

非吸収性基材向け水性インクジェットインク用樹脂の開発

Development of Resin for Water-based Inkjet Ink for non-permeable media

星光 P M C 株式会社

樹脂事業部 片岡 弘匡

中田 成樹

1. はじめに

オフセット印刷等他の印刷方式と異なり、印刷版不要のインクジェット印刷は、印刷物の多品種少ロット化というニーズにマッチして産業用途でも市場が拡大しつつある。

産業用途のインクジェットインクは、フィルム等の非吸収性基材に向けたインクが開発されている。このようなインクとしては、有機溶剤を主溶媒とした溶剤系インクや、重合性モノマーを主成分とするUVインクが用いられている。しかし、溶剤系インクはその溶剤を大気中に蒸発させるためVOCが多く環境負荷が高いという課題がある。また、UVインクは印刷後すぐに硬化させるためVOCはゼロに近いが、印刷物からの臭気¹⁾や開始剤の毒性という課題がある。

一方、水を主溶媒とした水性インクは環境負荷が低く人体への影響も少ないことから、近年非吸収性基材に印刷できる水性インクの開発が検討されている。しかし、水性インクは他種のインクに比べて非吸収性基材への密着性が低いという課題がある。

水性インクはインク中に水溶性または水分散性の樹脂を含有しており、印刷後に熱をかけて乾燥することでそれらの樹脂が基材表面で塗膜を形成して基材に定着する。インクには様々な目的で樹脂が添加されるが、密着性や塗膜強度などの塗膜性能を与える目的で添加する樹脂をバインダー（接合剤）という。水性インクのバインダーに用いられる樹脂種はポリオレフィン、塩ビ、酢ビ、酢ビ/エチレン、アクリル、ウレタン等多彩だが²⁾、印刷する基材の材質によって密着性のよい樹脂種が異なる。比較的高極性な塩ビ、

アクリル樹脂等をバインダーにした場合、極性が高いPVC、PETのような基材に対しての密着性は良好だが、極性が低いOPP(二軸延伸ポリプロピレン)への密着性は悪い。一方でポリオレフィンをバインダーにした場合、化学構造として親和性が高いOPPへの密着性は良好だが、PETへの密着性は悪い。このような状況から、PVC、PET、OPP等の多様な基材に対して密着性のよい水性インクジェットインク用バインダーが求められている。

2. コアシェル型高分子エマルション

水性インクのバインダーには前述のように様々な樹脂が用いられるが、中でもアクリル系樹脂は組成や分子量、樹脂構造といった様々なファクターを組み合わせることで、求められる機能や用途に応じた樹脂設計が可能である。当社はこれまでグラビア・フレキシソ印刷向け水性インク用バインダーとして、アクリル樹脂またはスチレンアクリル樹脂を使用したコアシェル型高分子エマルションの知見を積み重ねてきた。コアシェル型高分子エマルションは、外殻となるシェル部と中心層となるコア部からなっており、シェル部として電荷を有する水溶性ポリマーを用いているため、電荷反発と立体障害による高い分散安定性を特徴とする。また乳化剤を使用しないため耐水性、耐候性、機械的安定性等に優れる。さらにコア部とシェル部を異なる樹脂設計にして機能分離させることで、エマルションを乾燥して得られる塗膜に多様な機能を持たせることが可能である(図1)。

