

UV 硬化樹脂の利用用途の広がり と最近の市場・技術トレンド

インクジェット用 UV 硬化型インクの開発動向

藤井 雅彦

inkcube.org

1. インクジェットにおけるプリントメカニズム

インクジェットにおける紫外線硬化型インクの歴史は比較的新しく、2000 年前後にフラットベッド型インクジェットプリンタに初めて導入された¹⁾。それまでインクジェットによる大判の野外広告(サイン・ディスプレイ)プリントには主に溶剤インク(ソルベントインク)が使用されていたが、溶剤インクは VOC(Volatile Organic Compound)の発生から使用環境の制限があり、また換気も必要であった。溶剤インクと同様に速乾性で非浸透系メディアへのプリントが可能な紫外線硬化型インクは、硬化後にインク主成分のモノマー全体が高分子化するため VOC の発生がなく、溶剤インクに代わって徐々にこの市場での導入が進んできた。現在ではサイン・ディスプレイ市場のみならず、商業印刷市場や材料噴射型の 3D プリンタ(インクジェット方式)にも使用されている。

本節では(2D)プリンティング用途向けの紫外線硬化型インクについて、プリントメカニズム、インク組成や使用における課題、および対応策、最近の開発動向について説明する。

インクジェット方式にはオンデマンド型と連続噴射型があり²⁾、オンデマンド型では主にピエゾインクジェット方式(PIJ)とサーマルインクジェット方式(TIJ)が様々なプリント市場で使われている。サーマルインクジェット方式は発熱体からのインク加熱によりインク滴吐出圧力源となるバブルを発生させるため、インク成分として水を含む必要がある。またピエゾインクジェット方式の方がサーマルインクジェット方式より高粘度のインクが噴射できることから、一般的には紫外線硬化型インクの吐出にはピエゾインクジェット方式が使われている。サーマルインクジェット方式でも吐出可能な水性紫外線硬化型インクも開発されているが、市場ではほとんど使用されていない。また連

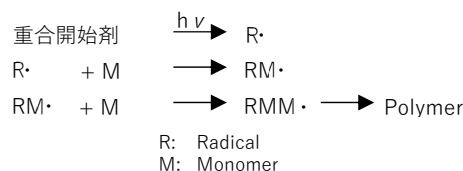


図1 ラジカル重合反応³⁾

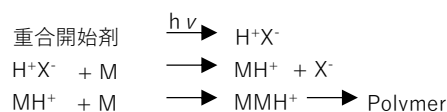


図2 カチオン重合反応³⁾

続噴射型における紫外線硬化型インクの使用は初期には見られたが、近年は導入実績がほとんどない。

インクジェットによる紫外線硬化型インクのプリントでは、まずプリントヘッドからメディアに向けてインクを吐出する。紫外線硬化型インクは常温ではピエゾインクジェットで吐出できる粘度範囲(上限)を超える場合が多く、通常プリントヘッドを加熱しインク粘度を下げて吐出する。次にメディアに着弾したインク滴(ドット)に紫外線を照射してインクを硬化させる。一度の紫外線照射で完全にインクを硬化させるのではなく、インク粘度を上昇させメディア上のドット同士の干渉(ブリーディング)を防ぐためのドット固定、すなわちピニングと呼ばれる半硬化が最初に行われることが多い。ピニングによりメディア上に固定されたドット(画像)は、その後より強い紫外線照射により完全に硬化する。ピニングと完全硬化のために別々の紫外線照射光源を持つプリンタもあれば、同じ光源で照射エネルギーを変えて使うプリンタもある。

インク硬化メカニズムである光重合反応として、インクジェットではラジカル重合、あるいはカチオン重合が使われている。ラジカル重合は重合開始剤が紫外線を吸収し、発生したフリーラジカルがモノマーと

表1 ラジカル重合とカチオン重合の比較

特性	ラジカル重合	カチオン重合
酸素阻害	受けやすい	受けにくい
硬化性への湿度の影響	なし	あり
臭気	強い	弱い
硬化後の収縮	大きい	小さい

反応して新しい活性種を生成する³⁾(図1).

