

博士論文

高分子着色微粒子の特性に及ぼすポリマー物性に関する研究

Effect of properties of high-molecular weight polymers on the characteristics of polymer-colored fine particles in water-based ink

2016年3月

東京電機大学大学院

先端科学技術研究科 情報通信メディア工学専攻

高橋 茂樹

研究指導教員 教授 星野 坦之

## 要 旨

最近ディスプレイから情報を得ることが多くなってきているが、紙にプリントする場合も多く、プリント技術の重要性は依然として大きい。紙に情報をプリントする技術は、アナログ印刷からデジタル印刷(電子写真、インクジェットプリンタなど)による新しい形のハードコピー技術が大きく発展し、その存在を大きくしてきている。これらの記録技術では着色剤として染料や顔料を使っているが、どちらの着色剤もそれのみでは安定性と画像品質をカバーすることが困難であり実用性が低いことが指摘されている。染料は発色性に優れるが耐水性や耐候性が弱く、顔料は耐候性に優れるが発色性、耐擦性が弱いなど、発色性と耐久性がトレードオフになっている点がクローズアップされている。

本論文ではインクジェット印刷を取り上げ、着色剤を高分子ポリマーで被覆して静電反撥を利用して粒子の安定化を計り、その高分子着色微粒子の物性に及ぼすポリマー物性を明らかにすること、さらに画像品質の観点から高分子ポリマー物性と発色性、耐久性の関係を解明することを目的としている。論文は、3部構成、全6章からなっている。

本論文の第1章序論では、記録方法の機構技術に必要な基本特性の解析を行なっている。記録材料の機能や性能を比較・検討し、本インクジェット技術の利点、特徴を論じている。また、画像品質に於いても懸念されている点を明確に解析し、ここで対象とする課題点を明確にしている。その上で記録材料の位置付けと研究目的を論じている。

第2章は、研究の実験方法、使用した材料、分散プロセス、インク配合、実際にプリントアウトした印刷画像の評価方法についてまとめた章である。

第3章では、インクジェット記録方式で用いられる記録インクで発色性(彩度)と印刷物の画質などを高めるために、その着色力を活用して染料の着色エマルジョンを作製した。その際、ポリマー、染料を油相に溶解し、それを水相に転相乳化させ、着色エマルジョン微粒子を作製した。これはビュルドアップ法と云われ、従来に無かった O/W 型転相乳化着色エマルジョンの新製造技術である。得られた着色エマルジョン特性及びポリマー物性を検討した結果、着色エマルジョンの初期粘度は、ポリマーの絡み合いに関わるポリマー量、ポリマーの流体力学的半径、水和層の広がりに関わる中和度と酸価の4者の積、すなわち、中和された酸のエマルジョン表面密度量と高い相関があり、この積が系の粘度を予測する新たな指標となることが提案されている。また、粒子径は分子量の影響を受けにくく、エマルジョンの中和表面官能基比率が乳化性の指標となることが論じられている。耐マーカー性は再分散性とポリマーの親・疎水性が関係することが論じられている。

第4章では、記録物の画質、特に耐久性を向上させるために、色素として元々耐候性が高い顔料を検討した。カラー色素は有機顔料、黒色はカーボンブラックを用いて、高分子分散顔料の安定性を初めとして画像耐久性などの特性に及ぼすポリマー物性の影響を検討した。顔料分散体微粒子は、顔料とポリマーを溶媒で濡らし、解砕・分散させるブレイクダウン法により製造した。その結果、分散体の初期粘度は、ポリマーの絡み合いに関わる分子量、水和層の広がりに関わる中和度と酸価が良好な相関関係を示すことが論じられた。高分子分散顔料を紙へ印字した後の画像濃

度は、粒子径やポリマーの分子量には影響されず、中和率や親・疎水性を示す酸価と良好な関係であることが論じられている。また、高分子分散顔料の酸価と紙との相互作用を表す広がり面積が画像濃度を予測する際の新たな指標となることが提案されている。耐擦過性は分散粒径、中和率とポリマーの分子量が関係することが論じられている。

