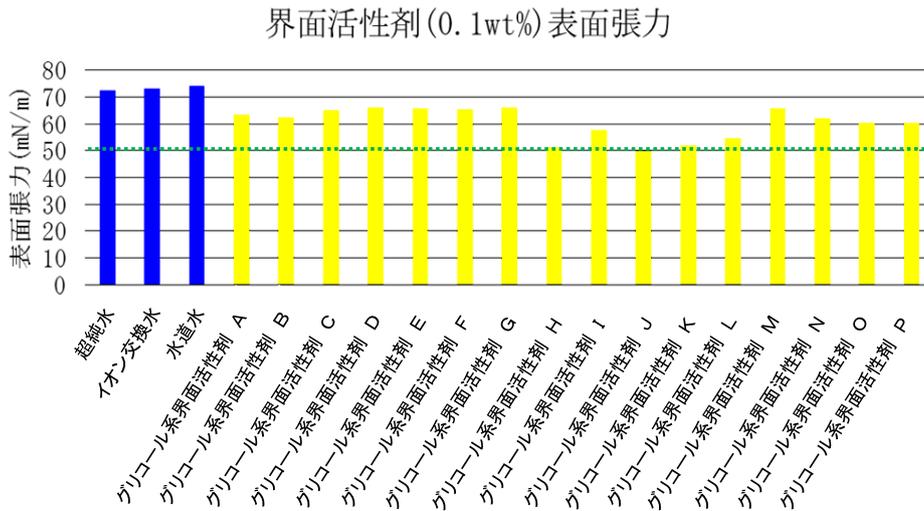


図6. グリコール系界面活性剤 (0.1wt%水溶液) の動的表面張力

一方、動粘度については、目標値である1.5cSt以上の動粘度を満たさないものの、動粘度を上げる効果を確認した(図7)。

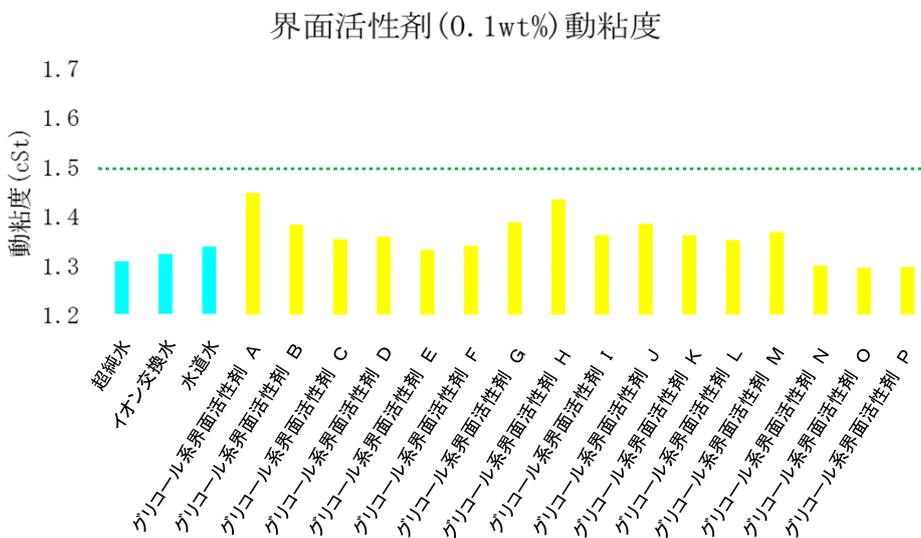


図7. グリコール系界面活性剤 (0.1wt%水溶液) の動粘度

### ＜水溶性樹脂と界面活性剤の混合系の検討＞

先に、特殊水溶性樹脂による動粘度の向上と、グリコール系界面活性剤による動的表面張力の低減効果を見出した。本検討では、動的表面張力(50mN/m (10ms/10℃の時))と動粘度(1.5cSt以上(10℃の時))の双方を両立する、混合系の検討を実施した。

