
UVインクジェットインク塗膜の内部応力制御

Internal Stress Control of the UV Cured Inkjet Ink Film

平岡 孝朗*
Takao HIRAOKA

吉廣 泰男*
Yasuo YOSHIHIRO

森田 充展**
Mitsunobu MORITA

野口 宗**
Soh NOGUCHI

永井 希世文*
Kiyofumi NAGAI

要 旨

産業用途でのインクジェット印刷における様々なタイプのインクの中でも、紫外線硬化型インク（UVインク）は強固な塗膜が得られ、プラスチック基材への印刷で需要が見込まれている。原材料が安価な「ラジカル重合」方式において、課題となる硬化収縮に起因する基材への接着力低下などの不具合を、モノマーの分子構造の面から内部応力を制御することで改善できることを見いだした。処方するモノマーの分子量あたりの（メタ）アクリロイル基の数を最適化することで、硬化収縮と塗膜の特性を示す $\tan\delta$ とを制御できることを見いだした。その結果、用途に応じて塗膜特性を制御可能とし、適用範囲の広いUVインクを開発した。

ABSTRACT

In various types of inkjet printing inks for an industrial usage, since UV ink is able to produce relatively a strong film, it has a potential to be used for printing on plastic substrates. In using UV cure ink with radical photopolymerization method, we found a way to improve the poor adhesiveness caused by a curing shrinkage by controlling the molecular structure of monomers. By adjusting the number of molecular weight per (meth)acryloyl group of the monomers, we are able to control the viscoelasticity ($\tan\delta$) which represents the curing shrinkage and the cured film properties.

* GJ開発本部 GI開発センター

GelJet Ink Development Center, GJ (Gel Jet) Design & Development Division

** 研究開発本部 未来技術総合研究センター

Future Technology Research Center, Research and Development Group

1. 背景

近年のインクジェットプリンタの発展は著しく、高品位な印刷物を作成できる安価なプリンタが、オフィスや家庭に広く普及している。加えて、フィルムや成型品などのプラスチック材料をはじめとして、金属やガラスのような非浸透性基材に対する印刷手段としても、インクジェット方式はその応用用途を広げている。

紙のような浸透性の基材に対しては浸透乾燥が可能のため、安価で安全性の高い水性インクが主に用いられる。これに対して、前述のような非浸透性基材には、蒸発に多大なエネルギーを要する水性インクよりも、溶剤系インクやUV硬化型インクのほうが、省エネや装置の小型化という観点で有利である。さらにUV硬化型インクは、溶剤系インクのように揮発性有機化合物を含まないという特長から、環境負荷が少ないという利点がある。

実用化されているUV硬化型インクは、ラジカル重合方式とカチオン重合方式に大別される。ラジカル重合方式は、様々な種類のモノマーや重合開始剤を安価に入手しやすい点で汎用性が高く、幅広い用途に適用しやすいため、オフセット印刷などの既存の印刷方式において広く普及している。ラジカル重合方式のUV硬化型インクにおいては、インクの主成分となるモノマー材料として、主にアクリル酸エステルが使用される。

インクジェットインクとして必要な特性のひとつとして、インクジェット吐出ヘッドからの良好な吐出特性を得るために、十分に低粘度であることがあげられる。前述のアクリル酸エステルには多種多様な市販品が存在し、インクジェットインクの原材料として使用可能な程度に低粘度であるものも多く存在する。しかし、そのような低粘度のアクリル酸エステルは、皮膚に触れることで、腫れ・かぶれ・かゆみなどのアレルギー症状を引き起こす皮膚感作性を有することも知られている¹⁾。

適切な条件によるUV照射後には、アクリル酸エステルは重合反応により高分子量の固体に変化するため、最終製品を手にする消費者に対しては問題ないものの、UV照射前の液体状態を取り扱う製造現場作業員への身体的負担が懸念されており、安全性の向上が求められている。

前述の実用化されているUV硬化型インク中でも、カチオン重合方式においては、エポキシ化合物やオキセタン化合物がモノマーとして使用され、これらの開環重合によって硬化反応が進行する。開環重合においては、環状のモノマーが線状に広がりながら付加していくため、重合反応に伴う体積収縮が少なく、塗膜に残存する内部応力が比較的小さくなりやすい。