第5章では、第3章ビュルドアップ法と第4章ブレイクダウン法といった異なる製法によって得られた高分子着色微粒子の特性に及ぼすポリマー物性の影響とカラー化による画像品質を解析している。高分子着色微粒子の性能は、乳化・分散に用いる高分子ポリマー自体の特性に大きく依存することが論じられている。更に、製法に依らず粘度、粒子径を予測することを試みており、水中への広がりを制御する中和塩濃度、ポリマー量、ポリマーの流体力学的体積、及び水和層の厚みを決める酸価の4積が、高分子着色微粒子の初期粘度を予測する新たな指標となることが、粒子径は分子量の影響を受けにくく、高分子着色微粒子の中和表面官能基比率が乳化・分散の指標となることが論じられている。本章の最後では、市販の染料インク、顔料インクと本研究で得られた高分子着色微粒子を比較している。水溶性染料と着色エマルジョンの性能比較では、画像の耐水性は水に不溶なポリマーを使用している着色エマルジョンが有効であることが論じられている。また、高分子ポリマーを用いることにより耐擦性が改善され、耐マーカ性にも有効であることが論じられている。顔料分散体と高分子顔料分散体の性能比較では、疎水的なポリマーほど発色性に優れていることを述べている。また、耐擦性はポリマー量とポリマーの高分子量化が有効であることが論じられている。

第6章では、本論文の結論と展望を論じている。高分子着色微粒子(染料、顔料色材)を高分子ポリマーと着色剤を用いてビュルドアップ法(乳化)とブレイクダウン法(分散)で製造し、ビュルドアップ法で得られた着色エマルジョン、ブレイクダウン法で得られた高分子分散顔料の有効性が論じられている。また、高分子着色微粒子は、画像性能である画像濃度、文字品位、彩度、耐水性、耐擦過性の品質向上に寄与するものと結論付けている。本論文で述べた高分子着色微粒子を基に様々な用途に展開できる。ビュルドアップ法で得られた着色エマルジョン微粒子(カプセル化技術)を用いて、捺染などの繊維・布を染着する技術に応用できる。ブレイクダウン法の顔料インクは様々なポリマーを選択することができるため、非吸液メディア(フィルムなど)に定着しやすいポリエステルやウレタンポリマーなどで顔料を被覆することでパッケージなどの包装材の印刷、偽造防止印刷やセキュリティ印刷に応用できる。この研究によって記録技術の応用が広がり、新しい機能性材料の開発を進める際にもこの研究が極めて有用であると判断できる。

## 目 次

第1章 序論 .....	1
1-1. 緒言 .....	1
1-2. デジタルプリント技術 .....	2
1-3. インクジェットインク技術 .....	7
1-4. 染料、顔料系色材(インク)の概要 .....	9
1-5. 染料、顔料系色材(インク)の考え方 .....	12
1-6. 本研究の目的および概要 .....	14
1-7. 本論文の構成 .....	15
第1章の参考文献 .....	17
第2章 本研究の実験方法 .....	18
2-1 試料・材料 .....	18
O/W型転相乳化着色エマルション検討 <small>—第3章で用いた試料・材料—</small>	
2-1.1 試料(染料) .....	18
2-1.2 試料(高分子ポリマー) .....	19
高分子分散顔料の検討 <small>—第4章で用いた試料・材料—</small>	
2-1.3 試料(有機顔料) .....	20
2-1.4 試料(高分子ポリマー) .....	20
O/W型転相乳化着色エマルションと高分子分散顔料の物性及びカラー化検討 <small>—第5章で用いた試料・材料—</small>	
2-1.5 試料(油溶性染料、有機顔料) .....	21
2-1.6 試料(高分子ポリマー) .....	24
2-2 実験方法(乳化・分散) .....	24
2-2.1 転相乳化と機械的乳化法 <small>—第3章での実験方法—</small> .....	24
2-2.2 プレミックスと機械的分散法(強制分散法) <small>—第4章での実験方法—</small> .....	25



