

高速印刷対応サイングラフィックス向け水性レジンインクの開発

Development of New Aqueous Resin Ink for Sign Graphics

木戸 正博*
Masahiro KIDO

戸田 直博**
Naohiro TODA

中川 智裕*
Tomohiro NAKAGAWA

長島 英文*
Hidefumi NAGASHIMA

古川 壽一*
Juichi FURUKAWA

小林 光*
Hikaru KOBAYASHI

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ス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インクに劣らない30 m²/h以上の印刷速度を提供できる。

水性レジンインクでの印刷速度向上にあたっては、まず、インクが印刷基材のコート層と相溶することが重要であり、相溶性の向上には添加する溶剤が大きく影響することを見出した。さらに、溶剤の基材コート層の溶解性は、TeasのFractional parameter; Fd(%), Fp(%), Fh(%)が所定の範囲にあることが重要とわかった。最後に、表面乾燥過程測定装置を用いたインクの定着速度の評価方法を新たに考案し、上記の溶剤の効果を検証した。結果、基材コート層の溶解性を持つ溶剤の添加率を高めることでインクの定着速度が向上することを確認し、水性レジンインクの高速度印刷技術として確立できたことが実証された。

ABSTRACT

An aqueous resin ink was developed which can offer excellent image qualities on non-permeating media such as plastic media with an inkjet printer. The print speed with this aqueous resin ink reaches the level of solvent-inks diffused as inks for non-permeating media for sign graphic, i.e., at least 30 m²/h. In order to increase the print speed, it is important that the ink has good compatibility to the coating layer of non-permeating media. It was found that kinds of solvents added to the ink were highly related to the compatibility. Furthermore, such solvents have a particular feature in common. Solvents with specific range of $[\delta H / (\text{total of } \delta H, \delta P \text{ and } \delta D)]$ in Hansen solvility parameter have high coating-layer-solving ability. To show validity of this mechanism, a new method for evaluation of ink fixation was developed. With this new method, it was proved that higher concentration of coating-layer-solving solvent gave ink faster fixation onto the non-permeating media.

* 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

** 画像エンジン開発本部 IIエンジン開発センター
Inkjet Engine Development Center, Imaging Engine Development Division

1. 水性レジンインク普及への課題

近年、サイングラフィックス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いる。サイングラフィックス向けの水性インクとしては、水に分散可能な樹脂粒子(エマルジョン)を使用し、非浸透基材上に塗膜を形成する水性レジンインクが主流であり、各社において活発に開発が行われている¹⁻³⁾。

しかし、水性レジンインクは画質、生産性、信頼性といった品質面で溶剤インクに劣る部分があり、その普及の妨げとなっている。前報では水性レジンインクを構成する溶剤の溶解度パラメータを制御することにより、印刷基材上での色材の凝集を抑制し、高品位な画質を提供できることを見出した⁴⁾。しかし、生産性については、現在10 m²/h程度であり、溶剤インクを用いた場合の30 m²/hに比べ大きく劣っている。前報で記したように「インク中には非浸透基材に近い溶解度パラメータの有機溶剤を含有させることにより、非浸透基材を溶解させて基材との密着性を高めたり基材上でインクを濡れ広げる」ことを試みたが、高速印字適応性は不十分であり、改良が必要であった。

以上の背景を踏まえ、高速印字適応性に関わる現象解析から改めて実施し、溶剤インク並みの高速印字適性を得る技術の確立を目的として、本研究を行った。

2. 水性レジンインクの高速度印字技術

2-1 高速印刷における課題：印刷の高速化に伴い発生するビーディング

水性レジンインクは、インク溶媒成分に水、およ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。多量の水で構成される水性レジンインクはプラスチック基材に浸透しにくい。そのため、画像印刷時において、先に着弾したインク滴が定着する前に次のインク滴が着弾し、隣り合ったドットが合一する現象(ビーディング)が生じやすい。ビーディングは画像の埋まり不足や横筋の発生などの画質劣化の原因となるため好ましくない。ビーディングは印刷速度を高めるほど悪化するため、高速化の課題となっている。Fig. 1に市販の水性レジンインク(顔料、樹脂エマルジョンおよび溶剤で構成されている。以下、「インクA」という)を用い、印刷速度を変えて印字した画像の拡大写真を示す。

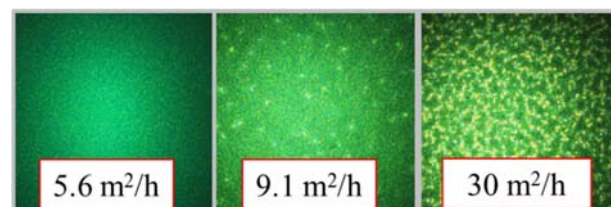


Fig. 1 Images formed at various print speeds using aqueous resin ink A (Commercially sold aqueous resin ink). Printing condition; 1200 dpi. x 900 dpi. / PVC film / media heated to 55 °C.