一方、ラジカル重合方式においてはエチレン性二重結合の重合により-C-C-結合が次々と生成し、モノマーが相互に連結されるため、重合反応に伴う体積収縮が顕著で、Fig.1に示すように、塗膜に残留応力を発生させてしまい、基材に対する十分な密着性を得ることが難しい。このため、前述の安全性と併せて、種々の基材に対する密着性についてもさらなる改善が求められている²⁾。

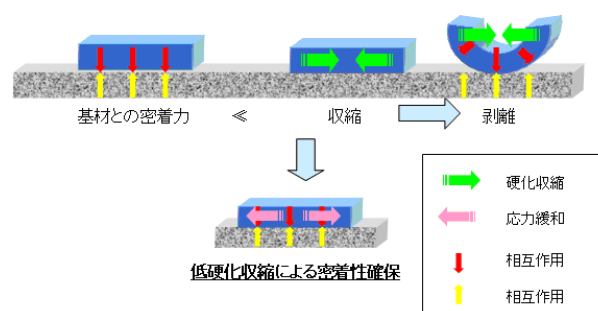


Fig.1 Schematic model of the interface between UV cured ink and a substrate.

2. 技術課題

2-1 モノマーの安全性

Fig.2に示すように、ラジカル重合型UVインクジェットインクの主成分となるモノマー材料に関し、(メタ)アクリル酸エステルを対象として、工業品と試薬の市販品について皮膚感作性を評価したところ、既報¹⁾のように分子量が小さいものは皮膚感作性が悪化することを確認した。なお、皮膚感作性の評価は、国際的な安全性評価基準である「OECDテストガイドライン442B」に示されるNon-RI_LLNA法により行った。この方法では、皮膚感作性の程度がSI値 (Stimulation Index) という指標にて数値化され、1.6未満が陰性すなわち皮膚感作性が十分に軽微と取り扱われる。

モノマーの分子量は、粘度とも密接な関係を有していることから、この結果はインクジェットインクの原材料として適切となる程度に十分に低粘度であることと、皮膚感作性が十分に軽微であることとを同時に達成することが難しい課題であることを示唆するものとなった。

しかし、メタクリル酸エステルにおいては、十分に低粘度である低分子量のものにおいても、皮膚感作性が良好な材料を見いだせた。

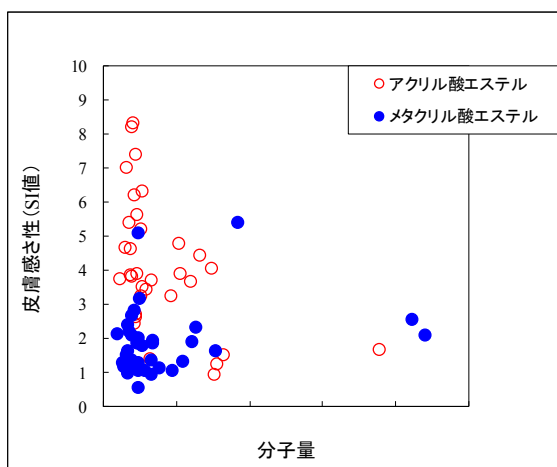


Fig.2 Effect of molecular weight to the skin sensitization level of (meth)acrylates.

Fig.3に示すように、一般に化学やけどと呼ばれる症状を引き起こす性質である皮膚刺激性についても「OECDテストガイドライン404」に従って同様の評価を行った。この方法では、皮膚刺激性の程度がPII値 (Primary Irritation Index) という指標にて数値化され、2未満の場合に皮膚刺激性が十分に軽微と取り扱われる。

この結果、皮膚感作性の場合と同様に、分子量が小さいものは皮膚刺激性が悪化することを確認した。しかし、皮膚感作性の場合ほど低分子量と安全性とを両立することは困難ではないことが確認できた。

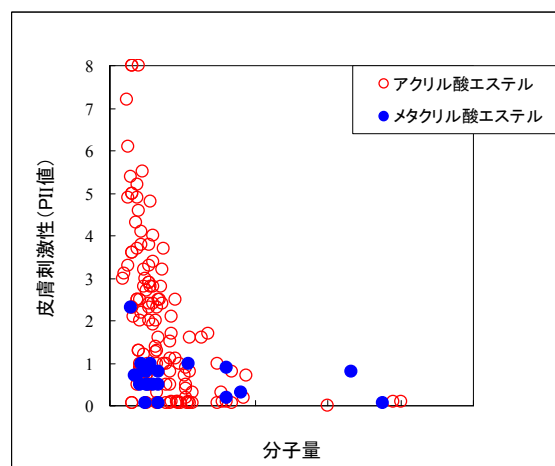


Fig.3 Effect of molecular weight to the skin irritation level of (meth)acrylates.

