

# テキスタイルプリンター用黒色反応インクの高濃度化技術

High-Density Technology for Reactive Dye Black Ink for Textile Inkjet Printers

仁 藤  
Ken NITO

謙\*

森 本 仁 士\*  
Hitoshi MORIMOTO

中 村 正 樹\*  
Masaki NAKAMURA

飯 島 裕 隆\*  
Hiroataka IJIMA

## 要旨

近年、産業印刷分野においてインクジェットプリンターによるデジタル化は急速に進行し、パッケージやフィルムの分野においても開発競争が加速している。テキスタイルプリント分野において、インクジェットプリンターによるデジタル印刷の活用は1990年頃から始まったものの、デジタル化率は3%程度に留まっていた。しかし、昨今の生産スタイルの変化、プリンターの高性能化、環境規制の影響によりデジタル化の波が広がって来ている。

テキスタイル用途において、黒色は最も重要視される色と言われており、染工所の多くは、各社独自の黒色を持ち競争力を高めている。インクジェットインクにおいても従来捺染に匹敵する黒色を実現することは、大きな価値となる。コニカミノルタの反応性染料インクTYPE-Pブラックは、その色味や高いプリント濃度により、市場から高い評価を得ているが、更なる高濃度インクのニーズが高まっている。

本報では、業界最高水準の黒濃度を実現した二種の高濃度黒インク「反応性染料インクTYPE-P XTブラック」と「反応性染料インク ウルトラブラック」の開発における技術課題と改善技術について紹介する。

XTブラックでは、染料と相互作用する溶剤を採用することで高濃度化と低温環境での高い保管性能を実現し、蒸気圧が低く、吸湿性の高い溶媒の比率を高めることで、高い射出性能と高濃度を両立した。ウルトラブラックでは、ビニルスルホン染料とアルカリ徐放性を有するpH安定剤を採用することで、高温環境下におけるpH安定性と高濃度を両立した。

## Abstract

In recent years, the image digitization provided by inkjet printers has progressed rapidly in commercial printing, including printing to packaging and plastic film, and competition has accelerated accordingly. In textile printing, image digitization with inkjet printers debuted around 1990, but thereafter commanded only about 3% of the market worldwide. Recently, however, a new wave of digital inkjet textile printing has arisen due to users' changing production styles, the high performance of contemporary inkjet printers, and the demands today of environmental concerns.

In textile applications, black is the most important color, and textile dyeing companies select black inks that enhance the companies' competitiveness. This applies to inkjet inks, where achieving blacks comparable to that found in conventional printing is of great value.

Konica Minolta's Reactive dye ink TYPE - P Black has received high praise on the market for its superior color tone and high print density, but the need for an even greater high-density ink is increasing. In this report, we introduce technical issues and improvement technologies in the development of two types of high-density black ink, Reactive Dye Ink TYPE-P XT Black and Reactive Dye Ink Ultra Black, together realizing the industry's highest black densities.

Reactive Dye Ink TYPE-P XT Black employs a solvent that is interactive with dye to achieve high density and high storability in low temperature environments, with the proportion of this solvent having low vapor pressure and high hygroscopicity increased to achieve high discharge performance and high density. Reactive Dye Ink Ultra Black contains a vinyl sulfone dye and a pH stabilizing agent having alkaline sustained releasability, and these achieve high density and high pH stability in high temperature environments.

## 1 背景

近年、産業印刷分野においてインクジェットプリンターによるデジタル化は急速に進行し、パッケージやフィルム分野においても開発競争が加速している。テキスタイルプリント分野において、インクジェットプリンターによるデジタル印刷の活用は1990年頃から始まったものの、その使用は高級用途に限られておりデジタル化率は3%程度に留まっていた。しかし、昨今の生産スタイルの変化、プリンターの高性能化、環境規制の影響によりデジタル化の波が広がって来ている。