カチオン重合では紫外線により重合開始剤が分解して酸素を発生し、これがモノマーと反応して付加重合、あるいは開環重合反応が次々に発生する³⁾(図2). したがってカチオン重合では、紫外線照射が止まっても重合が進行するため未硬化モノマーの残留が少ない. 表1にラジカル重合とカチオン重合の特徴を比較する.

2. インクジェット用紫外線硬化型インクの主要成分

紫外線硬化型インクには、溶剤で希釈するタイプや水性のインクもあるが、最初に水を含まない紫外線硬化型インクの主な成分であるモノマーと重合開始剤、重合禁止剤について説明する. その後、水性紫外線硬化型インクについて簡単に説明する.

2.1. モノマー

図3に示すように重合性置換基を1つもつ単官能モノマーは²⁾、重合により一次元の線状高分子を形成するため画像の柔軟性(延伸性)が高い. 図4に示す重合性置換基を2つ以上持つ多官能モノマーは²⁾、インク粘度も高くなり、重合により高次元の架橋が形成されるため画像の剛性も高くなる. このため一般的には使用する目的やプリントヘッドの許容粘度範囲などから、単官能モノマーと多官能モノマーの配合比を調整してインクジェット用のインクを設計する.

2.2. 重合開始剤と増感剤

ラジカル重合における重合開始剤には水素引き抜き型と開裂型があり、紫外線を吸収して励起状態になりフリーラジカルを生成する. このフリーラジカルがモノマーと反応し重合反応を起こす. カチオン型の重合開始剤は紫外線により分解して酸を発生し、これがモノマーと反応してカチオン活性種を生成する.

十分な硬化を得るためには重合開始剤が紫外線を

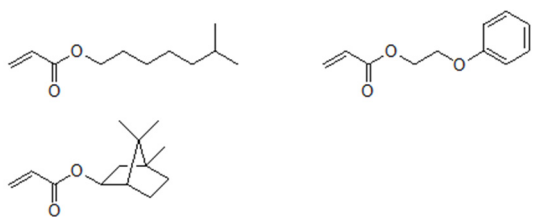


図3 単官能モノマー例²⁾

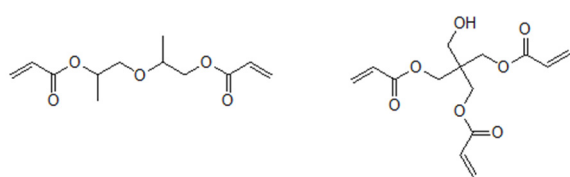
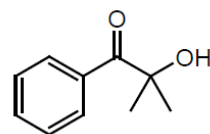
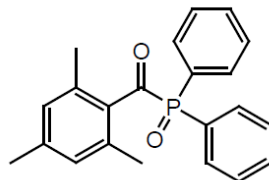


図4 多官能モノマー例²⁾



(a) アセトフェノン型重合開始剤



(b) ホスフィンオキシド型重合開始剤

図5 ラジカル重合に使われる重合開始剤の例⁴⁾

効率よく吸収することが重要であり、硬化に用いる紫外線光源の波長と重合開始剤の吸収スペクトルを一致させる必要がある. 図5はラジカル重合で使われる重合開始剤の一例を示しており、図6はこれら重合開始剤の吸収スペクトルと紫外線光源として使われる高圧水銀灯の発光スペクトルを示している⁴⁾. このように光源に高圧水銀灯やメタルハライドランプを用いた場合、広い波長域に発光ピークを持つため、ラジカル重合の開始剤の多くは光源からの光を吸収することができる.

