

解 説

UV インクジェットインクの硬化特性

朝武 敦*

(2010.9.1 受理)

Technology and Feature of UV Curable Inkjet Ink

Atsushi TOMOTAKE*

Two alternative curing mechanisms may be used for UV curable inkjet inks; free radical polymerization and cationic polymerization. Free radical polymerization currently dominates because of its low cost and the ease of design afforded by a wide selection of usable monomers. Cationic polymerization is a new process but has become to get many attracts because of its unique advantages. In this paper technologies and features of the UV curable inkjet inks will be reviewed.

Keywords: inkjet ink, UV curing, free radical polymerization, cationic polymerization

産業用インクジェットの分野では、速乾性、基材選択性、VOCフリー等の点でUV硬化型方式が広がりつつあり、新規に上市されるプリンターはUV方式が主流となっている。従来、ラジカル重合型インクが広く用いられてきたが、近年、カチオン重合型インクが注目を集めている。本報告では、UVインクの概要から重合機構を説明し、ラジカル重合型インクおよびカチオン重合型インクの特徴について説明する。合わせて最新の技術開発事例についても紹介する。

キーワード：インクジェットインク、UV硬化、ラジカル重合、カチオン重合

1. はじめに

産業用インクジェットの分野では、速乾性、幅広い基材選択性、VOCフリー等の点でUV硬化型インクジェットインク(以下、UVインクとする)が広がりつつあり、新規に上市されるプリンターはUVインクを用いたシステムが主流となっている。UVインクはUV光(紫外線)により重合開始剤が活性種を発生し、重合反応によりインク全体が硬化する特性を持つ。従来、ラジカル重合型インクが広く用いられてきたが、近年、カチオン重合型インクが注目を集めている。本稿ではUVインクの概要から重合機構を説明し、ラジカル重合型インクおよびカチオン重合型インクの特徴について説明する。合わせて最新の技術開発事例についても紹介する。

2. UV硬化型インクジェットインクの概要

まず、UVインクについて概観する。

UVインクには水や溶剤を含むタイプも存在するが、本稿では無溶剤のUVインクについて説明する。

UVインクの構成は比較的単純であり、モノマーを主要成分

として含有し、これに光重合開始剤、色材、分散剤、界面活性剤などの他の添加剤を少量含む。その比率は各社・各種UVインクによっても大差なく、モノマーが80~90%、光重合開始剤が5~10%、色材が2~5%、残りが他の添加剤という構成である(Fig. 1)。

UVインクにUV光が照射されると光重合開始剤がUV光を吸収して分解し、活性種を生成する。この活性種がモノマーと反応し新たな活性種を生成し、さらにこの反応を繰り返すことでモノマーが重合して高分子化し、固化・定着される。この反応はUV光照射後、瞬時に進行するため、速乾性という特性

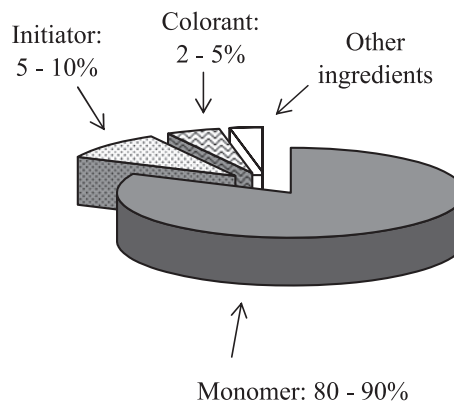


Fig. 1 Composition of UV curing inkjet ink.

* コニカミノルタ IJ 株式会社 開発統括部

〒191-8511 東京都日野市さくら町1

* Konica Minolta IJ Technologies, Inc.