コアシェル型高分子エマルジョン

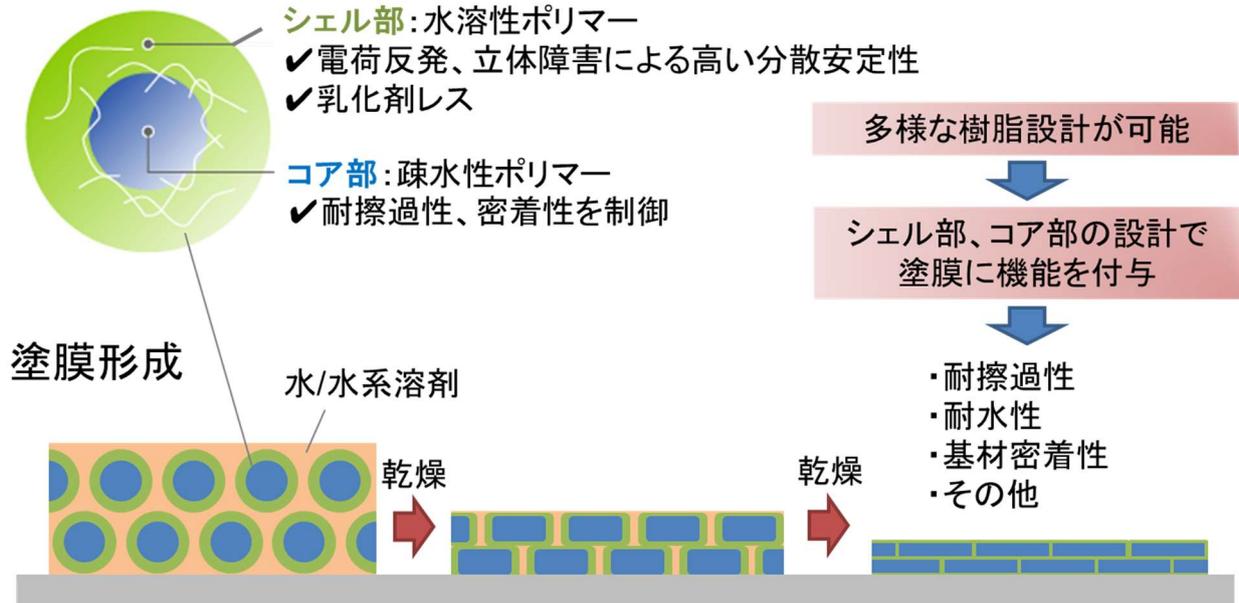


図 1. コアシェル型高分子エマルジョンと塗膜形成

3. 一液架橋型エマルジョン

印刷物の塗膜強度を向上させる手段の一つとして塗膜を形成する樹脂を架橋する手法がある。様々な架橋設計があるが、中でもカルボニル-ヒドラジドの脱水縮合反応は一液常温架橋に用いられる。ダイアセトンアクリルアミド(DAAM)含有ポリマーとアジピン酸ジヒドラジド(ADH)の脱水縮合反応を図 2 に示す。DAAM は脱水縮合が可能なカルボニル基を有し、かつ付加重合が可能な炭素-炭素不飽和結合を有するため、DAAM と他のアクリル系モノマーを共重合することでアクリル樹脂に架橋システムを組み込むことができる。この架橋システムを組み込んだアクリル樹脂を含有するコアシェル型高分子エマルジョンは、乾燥が進むにつれ架橋が進行し強固な塗膜を形成する(図 3)。このため、水中では架橋反応が進まず安定であり、高い保存安定性が求められるインクジェットインク用の樹脂として適している。本稿ではこのエマルジョンを一液架橋型エマルジョンという。

当社はこの一液架橋型エマルジョンをベースに、バインダーとして適切な樹脂設計を行うことで、非吸

収性基材向け水性インクジェットインク用バインダーハイロス[®]-X・XJE-600 を開発した。XJE-600 をバインダーとして使用した水性インクジェットインクは、印刷した際に高い塗膜強度が得られるだけでなく、極性の異なる基材(PVC, PET, PP)に対して高い密着性を得ることができ、かつインク保存安定性も良好であった。

さらにその技術を応用し、プライマーとして適切な樹脂設計を行うことで、非吸収性基材向け水性プライマーハイロス[®]-X・PR-007 を開発した。PR-007 を PET, OPP 等の基材に塗布することで、その上から印刷した各種水性インクジェットインクの基材密着性を大きく向上させることができた。本稿ではそれらの結果も紹介する。