図7はカチオン重合に用いられる重合開始剤と増感剤の一例を示しており、図8は図7に示した重合開始剤と増感剤(0.001%)の吸収スペクトルとUV LED(波長 395nm)の発光スペクトルを示している⁴⁾. カチオン重合に使われる開始剤の多くは 350nm 程度の波長までしか吸収できないため、増感剤をインクに添加して長波長の紫外線を吸収し、重合開始剤の励起を助ける必要がある. また、光源に単波長のLEDを用

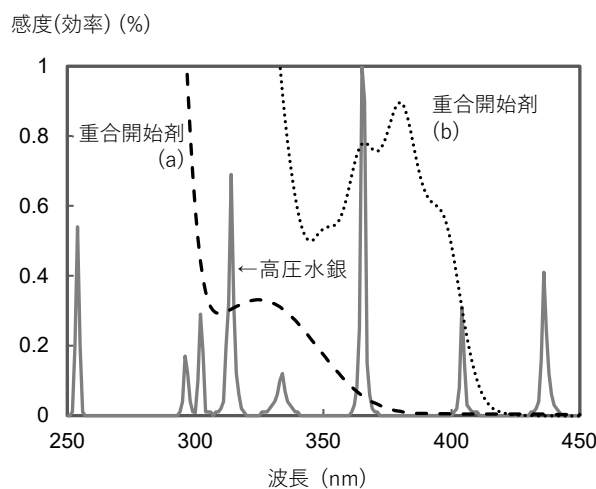
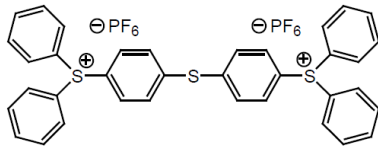
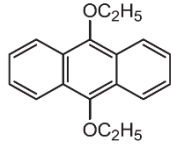


図6 高圧水銀灯の発光スペクトルと重合開始剤の吸収スペクトル⁴⁾



(c) スルホニウム塩型重合開始剤



(d) 光カチオン増感剤

図7 カチオン重合に用いられる重合開始剤と増感剤の例⁴⁾

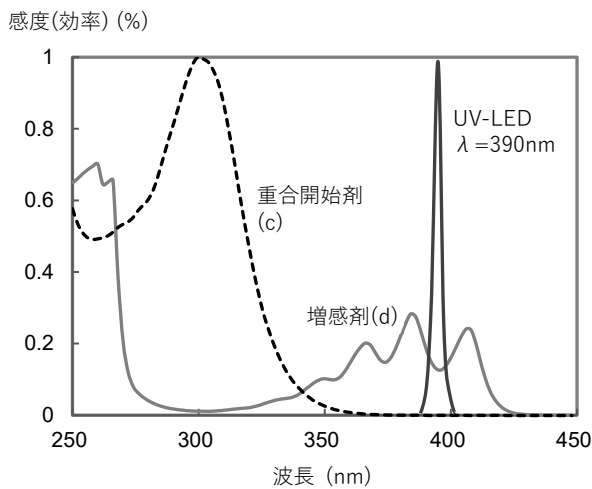


図8 UV LED の発光スペクトルと重合開始剤、増感剤の吸収スペクトル⁴⁾

いた場合、波長と開始剤の吸収スペクトルとが合致しないケースもある。この場合も増感剤を添加する必要がある。増感剤には、重合開始剤の感度を増す化学増感剤と、吸収スペクトルでない波長域に感度を持たせる光学増感剤がある。

2.3. 重合禁止剤

インクジェット用の紫外線硬化型インクは、インクタンクでの保管時のみならず、プリントヘッド充填中に熱などで硬化するとプリントヘッドから吐出できなくなる。このためモノマーの重合防止を目的とし重合開始剤を添加することがあり、ラジカル重合のインクではラジカルを捕捉する安定ラジカル化合物などの重合禁止剤が使用されている。

2.4. 水性紫外線硬化型インク

通常の紫外線硬化型インクは主成分であるモノマーが硬化するため、パイルハイト(膜厚)が高くなり、メディアと画像部のグロス(光沢性)が異なることがあ

り、特に用紙のグロスが重要な特性になる商業印刷市場では、このグロスの差が問題になる場合がある。このためインク成分に水を含み、プリント後に水を蒸発させることでパイルハイトの低い画像を形成できる水性紫外線硬化型インクが開発されている。しかし水溶性の重合開始剤が少ないこともあり、ほとんど実用化されていない。重合開始剤を水溶性にすることで重合開始剤分子に極性が高く強い分子間力を持つ官能基を持つことになる⁵⁾。この結果、揮発性が大幅に低下し臭気や刺激性などが小さくなり、環境や人体への悪影響が小さくなる期待もある。