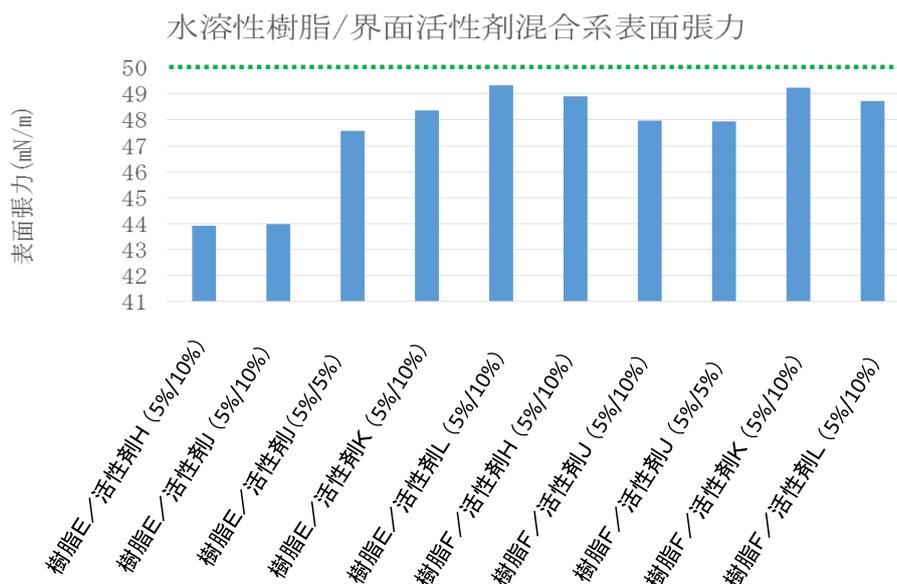


図8. 混合品の動的表面張力

水溶性樹脂に1.5cSt以上の動粘度を有するグリコール系樹脂E、F、活性剤として動的表面張力の低下の効果が高い活性剤H、J、K、Lを選択し、混合系を検討した。

図8に、各種混合組成物の動的表面張力(10℃、10ms)の評価結果をまとめた。測定は、湿し水を想定し、本液を2wt%に希釈した水溶液を用いて実施した。

特に、樹脂Eと活性剤H、Jとの組み合わせにおいて、配合剤単独よりも動的表面張力の低減効果が高く、相乗効果が認められた。活性剤量を5%に低減しても、動的表面張力50mN/m以下(10ms/10℃の時)を達成できる事が分かった。ただし、活性剤Hを配合したものについては、溶液安定性が悪く、生産安定性の観点から実用困難と判断した。

動粘度については、グリコール系の水溶性樹脂を5%以上配合する事で、1.5 cSt以上の動粘度を確保できることを見出した（図9）。

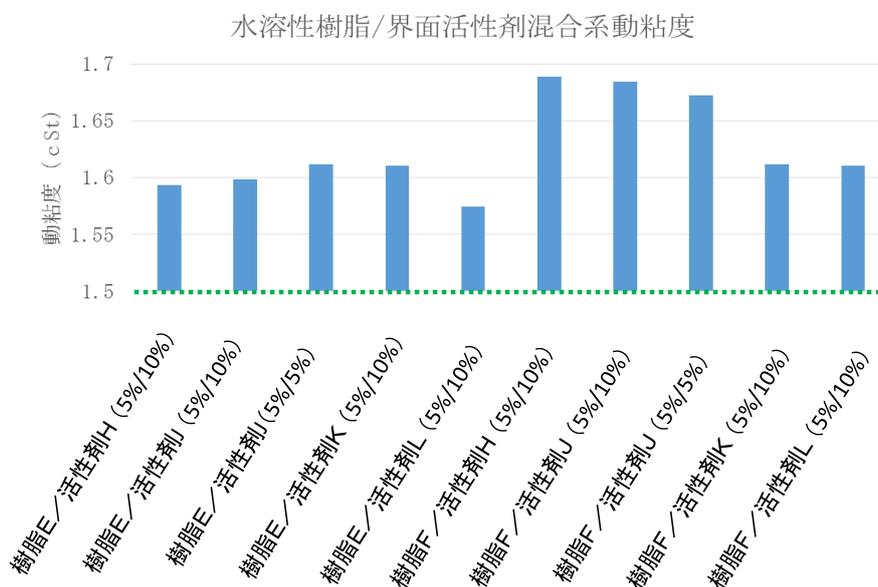


図9. 混合組成物の動的表面張力

<まとめ>

界面活性剤の構造が動的表面張力に与える影響を調べ、界面活性剤と水溶性樹脂の最適化により、動的表面張力(50mN/m (10ms/10℃の時))と動粘度(1.5 cSt以上 (10℃の時))の双方を満たす配合技術を確立した。界面活性剤と水溶性樹脂の相互作用により、相反する機能の両立に成功した。

