

# 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

Development of a Cationic UV Curable Inkjet Ink

荒井 健夫\*  
Arai, Takeo

仲島 厚志\*  
Nakajima, Atsushi

## 要旨

UV硬化型インクを使ったインクジェット (IJ) は、印刷基材の多様性、速乾性という特徴を生かし、欧米を中心に様々な用途への普及が進んでいる。従来、UV硬化のタイプとしては素材の選択肢の広さからくる設計の容易性とコスト面から、アクリルモノマーを用いるラジカル重合方式が主流であった。しかしながら、ラジカル重合方式では、多くの場合、開始剤やモノマーによる臭気、及び皮膚刺激あるいは皮膚感作性 (アレルギー) などの安全上の課題を有している。コニカミノルタエムジー社では、カチオン重合方式を採用し、また安全な素材を新規に開発することにより、低臭気性、安全性、薄膜硬化性に優れたカチオン硬化方式を用いたUV硬化型IJインク Ex-UVを開発した。Ex-UVは、屋内掲示物、高精細画像の出力などへの適用が期待される。

## Abstract

UV curable inkjet systems have proliferated, mainly in Europe and the US, because they can be used with non-absorbing media and because they fix quickly. Two alternative curing mechanisms may be used: 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. But the photo initiators and monomers in free radical inks produce strong odors, and the inks can cause strong skin irritation and skin sensitization. Against this background, Konica Minolta Medical and Graphic, Inc. has adopted the alternative: cationic polymerization. Ex-UV is a new UV curable ink that uses the cationic polymerization curing process along with new, safer chemical materials. Ex-UV has good curing properties with low thickness, low odor, and superior safety, making Ex-UV perfect for indoor displays of exceptionally high printing quality.

\*コニカミノルタエムジー(株) 開発センター 機能性材料開発グループ

## 1 はじめに

UV硬化型IJインクは非吸収性媒体に対する印字方法として、欧米を中心に普及が進んでいる。UV硬化の反応タイプとしてはラジカル重合方式とカチオン重合方式があり、現在は素材選択の多様性からくる設計の容易性、素材コストの有利さから、ラジカル重合方式が主に採用されている。一方、カチオン重合方式はラジカル重合とは異なる特性を持ち、これまでの技術では苦手としていた新たな分野への展開が期待される。

本報では、ラジカル重合方式とカチオン重合方式の違いからくる硬化特性の違いを紹介し、弊社カチオン重合方式のインクの安全性、また高画質適性について紹介し、合わせて将来の市場ニーズへの対応するための物性コントロールの例を紹介する。

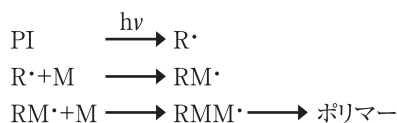
## 2 ラジカル重合とカチオン重合

UV硬化型IJインクについては、近年文献での技術紹介<sup>1)</sup>、多くの特許出願<sup>2)</sup>が行われている。

ラジカル重合方式は、種々のアクリルモノマーあるいはオリゴマーを硬化成分とし、単官能モノマーとしてはイソボルニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレートなど、多官能モノマーとしてはトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなど、オリゴマーとしてはウレタンアクリレートなどが用いられている。

光重合開始剤としては種々のベンゾフェノン、フェニルフォスフィンオキシドなどの芳香族ケトン類が多く用いられる。

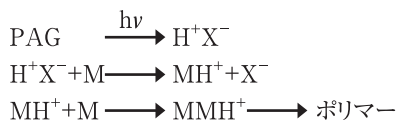
ラジカル重合方式は、光重合開始剤 (PI) が活性なラジカルを生成、モノマーをアタックすることで反応が進む。反応は一般的に下記のように表される。