R & D Division

No. 1, Sakura-machi, Hino-shi, Tokyo 191-8511, Japan

をUVインクに与える。またインク全体が瞬時に硬化するため、プラスチックフィルムのようなインクを吸収しない非吸収性の基材上にも画質が劣化することなく印字することが可能であり、そのため使用可能な基材種が多い。さらにモノマー全体が高分子化するため硬化後は揮発成分が存在しない。これによりVOCフリーという特性を与える（ここで言うVOCとは“volatile organic compound”であり、揮発性を有し大気中で気体状となる有機化合物を意味する）。

この特性はホームプリンターで使われている水性インクと比較するとわかりやすい。水性インクは通常、吸収性の基材（普通紙、インクジェット専用紙など）に対して用いられ、水を主成分とする水性媒体中に染料が溶解あるいは顔料が分散されている。印字後、色材は水性媒体と共に基材中に浸透し、基材を形成する繊維あるいは媒染剤などに吸着して定着される。ここで水性媒体は硬化しないため、除去するために乾燥が必要となる。その際には媒体に用いられる有機溶媒が揮発し、VOCとして大気中に拡散する。さらにはフィルム、ガラス・金属などの非吸収性基材上では色材が定着されないため、色混じりなどにより画質が大きく低下してしまう。

2.1 UVインクの種類

種々の反応系が光により重合反応を行うことが知られているが、現在、ラジカル重合とカチオン重合の二つの反応系がインクジェットインクに用いられている。

ラジカル重合反応系を用いたUVインク（以下ラジカルUVインクと称す）では光により重合開始剤が分解してラジカルを発生し、これがモノマーと反応して新たなラジカル活性種を生み出す。重合開始剤は水素引き抜き型と開裂型に大別できるが、どちらもベンゾフェノン、フェニルホスフィンオキシドなどの芳香族ケトン類が用いられている。これらの開始剤はUV光を吸収し励起状態を経てラジカルを生成する。このラジカルがアクリル酸エステルなどのラジカル重合性二重結合を有するモノマーと反応し、重合反応を引き起こす（Fig. 2）。ラジカルUVインクに用いられるモノマーと重合開始剤の例を示す（Fig. 3）。

一方、カチオン重合反応系を用いたUVインク（以下カチオンUVインクと称す）では光により重合開始剤が分解して酸が生成し、これがモノマーと反応してカチオン活性種を生み出す。重合開始剤としてはトリアリルスルホニウムカチオンまたはジアリルヨードニウムカチオンとヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレートなどの塩が用いられている。これらの開始剤はUV光を吸収し分解することでヘキサフル

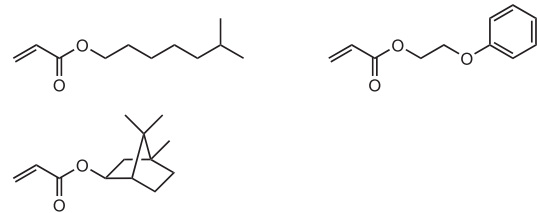
オロリン酸やテトラフルオロホウ酸などの強酸を発生する。これらの酸がエポキシ類などの酸素原子をプロトン化してカチオン活性種が形成され、重合反応が進行する（Fig. 4）。モノマーとしてはエポキシ類の他、オキセタン類やビニルエーテル類などの化合物が用いられている。モノマーと重合開始剤の例を示す（Fig. 5）。

2.2 光源と光重合開始剤

次に、UVインクジェットシステムに用いられる光源と光重合開始剤の関係について説明する。

高圧水銀灯およびメタルハライドランプは、250~450 nmの波長域に幅広い輝線スペクトルを示す。また光量も強く、UVインクジェットシステムにおいて広く用いられている。一方、低圧水銀灯は254 nmに単一の輝線を示し、光量も高圧水銀灯に比べ弱い。一方で発熱が少なく長寿命であるメリットもあり、一部のUVインクジェットシステムに用いられている。また近年になり紫外線を発光するLED（UV-LED）も用いられるようになってきた。まだ光量は高圧水銀灯のレベルには到達しないものの、低圧水銀灯のメリットを合わせ持ち、今後の

Mono-functional monomers



Multi-functional monomers

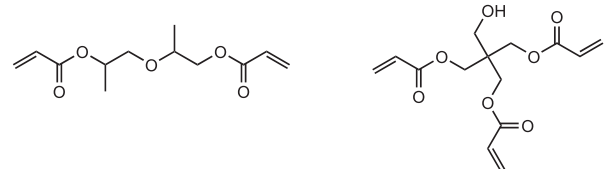


Photo Initiator

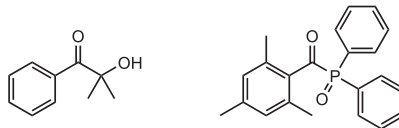


Fig. 3 Typical monomers and photo-initiators for radical UV ink.