2-2.3 カラー染料、顔料の乳化・分散プロセス –第5章での実験方法–	26
2-3. 実験方法(評価方法)	27
2-3.1 転相乳化着色エマルジョンと高分子分散顔料の物性評価	27
2-3.2 インク配合処方と評価装置・方法	29
第2章の参考文献	32
第3章 O/W型転相乳化着色エマルジョン特性に及ぼすポリマー物性の影響	33
3-1. 緒言	33
3-2. 転相乳化型着色エマルジョンの設計	33
3-3. 結果と考察	34
3-3.1 転相乳化型着色エマルジョンの物性	34
3-3.2 転相乳化型着色エマルジョンの諸物性の経時変化	35
3-3.3 転相乳化型着色エマルジョンの物性とポリマー物性との関係	38
3-3.4 高分子コロイド粒子の大きさと物性制御	43
3-3.5 転相乳化型着色エマルジョンと画像濃度との関係	45
3-3.6 転相乳化型着色エマルジョンと耐擦性との関係(蛍光ペン擦り試験)	47
3-4. 結論	53
第3章の参考文献	54
第4章 水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響	56
4-1. 緒言	56
4-2. 高分子分散顔料の分散体設計	56
4-3. 結果と考察	56
4-3.1 高分子分散顔料の物性	56
4-3.2 高分子分散顔料の諸物性の経時変化	58
4-3.3 高分子分散顔料の物性と高分子ポリマーの物性との関係	61

4-3.4 高分子分散顔料と画像濃度との関係 .....	67
4-3.5 高分子分散顔料と耐擦性との関係.....	73
4-4. 結論 .....	78
第4章の参考文献 .....	79
第5章 製法の異なる高分子着色微粒子特性に及ぼすポリマー物性の影響と カラー化.....	80
5-1. 緒言 .....	80
5-2. 色材(転相乳化型着色エマルション、高分子分散顔料)の分散体設計.....	80
5-3. 結果と考察.....	80
5-3.1 色材の物性とポリマー物性との関係 .....	80
5-3.2 カラー色材の物性とその経時変化 .....	91
5-3.3 プロセスカラー色材(染料系、顔料系色材)と画像性能との関係(4色) .....	94
5-4. 結論 .....	113
第5章の参考文献 .....	114
第6章 結論と展望.....	115
6-1. 本研究のまとめ.....	115
6-2. 画質の観点からのまとめ.....	116
6-3. 本研究の課題と今後の展開.....	117
6-3.1 本研究の課題 .....	117
6-3.2 新しいプリンタ技術 .....	117
6-3.3 展開 .....	118

研究発表論文目録 .....	119
本論文にかかわる発表論文 .....	119
謝辞.....	120

## 第1章 序論

### 1-1. 緒言

21世紀はIT(インフォメーション・テクノロジー)の時代である。通信ネットワークは、電信、電話の技術開発によって発展してきた。まず地域通信ネットワークが形成され、さらに全国、全世界を接続する長距離・国際ネットワークが形成されてきた。かつては大型計算機による集中処理を行ってきたが、パソコンの普及により分散処理ができるようになり、更には、ネットワークがあらゆる端末に接続されるようになり、インターネットに代表されるようなネットワーク化へと大きく変化してきている。ネットワークの時代を迎えて大量の情報が創出され、高画質映像の送受信が可能となり、情報や映像が広く流通するようになった。マルチメディアコンテンツを個人で容易に利用できるようになり、コミュニケーション手段の多様化が進展すると共に、紙に情報をアウトプットする技術として複写機やプリンタなどによる新しい形のハードコピー技術が大きく発展し、その存在を大きくしてきた。これらのコピー技術が現在のようなNon-Impact Printing(NIP)技術への発展をもたらしたものと考えられる。<sup>1.1, 1.2)</sup>