ファストファッションの台頭は、生産スタイルを変革しつつある。特にアパレル製造小売業 (Specialty store retailer of Private label Apparel: SPA) と呼ばれる、原料調達から生地製造、商品企画、アパレル小売りまでのサプライチェーンを一貫管理する業態は、超高速な商品サイクルの実現のために適正な在庫管理が必須となるため、テキスタイルプリントにおけるデジタル化という社会需要を作り出している。また、インクジェットヘッドの高解像度化に伴いプリンターは高画質化し、従来捺染のロータリースクリーンに匹敵する高速機が開発されている。さらに、労働環境改善や排水規制などの社会的要因もインクジェットプリンターによるデジタル化への追い風になっている。

コニカミノルタは、インクジェットテキスタイルプリンターの販売を行っており、2015年に高速機のNASSENGER 8, NASSENGER 10, 超高速機のNASSENGER SP-1を3機種同時リリースした。これらのプリンターは、自社設計開発の水系インクとインクジェットヘッドを搭載し、三位一体で開発に取り組んできた (Fig. 1)。現在は全世界で市場導入が進んでいる<sup>1)2)</sup>。

テキスタイル用途において、黒色は最も重要視される色と言われており、染工所の多くは、各社独自の黒色を持ち競争力を高めている。インクジェットインクにおいても従来捺染に匹敵する黒色を実現することは、大きな価値となる。

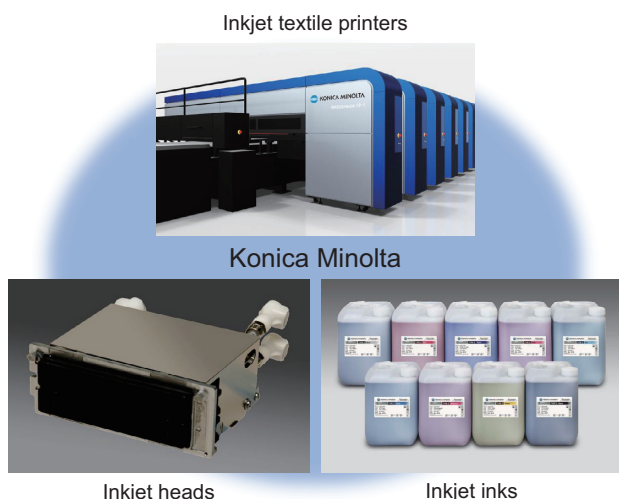


Fig. 1 Konica Minolta inkjet textile printer products.

2011年から販売している反応性染料インクTYPE-Pブラックは、その色味や高いプリント濃度により、市場から高い評価を得ている。しかし、近年のプリンターの高機能化や競合他社のインク技術向上により、更なる高濃度インクのニーズが高まっている。

そこで我々は、業界最高水準の黒濃度を実現するために、反応性染料を用いた黒色インクの高濃度化技術を構築し「反応性染料インクTYPE-P XTブラック」と「反応性染料インクウルトラブラック」の二種の高濃度黒インクを開発した。

本報では、「反応性染料インクTYPE-P XTブラック」と「反応性染料インクウルトラブラック」の開発における技術課題と改善技術について紹介する。

## 2 テキスタイルプリンター用インクの種類<sup>3)4)5)</sup>

### 2.1 布種とインク種の関係

布へのプリントでは、様々な種類の布 (繊維) に対応する必要があるが、インクに用いる染料の種類によって染色可能な繊維が異なるので注意が必要である。これは繊維への染着様式が異なるためである。Table 1 に布種に対する染料種の染着様式を示す。

Table 1 Dye and fabric compatibility.