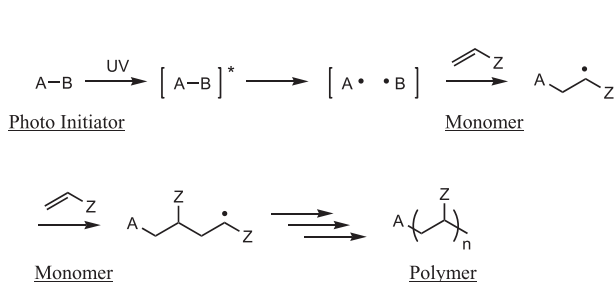


Fig. 2 General scheme of radical UV curing reaction.

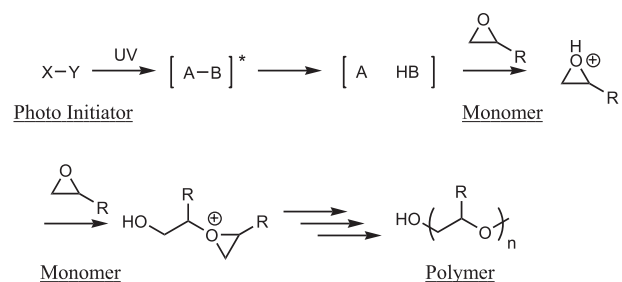
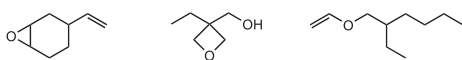


Fig. 4 General scheme of cationic UV curing reaction.

Mono-functional monomers



Multi-functional monomers

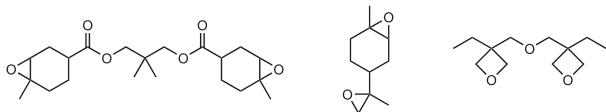


Photo Initiator

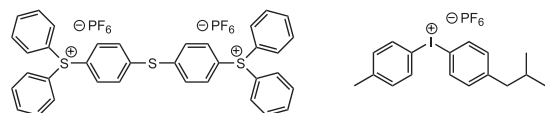


Fig. 5 Typical monomers and photo-initiators for cationic UV ink.

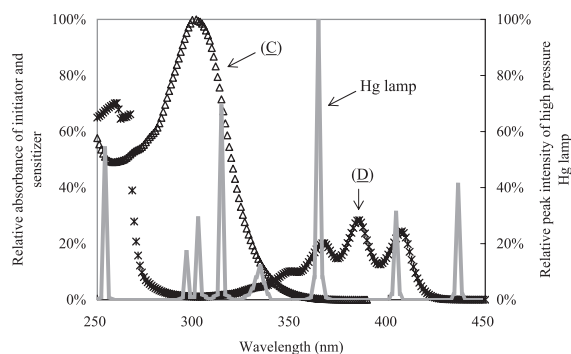


Fig. 7 Absorption spectra of initiator and sensitizer for cationic UV ink.

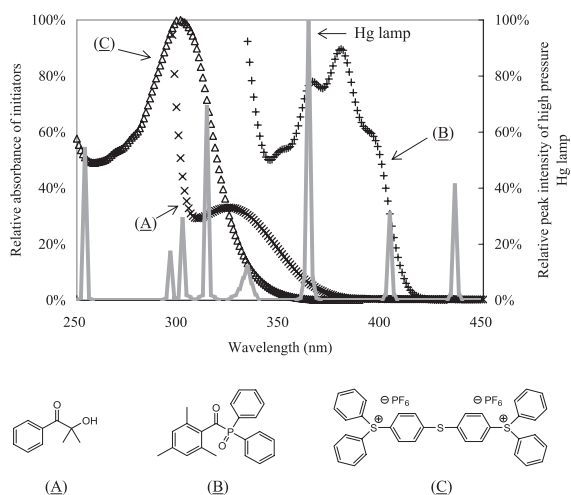


Fig. 6 Absorption spectra of initiators for radical and cationic UV inks.