記録媒体は、粘土板、パピルスや竹から長い年月を経て紙(paper)へと発達してきた。この紙は知識・情報の伝達・伝承の具として千数百年以上前から、人間生活に深く浸透してきた。印刷物を創る技術は約570年前にグーテンベルグにより発明され、情報の大量生産・忠実な複製ができるため流通の主役となり、現在もその立場を保っている。また、小部数の複写への要求がカールソンによる電子写真技術の発明に繋がった。近年は、社会環境およびユーザーニーズに合わせて、版を作る印刷機(アナログ印刷)、版を作らないプリンタ(デジタル印刷)と分れて発展してきた。また、プリンタは、可変情報を大量に出力するプリンタと、パソコンや携帯などの限られた情報を出力する機器として大きく2つに分かれ、それぞれ発展してきた。デジタル画像情報はモノクロが主体であったが、カラー記録・表示技術が進みにつれ階調表現によるフルカラー化がデジタルでも可能となり、銀塩写真、カラー印刷、ディスプレイなどが成熟技術となりカラー画像情報を大量に提供している。この間にプリンタ技術として淘汰されて生き残った技術は、①電子写真、②サーマル記録、③インクジェットの3つである。<sup>1.3-1.8)</sup>

しかし、21世紀の情報社会の変革は凄まじく、環境やエネルギー問題、ユビキタス環境の整備によるメディアの多様性や集中化、そして様々な各種技術の栄枯盛衰が激しく複雑な展開を示すようになった。そのため、新しい情報社会に対応でき、環境や人に優しく、高い価値を有する新しいハードコピーサービスの構築が求められている。その中で、コンシューマ市場やオフィス市場に普及してきたデジタル印刷は、画質もオフセット印刷や写真に迫る画質にまで技術が高められ、新しいプリントオンデマンド(POD)市場を獲得するに至っている。代表的なデジタルプリント技術には電子写真記録、熱記録、インクジェット記録があり、画像信頼性の観点から色材は染料から顔料に変わっている。また、電子記録媒体(CD-R、フロッピーディスク、磁気テープなど)の保存期間が約30年であるのに対して紙(中性紙)は250~700年保管でき、知識・情報の伝達・伝承に優れているため、デジタルプリント技術が重要な役割を担うと考えられる。

## 1-2. デジタルプリント技術<sup>1.9-1.13)</sup>

代表的なプリント技術は、電子写真記録(乾式、液体)、熱記録、インクジェット記録の3種類である。これらのプリンタに共通する技術としては、データ処理技術と画像形成制御技術、要素技術としての用紙搬送・支持制御、動力駆動関連、検知・計測技術がある。また、このような技術で解決すべき課題には、高画質化、高速化、多機能化、高耐久化、易操作性、低コスト化などがある。

電子写真(乾式)は、画像を書き込む感光体(主体は有機感光体)、トナー、紙から構成されている。電子写真では、Fig.1-1 に示すように①感光体に帯電させ、②露光(文字を書き込み)、③現像、④紙へのトナー転写、⑤熱定着し、感光体上にトナーが残るため⑥クリーニング・除電を行っている。記録材であるトナーは粉砕トナーや重合トナーがあり、カーボンブラック・顔料の色材、バインダー樹脂などから成っている。トナーの粒子の大きさは約 $5\sim 6\mu\text{m}$ くらいである。記録紙(メディア)は普通紙で、企業オフィス向けが多いが、計測器などの出力にも使われている。

