

インクジェットインク含有成分の印刷物残存挙動

柴谷正也¹⁾²⁾ 江前敏晴²⁾ 磯貝明²⁾

- 1) セイコーエプソン株式会社
生産技術開発本部 IJ 工業応用開発部
〒399 - 0295 長野県諏訪郡富士見町富士見 1010
- 2) 東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻製紙科学研究室
〒113-8657 文京区弥生 1 - 1 - 1

Retention and redistribution of ink-jet ink components in printed media

Masaya SHIBATANI¹⁾²⁾, Toshiharu ENOMAE²⁾, and Akira ISOGAI²⁾

- 1) Seiko Epson Co. , R&D section, EPS lab
80, Harashinden, Shiojiri-shi, Nagano
- 2) Paper Science Laboratory, Department of Biomaterial Sciences
Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo
1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo

Abstract

Organic compounds having high boiling points included in inkjet inks remain in the printed media after printing. It has been said that these residual organic compounds influenced the scratch-fastness of pigment ink prints but the detailed mechanisms have not been reported. Glycerin was selected as a typical example of those organic compounds. Pyrolysis gas chromatography was used to quantify the residual glycerin in the pigment ink layer. It was found that glycerin remained in the pigment ink layer for at least 72 hours after printing. The total amount of the residual glycerin varied greatly depending on the paper samples. The discrepancy results between changes of contact angle of glycerin and the rate of glycerin absorption into various paper samples were assumed to be due to the difference in the diffusion rate of residual glycerin by extensional wetting depending on the surface properties of the various coatings of the samples. In addition, the amount of residual glycerin was inversely proportional to the scratch-fastness of the pigment ink layers. It seems that residual glycerin prevents cohesion between particles of the ink pigment.

1. 緒言

インクジェットによるフルカラーデジタル印刷技術の進歩には目覚ましいものがある。近年は特に画像保存性に優れている顔料を色材に用いたピグメントインク搭載プリンターの発売により、ポスター等の小部数印刷やプルーフ用途による商業印刷への進展が著しい。これらの用途に用いられている水系インクジェットインクには、一般的に高沸点有機溶媒と呼ばれる成分が含まれている¹⁾。この高沸点有機溶媒は、インク吐出安定性やノズル目詰まり抑制等、インクジェット方式に必要な特性を確保するためにインクに添加されているものである。この高沸点有機溶媒は、従来のオフセット印刷インクのビヒクル等とは異なり、印刷後に酸化硬化していくことはなく、常温では揮発せず、印刷後のサンプル中にそのまま残存すると考えられている。このことから、以前より耐擦性（印刷面のキズつきにくさ）等のいわゆる画像保存性に影響を及ぼすことが指摘されていた²⁾が、印刷物にどのように残存しているかについて十分な検討が行われていなかった。また使用したインクを同定する目的で、高沸点有機溶媒の定性分析については検討されている³⁾が、残存特性と耐擦性との定量的な関係については検討が行われていなかった。本研究では、印刷サンプル中に残存する高沸点有機溶媒量と画像保存性の関係を調べるため、代表的な高沸点有機溶媒であるグリセリン（沸点 290）を含む水系顔料インクを調製し、種々の市販紙に印刷した紙面上に形成されたインク層中の残存グリセリン量を熱分解ガスクロマトグラフィー（GC）により定量分析することができたので報告する。熱分解 GC を用いることで、抽出等の方法と比較して、少量のサンプル片から短時間で分析することができる。また、画像保存性のうち、荷重変動型磨耗試験機を用いて耐擦性を定量化することをあわせて行い、グリセリン残存量と耐擦性の相関関係を明らかにしたので報告する。

2. 実験

2.1 試料

本実験に用いたインクは、顔料（C.I Red122）固形分 6%，グリセリン（関東化学特級）37%，界面活性剤 0.4%，純水 56.6%の組成で調製した。これを既製のインクジェットプリンターに搭載し、市販のインクジェット用紙 5 種に 100%ベタ出力（31 g/m²）を行った。本実験に用いた用紙 5 種（A から E）は市販の写真画質光沢紙であり、すべてレジコート基材を用いているものを選択した。出力後は、一定時間室温大気中に、25 分、60 分、24 時間、48 時間及び 72 時間放置し、印刷物試料とした。