発展が期待されている¹⁾。

さて前述の通り、UV インクにおいては光重合開始剤がUV 光を吸収することにより重合・硬化が開始する。そのため光開始剤がどれだけ効率良くUV 光を吸収するかがポイントとなる。ラジカルUV インクに用いられる光重合開始剤2種 (A, B) およびカチオンUV インクに用いられる光重合開始剤 (C) の光吸収スペクトルを示す (Fig. 6)。背景に高圧水銀灯の発光スペクトルの例を重ね合わせておく。

ラジカル光重合開始剤 (B) は長波長域まで吸収を示し、高圧水銀灯の発光を効率良く吸収できることがわかる。一方、ラジカル重合開始剤 (A)、カチオン重合開始剤 (C) は350 nm 程度までしか吸収せず、十分に光を吸収するとは言い難い。そのためラジカル・カチオンどちらの場合も増感剤を併用して吸収効率を向上させる方法が使われている。特にUV-LED の場合、350 nm 以上の単一の発光輝線を用いることから増感剤の併用が必須となってくる。カチオンUV インクに用いられる

重合開始剤 (C) と増感剤 (D) の吸収スペクトルを例として示す (Fig. 7)。

3. UV 硬化型インクジェットインクの硬化挙動

さて次にUV インクにおける重要な特性である、硬化挙動について考えてみたい。ここでは特に硬化(重合)を阻害する因子と、密着に関する因子について説明する。

3.1 重合を阻害する因子

前述の通り、UV インクはUV 光により光重合開始剤が分解し活性種を生成する。この活性種がモノマーに付加して新たに活性種を生成し、これが連鎖的に進行して重合する。ところがこの活性種が外部因子により不活性化されると、重合反応が停止してしまう。これを重合阻害と呼ぶ。これはラジカル、カチオンどちらにも共通して起こりうる。

ラジカルUV インクの場合、酸素が重合を阻害する。酸素は基底状態で三重項状態にあるためラジカルとの反応性が高く、ラジカル活性種と容易に反応してヒドロペルオキシラジカル (E) を形成する。このラジカルはモノマーとの反応性に劣るため、重合反応の進行が阻害されることになる (Fig. 8)。

一般の印刷インキと比較してインクジェットシステム用のラジカルUV インクは、酸素による重合阻害を受けやすい特性を有する。インクジェットシステムに用いられるUV 硬化型インクの場合、出射上の制約から粘度は3~15 mPa·s 程度の低粘度にせざるを得ない。そのため大気中から酸素が拡散・進入しやすく、酸素による阻害を非常に受けやすい²⁾。さらにインクジェットシステムではインクを小さな液滴として印字するため、表面積が大きくなり酸素の影響を受けやすくなる。

この阻害を緩和するために一般的には多くの光重合開始剤を添加し高出力の光源と組み合わせる手法がとられる。単位時間あたりのラジカル発生量を多くすることで、酸素による阻害の影響を相対的に小さくする発想である。また脂肪族アミンの添加により酸素ラジカル(酸素分子、ヒドロペルオキシラジカル)そのものを補足する手法もある。

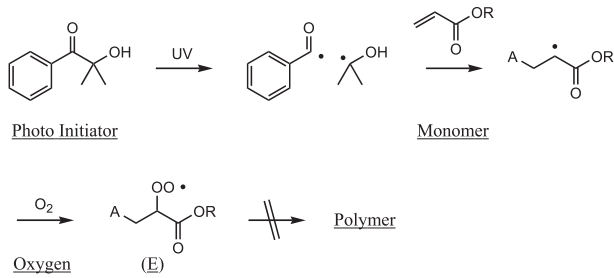


Fig. 8 Inhibition of radical UV curing reaction by oxygen.

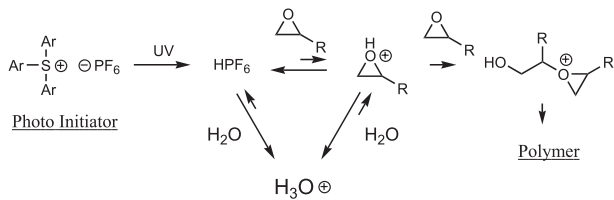


Fig. 9 Retardation of cationic UV curing reaction by water.