3. インクジェットにおける吐出安定性

紫外線硬化型インクの安全性や、紫外線硬化型インク(インキ)で形成された画像や膜の評価については、他章を参考にさせていただき、ここではインクジェット用インクで重要となるプリントヘッドからの吐出安定性について説明する。

吐出安定性

インクジェットプリントヘッドから安定してインク滴を吐出するためにインクに求められる物性として粘度、表面張力、pH などがあり、それぞれの許容範囲はインクジェット方式、あるいはプリントヘッド(メーカー)によって異なる。インク粘度が許容範囲の上限値を超えても吐出できる場合もあるが、吐出後のインクリフィルが次の吐出に追い付かず繰り返し安定的な噴射ができなくなる。インクジェットインクに使用可能な低粘度モノマーとして様々な種類のアクリル酸エステルがある。しかし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。低粘度であり歯科治療材料としても使われているメタクリル酸エステルは、低分子量で低粘度のものでも皮膚感作性に問題のないモノマーがあり、インクジェット用の紫外線硬化型インクに使用されている⁶⁾

通常、インクジェットでは吐出をしない時にはキャップでノズルを密閉し、揮発性の高いインク成分が蒸発して粘度が増加しないようにしているが、揮発成分を含まない紫外線硬化型インクを使用するプリンタではキャップを持たないものも多い。このためメディアにより反射された硬化用の紫外線がインクジェットノズルに到達すると(迷光と呼ぶ)、ノズル内でインク硬化が起こり、インク吐出ができなくなる問題が発生することがある。一方、吐出しない間隔が長くなるとノズル内のインクが環境から酸素の供給を受ける可能性

もあり、酸素阻害の影響を受けることもある。プリント前にメンテナンス動作であるダミージェットを十分行い、ノズル内のプリントに適さないインクを排出しなければならない。

インクジェットはインク内に気泡が発生しプリントヘッド内に滞在すると様々な要因で吐出不良が生じる。プリントヘッド内の流路に気泡が滞在した場合にはノズルへのインク流れを阻害し、吐出不良となる。また、ピエゾインクジェット方式では圧力室に気泡が存在するとピエゾから発生した圧力波が気泡により減衰するため、やはり吐出不良が発生する。気泡の除去にはバージやバキュームといったメンテナンス動作が有効であるが、大量のインクを使用することになる。このため外部とインクの循環が可能なプリントヘッドを採用してインク循環経路に脱気システムを持ち、インクをむだにせず気泡によるトラブルを防止しているプリンタも見られる。

4. インクジェット応用における紫外線硬化型インクの開発動向

4.1. インク小滴化と酸素阻害

ピエゾインクジェット方式においてもプリントヘッドから安定して繰り返し吐出できるインク粘度の上限は20mPa・s程度である。図9は酸素雰囲気中と窒素雰囲気中のラジカル重合反応度の比率を示している⁷⁾。このようにインクジェット用のインクではインク中の酸素拡散が早くなり、酸素阻害の影響を高粘度の印刷用インクより受けやすい。またプリント画質の高精細化を目的とし、近年プリントヘッドから吐出されるインク滴のサイズは微小化傾向にあり²⁾、紫外線硬化型インクが使われる産業市場向けプリンタにおいても5pl以下のインク滴が吐出されている。図10はインク滴