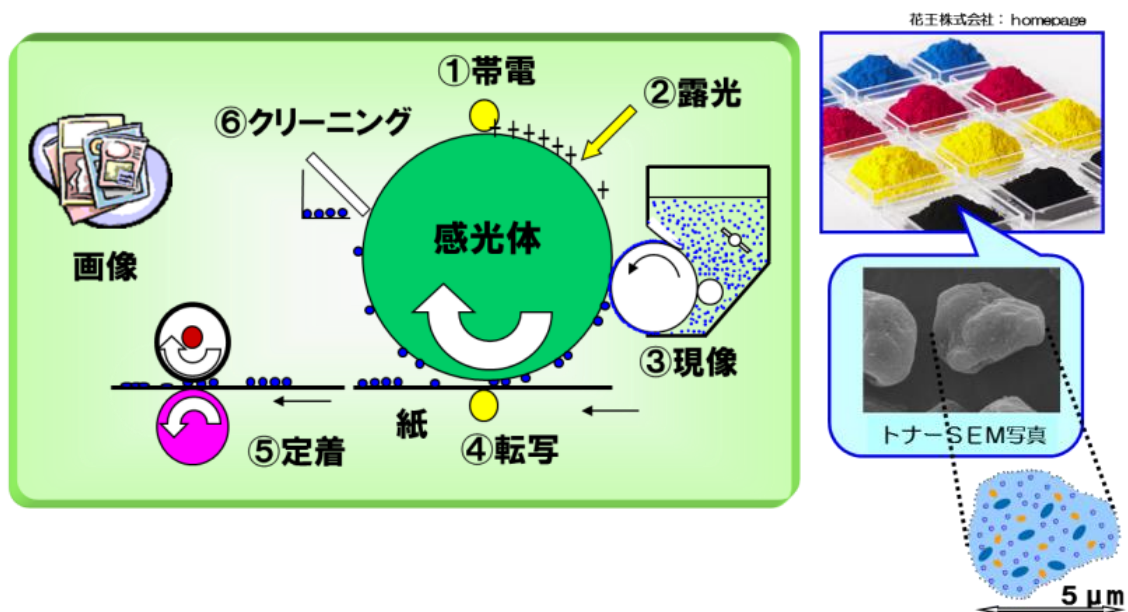
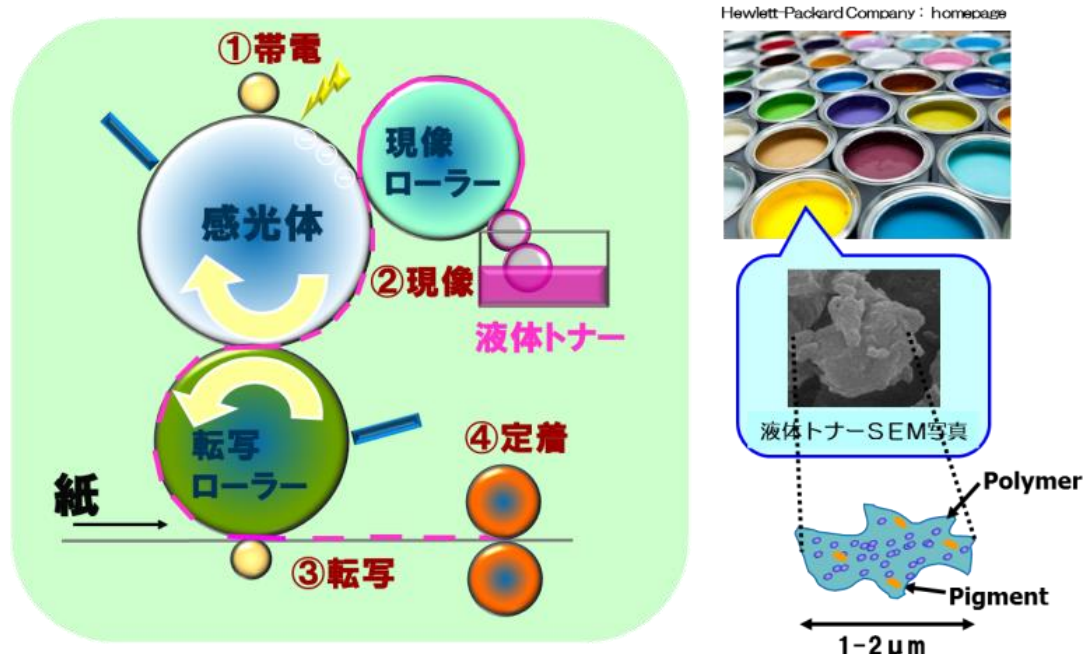