	Cotton Linen Rayon	Silk Nylon Wool	Polyester Acetate	Dyeing mode
Reactive dye	◎	○		Covalent bond
Acid dye		◎		Ionic bond Hydrogen bond
Disperse dye			◎	Dispersion force Hydrogen bond
Pigment	○	○	○	Anchor effect Resin fixing

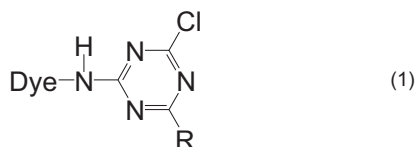
一般に、綿や麻、レーヨンなどのセルロース系繊維には反応性染料が用いられ、セルロース分子中の水酸基 (前処理により一部アニオン化されている) に対して反応染料中の反応基が置換型又は付加型反応により共有結合を形成し染着する。絹や羊毛などのたんぱく質繊維やナイロン等のポリペプチド繊維には酸性染料が用いられ、主に繊維中のアミノ基 (前処理により一部カチオン化されている) に対して酸性染料中のスルホ基がイオン結合を形成し染着する。ポリエステルやアセテート繊維には分散性染料が用いられる。熱により繊維の非結晶領域に生じた隙間に対して分散染料が侵入し拡散、染着する。多様な繊維へ用いられるのが顔料である。繊維表面に顔料粒子が固着、さらにインク中に含まれるバインダー樹脂が熱により被膜化し顔料を定着させる。

上記インク種の中で、反応性染料インクの市場は最も大きな割合を占めている。

## 2.2 反応性染料の種類と特徴

反応性染料は、反応基の化学構造や数によって分類することができる。本報では細かい説明は割愛し、インクジェットインク用途でもよく使用されているモノクロトリアジン染料（MCT染料）とビニルスルホン染料（VS染料）の二種類について説明する。それぞれの化学構造と特徴は以下の通りである（Fig. 2）。

<MCT dye features> · Variety of colors · Stable at neutral pH  
· Easily controlled · Low reactivity



<VS dye features> · Brilliant color · Stable at acidic pH  
· High solubility · High reactivity

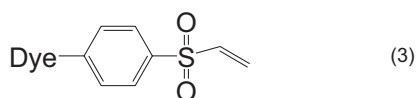
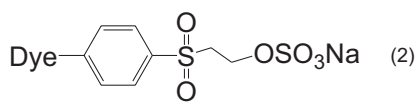


Fig. 2 Features and reactive group structures of MCT dye (1) and VS dyes (2) and (3).

These dyes are commonly used in inkjet printers.

従来捺染では上記二種の染料の特徴を活かして、明確に使い分けされている。MCT染料は反応性がやや低いが、操作性が比較的良いため、プロセスカラーとして高濃度から低濃度まで用いられる。VS染料は反応性が高く色相も鮮やかだが、低濃度部の発色制御が難しいため、黒色や赤色の高濃度部の特色として使用されることが多い。

我々は、従来捺染における染料の使い分けを参考に、MCT染料を用いたXTブラックとVS染料を用いたウルトラブラックの高濃度インクを開発した。いずれも、インク中の染料含有量を高めることで業界最高水準の濃度を実現した。

## 3 XTブラックの技術課題と改善技術

### 3.1 低温環境におけるインク保管性能

インクジェットインクにおいて、異物の析出は射出性能を低下させ、最悪の場合インクジェットヘッドを壊す可能性がある。反応性染料インクでは、低温環境での溶解度低下により染料が析出することがしばしばある。XTブラックでは、染料と相互作用する溶剤を採用することで低温環境における染料析出を防止した。これにより、高濃度化と低温環境での高い保管性能を実現することが可能となった。Fig. 3 に溶剤の作用機構を示す。

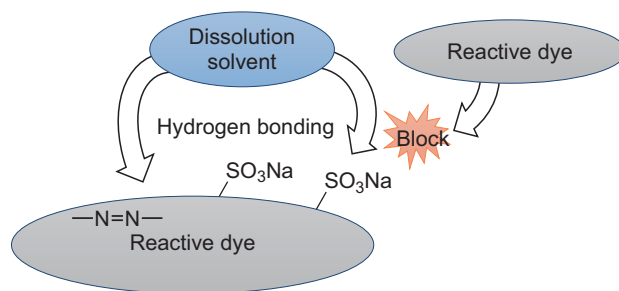


Fig. 3 Interaction mechanism of dissolution solvent.

In Reactive Dye Ink TYPE-P XT Black, the solvent interactive with the dye is used to prevent deposition of the dye in low temperature environments, thereby achieving high density and high storage-ability at low temperatures.