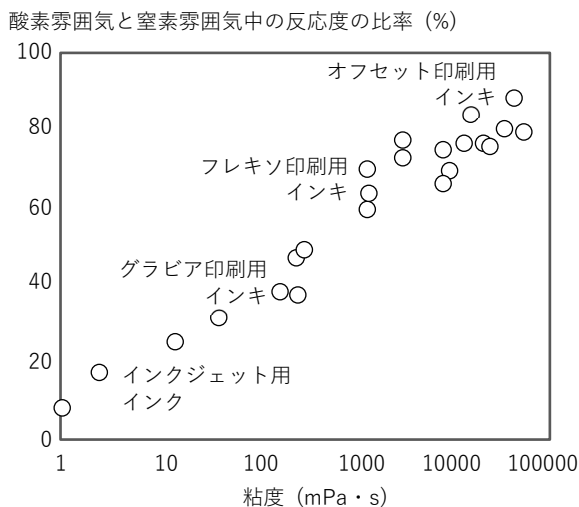


図9 酸素阻害の粘度依存性⁷⁾

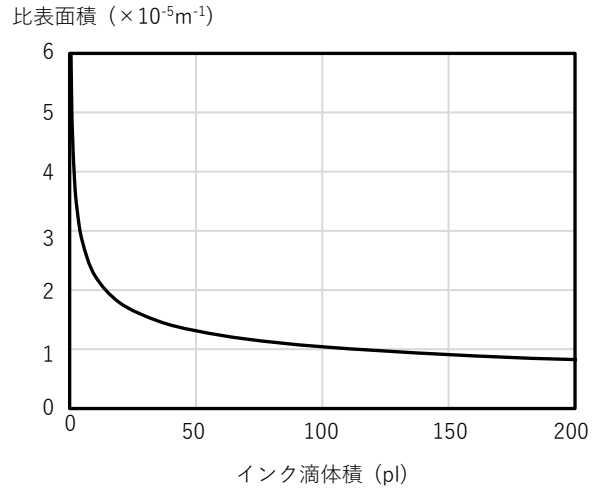
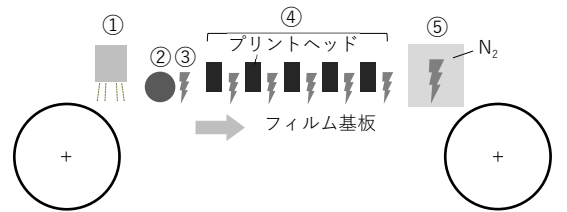


図10 インク滴体積と比表面積



- ① フィルム表面に親水性を付加するためコロナ処理
- ② 紫外線硬化型のプレコート液を塗布
- ③ プレコート液に紫外線を照射し半硬化
- ④ 紫外線硬化型インクをインクジェットでプリントし(5色)、紫外線照射によりピンニング
- ⑤ N₂雰囲気中で紫外線を照射し、プリント物を完全硬化。

図11 軟包用フィルムへのプリントプロセス例⁸⁾

の単位体積当たりの表面積、すなわち比表面積を表しており、10pl以下で急激に比表面積が大きくなっていることがわかる。このようにインク滴の微小化が進むにつれさらに酸素阻害の問題がより大きくなってきた。

このため図11に示すようにプリンタ内に窒素などの不活性ガスを充填した酸素フリーの状態では紫外線を照射し、酸素阻害の影響を小さくして完全硬化させるプリンタも登場している⁸⁾。

4.2. ゲル化によるピンニング

メディア上でのピンニングを紫外線照射による半硬化ではなく、メディア着弾後に急激に粘度上昇させることでピンニングを実現するインクも開発されている⁹⁾。インク組成にワックス系のゲル化剤を添加し、加熱(インク温度上昇)によりプリントヘッドから低粘度化したインクを吐出する。メディアに着弾したインクは環境やメディアによる放熱により温度が急激に低下し、ワックス系ゲル化剤は板状結晶になり立体的に組織化してインク全体がゲル化(高粘度化)してメディア上に固定される(図12)。従来の紫外線照射による半硬化のピンニングでは、重合が進みインク粘度が上昇するまで

インク粘度 (Log スケール)