モノマーとして、十分な低粘度を達成できる低分子量のアクリル酸エステルを主成分とした場合には、皮膚感作性と皮膚刺激性において十分な安全性を同時に得ることが難しい。そこで、メタクリル酸エステルを使用することで、皮膚感作性の原因物質を排除したインク処方設計を行った。メタクリル酸エステルは歯科治療用材料としても使用されている実績があり、高い安全性が期待できる。

メタクリル酸エステルは一般に重合反応性に乏しいものが多いが、その中でも比較的良好的な重合反応性を有するものを抽出し、さらに同時に配合する副成分の配合処方を最適化することで、インクジェッ

トインクとしての良好な吐出特性とUV硬化性を実現することができた。

また、前述のように皮膚感作性と皮膚刺激性に着目して抽出したモノマーは、皮膚感作性・皮膚刺激性以外に、誤って飲み込んでしまった際の危険性を示す急性経口毒性も十分に軽微であった。さらに変異原性については、発がん性のリスクとされることから、必ず陰性であることが求められるが、これについても陰性であった。

これらを主成分として構成したインクを広く実用化していくことで、印刷物の製造現場などにおいて長時間労働する作業員に対する身体的負担の軽減が期待される。

2-2 塗膜に残留する内部応力

安全性が良好なモノマー材料を原材料として使用して、光沢を付与して画像の意匠性を向上するためのトップコートとしての使用を想定したクリアインクを作成した。これをプラスチック基材上に形成された下地絵柄表面に対して全面を覆うように塗工し、さらに部品加工の工程を想定した切削加工を行った。その結果、Fig.4に示すように加工端部で下地絵柄のはがれが発生し、外観を損ねる結果となった。

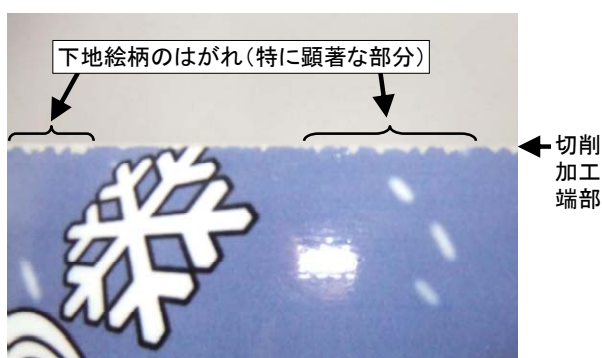


Fig.4 Photographic image of the UV clear top coating layer on printing layer peeling off at a cut off edge.

原因について考察するために、同じサンプルに対して、手作業でカッター刃を入れたところ、下地絵柄の塗膜片が勢いよく飛散した。一方、クリアイン

クによるトップコート層を設けなかったものでは、塗膜片の飛散はなく刃入れ端部の外観に特に問題はなかった。このことから、切削加工端部での下地絵柄のはがれの原因は、塗膜片を飛散させる程度の強度の内部応力がトップコート層に残留するためであると推測し、Fig.5に示すような仮説を立案した。

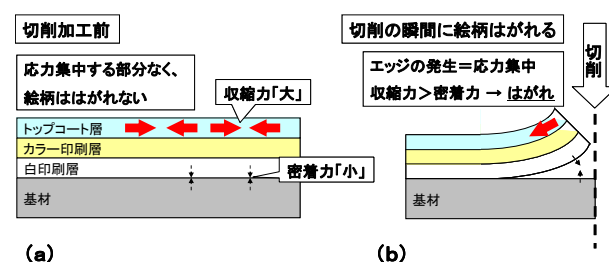


Fig.5 Possible model for the peeling edge of the printing and coated layers. Before cutting (a), after cutting (b).