2-2 現象解析①：溶剤インクと水性レジンインクの違い

ビーディング抑制には、先行するインク滴が基材へ定着した後に次の滴を着弾させる必要がある。高速印刷においてはインク滴の着弾間隔が短くなるため、インクの高速度定着性を確保しなくてはならない。

溶剤インクは定着速度が速いことで知られるため、まず、溶剤インクと水性レジンインク

クの基材への定着の様子を解析した。この解析には典型的なソルベントインクとしてエーテル系溶剤、顔料および樹脂が主成分である市販のインクを選んだ（以下、「インクB」という）。

Fig. 2に、インクAおよびインクBをPVC基材に塗工し乾燥させたときの断面を横から観察したものを示す。インクジェット用PVC基材は、一般に表面がコート層で覆われており、本研究で用いたPVC基材も表面がアクリルコート層で覆われているものである。インクAでは色材が基材表面に留まっているのに対し、インクBでは色材層（インク層）がコート層と相溶していることがわかる。インクAにおいても、滴着弾時に基材コート層との相溶が起これば、インクは素早く定着しビーディング抑制に有効であると推察される。

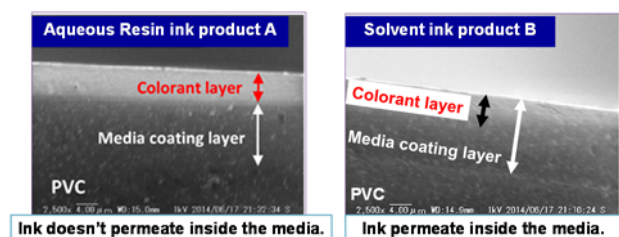


Fig. 2 Comparison of Cross Sections of Printed Images; Ink A(Aqueous resin-ink) on the left, Ink B(Solvent-ink) on the right.

2-3 現象解析②：ソルベントインクがコート層と相溶する理由

ソルベントインクが基材コート層へ高い相溶性を持つ理由を解析した。インクBは、その構成にあるエーテル系溶剤を含む。そこで、この溶剤の基材コート層溶解性を調べる実験を行った。

PVC基材をホットプレート上で55℃に加熱し、その上に溶剤をマイクロピペットで3 μl滴下し、1分後に拭き取り、基材上に残った跡を観察した (Fig. 3)。結果、溶剤を滴下した跡がくっきりと残っており、この溶剤が基材コート層を部分的に溶解させていることがわかった。このような基材コート層に対し溶解性のある溶剤（以下、「コート層溶解性溶剤」と

いう）をインクに加えることでインクの基材への相溶性が高まり、その結果、定着速度が高まると考察した。

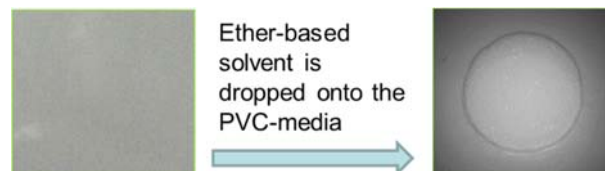


Fig. 3 Observation of the coating layer of PVC-media after an ether-based solvent contained in Ink B(solvent-ink) was dropped onto the media. The solvent solves the surface of PVC-media.