## 2-2 印刷への適応性評価（ラボ評価）

ノンVOCエッチ液の開発を行うにあたり、高品質を維持するためには、直接的に印刷性能に影響する版面への水上がり性能だけでなく、乳化性能、pH緩衝性、消泡性、腐敗性や防錆性、版やローラーへの影響、液安定性といった二次的な要素も非常に重要である。

本項では、動粘度と動的表面張力の性能を両立する、水溶性樹脂と界面活性剤から成る開発品について、印刷への適応性を評価し、その他配合剤を選定した。

＜インキブリード性の確認＞

オフセット印刷では、インキと水の反発によって画線部（親油部）を形成し、湿し水は非画線部を薄い水膜で覆い、非画線部にインキが乗らないように保護する役割がある。一方で、湿し水は印刷中にインキローラー上でインキの中に取り込まれ、適度な乳化状態を保ち、インキの転写性を向上させている。

しかし、乳化時にインキ成分が湿し水にブリード（移行）すると、汚れた水が非画線部を汚染し、印刷品質を低下させる恐れがある。ここでは、候補剤の乳化インキからのブリード性を確認し、汚れに対する印刷への適応性の評価を試みた。乳化させたインキから湿し水への色の移行を目視及び撮影映像を確認する事によって行なった。用いた乳化インキは、油性インキ（輪転機用、枚葉機用）、UVインキ（枚葉機用）の3種類で、各々5gを湿し水（開発品と従来品（枚葉機用、輪転機用）の2%希釈液）12gに混合して作製した。

図10にまとめた結果より、開発品は、油性とUVインキのどちらに対しても、乳化インキから湿し水への色の移行が少なく、両者への適応性が高いものと推察された。

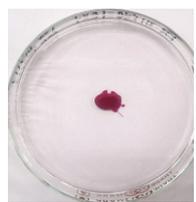
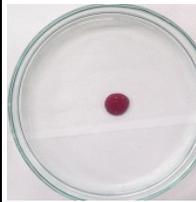
	開発品	枚葉機用 既存エッチ液	輪転機用 既存エッチ液
油性インキ (輪転機用)		—	
油性インキ (枚葉機用)			—
UVインキ (枚葉機用)			—

図10. 乳化インキのブリード性

### ＜緩衝性の調整＞

湿し水は、印刷時にインキや紙等の消耗資材と随時接触する薬剤である。紙やインキなどの資材中のアルカリ成分が、接触した湿し水へ移行することにより、pHがアルカリ側へ変化し、刷版の整面性が低下して印刷汚れを引き起こす可能性が高くなる。

そこで、エッチ液のpH緩衝性を強くし、アルカリ性への変化を抑制する設計が必要となる。緩衝剤として、各種酸類、酸塩類等を選択し、資材影響によるpH変動が小さくなるように調整した。緩衝性の指標として、過去に緩衝性不良で印刷適性が好ましくなかった試作品を下限、緩衝性の強い一般製品を上限に用い、処方調整を行なった（図11）。