Fig.5 (a)には、切削加工前の状態を模式的に示した。トップコート層には内部応力が残留していると思われるが、層内に応力が集中する部分がないため、下地絵柄のはがれには至らない。一方、Fig.5 (b)に示すように、切削によってエッジが発生し、そこに内部応力が集中することで下地絵柄のはがれに至ったものと推測した。

そこで、クリアインクを構成する(メタ)アクリル酸エステルの種類や配合比を調整することで、硬化後の塗膜に残留する内部応力を制御し、前述の不具合を解消することを試みた。

3. 開発内容

3-1 硬化収縮力の評価

実験操作を簡略化する目的で、硬化収縮力を直接計測するのではなく、フィルム基材上に形成した塗膜によって発生するフィルムの反りから硬化収縮力を算出する方法を試みた。Fig.6には、ラジカル重合型UVインクジェットインクに使用できる典型的な代表例である3種類のモノマーについて、硬化収

縮による基材の反りの状態を示した。なお、塗膜作成において、フィルム基材には東洋紡社製ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム「E5100」（厚さ100 μm ）のコロナ処理面を使用し、ワイヤーバーにより手引き塗工を行って40 μm 厚さのベタ塗膜を作成し、高圧水銀灯にて260mW/cm²・1200mJ/cm²の条件で硬化させた。硬化塗膜を幅43mm・長さ190mmの短冊状の形状に基材ごと切り出したところ、短辺側から見て凹状のカール状態となったため、長辺側の一方の端部3mm幅部分に鉄板を置いて机上に接地させた状態で、もう一方の浮いた端部までの幅と高さを定規で測定した。なお、測定片にねじれが見られたが、浮きが最大となる部分で測定を行った。

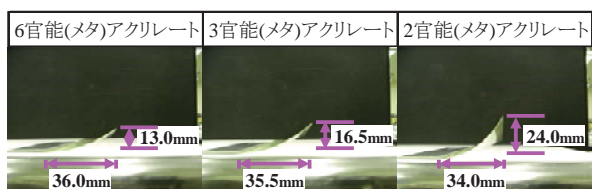


Fig.6 Photographic image of base film with clear top coating by multifunctional (meth)acrylates, curling by curing shrinkage.

この結果から、Fig.7に示す算出方法により硬化収縮による内部応力 σ_c として求めることができる³⁾。

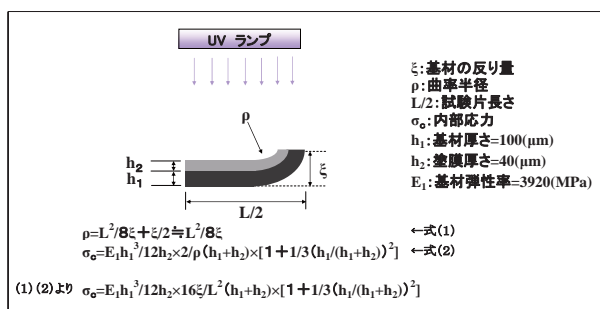


Fig.7 Calculation model and equations of the internal stress due to curing shrinkage.

上式より、内部応力は反り量と比例関係にあることが分かる。なお、基材として使用したPETフィル

ムの弾性率 E_1 はカタログ値を引用し、基材厚さ h_1 と塗膜厚さ h_2 はマイクロメーター（ミットヨ社製デジタルマチックマイクロメーター）にて実測した。

Fig.6の結果から得られた基材反り量 ξ 、試験片長さ $L/2$ 、およびそれを基に算出した内部応力 σ_c を「分子量/官能基数」という指標に対してプロットした結果を、Fig.8に示す。この「分子量/官能基数」とは、架橋点間分子量と密接な関係を有するモノマーの固有値であり、一般に（メタ）アクリル当量と呼ばれる物性値である。またここで、Fig.7中の式から分かるように、反り量と内部応力は比例関係であり、同様の軸として表現可能となる。図から分かるように、内部応力と「分子量/官能基数」とには強い相関が認められた。