これに対しカチオン重合方式では、エポキシ、ビニルエーテル、オキセタンなどが代表的なモノマーである。

カチオン重合方式用の光開始剤としては、トリアリル

スルフォニウム塩、ヨードニウム塩等が代表的である。光カチオン重合方式は、重合開始剤 (PAG) がUV光照射により酸を発生し、この酸がモノマーにアタックすることで付加重合あるいは開環重合のプロセスが逐次的に進行する。反応は一般的に下記のように表される。



トリアリルスルフォニウム塩における重合活性と熱的な保存安定性の関係については、本誌昨年号において研究の一端を紹介した<sup>3)</sup>。

弊社では、カチオン重合方式を用いたUV硬化型IJインクEx-UVを開発した。2005年に発表し<sup>4)</sup>、様々な用途において採用・あるいは採用をご検討いただいている。以下、ラジカル重合方式との比較を中心に、カチオン重合方式を用いたUV硬化型IJインクの特徴を紹介する。

### 3 カチオン重合インクの特徴

カチオン重合方式では、上記のような反応機構や素材の特徴の違いから、ラジカル重合方式に比べて硬化挙動に様々な違いが生じる。

カチオン重合方式は、一般的なラジカル重合方式に対して以下のような特徴を持つ。

	カチオン重合方式	ラジカル重合方式
酸素重合阻害	受けない	受ける
湿度依存性	あり	なし
臭気	弱い	強い

#### 3.1 薄膜硬化性

ラジカル重合方式では、空気と接している“表面”近傍の活性ラジカルが酸素にクエンチされて失活することによる重合阻害を受けて、硬化性が低下する。低粘度のIJインクではインク中の酸素の拡散が早いため、重合阻害の影響がより大きくなる。このことは、特に液滴のサイズが小さい場合に顕著になる。即ち、着弾した液滴の膜厚が薄い場合、インクに占める“表面”の割合が多くなり硬化しにくくなる。従ってインクの硬化速度は、液滴サイズが小さくなると劣化する傾向にある。これを防ぐためには、N<sub>2</sub>雰囲気下でUV硬化を行うなどの方策が知られているが、ランニングコストや密閉性確保などの観点より、多くの課題を残している。

これに対し、カチオン重合方式では酸素による硬化阻害を受けないため、薄膜になっても硬化性は劣化しない。従って液サイズが小さい場合には、ラジカル重合方式よりも低エネルギーあるいは短い照射時間で硬化することができる。

Fig. 1には、両重合方式における膜厚による硬化速度の変化を示す。縦軸は硬化に必要なエネルギーを示し、エネルギー量の少ない程硬化性が高いことを示す。ラジカル重合方式は特に薄膜で急速に硬化性が低下する。

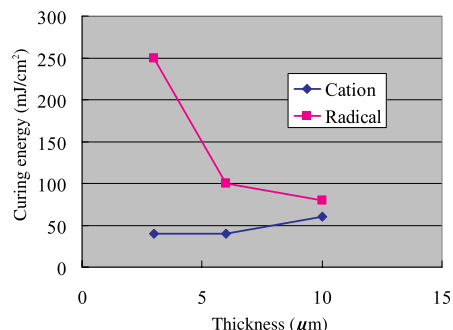


Fig.1 Curing energy vs. thickness t of radical ink and cationic ink.

#### 3.2 湿度依存性

カチオン重合方式のデメリットとしては、湿度の影響を受けて硬化性が阻害されることがある。Fig. 2はカチオン重合性モノマーの1種であるジ [1-エチル (3-オキシセタニル)] メチルエーテルに、トリアリルスルフォニウム塩を3%加えた系での硬化性の湿度依存性であり、高湿度側で硬化性の劣化が大きいことがわかる。