2-4 メカニズム解析：水性インク向けコート層溶解性溶剤の探索

続いて、どのような溶剤がコート層溶解性溶剤となるのか解析を行った。数十種類の溶剤について先の実験と同じように溶剤の基材コート層溶解性を調べる実験を行い、コート層表面に溶剤の跡が残れば溶解が起きたとして溶剤を区分けし、溶剤の特性値との相関を調査した。

その結果、コート層を溶解する溶剤を数種類発見することができ、さらにそれらの溶剤は共通した特徴を持つことがわかった。Fig. 4は、TeasのFractional parameter; Fd(%), Fp(%), Fh(%)のプロットである。コート層溶解が見られた溶剤を赤、溶解の見られなかった溶剤を青でプロットした。ここで、Fd(%), Fp(%), Fh(%)は以下のように算出される。

$$Fd(\%) = \delta D / (\delta D + \delta P + \delta H) * 100 \dots (1)$$

$$Fp(\%) = \delta P / (\delta D + \delta P + \delta H) * 100 \dots (2)$$

$$Fh(\%) = \delta H / (\delta D + \delta P + \delta H) * 100 \dots (3)$$

δD , δP , δH はそれぞれハンセン溶解度パラメータの分散項、極性項、水素結合項である。各溶剤のハンセン溶解度パラメータは、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) を用いることによって、その化学構造から簡便に推算できる。本発明においては、HSPiPバージョン3.0.38のデータベースに登録されている溶媒に関してはその値を使用し、データベースに無い溶

媒に関しては、HSPiPバージョン3.0.38により推算される値を使用した。Fig. 4から、コート層の溶解が見られたもの、見られなかったものとはっきりとプロット領域が分かれることがわかる。

さらに、コート層のアクリル樹脂 (PMMA) の Fractional parameterはそれぞれFd(%) = 54%, Fp(%) = 31%, Fh(%) = 15%であり⁵⁾、Fig. 4のTeas graphにプロットするとコート層を溶解した溶剤の領域の集まるところに位置することがわかる。Fractional parameter Teas graph上での位置に近いもの同士は相溶性が高いことが知られる⁶⁾ため、これらの溶剤はコート層を溶解したと考えられる。今回の実験結果では、溶剤の範囲がおおよそFh(%) < 30%であるとコート層溶解性を持つ。

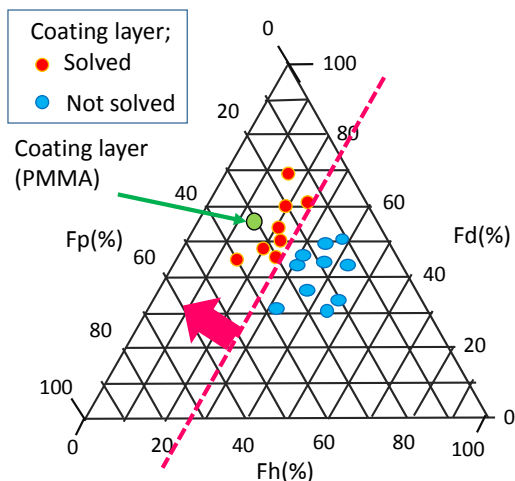


Fig. 4 Teas graph of solvents' Fractional parameter; Fd(%), Fp(%), Fh(%).

2-5 検証実験：コート層溶解性溶剤のインク定着速度への影響

溶剤のコート層溶解性がインクの定着速度へ与える影響を、基材に塗布したインクの流動性の観測によって検証した。これには表面乾燥過程測定装置 (HORUS ; Formulacion 社製) を用いた。HORUS は、サンプルにレーザーを照射し、散乱光のスペックルイメージをCMOSカメラで捉える装置である。塗膜中の粒子の動きが速いときにはスペックルイメージの変化速度は大きく、粒子の動きが遅くなる

につれてスペックルイメージの変化速度が小さくなることを利用し、インクの流動性の経時変化を観測する。流動性が低下し始めた点を定着の開始点、流動性の変化が止まった点をインクの定着が完了した点とみなすことができ、インクの定着速度比較の指標となる。

溶剤のコート層溶解性がインクの定着速度へ与える影響の検証実験として、インク中の総有機溶剤量中の含有量に占めるコート層溶解性溶剤をいくつか用意して、流動性経時データとの関係を調査した。測定のための具体的な操作として、まずインクをバーコータにてPVC基材へ塗布し、55℃に加熱したプレートに載せ流動性の測定を開始した。開始時の流動性を100%とし、流動性がどのように変化するか調べた。

Fig. 5に示すように、コート層溶解性溶剤の添加比率を高めることでインクの流動性低下開始が素早く起こり、下限値へも早く到達することがわかる。インク塗布後、乾燥開始からインク中の水分が揮発していき、インク中の溶媒とコート層のFh (%) が近づくとインクがコート層へ相溶していくと考える。そのため、コート層溶解性溶剤を多く含めば含むほどインクの相溶化の開始が早まり、定着が素早く完了すると推察する。