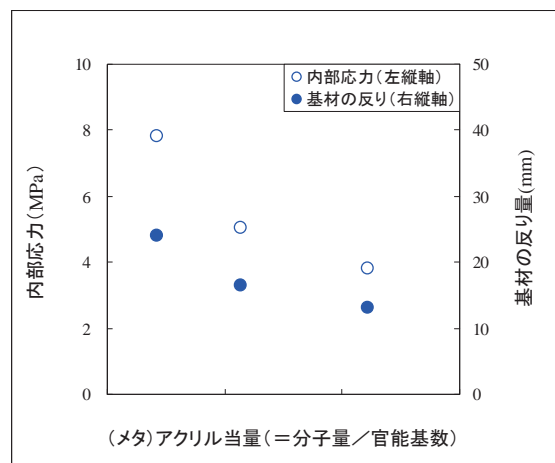


Fig.8 Relationship between the internal stress, the curling shrinkage ξ , and the (meth)acryloyl equivalent amount of monomers.

このことから、塗膜に残留する内部応力を低減するためには、インクを構成するモノマーの（メタ）アクリル当量をできるだけ増加させることが有効と思われる。

これらの結果をインク処方開発に展開するにあたっては、前述した「内部応力と反り量の比例関係」を利用して、単純に反り量の比較によって塗膜に残留する内部応力の大きさを相対評価することとした。

3-2 インク処方開発への展開

インク処方開発においては、多様な要求仕様を満たす必要があることから、複数のモノマーを併用することが一般的である。そこで、(メタ)アクリル当量の異なるモノマーを様々な配合量で処方した場合に、インクとしての平均(メタ)アクリル当量が、塗膜の内部応力に与える影響について評価した。具体的には、内部応力と比例関係にある反り量への影響、さらに内部応力発生メカニズムに関連すると思われる塗膜の粘弾性への影響について評価した。ここで取り扱う「平均(メタ)アクリル当量」は、インクすなわち混合物としての(メタ)アクリル当量をモノマー配合比のモル平均として算出したものを用いた。

なお塗膜作成は前述の方法により行ったが、処方によっては基材との十分な密着性が得られず剥離してしまい、評価不能となることがあった。この問題の改善のために、易接着加工処理されたPETフィルムである東洋紡社製「コスモシャインA4300」(厚さ188 μm)を基材として用いた。基材の厚さが増加したため、反り量の測定精度向上のために切り出し幅を増加させることとし、寸法を幅70mm・長さ180mmとした。

今回検討したインク処方において、平均(メタ)アクリル当量に対して、トップコート層としての内部応力を示す基材反り量をプロットして結果をFig.9に示した。この結果から、(メタ)アクリル当量の増加に伴い、内部応力が低減できていることが確認できた。すなわち、平均(メタ)アクリル当量を指標としたインク処方の開発・設計を行うことで、トップコートへの展開において課題であった切削加工時の下地絵柄層のはがれの問題を低減できることを示している。

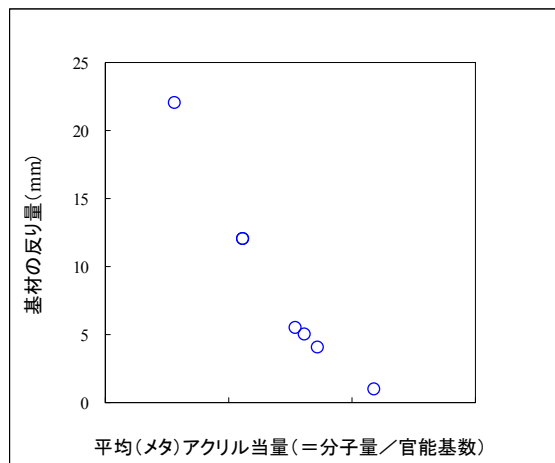


Fig.9 Relationship between the curling shrinkage ξ and the average (meth)acryloyl equivalent amount of monomers.