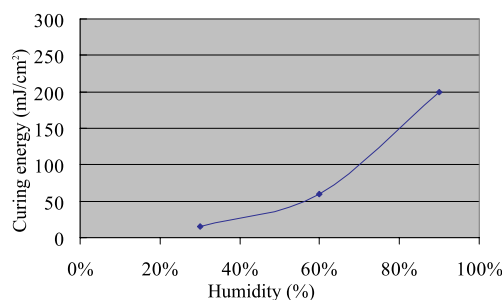


Fig.2 Curing energy vs. humidity of di-(1-ethyl(3-oxetanyl)) methyl ether at 25°C

硬化活性を高めたEx-UVでは標準的なUV光源 (たとえば80W/cmのAバルブ光源) での照射において、実用的な環境条件範囲で硬化性を確保している。Ex-UVの硬化性の湿度依存性をFig. 3に示す。

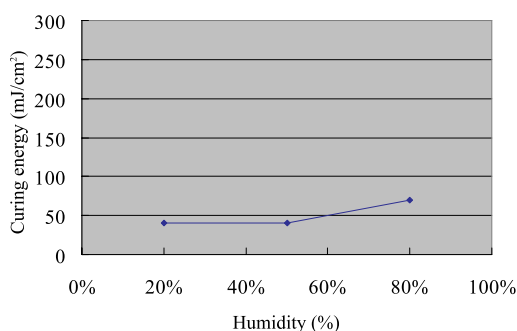


Fig.3 Curing energy vs. humidity of Ex-UV at 25°C

### 3. 3 低エネルギー硬化性

カチオン重合方式はラジカル重合方式に比べ、反応種の寿命が比較的長い。このためいったん反応が開始すれば継続的に重合が続く特性を持っている。このため、比較的低温などの環境条件を整えれば、ラジカル重合方式に比して低エネルギーの光源であっても重合を行うことができる。Fig. 4は理想的な環境条件下で硬化に必要なエネルギーを比較したものである。カチオン重合方式は、他の方式に比べて光源の低エネルギー化のポテンシャルが高いことがわかる。

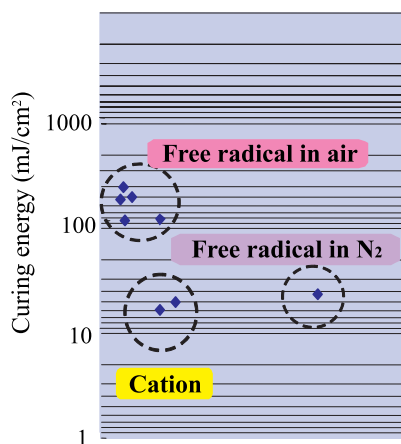


Fig.4 Curing sensitivities of cationic polymerization, of free radical polymerization in N<sub>2</sub>, and of free radical polymerization in air (3 μm)

### 3. 4 低臭気性

UV硬化IJにおいては、臭気は重要な課題である。印字物に未反応の素材にモノマーや開始剤が残存する場合、継続的に臭気が発生する。UVIJは比較的大面積の掲示物に用いられることが多いため、狭い屋内に掲示する場合には臭気の問題があった。カチオン重合方式では後硬化性があり、たとえ印字直後に未硬化のモノマーが存在しても、照射後も硬化が進むことで印字物臭気が低減するという利点がある。

またインクに蒸気圧の高いモノマーや光開始剤が使われていると、印字作業中に強い臭気が発生する。このことはラジカル重合方式のインクにおいては既に指摘されていることであるが、カチオン重合方式のインクでも（一般にカチオン重合方式の素材はラジカル重合方式の素材よりも低臭気とされているものの）、中には強い臭気を持つ素材が存在する。

Ex-UVは蒸気圧の低い素材を選択して採用しており、インク自体が極めて低臭気であり、比較的狭い屋内で印字を行っても苦にならない。また印字物はその日のうちに屋内でも掲示可能である。