一方カチオン UV インクの場合、水分が重合を阻害する。水分子はモノマーとして用いられるエポキシ類やオキセタン類よりも塩基性が高く、光により発生する強酸をトラップする。そのためモノマーのプロトン化される率が下がりカチオン活性種の濃度が低下するため、重合反応の進行が遅くなる (Fig. 9)。水分子はモノマーに比べて分子量が小さいため、インク中に含有される重量がわずかであっても分子数的には大きくその影響は小さくない。なお、この水による重合阻害は可逆的な平衡反応であるため、エポキシ類の添加比率を上げることで反応の律速となるエポキシ類の開環を加速することができ、結果として阻害を回避できると報告されている³⁾。

3.2 密着性に影響する因子

UV インクはインク全体が硬化するため、非吸収性の基材に対しても印字することができる特性を有する。逆の見方をすると基材がインクを吸収しないため、硬化後の画像と基材との密着性が問題となる場合がある。

ラジカル UV インクとカチオン UV インクを比較すると、ラジカル UV インクで基材との密着性が問題となる例が多い。ラジカル重合の場合、別個に存在する二つの二重結合が単結合としてつながるため、全体としての体積が収縮する。基材との接合面においては体積が収縮することで応力が発生し、密着性が劣化するものとされている。一般的に体積収縮はアクリル当量の大きなものほど少なく、印刷用のインキでは多官能モノマーの添加により制御されている。しかしこれらのモノマーは粘度が高いため、粘度に制約のあるインクジェットシステム用 UV 硬化型インクへ多量に添加することは困難である。そのため新規なモノマーや添加剤により改良を狙った特許が少なからず出願されている⁴⁾。その一方、表面張力の小さいモノマーを用いることで基材の表面エネルギーとの差を大きくし、反応性や硬化による収縮の影響を受けることなく密着性を改良できるとの報告がある⁵⁾。また基材表面へ浸透させることで密着性を

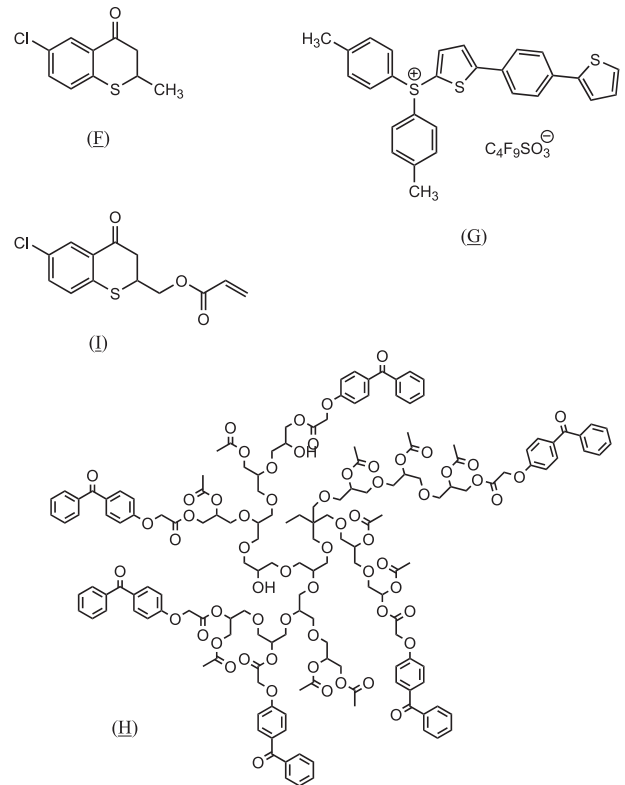


Fig. 10 Newly developed photo-initiators and sensitizers.

改良できるとの報告もあり⁶⁾、今後の開発動向が注目される。

カチオン重合の場合も別個に存在するモノマーが単結合により結びつけられる状況は同様であるが、重合時にエポキシ等の環状モノマーが開環してその分の体積が増加するので、差し引き体積の変化は少なくなる。そのため密着性に優れているものと報告されている⁷⁾。また体積収縮が懸念されるビニルエーテルであっても特定の構造を有するモノマーであれば十分な密着性を示すこと、さらには硬化後の加熱処理により密着性は増大することが報告されている⁸⁾。

4. 最近の研究開発動向

最近の発表事例より、研究開発動向のトピックスをいくつか紹介する。

前述のように、光源として UV-LED を用いるインクジェットシステムが実用化されている。インクに関する報告例は限られているが、発光波長の適正化 (色材吸収ができるだけ少ない波長) および増感剤の併用が報告されている⁹⁾。特許にも吸光効率の増大の観点から、新規増感剤 (F)¹⁰⁾、長波に吸収極大を持つ新規重合開始剤 (G)¹¹⁾、特定の酸化還元電位を有する増感剤と重合開始剤との組み合わせ、等が報告されている¹²⁾。