2.2 グリセリンの定量分析

各経過時間後に用紙上に形成されたインク層のみをカッターで切削し、この切削片を熱分解 GC（島津製作所製 GC-14B，熱分解温度 350，カラム温度 200，使用カラム GL-サイエンス製 TC-1 30 m × 0.25 mm，水素炎イオン化検出器）へ導入し、あらかじめ作成したグリセリン検量線から、インク層切削片に含まれるグリセリン質量%を算出した。また検出ピークがグリセリンであるかどうかはガスクロマトグラフ・質量分析装置（島津製作所製 GC-MS-QP5050）で確認した。

2.3 用紙のグリセリンに対する濡れ・吸収特性

用紙表面とグリセリンの濡れ特性を調べるために両者間の接触角を Dataphysics 社製、SCA20A を用いて測定した。グリセリンの液滴量を 15 μ L とし、滴下後 5 秒、3 分、25 分、60 分及び 24

時間経過した時点で測定した。また、各用紙のグリセリン吸収速度は熊谷理機工業製 自動走査吸液計 (KM500win) を使用して測定を行った。

2. 4 耐擦性

耐擦性の測定には新東科学社製荷重変動型摩耗試験機 (HHS2000; 試験針サファイアガラス R60° 2mm 使用) を用いて定量化した。ここで、耐擦性を、摩擦力が加わった際における用紙上のインク層の傷つきにくさの程度と定義する。荷重変動型磨耗試験機の試験針を用いて摩擦すると、試験針への荷重の増加とともに、用紙上のインク層が用紙面から剥離しはじめるが、最終的にインク層下の白紙が露出しはじめる荷重である臨界荷重を耐擦性とした。

3. 結果

3. 1 熱分解 GC によるグリセリンの定量化

図 1 に切削前の印刷面 a) 及び印刷後の切削面 b) の走査電子顕微鏡写真を示す。a) は紙面上に色材顔料で形成されているインク層(ドット)を観察することができるが、切削後の b) はインク層がほぼ完全に切削除去されているため、下地の白紙塗工層が露出して見えることがわかる。この方法によりインク層が切削分離されると判断し、切削片を熱分解 GC で分析してグリセリンを定量化した。

図 2 に熱分解ガスクロマトグラムを示す。切削片から得られた 2.27 分付近のピークについて、質量分析装置による定性分析を行ったところ、図 3 に示すように複数のピークの一致からグリセリンであることがわかった。このことから、本方法・条件における熱分解 GC 分析では、グリセリンが熱分解せずに、そのまま気化して検出されていることが確認された。よってグリセリンの検量線を作成することで、切削片中に含まれるグリセリン量を測定することができると判断した。

3. 2 グリセリン残存量の定量

5 種の用紙 (A から E) に対して、印刷終了後の経過時間に対して、それぞれグリセリン残存量測定を行った。結果を図 4 に示す。なお、25 分よりも短い時間では切削時間が間に合わず測定が出来ない。また 72 時間以上経過したものでは、インク層の耐擦性が高くなるので用紙から完全に分離することはできなかった。切削片中のグリセリン残存量は、印刷後の経過時間が短いほど多く、時間の経過とともに徐々に少なくなるものの、印刷後 72 時間経過しても残存し、色材顔料粒子の周囲に存在していることがわかった。またインク層中に残存するグリセリン量の低下の程度は、使用する用紙によって差があることがわかった。

3. 3 グリセリン残存量と用紙のグリセリン濡れ及び吸収特性との関係

使用する用紙によってインク層中に残存するグリセリン量が異なっていたため、各用紙に対するグリセリン濡れ特性を比較する目的で、グリセリン微小液滴を白紙へ滴下した際の接触角経時変化を測定した。結果を図 5 に示す。接触角の低下が著しい用紙や最初から低い接触角のまま緩やかに低下する用紙などがあり、用紙による差異が明確であった。滴下後 25 分以降の接触角と図 4 における印刷後 25 分以降の切削片中グリセリン残存量とは高い正の相関関係 (例えば、印刷後 25 分経過時に相関係数が 0.94) があることがわかった。

