

---

# インクジェット用水性レジンインクの開発

## Development of Water-based Resin Inks for Inkjet Printing

---

戸田 直博\* 中川 智裕\* 長島 英文\* 古川 寿一\* 小林 光\*  
Naohiro TODA Tomohiro NAKAGAWA Hidefumi NAGASHIMA Juichi FURUKAWA Hikaru KOBAYASHI  
永井 希世文\*  
Kiyofumi NAGAI

---

### 要 旨

---

プラスチック基材等の非浸透基材にインクジェットプリンターを用いて画像形成が可能な水性レジンインクを開発した。この水性レジンインクは、サイングラフィック用途に用いられる非浸透基材対応のインクとして普及している溶剤系インク (Solvent ink) に劣らない画像品質や吐出信頼性を得ることができる。更に壁紙などの用途に用いられる浸透基材に対しても安全で高い画像品質を得ることができる。水性レジンインクの画像品質向上にあたっては、インクの乾燥過程で粒子の凝集を抑制することが重要であり、溶剤のSP値 (Solubility Parameter) が大きく関連することを見出した。また水性レジンインクは、インクを吐出するノズル内のインク液面で、水分蒸発に伴いスキン層を形成し、吐出信頼性を低下させることがわかった。

### ABSTRACT

---

A novel water-based resin ink has been developed that is capable of forming images with ink-jet printers on non-permeable substrate such as plastic substrate. This water-based resin ink provides image quality and discharge reliability comparable with those of solvent inks that are applicable to non-permeable substrate that have been widely used in the field of sign graphics. This water-based resin ink also safely provides images with high quality on permeable substrate that are used for wallpaper, etc. We discovered to improve image quality with water-based resin inks, it was important to prevent aggregation of particles in the ink drying process, which is strongly related to the SP value (Solubility Parameter) of the solvents. We also discovered that water-based resin inks formed a skin layer by drying of the ink in ink-discharge nozzle at the air-ink interface, which caused to decrease discharge reliability.

---

\* 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター  
Functional Material Development Center, Imaging Engine Development Division

# 1. 背景と目的

近年、サイングラフィック用途を中心としたプラスチックフィルム等の非浸透基材に、溶剤系インクを用いて画像形成を行うインクジェット方式のデジタル印刷が急速に広がっている。しかしながら溶剤系インクはVOC (Volatile Organic Compound) が多く、また人体への健康影響も懸念されるため、局所排気装置が必要となるなどの課題を有していた。

そのため非浸透基材に画像形成可能な水性インクが求められており、水性インク中に水に分散可能な樹脂粒子 (エマルジョン) を添加することで、非浸透基材上に塗膜を形成する水性レジニンクの開発が各社において活発に行われている<sup>1,2,3,4)</sup>。

しかしながら水性レジニンクは溶剤系インクに対して画像品質やインクジェットヘッドでの吐出信頼性が不十分であり、新規水性レジニンクの検討を行った。

# 2. 水性レジニンク技術

## 2-1 高画質化における課題

水性レジニンクは、インク溶媒成分に水、及び保湿性や非浸透性基材に水性インクを濡らす機能を得るための水溶性有機溶剤を含む。水性レジニンク中に含まれる主な固形分は樹脂粒子と顔料であり (Table 1)、これらは水に対して高い分散性を有するものの、混合する有機溶剤に対する親和性が低いため、有機溶剤のみで構成されている溶剤系インクに比べ画像品質が劣ることが確認されている。

Table 1 Typical component of the inks for the sign-graphics.