4. 非吸収性基材向け水性インクジェットインク用バインダー「ハイロス[®]-X・XJE-600」

XJE-600(表 1)をバインダーとして用いてインクを作製し、その性能を評価した。顔料分散液、XJE-600、有機溶剤、界面活性剤、及びイオン交換水を混合す

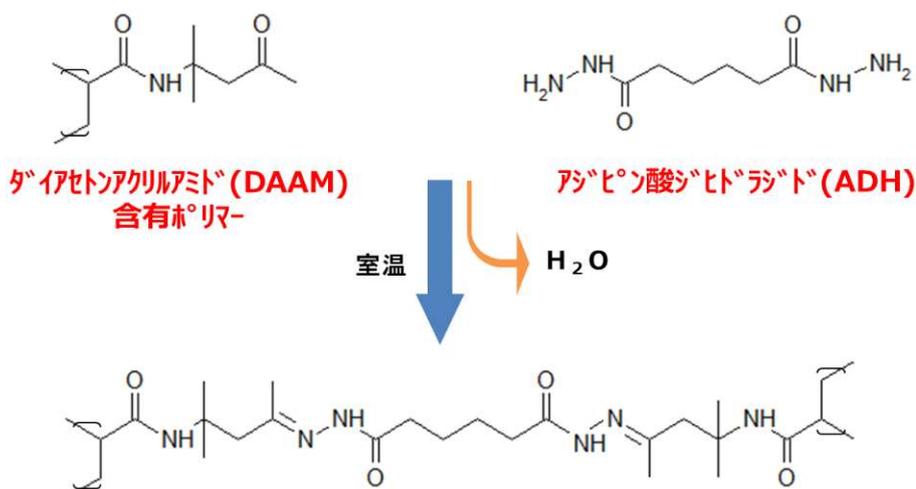


図 2. ダイアセトンアクリルアミド含有ポリマーとアジピン酸ジヒドРАЗドの反応

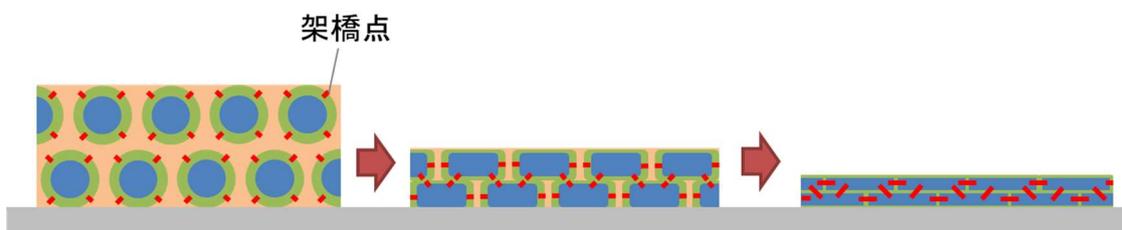


図 3. 一液架橋型エマルジョンの塗膜形成

ることで、評価用の水性インクジェットインクを作製した。作製したインクを水性インクジェットプリンタに充填し、市販の PVC フィルム (PVC)、コロナ放電処理 PET フィルム (PET)、及びコロナ放電処理 OPP フィルム (PP) にベタ印刷を行い、得られた印刷塗膜の密着性及び各種耐性の評価を行った。また、比較として、汎用アクリル系エマルジョン A をバインダーとして用いたインクについても同様の評価を実施した。さらにこれらのインクに対し、保存安定性の評価を実施した。評価結果を表 2, 3 に示す。インク①②とも塗膜耐性、及びインク保存安定性は良好であったが、XJE-600 を用いたインク①は PVC、PET、PP の各基材への密着性が良好であるのに対し、汎用アクリル系エマルジョン A を用いたインク②は PP への密着性が十分ではなかった。また、表 3 の写真は、表 2 赤枠部分のセロハンテープ剥離後の塗膜状態を示したものである。XJE-600 をバインダーとして使用したインクは塗膜が全く剥離していないのに対し、汎用アクリル系エマルジョン A をバインダーとして使用したインクはセロハン

テープを貼付けた部分の塗膜がすべて剥離している。これらの結果から、XJE-600 は優れた塗膜耐性及びインク保存安定性を示し、かつ PVC、PET、PP といった極性の異なる非吸収性基材に高い密着性で印刷できる水性インクジェットインクのバインダーとして機能することが示された。

表 1. XJE-600 代表物性値

品名	XJE-600
製品濃度 [%]	43
Vis [mPa·s]	600
pH	8.7
理論酸価 [mgKOH/g]	30
理論 Tg [°C]	20
イオン性	アニオン
組成	アクリル

表 2. インク評価結果

インク	バインダー	塗膜密着性			塗膜耐久性		インク 保存安定性
		PVC	PET	PP	耐摩擦性	耐水性	
①	XJE-600	○	○	○	○	○	○
②	汎用アクリル系エマルジョン A	○	○	×	○	○	○