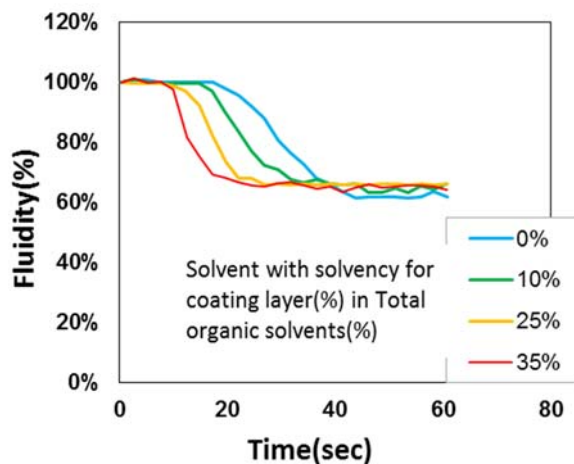


Fig. 5 Evaluation of Fixing Speed of Ink (HORUS).

2-6 効果の確認：コート層溶解性溶剤による高速印字適性の向上

上記のようにして得られた知見を基に，コート層溶解性溶剤により基材への定着性を高めた水性レジニンク（以下，「インクC」という）を作製し，高速印字適性を評価した。

Fig. 6に，印刷速度30 m²/hでベタ画像を作成したときの画像を示す。インクCでは，高速印刷時においてもビーディングを抑制できており，高い画像品質が得られていることがわかる。

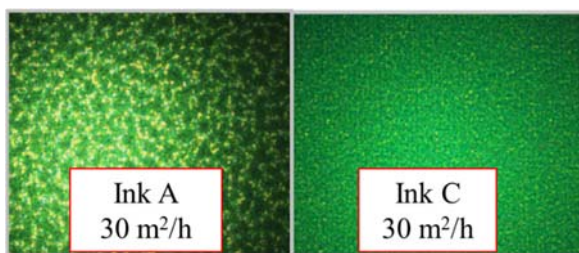


Fig. 6 Images formed with ink A (aqueous resin-ink) and ink C (aqueous resin-ink with high solvency for coating layer). Printing condition; 1,200 dpi /PVC film / media heated to 55 °C).

3. 結論

本研究により，ソルベントインク並みの高速印字適性を得る技術を確立した。まず，ソルベントインクと水性レジニンクの印字画像の断面図から，インクの高速印字適性向上には基材コート層へのインク相溶性が重要であることを見出した。続いて，TeasのFractional parameterの所定の範囲にある溶剤を添加することで，インクのコート層への相溶性を向上できることがわかった。このような溶剤の効果は，表面乾燥過程測定装置を用いたインクの定着速度の評価法により検証され，実際に高速印刷時（30 m²/h）において鮮明な画像を提供できることを確認した。

4. 本技術の今後について

現在，水性レジニンクにおいて高画質を得るといった前報で紹介した技術と，本研究により得られた高速適応性の技術を併せ，以下の特徴を持つ水性レジニンクを開発中である。

- 安全性が高く，GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) シンボル表示が不要
- 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
- ソルベントインク並みの高速印刷適性

コート層溶解溶剤としては，インクBに含まれる上記のエーテル系溶剤は安全性の観点からは使用を控える方が好ましい。そのため，水性レジニンクの製品化においては，得られた知見から安全に使用可能なコート層溶解性溶剤を選択し進めている。

本研究により確立した技術は，サイングラフィックス向け水性レジニンクの高速印字適性のさらなる向上や，ラベルパッケージ分野で使用されるPP基材への定着性の向上といった技術への展開が期待される。

参考文献

- 1) J. Garcia: HP DesignJet L65500 Drying and Curing Systems, *Proc. 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) D. Sarma, I. Maxwell, D. Cartridge: Improving the Performance Properties of Aqueous Based Ink-Jet Inks, *Proc. NIP26: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, pp. 178-180 (2010).

- 4) 戸田直博ほか: インクジェット用水性レジニ
ンクの開発: *Ricoh Technical Report*, No. 40, pp.
130-135 (2014).
- 5) 山本博志: Hansen溶解度パラメータを使ったポ
リマーの溶媒探索: 化学工業, 2010年4月号, pp.
62-69 (2010).
- 6) B, John: Solubility parameters: theory and application,
The Book and paper group annual, Vol. 3, pp. 13-58
(1984).