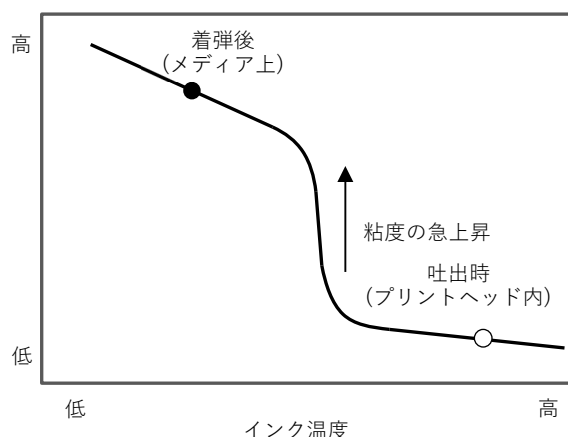


図12 ゲル化剤を添加した紫外線硬化型インクの温度によるインク粘度変化⁹⁾

には時間がかかっていたが、ゲル化剤を添加したインクはメディアに着弾後 10ms 以内に高粘度化するため、ラインヘッドを用いた高速プリンタでもピンギングの効果を発揮することができる。

4.3. デコラティブへの適用と高延伸性インク

デコラティブとは物体の表面加飾のことである。紫外線硬化型インクはインク全体が硬化するため、溶媒が蒸発、あるいは揮発する水性インクや溶剤インクに比べバイルハイトを高くできる。このため画像だけでなく表面の凹凸を表現することで価値が生まれる応用(市場)にも使われており、例えば油絵の複製や、木目を再現した建材への適用が見られる。また、単官能モノマーを主成分として架橋させず延伸性が高い紫外線硬化型インクが開発されており、加熱により最大で 1000%伸びるインクも発表されている。物体の表面全体をこのフィルムで被覆することでフルカラーの 3D オブジェクトを作成した例もみられる。単官能モノマー成分が増えると硬化性が低下し、ブロッキングが発生しやすくなるが、高 T_g の N-ビニルカプロラクタムを添加することでこれらの問題を回避した例もある¹⁰⁾。

4.4. 食品包装でのマイグレーション防止

紫外線硬化型インクを食品の包装材(フィルム)に

使用する場合、フィルムを通したモノマーや開始剤の食品へのマイグレーションを防がなければならない。過去の事故を受け欧州を中心に、インク材料として使ってよい物質とマイグレーションの上限値を記載したポジティブリスト(例えば Swiss ordinance of the FDHA on articles and materials)や、さらにこれらの一部をネガティブリスト化(例えば EuPIA Guidelines on printing Inks や Nestle guidance note on packaging inks)したものがある。開始剤のマイグレーションを防ぐため、インクに開始剤を用いず EB(電子線)によりモノマーを重合する電子線硬化型インクが有効とされているが、EB 光源の価格が高いためほとんど実用化されていない。

参考文献

- 1) 藤井雅彦他, 「インクジェット技術」, 日本画像学会誌, Vol.51, No. 2, 2012, p.148-164
- 2) 藤井雅彦他, 「改訂インクジェット」, 藤井雅彦, 東京電機大学出版局, 2018, p.2-16, p.141-149
- 3) 荒井健夫他, 「カチオン重合方式を用いた UV 硬化型インクジェットインクの開発」, Konica Minolta Technology Report Vol.4, 2007, p.57-60
- 4) 朝武敦, 「UV インクジェットインクの硬化特性」, 日本画像学会誌, Vol.49, No. 5, 2010, p.412-416
- 5) 野口弘道他, 「UV インクジェット印刷の動向」, 日本印刷学会誌, Vol.40, No.3, 2003, p.176-190
- 6) 平岡孝明他, 「UV インクジェットインク塗膜の内部応力制御」, Ricoh Technical Report, No.39, 2014, p.139-145
- 7) Nigel Caiger, 「Oxygen Inhibition Effects in UV-Curing Inkjet Inks」, Proceeding of IS&T's NIP15, 1999, p.116-119
- 8) 佐藤武彦, 「軟包装市場におけるインクジェットプリンタ技術」, 日本画像学会誌学会誌, Vol.55, No. 5, 2016, p. 572-577
- 9) 飯島裕隆他, 「新規 UV 硬化型 IJ インクによる高速高精細画像形成技術」, 日本画像学会 ICJ2017 予稿集, A3, 2017, p.61-64
- 10) 梅林励, 「N-ビニル化合物を用いた UV インクジェットインクの高機能化について」, Fujifilm Research & Development, No.60, 2015, p.50-53