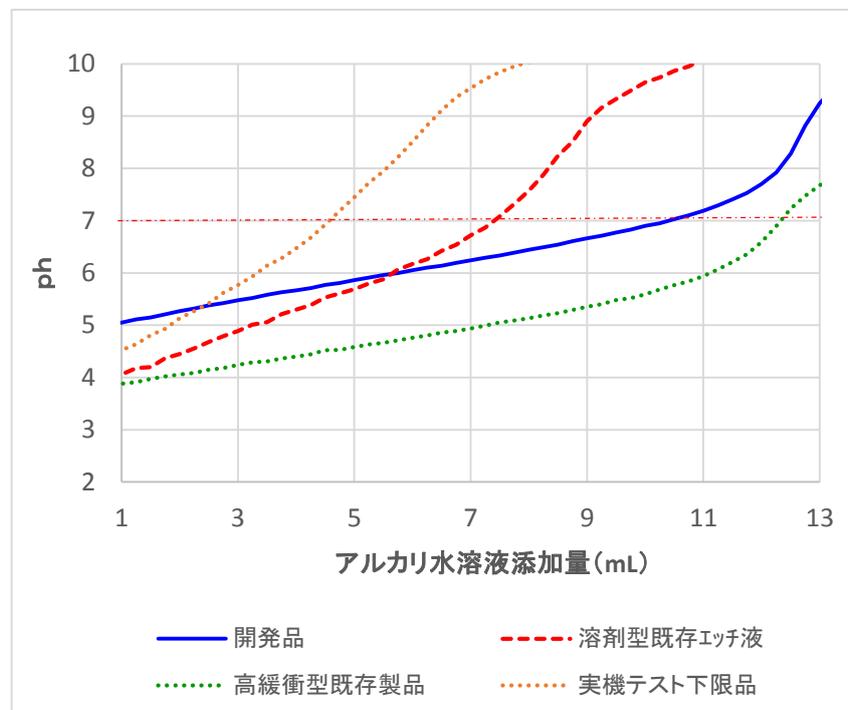


図11. 開発品の衝性データ（2%希釈水溶液）

### <その他 印刷適応性>

印刷工程において、湿し水はタンクを循環させて使用している。循環の際に泡が発生すると、版上の水膜が不安定化し、印刷性能に影響を及ぼしたり、酷い場合には、起泡した水がタンクを溢れさせ、添加装置の不具合を引き起こすリスクがある。本開発品は、界面活性剤を比較的多く配合するため、既存の溶剤エッチ液と比較し、泡が発生しやすい組成のため、泡の発生を検証し、消泡性の付与を検討した。その他、機材影響を鑑み、防腐、防錆性を確認し、必要に応じ添加剤を配合した。

また、分子量の高い樹脂成分を含有するため、溶液安定性について、①配合剤の溶解時間（溶解に30分以上かかるものは不使用）、②ヒートサイクル試験（試験条件：室温→4℃（6時間）→40℃（18時間）→4℃（18時間）→40℃（6時間）→室温）、③遠心分離による分離評価（試験条件：室温、回転数600rpm、試験時間10分）、④液中分散安定装置を用いて、評価を実施した。

## ＜まとめ＞

非溶剤系のノンVOCエッチ液の開発を目指し、表面張力の低減と高粘度化を両立する技術開発に着手し、動粘度1.5 cSt以上（10℃の時）、かつ、10 msecにおける表面張力50mN/m以下（10℃の時）の目標値を、水溶性樹脂と界面活性剤とを組み合わせ合わせた配合技術により、確立した。また、印刷への適応性を鑑み、防腐、防錆、消泡、インキブリード、緩衝性を調整し、エッチ液組成として完成させた。

ノンVOCの定義は、引火点を指標とする欧州の溶剤・危険物リスクレベルに準拠し、引火点が100℃を超えるものをノンVOCと判定した。開発品については、100℃を超えて引火点が観測されずノンVOCであることを確認した。

一方、配合成分に不純物のトルエンが検出されたが、原料の選択により、80 ppm程度に抑えることができ、印刷で使用する湿し水中では1.6 ppm程度と少なくすることが出来た。以下に、開発品の組成および物性表を示す（表1、表2）。

表1. 開発品 組成表

原材料	開発品
水溶性樹脂 E	5-15%
界面活性剤 J	5-15%
酸 A	1-3%
酸 B	1-3%
酸塩類 C	1-3%
酸塩類 D	1-3%
その他添加剤	2-6%
水	60-84%

表2. 開発品 物性表

評価項目	開発品
動的表面張力(mN/m)*	49.5
動粘度(cSt)*	1.5
pH*	4.5
引火点	無し
比重	1.1
インキブリード性*	○
ヒートサイクル安定性	○
液中分散安定性	○

\*: 2%希釈水溶液で評価

## 2-3 高品質印刷試験

環境対応型製品は、印刷品質と生産の不安定性による高コスト化が課題として挙げられる。そこで、環境対応型製品の市場への普及には、実機生産での性能を満足させる必要があり、本テーマは、品質およびコスト（生産性）の両立を踏まえた製品設計を目指す。

## ＜実機評価結果＞

実機での評価結果を表3にまとめた。

本事業のアドバイザーである大黒印刷株式会社にて、オフセット輪転機 システム 35S（株式会社小森コーポレーション社製）を使用して、開発品の実機評価を行なった。

表3. 実機テスト評価結果

	判定項目	開発品
高品質印刷評価	①印刷物の網点形状の確認	○
	②印刷後の版の磨耗および傷の確認	○
	③印刷物の欠陥および汚れ発生が同等以下	○
	④印刷中のトラブルの有無	○
コスト削減	①800枚/分以上の印刷対応可否	○
	②50,000枚/版以上の印刷可否	○