	Water-based resin ink	Solvent ink
Color material	Pigment	Pigment
Binder	Water-based emulsion	Soluble resin
Solvent	Water and Water-soluble organic solvent	Organic solvent

市販の水性レジニンク (Product A) と溶剤系インク (Product B) から作製したインク層薄膜のTEM像を観察すると、水性レジニンクの顔料分散が悪く (Fig. 1)、顔料が均一に分散していないことが水性レジニンクの光沢が低い要因と考えられている。

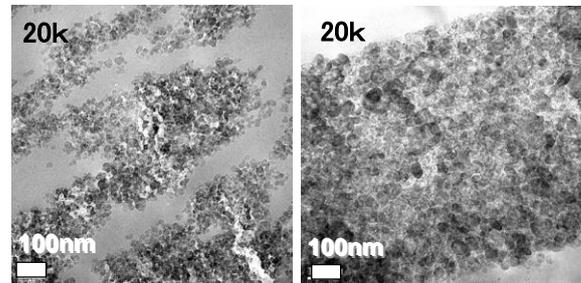


Fig. 1 Cross sectional TEM images of black ink layer on PVC film. Left: Water-based resin ink (Product A), Right: Solvent ink (Product B).

## 2-2 光沢低下要因の解析

水性レジニンクに含まれる溶媒成分は、乾燥過程において水分が最初に蒸発し、有機溶剤の比率が急激に増加する。そのため、水性レジニンク中に含まれる樹脂粒子や顔料が有機溶剤に対して親和性が低い場合、樹脂粒子や顔料が凝集することが予想される。そこで、水性レジニンク中の樹脂粒子、有機溶剤の組み合わせによる、光沢の影響について確認した (Table 2, Fig. 2)。

Table 2 Ink formulations.

	Binder	Solvent
Ink 1	Resin A	Solvent A
Ink 2	Resin A	Solvent B
Ink 3	Resin B	Solvent B

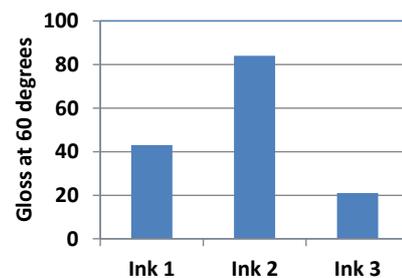


Fig. 2 Gloss at 60 degrees of the test formulations.

この実験でInk 1とInk 2の比較から、画像光沢に有機溶剤が大きく寄与していることが確認された。しかしながら、Ink 2とInk 3の比較からわかるように、特定の有機溶剤を用いれば、必ずしも高い画像光沢を得られるわけではなく、樹脂と有機溶剤の組み合わせが大きく影響することが示唆された。

これらの結果を踏まえて、SP値 (Solubility Parameter) の異なる有機溶剤に着目し、水性レジニインクの画像光沢がどのように変化するか調べた。有機溶剤のSP値はFedors法を用いて求めた<sup>5)</sup>。

その結果、Fig. 3に示すように、画像光沢は有機溶剤のSP値と相関を示し、水性レジニインク中に含有する有機溶剤のSP値が大きいほど、画像光沢は向上することが確認された。また樹脂の種類によっても画像光沢に影響することが確認され、溶剤に対する樹脂の相溶性の違いが影響するものと推測される。

また水性レジニインク中に含まれる有機溶剤のSP値に画像光沢が大きく依存する要因としては、水分が最初に蒸発し、それに伴って低SP値の有機溶剤の比率が急激に増加することで、樹脂粒子や顔料の安定性を低下させ、凝集が促進するものと推定される。

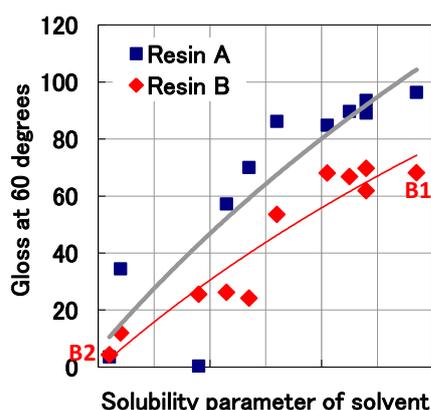


Fig. 3 Relation between the solubility parameter and gloss at 60 degrees.