一方、安全性や膜物性の改良の観点から、重合開始剤や増感剤の高分子化が検討されている。高分子化することで硬化後の重合開始剤および増感剤の移動を抑制する目的で、樹枝状高分子タイプ (H)¹³⁾や重合性基を有するタイプ (I)¹⁴⁾の報告例がある (Fig. 10)。

またラジカル UV インクにおいて、酸素阻害の抑制を目的

とした研究報告例も見受けられる。環状アミンを添加する例¹⁵⁾、窒素原子含有化合物をモノマーとして使用する例¹⁶⁾、添加剤としてチオール類とヒンダードアミン類を添加する例¹⁷⁾、リン系化合物を添加する例¹⁸⁾等が報告されている。いずれもヒドロペルオキシラジカルを捕捉することで阻害の抑制を狙っているものと思われる。

5. おわりに

UV 硬化型インクジェットインクはインクそのものが硬化する特性を有し、幅広い基材適性を有する。この特性を生かして産業用途への応用が期待されている。従来、弱点とされてきた重合阻害や密着性については、モノマーや添加剤の工夫により改良が試みられている。またエネルギー効率の観点からも、UV-LED の実用化により省エネルギーの方向にシフトしつつある。次代の主流として今後の発展が期待される。

参考文献

- 1) 折笠輝雄：UV インクジェット用光源の技術動向，日本印刷学会誌 **45**, 609-617 (2008).
- 2) N. Caiger and S. Herlihy: Oxygen Inhibition Effects in UV-Curing Inkjet Ink, IS & T's NIP **15**, 116-119 (1999).
- 3) A. Tomotake, T. Takabayashi, N. Sasa, A. Nakajima and S. Kida: Development of a Cationic UV Curable Inkjet Ink—Formulation Effect on Curing Behavior, IS & T's NIP **24**, 532-534 (2008).
- 4) 中村一平 (富士フィルム)，特開 2010-59244.
- 5) 小関健一，外野道拓，豊川雄也，鈴木健司：UV 硬化型インクジェットインクの硬化性と接着特性，日本印刷学会誌 **43**, 272-278 (2006).
- 6) 稲田和正：(メタ) アクリレート系光硬化型樹脂の密着性，東亜合成グループ研究年報 TREND 2006, 19-24 (2006).
- 7) 小関健一，紙崎 信：光カチオン重合型ジェットインクの硬化性と接着特性，日本印刷学会誌 **44**, 209-216 (2007).
- 8) M. Ishibashi, Y. Hotta, T. Ushiroguchi, R. Akiyama, K. Ohtsu, H. Kiyomoto and C. Tanuma: Photocurable inkjet ink for printing on metallic and plastic substrates, IS & T's NIP **23**, 134-137 (2007).
- 9) 大西 勝：UV-LED インクジェットプリンタの開発，Imaging Conference JAPAN 2010 論文集，167-170 (2010).
- 10) 松村季彦 (富士フィルム)，特開 2008-195926.
- 11) 山本勝政 (住友精化)，特開 2008-273878.
- 12) 志村智孝 (富士フィルム)，特開 2006-213862.
- 13) L. Vanmaele (Agfa Graphics), EP7538144B2.
- 14) 松村季彦 (富士フィルム)，特開 2009-84220.
- 15) 寒竹重史 (富士フィルム)，特開 2009-96991.
- 16) 中村一平 (富士写真フィルム)，特開 2008-138028.
- 17) 小柳 崇 (セイコーエプソン)，特開 2009-132864.
- 18) 横井和公 (富士フィルム)，特開 2010-83976.



朝武 敦

1987年筑波大学大学院化学研究科博士課程を修了。1987年小西六写真工業株式会社(現コニカミノルタ)に入社。銀塩カラー写真用添加剤の開発を経て、1997年よりデジタル画像形成材料技術の開発を担当。昇華転写用染料、インクジェット画像保存性改良技術などの開発に従事。現在、UVインクを含むインクジェット用インクの技術開発を担当。キレート型染料熱転写材料の研究に対して1999年度日本写真学会技術賞を受賞。