印刷品質に関しては、印刷物の網点形状の顕微鏡観察により評価した。印刷物の欠陥や印刷工程でのトラブル等については、現場からのヒアリングを基に評価した。

オフセット印刷では、網点と呼ばれる小さな点を使って色の濃淡を表現している。網点は規則正しく均等に並んでおり、一つ一つの網点はそれぞれ大きさが異なり、サイズの大きい網点が多く集まっていれば色が濃く、小さい網点が多ければ色が薄くなる。版上に形成された網点が、再現性良く紙面に転写されれば品質は優れるが、再現性が悪いと、印刷物にムラが生じ品質の低下をもたらす。湿し水の条件によっても、網点の再現性は大きく変化するため、開発品を使用した印刷物の網点を観察し、品質確認を行なった。

## 【公開版】

既存の溶剤型エッチ液と開発品を使用して印刷した際の、印刷物の網点の観察を行なった。開発品は、既存の溶剤系エッチ液と同等の網点形状をしており、網点再現性に優れることが分かった（図12）。

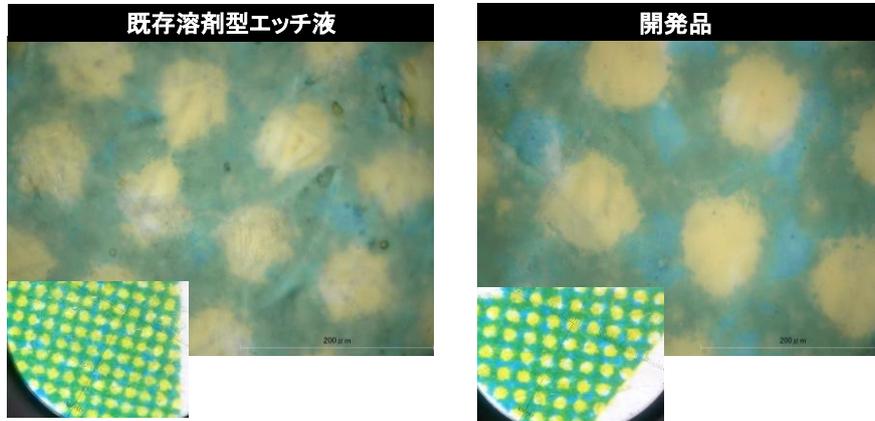


図12. 印刷物の網点形状

印刷不具合や高速印刷、耐刷性に関しては、現場でのヒアリングを実施した。

高速印刷については、目標の800枚/分、耐刷性については50万枚を達成し、目標を大幅にクリアした。

その他、開発過程においては、汚れの不良を発生させたが、刷版の親水性を補強する配合設計の修正や現場オペレーションにより、改善を実施した。

### <まとめ>

開発品を実機評価の結果、高品質印刷と、高速・大量印刷に適応し、生産性向上によるコスト削減への適応性に優れることを見出した。また、刷版の親水性を補強することにより、品質と工程安定化をもたらすことを明らかとした。

### 第3章 全体総括

「特殊水溶性樹脂を用いたノンVOCエッチ液の開発」を課題として、平成27年9月より2年6ヶ月間に渡り、一般財団法人大阪科学技術センターを管理事業者として、光陽化学工業株式会社、地方独立行政法人 大阪産業技術研究所が研究プロジェクトに取り組み、印刷適応性についてアドバイザーである大黒印刷株式会社にて検証を行った結果、以下の目標を達成した。

- 1) 特殊水溶性樹脂と界面活性剤の配合により、溶剤エッチ液同等の動的表面張力と動粘度を両立する技術を確立した。
- 2) 網点再現性に優れた高品質印刷と、高速・大量印刷での工程安定化により、生産性向上でコスト削減への適応性に優れたエッチ液の開発に成功した。

本事業では、特殊水溶性樹脂を用い、有機溶剤の使用量を劇的に削減もしくは無くし、低環境負荷と高品質印刷を両立出来るエッチ液を目指し、エッチ液配合技術の確立と試作品の性能を実機検証し、計画の全目標を達成できた。本成果は、これまで困難とされていた非溶剤系のノンVOCエッチ液の開発を進捗させ、高品質印刷と、高速・大量印刷に適応し、生産性向上によるコスト削減への適応性に優れることを見出した。

以上、有機溶剤の使用を劇的に削減し、高品質印刷と低環境負荷を両立したエッチ液の開発に成功した。本プロジェクトの成果を基に、実機検証を充足し、早期製品化の実現を目指す。また、印刷業界における環境対策を牽引するものとした。