## 4 Ex-UVの素材安全性

ラジカル重合方式のインクに使われるモノマー及び光開始剤の多くは強い皮膚刺激性および皮膚感作性（アレルギー性）を有しており、未硬化のインクが皮膚に触れると、炎症やアレルギーを起こす危険性をもっている。一方、カチオン重合方式において一般的に使われるエポキシモノマーはアクリルモノマーに比べて比較的皮膚刺激性が弱く、このことがカチオン重合のメリットの一つとして謳われているが、市販のモノマーの大半は皮膚感作性を有している。また変異原性（AMESテスト）陽性の素材も多く使われている。

これに対して、弊社では素材の安全性にこだわり、AMES、感作性が陰性である反応性モノマーを新たに開発した。皮膚刺激性を表すP.I.I値は一般に2以下が低刺激といわれているが、インクとしてのP.I.I値は0.1以下であり、皮膚に対する刺激性は極めて弱い。UV硬化型IJインクはインク中に複数種のモノマー成分を含有するが、Ex-UVでは全ての開始剤・モノマーがAMES陰性、皮膚感作性陰性であり、こうしたUV硬化型IJインクは現時点では世界唯一ではないかと考えている。

また、カチオン重合方式ではかつて硬化反応によるベンゼンの放出が危惧されたが、ベンゼンを放出しないタイプの光重合開始剤を独自に開発して採用している。

現在欧州のREACH等、世界的に素材の安全性への関心が高まっており、こうした人に優しい安全素材の開発・採用の意義は今後ますます高まるものと考えている。

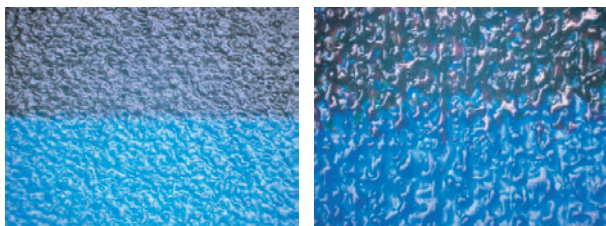
## 5 カチオン重合方式のインクの高画質印字適性

カチオン重合方式のインクでは、上述のように薄膜硬化性に優れ、小液滴で高解像度の出力が高速に行うことができる。Ex-UVでは、4 plという小液滴でも一般的なUV硬化型IJプリンターで用いられている光源を用いて、500mm/secを越える印字速度で硬化させることが可能である。特に水系IJでは滲んでしまい不可能であったコートされた印刷用紙を含む非吸収性基材への高画質印字が可能になる。

また小液滴での印字は、単に高解像度というだけでなく、印字物の質感を含めて画質を向上させる要因となる。

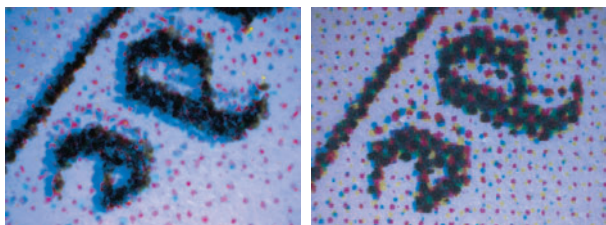
UVIJでは非吸収性の基材に印字された場合、インクは基材の表面上で固化し定着する。このときインクの主成分であるモノマーには揮発性がなくそのまま基材上に残るため、UVIJの印字物には固有の凹凸感が生じる。インクの液滴が大きい場合、凹凸感が大きくなるが、小液滴での場合は凹凸感が軽減され、表面の均一感が向上する。低臭気性と併せて、カチオン重合方式のインクは人が間近で見るとような高精細な画像を出力する用途に適性が高いといえる。Photo 1は4 plのベタ画像(a)、80plのベ

タ画像(b)の拡大写真である。表面の凹凸感に差があることがわかる。



(a) (b)  
Photo 1 Print samples (x100)  
(a) 4pl, 1440dpi; (b) 80pl, 360dpi

Photo 2 はそれぞれEx-UVを用いて 4 pl, 1440dpiで出力したもの(a)と175線のオフセット印刷物(b)の印字物の比較であり、高精細な画像が得られていることがわかる。