そこで、推定メカニズムの検証として、SP値の異なる有機溶剤を用いた2種類の水性レジニインク (Fig. 3中のInk B1, Ink B2) をシャーレに入れた状態

で50°Cの恒温槽中で放置し、水分蒸発を促進させながら、水性レジニインク重量が40%減少する際のインク中に含まれる粗大粒子数を調べた。粗大粒子数は、Particle Sizing Systems社製Accusizer780Aを用いて測定した。その結果、Ink B1, Ink B2の水分蒸発時の粗大粒子数に、大きな違いが見られた。特に、低い光沢となるInk B2は水分蒸発率が増加するに従い、5 μm以上の粗大粒子が増大しており、インク中での水分蒸発とともに、均一に顔料が分布した状態で塗膜を形成する前に、インク中の顔料粒子の凝集が発生していることが確認された (Fig. 4)。

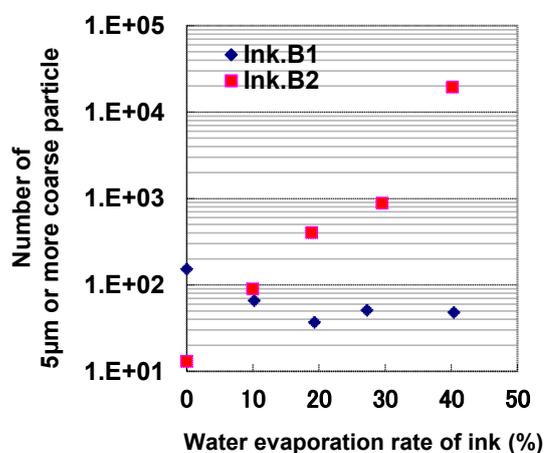


Fig. 4 Coarse particle behavior induced by water evaporation of ink.

### 2-3 高画質化手段

水性レジニインクは非浸透基材を溶解させて基材との密着性を高め、また基材上でインクを濡れ広げるなどの機能も必要となる。そのため、インク中には非浸透基材に近いSP値の有機溶剤を含有させる必要がある。これらの有機溶剤は比較的SP値が低く光沢低下の要因となるため、非浸透基材上に吐出されたインク液滴の水分蒸発過程で溶剤比率が高くなる状態を回避することが必要となる。

その手段として、SP値が低い有機溶剤と高い有機溶剤を併用し、かつSP値が高い有機溶剤に沸点の高い溶剤を含むことで、水性レジニインク中の乾燥過程で低SP値の溶剤比率が高くなることを防ぎ、

顔料分散性の向上が図られており (Fig. 5), その結果高い光沢が得られることが確認されている (Table 3, Fig. 6).

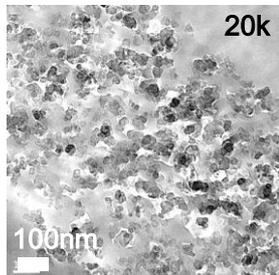


Fig. 5 Cross sectional TEM images of black ink layer on PVC film. (Ricoh Water-based resin ink).

Table 3 Ink formulations.

Component		Ink 1-4	Ink 5-8
High SP value Solvent	Low boiling point < 190°C	30 wt.%	-
	Medium boiling point < 260°C	-	30 wt.%
	High boiling point < 300°C	0 - 10 wt.%	0 - 10 wt.%
Low SP value penetrating solvent	Medium boiling point < 260°C	13 wt.%	13 wt.%
Solid	Pigment Resin Surfactant	About 10 wt.%	
Water		Residual quantity	

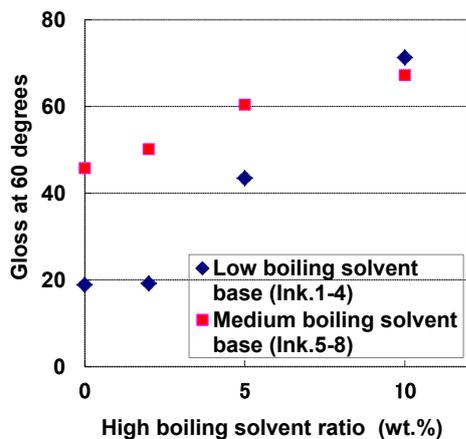


Fig. 6 Gloss at 60 degrees behavior induced by high boiling solvent ratio of inks.