Fig.10に示すように、塗膜の動的粘弾性についても併せて評価したところ、平均(メタ)アクリル当量の増加とともに $\tan\delta$ が増大し、塗膜が塑性変形しやすく変化していくことが確認できた。なお、測定は(株)ユービーエム社製動的粘弾性測定機「Rheogel-E4000」を用いて、引張り長さ10 μm 、周波数1Hz、温度23 $^{\circ}\text{C}$ にて行った。試料はPETフィルムE5100の未処理面に対して前述の方法で作成した塗膜を基材から剥がして、塗膜のみを5mm幅で約5cm長さに切り出し、ギャップ30mmの測定治具に設置した。

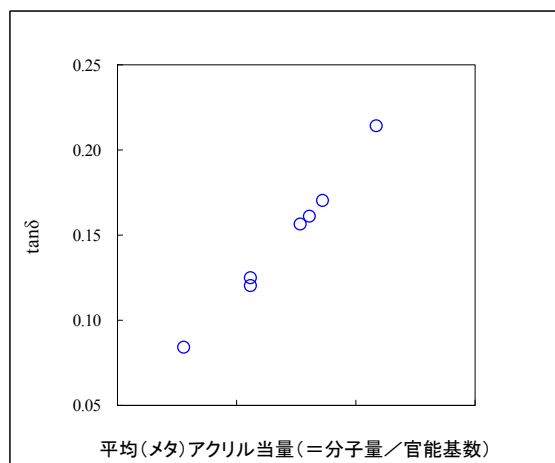


Fig.10 Relationship between the viscoelasticity $\tan\delta$ and the average (meth)acryloyl equivalent amount of monomers.

これらの結果を考察すると、(メタ)アクリル当量が架橋点間分子量と密接な関係を有するものであることから、これを増大させることで、より架橋点間分子量の大きい塗膜が形成されているものと推測できる。その結果として、硬化収縮の原因となる単位体積あたりの重合率が低減したことに加えて、塗膜が塑性変形しやすくなることで残留した内部応力が緩和する方向に挙動したと思われる。

4. 開発成果

Fig.9, 10に示した中でも最も平均(メタ)アクリル当量が小さいクリアインクによるトップコートでは、Fig.4のように加工端部において下地絵柄層からのはがれを引き起こした。一方でFig.9, 10に示した中で2番目に大きい(メタ)アクリル当量のクリアインクのトップコートではFig.11に示すように、切削加工端部において下地絵柄のはがれはなく、良好な加工適性を得ることができた。

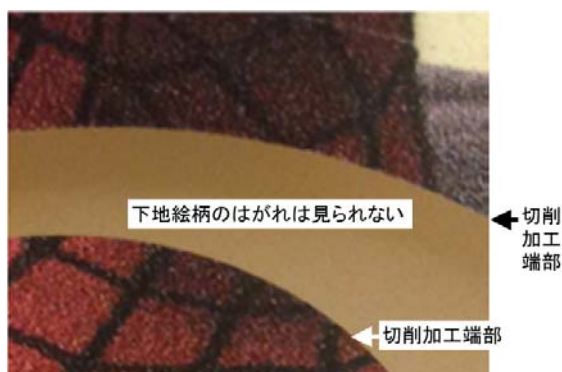


Fig.11 Photographic image of the cut off edge of the clear top coating.

Fig.5に示した仮説を基に、塗膜の内部応力を制御することによって、安全性に配慮したUVインクジェットインクをトップコートとして使用する場合に発生した、切削加工時の絵柄はがれの不具合を解決できた。

5. 今後の展開

ラジカル重合型UVインク処方開発において、モノマーの平均(メタ)アクリル当量を最適化することによって、塗膜に残留する内部応力を制御できることが確認できた。今回の評価ではクリアインクをトップコートとして使用する場合について評価したが、ポリエチレンやポリプロピレンなど様々な難接着基材への密着性向上や、基材が屈曲される用途など、多様な要求仕様により幅広く応えられるよう、さらなる検討を進めたい。

参考文献

- 1) R. J. Dearman et al.: Comparative analysis of skin sensitization potency of acrylates (methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, and ethylhexyl acrylate) using the local lymph node assay, *Contact Dermatitis*, Vol.57, Issue 4, pp.242-247 (2007).
- 2) 平岡孝朗ほか: 新規UV硬化型インクジェットインク, *Imaging Conference Japan 2013 論文集*, pp.125-126, 日本画像学会 (2013).
- 3) 越智光一ほか: 紫外線硬化エポキシ樹脂塗膜の内部応力, *高分子論文集*, Vol.47, No.7, pp.559-567 (1990).