(a) (b)  
Photo 2 Print samples (x100)  
(a) UVIJ printing, 4pl, 1440dpi; (b) offset printing 175L

またこの特性は、微細な文字を印字することにも適しており、代表的な非吸収性基材であるPET上に高速に 4 pt の文字を印字することも可能性である (Photo 3)。



Photo 3 Print sample, UVIJ printing on PET, 4pl, 1440dpi

## 6 UV硬化型IJインクの物性制御技術

UVIJはPVC、アクリルボード、スチレンボード、紙、その他多様な基材に適用され、その用途は今後更に拡大していくと予想される。UVIJは、当初は一種のインクでどのような基材にも印字できるという期待をもたれたが、必要十分な密着性や硬化膜物性という観点も含めると、決して万能ではない。基材毎に物性や画質に対し異なる要求があり、それぞれの用途に対して最適化したインクの供給が望まれている。例えば、リジッド基材に対しては固い表面硬度が要求され、フレキシブル基材に対しては折り曲げに対しての追従性が要求される。

多様化する市場ニーズに応えるためには、インクの硬化膜の物性を所望のレベルに制御する処方設計技術が必要である。例えば、モノマーや開始剤の種類や配合の調整により架橋密度を変化させ、硬化膜の柔軟性と硬度の関係を制御することが可能である。Fig. 5 は、Ex-UVの配合を基本として、架橋性が変化するように配合を調整し、柔軟性と膜強度の関係の変化させた例である。PVC上に印字したベタ画像の引掻き強度と柔軟性の指標としての塗膜の最大可能延伸率の関係を示す。

こうしたインクの組成変更は、一方で硬化性など様々な性能側面に影響を及ぼし、それを補うためにはまた別の技術投入や配合剤の開発が必要となってくる。このように、市場要望への対応には、カチオン重合方式からラジカル重合方式かという選択だけではない複雑なケミストリーが必要である。

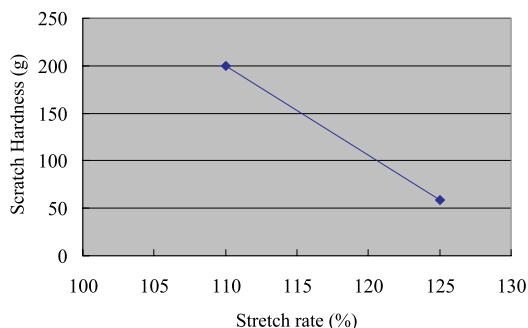


Fig.5 Scratch hardness vs. stretch rate of inks printed on PVC

## 7 まとめ

これまで、カチオン重合方式を用いたUV硬化型IJインクEx-UVの特性について紹介してきた。特にカチオン重合方式のインクは、これまでラジカル重合方式のインクではカバーしきれなかった屋内ディスプレイや高精細出力用途に適性を持つと考えられる。またEx-UVは、素材の安全面で市場の動向をリードするものと考えている。

UVIJの用途は市場ニーズへの対応によって今後更に大きく広がっていくものと期待されるが、多様化する顧客の要望に応じていくには、素材開発技術・処方設計技術・生産技術・物性評価技術など幅広い技術開発が必要となってくる。弊社では、写真化学や感光性樹脂開発で培った技術力を生かし、今後のUV硬化型IJインクの進化に貢献すべく、更なる研究開発を続けていく所存である。

### ●参考文献

- 1) “最新 UV 硬化実用便覧”, 技術情報協会, p357 (2005)
- 2) “平成16年度 特許出願技術動向報告書 インクジェットインク”, 特許庁, (2005)
- 3) 仲島厚志, 左々信正, 大久保公彦, 荒井健夫, コニカミノルタ KONICA MINOLTA Tech. Rep., Vol. 3, p76 (2005)
- 4) Ink Jet Developer's Conference2005 (IMI)