これらの高画質化手段を用いて開発した水性レジインクは、光沢の向上に加え、広い色域も得られている (Fig. 7).

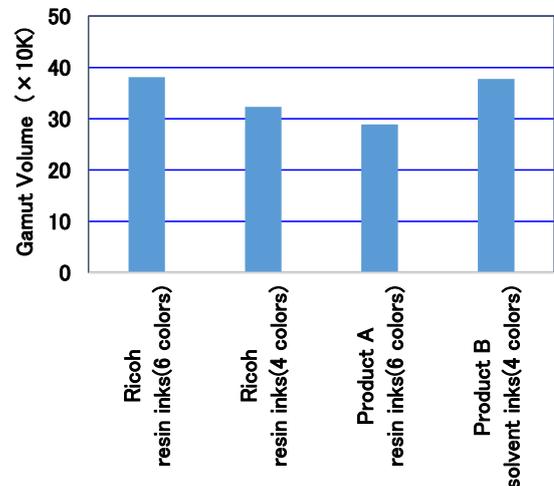


Fig. 7 Gamut Volume of several ink sets.  
 Ricoh resin ink (6 colors): CMYK, Orange and Green.  
 Product A resin inks (6 colors): CMYK, Light Cyan and Light Magenta.  
 All ink sets were printed with each ink-jet printer.

## 2-4 水性レジインクの信頼性

水性レジインクは、非浸透基材上でインク液滴を短時間で乾燥させ、塗膜を形成する必要があるため、高い保湿能力を有する保湿剤を用いることがインク乾燥性の面で困難である。そのため、ノズル内のインク液面でインク中に含まれる水分の蒸発が起こりやすく、浸透系メディアに用いられる水性インクに比べて吐出信頼性を得ることが難しい。更に、インク中には顔料に加え、非浸透基材上で塗膜を形成するために樹脂粒子を多く配合するため、インクの水分蒸発によってノズル内のインク液面部分の固形分濃度が増加し、表面にスキン層を形成しやすい<sup>6)</sup>。

我々が開発した水性レジジンインクと市販の水性レジジンインク (Product C) をそれぞれキャピラリー中に投入し、恒温槽に保管してインク乾燥を促進した後、インク液面をマニピュレータで調べると、市販の水性レジジンインク (Product C) についてはスキン層の形成が確認され、形成されたスキン層は剥がすことが可能であった (Fig. 8).

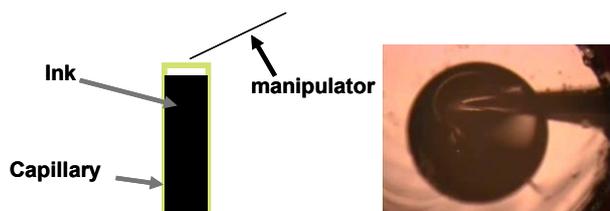


Fig. 8 Observation of ink surface.

また、上記インクのインクジェット吐出特性の信頼性評価において、スキン層の形成状態により吐出特性に相違があることが確認された (Table 4).

Table 4 Peelability of skin layers and the ratio of clogged nozzles after decap test.

	Ricoh resin ink	Product C Resin ink
Peelability	Not Peelable	Peelable
Average of clogged nozzles	0.4%	11.9%

即ち、ノズル内のインク液面でのスキン層の形成は吐出信頼性を低下させる。スキン層の形成はインク中に含まれる溶剤の保湿性、顔料や樹脂成分に大きく依存し、スキン層形成を防ぐように設計した。その結果従来の水性レジジンインクや溶剤系インクについて各々のインクジェットシステムを用いて比較した結果、システム吐出信頼性の高いインクが得られた (Fig. 9).