### 3.2 シングルパス機対応のための射出性能の向上技術

インクジェットプリンターでは、インクジェットヘッドのノズル内部のインクが乾燥することによる液滴速度の低下や不吐出といった問題がしばしば発生する。今までのスキャン方式では、スキャン毎に数百発吐き捨てることでノズル内のインクをリフレッシュすることができる。しかし、NASSENGER SP-1のようなシングルパス方式では、使用されないノズルは長時間放置され、スキャン方式に比較してインク乾燥が進行しやすい。インク組成からは、固形分（染料など）を多く含むインクや蒸気圧の高い溶媒を多く含むインクは乾燥が進行しやすく、インクを乾燥しにくくすることが求められる。

XTブラックでは、蒸気圧が低い、かつ、吸湿性の高い溶媒の比率を高めることで、乾燥抑制と適度な吸湿による保水性を付与、高い射出性能と高濃度を両立した。

一般に、インクジェットヘッドのノズル内のインクは、乾燥が進行するにつれてインク粘度が増大し、次第に液滴吐出速度が低下していく。Fig. 4 に溶剤最適化前後における吐出間欠時間に対する液滴速度維持率を示す。インク溶剤最適化により、速度維持率は大幅に改善した。これにより、プリント中の画質不良を低減し、シングルパス機での高画質プリントを可能としている。

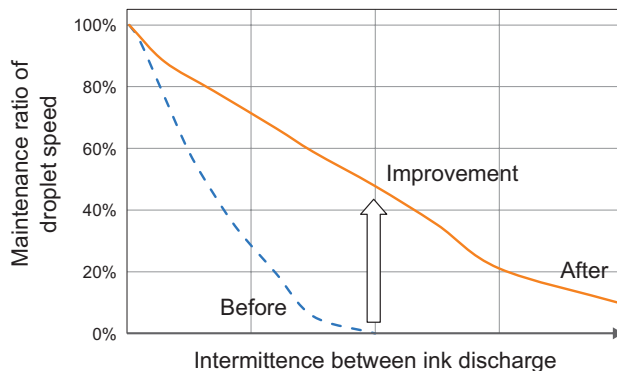


Fig. 4 Jetting performance before and after improvement.

Shown is the ink dot speed retention rate with respect to intermittent discharge interruption. The appropriate design of solvent for ink remarkably improves the ink dot speed retention rate. This improvement reduces image defects during printing, thereby enabling high image quality printing on a single-pass printer.



## 4 ウルトラブラックの技術課題と改善技術

### 4.1 高温環境におけるインク品質の安定性

VS染料の反応基は加水分解しやすく、VS染料を用いたインクは特に高温環境における品質安定性が課題となる。反応基の分解により硫酸イオンが放出され、インクpHが急激に低下、プリンターやヘッドの劣化の原因にもなる可能性がある。

ウルトラブラックでは、インク品質の安定性を高めるために、アルカリ徐放性を有するpH安定剤を採用した。インク中で適度にアルカリを放出し、VS染料から生じた硫酸イオンを中和することで高温環境下においてもインクpHを安定に維持することができる。pH安定化のイメージをFig. 5に示す。

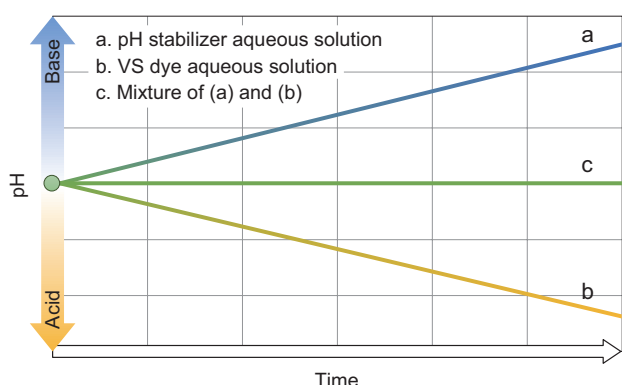


Fig. 5 pH stabilization.