液滴の接触角経時変化は、用紙塗工層中に形成されている細孔へ液体が毛管吸収される過程(浸透濡れ)、及び、液滴が塗工層細孔の内壁を伝わりながら拡散して広がっていく過程(拡張濡れ)とが合わさったものである⁴⁾。それぞれの影響度を個別検討するために、自動走査吸液計を用いてグリセリンの毛管吸収速度を測定した。結果を図 6 に示す。図 4 においてインク層中の残存グリセリンが最も多い用紙 C の吸収速度(傾き)は、グリセリン残存量の少なかった用紙 B など、他の

用紙とは差がないことがわかった．このことはインク層中のグリセリン残存量は，用紙塗工層への毛管吸収量に依存しないことを示している．

一方，印刷物試料の質量変化を室温において印刷直後から経時測定したところ，およそ 10 分程度で収束して安定した．これはインクに含有する水分が乾燥により失われたことによる．印刷後，インク層中に残存するインク由来の液体成分のうち，残存する水分は印刷後 10 分程度で空气中に揮発するが，高沸点であるグリセリンは印刷後も揮発せず，濃縮された形でインク層中の色材顔料粒子の周囲に残っていると想定される．このインク層中の残存グリセリンは，時間変化とともに用紙塗工層中の毛管壁面を濡れ広がり(拡張濡れ)ながら拡散していくのであり，インクが紙に接触した直後のごく初期を除いては，毛管内を満たしながら濡れ広がる(浸透濡れ)毛管吸収ではないと考えられる．使用する用紙によってインク層中のグリセリン残存量が異なるのは，塗工層材料とグリセリンの拡張濡れ性の差が現れているものと考えられる．このようなグリセリンの挙動を模式的に図 7 に示す．

3.4 グリセリン残存量と耐擦性の関係

グリセリン残存量と耐擦性の関係を検討するために，用紙 A から E について臨界荷重を測定し，グリセリン残存量と比較した．結果を図 8 に示す．図 8 において，グリセリン残存量の多い試料（たとえば C）は臨界荷重も低く，すなわち耐擦性が低い傾向を示している．またグリセリン残存量の少ない試料（たとえば B 及び E）については，耐擦性が高い傾向を示しており，用紙種が異なっても，インク層中のグリセリン残存量が多いほど，耐擦性を低下させる傾向があることがわかった．これはインク層中の残存グリセリンが用紙塗工層中へ濡れ広がって拡散し，残存量が徐々に少なくなることによって，グリセリンによる色材顔料の凝集阻害が少なくなり，本来の色材顔料と用紙塗工層表面との接着力が確保されるためと考えられる．このことは，印刷後の時間経過とともに印刷物の耐擦性が向上する現象をうまく説明できる．

4. 結論

インクジェットインクに含まれる代表的な高沸点有機溶剤であるグリセリンが写真画質光沢紙における印刷物中のインク層に残存する量を，熱分解 GC を用いて定量分析する手法を示すことができた．グリセリン以外の高沸点有機溶剤についてもこの手法が応用できると考えられる．紙面上に形成されたインク層中のグリセリン残存量は，使用する用紙によって異なり，グリセリンの拡散濡れが進行しやすい用紙ほど，紙面上に形成されたインク層中のグリセリン量も少なくなる傾向があることがわかった．また，インク層中のグリセリン残存量と耐擦性には明らかな負の相関関係が見られた．インク層中にグリセリンが残存することで，色材顔料粒子間の凝集を阻害するとともに，色材顔料が用紙表面と接着するのを妨げていることが考えられる．

文献

- 1) 電子写真学会編, “写真工業別冊イメージング part2”, 写真工業出版社, p161(1988).
- 2) たとえば M. Sawada et al., IS&T NIP19, 241 (2003).
- 3) F. Partouche et al., IS&T NIP21, 216(2005).
- 4) 紙パルプ技術協会編, “紙パルプの試験法”, 紙パルプ技術協会, (1995)p156.