- 塗膜密着性: 幅 1mm、10×10 マスの切れ目を入れた塗膜にセロハンテープを貼り、剥がしたときに基材に残るマス目の数で評価した。(○:90 個以上、△:80~89 個、×:80 個未満)
- 耐摩擦性: PVC 印刷塗膜を染色堅ろう度用摩擦試験にて、荷重 500g、綿ガーゼ 100 往復させたときの印刷塗膜状態で評価した。(○:90 往復させても塗膜がはがれない、△:60~90 往復で塗膜がはがれ始める、×:60 往復未満で塗膜がはがれ始める)
- 耐水性: 綿ガーゼに水を浸みこませる以外は上記耐摩擦性評価と同様の方法で評価した。
- インク保存安定性: 60℃で 2 ヶ月保存し、保存前後の粘度変化率で評価した。(○:変化率 10%未満、△:変化率 10%以上~15%未満、×:変化率 15%以上)

表 3. PP 印刷塗膜のセロハンテープ剥離試験結果

	バインダー	
	XJE-600	汎用アクリル系 エマルジョン A
剥離後 写真		

極性の異なる各種非吸収性基材への密着性が優れている。一方、汎用の水性インクジェットインクは、非吸収性基材への密着性が十分ではないものが多い。そのようなインクを非吸収性基材に印刷する際、XJE-600 の技術をベースに当社が開発した非吸収性基材向け水性プライマーPR-007 を先に塗布しておくことで、インクの基材密着性を高めることができる。PR-007 をプライマーとして用いる利点としては、インク設計の際に基材密着性を考慮しなくてよい点にある。ここでは、PR-007(表 4)を PVC, PET 及び OPP に塗布し、その上から各種水性インクジェットインクを印刷した結果を紹介する。

5. 非吸収性基材向け水性プライマー「ハイロス®-X-PR-007」

ここまで非吸収性基材向け水性インクジェットインク用バインダーを紹介したが、その技術を応用して開発した水性プライマーについても紹介する。プライマーとは、インクを印刷する前に基材に塗布する下塗り剤のことであり、インクの滲み制御や基材密着性向上といった目的で使用される。

前述のように XJE-600 は、PVC, PET, OPP といった

表 4. PR-007 代表物性値

品名	PR-007
製品濃度 [%]	27
Vis [mPa·s]	20
pH	8.5
理論酸価 [mgKOH/g]	52
理論 T _g [°C]	25
イオン性	アニオン
組成	アクリル

市販の PVC フィルム(PVC)、コロナ放電処理 PET フィルム(PET)、及びコロナ放電処理 OPP フィルム(PP)に、PR-007 をプライマーとして塗布し、その上からバインダー樹脂種の異なる 2 種の汎用水性インクジェットインクを印刷し、得られた印刷塗膜に対し、前述と同様の方法で密着性の評価を行った。また、各種基材にプライマーなしで汎用水性インクジェットインクを印刷して得た塗膜に対しても、同様の評価を行った。

評価結果を表 5 に示す。表 5 より PR-007 をプライマーとして使用した系(①)は、上塗りインクの樹脂種によらず得られた塗膜の基材密着性が良好であった。一方プライマーなしの系(②)では PET, PP への密着性が十分には得られなかった。

6. おわりに

非吸収性基材向け水性インクジェットインク用バインダー-XJE-600 を使用したインクは、印刷した際に高い塗膜強度が得られるうえ、極性の異なる基材(PVC, PET, PP)に対して高い密着性を得ることができ、かつインク保存安定性も良好であった。また、非吸収性基材向け水性プライマーPR-007 を使用することで、各種非吸収性基材に対し、高い密着性で水性インクジェットインクを印刷できることを確認した。今後、更なる性能向上に向けて改良検討を続けていきたい。

<参考文献>

- 1) 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, Vol.55 No.5, 2016, p.574.
- 2) 野口弘道, 「インク技術」, 『インクジェットインクの最適化千態万様』, 第 1 版 第 3 刷, サイエンス&テクノロジー(株), 2022, pp.426-427

表 5. プライマー使用印刷塗膜の密着性評価結果

	プライマー	上塗り インク	塗膜密着性		
			PVC	PET	PP
①	PR-007	アクリル系	○	○	○
		ウレタン系	○	○	○
②	なし	アクリル系	○	×	×
		ウレタン系	○	×	×

研究者プロフィール



星光 PMC 株式会社
樹脂事業部
技術統括部
明石研究所
片岡 弘匡
(Hiromasa Kataoka)



星光 PMC 株式会社
樹脂事業部
技術統括部
明石研究所
課長 中田 成樹
(Shigeki Nakata)