In Reactive Dye Ink Ultra Black, a vinyl sulfone dye and a pH stabilizing agent having alkaline sustained releasability are used to heighten the stability of ink quality. The pH stabilizing agent appropriately releases alkaline in the ink to neutralize the sulfate ions released from the VS dye, so that the neutral pH of the ink is maintained even at higher temperatures.

### 4.2 絹に対する発色性

反応性染料インクは、主にセルロース系繊維に対して使用されるが、高い堅牢性が求められる場合など、しばしば絹のプリントに用いられる。MCT染料の一部は絹に対する反応性が低く、単色では所望の色味が得られないことがあるため、混色による調整が必要な場合がある。一方、VS染料は絹に対しても反応性が高く、単色でも高いプリント濃度を得ることができる。ウルトラブラックを用いることで、絹においても黒色の高濃度プリントを得ることができる。

## 5 高濃度インク導入による価値

現行のTYPE-Pブラックに比較した高濃度黒インクのプリント濃度向上率をFig. 6に示す。NASSENGER SP-1においてXTブラックは約12%、ウルトラブラックは約15%向上した。

本報の内容は、コニカミノルタのテキスタイル用インクジェットプリンター NASSENGER 8, NASSENGER 10,

NASSENGER SP-1に搭載する反応性染料インクに採用した技術である。二種の高濃度黒インクにより、他社システムよりもプリント品質（黒色濃度）が向上することは、顧客の市場競争力を上げ、プリント受注増に直結すると考える。また、目標プリント濃度に対するインク使用量が減少するため、顧客のコスト競争力を上げるというメリットが生まれる。

更に、従来捺染に迫る黒濃度となることで、従来捺染でしか満足されなかったデザインについてもインクジェット方式でカバー出来るようになる可能性がある。これは、従来捺染方式からインクジェット方式への置き換えを加速する一助となり、テキスタイルデザインの多様化、パーソナライズ化が一層加速すると考える。

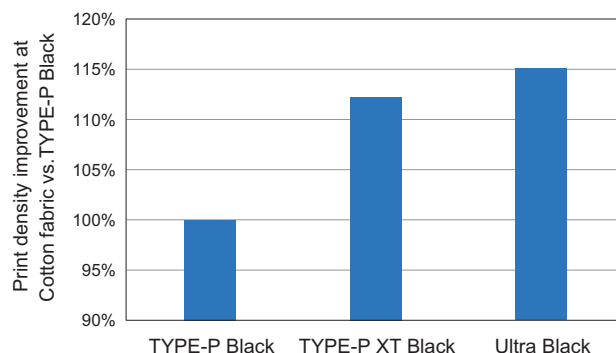


Fig. 6 Heightened black density.

On cotton fabric, TYPE-P XT Black and Ultra Black increased density by 12% and 15%, respectively, over Konica Minolta's TYPE-P Black.

## 6 結論

テキスタイル用途で最も重要視される黒色インクの高濃度化を目的として、染料種の異なる二種の高濃度黒インクを開発した。

本インクは、お客様からの要望が高く、順次市場展開を進めている。

### ●参考文献

- 1) S. Takeuchi, T. Mitsuhashi, M. Tarui, "Inkjet Printing Technology in Textile Printing Market," Journal of the Imaging Society of Japan, 55, 5, pp.619-624, (2016) [in Japanese].
- 2) <https://www.konicaminolta.jp/inkjet/products/>
- 3) H. Kato, K. Goi, and N. Nakajima, "Inkjet Printing System for Textiles," Journal of the Imaging Society of Japan, 48, 4, pp.285-289, (2009) [in Japanese].
- 4) D. Lewis, "Developments in the chemistry of reactive dyes and their application processes," Society of Dyers and Colourists, Color. Technol., 130, pp.382-412, (2014)
- 5) 上甲恭平; 「染色」って何? —やさしい染色の化学—, pp.13-94, (2012) [in Japanese].