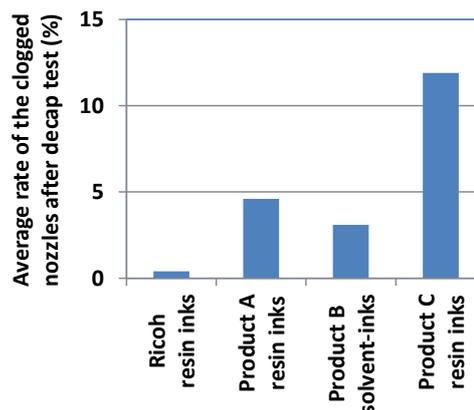


Fig. 9 Average rate of clogged nozzles after decap test. Ricoh resin inks: 30 minutes decap time, the print-heads are located near 70°C heater. Product A: 20 minutes decap time, at room temperature. Product B: 30 minutes decap time, the print heads are located near 50°C heater. Product C: 30 minutes decap time, the print heads are located near 70°C heater.

## 2-5 基材対応性

水性レジジンインクは非浸透基材や浸透基材など、幅広い基材に対し優れた画像品質を得られる (Table 5). インク中の樹脂比率を上げることで、非浸透基材上で引掻き耐性の高い塗膜が形成できるとともに、Fig. 10に示すように普通紙などに浸透基材に対して画像濃度の向上を図ることが可能となる。この要因としては、樹脂比率を上げることで、浸透基材上の表面側でインクが膜化しやすくなり、その結果、基材表面側の顔料濃度も増加するためと推測される。

Table 5 Image density of Ricoh black resin ink on various substrates.

Substrate		Image density (Black)
Non-permeable substrate	PVC	2.4
	PET	2.3
Permeable substrate	Synthetic paper	1.9
	Coated paper	1.7
	Plain paper	1.4

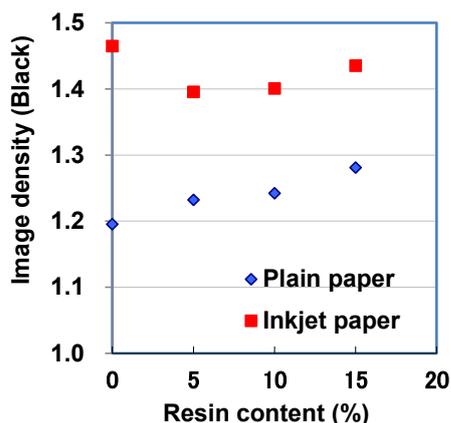


Fig. 10 Relation between resin content of ink and Image density of Black ink.

### 3. 結論

水性レジジンインクの画像品質を向上するためには、インクの乾燥過程で粒子の凝集を抑制することが重要であり、溶剤のSP値 (Solubility Parameter) が大きく関連することを見出した。また水性レジジンインクは、インクを吐出するノズル内のインク液面での水分蒸発に伴いスキン層を形成し、吐出信頼性を低下させることがわかった。

得られた知見から、我々は以下の特徴を持つ新規の水性レジジンインクを開発した。

- 安全性が高く、GHS (globally-harmonized system) シンボルマークが不要
- 高光沢、幅広い色域による高画質化
- 安定した生産性が可能な高い吐出信頼性
- 非浸透から浸透基材まで対応可能な広い基材対応性

### 参考文献

- 1) J. Garcia: HP DesignJet L65500 Drying and Curing Systems, *NIP28:International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, pp. 463-466 (2012).
- 2) 大西勝: インクジェットインク材料と応用の歴史的発展, *日本画像学会誌*, Vol. 52, No. 2, pp. 132-141 (2013).
- 3) J. L. Keddie, A. F. Routh: *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*, Springer Laboratory.
- 4) D. Sarma, I. Maxwell and D. Cartridge: Improving the Performance Properties of Aqueous Based Ink-Jet Inks, *NIP26:International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, pp. 178-180 (2010).
- 5) R. F. Fedors: *Polym. Eng. Sci*, Vol. 14, No. 2, pp. 147-154 (1974).
- 6) 上田隆宣, 井賀充香: 塗料成膜過程および多層塗膜の薄膜レオロジー, *日本レオロジー学会誌*, Vol. 39, No. 1, pp. 37-42 (2011).