Fig.1-1 Electrophotography printing method

もう一つの電子写真(液体现像)は、画像を書き込む感光体、液体トナー、紙から構成されている。電子写真(乾式)との違いは、粉体トナーを使うか液体トナーを使うかの違いである。液体现像は、①感光体に帯電、②液体トナーを現像、電子写真ではなかった③転写ローラーから紙へ転写、④定着させる印刷方式(Fig.1-2)である。トナー粒子の大きさは、1-2 $\mu$ mくらいである。パッケージ印刷などに使われている。



Fir.1-2 Electrophotographic liquid developer printing method

熱記録は、感熱紙を用いる感熱型と、インクリボンを用いる熱転写・昇華型がある。感熱型では熱した印字ヘッドによって感熱紙に塗布された顕色剤とロイコ染料を反応させて発色させる方法、熱転写型には顔料インクを用いる熱溶融転写型(記録紙は普通紙)と昇華性染料インクを用いる昇華型(記録紙は専用紙)がある。最も使われている方式は熱転写であり、サーマルヘッド、リボン、紙から構成され、インクリボンにはあらかじめ顔料分散ワックスまたは昇華染料が塗布されている。Fig. 1-3のように、サーマルヘッドの熱によりリボン中の顔料分散ワックスが溶融(昇華染料は気化して受容層へ拡散)して画像が形成される。ワックス型顔料インクの粒子の大きさは約3 $\mu$ mくらいである。感熱型は家庭用のFAX、熱溶融型は発券機、バーコードに使われ、昇華型は写真プリント、医療や計測器の出力用に使われている。

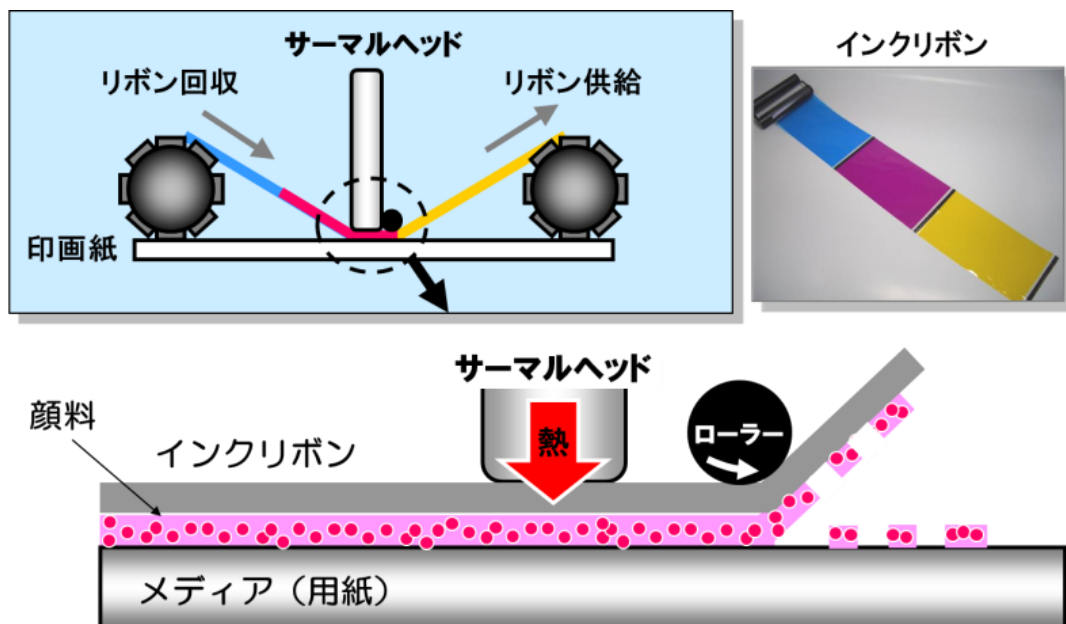


Fig.1-3 Thermal transfer printing method

インクジェットにはオンデマンド型方式(サーマル式、ピエゾ式)と、連続噴射型方式がある。インクジェットプリンタはサーマルヘッドあるいは圧電ヘッド、液体インク、紙から構成されている。サーマル式は、ヘッド内のヒーターを加熱しインク中に気泡を発生させてインクと吐出する方式(シリンジに水を入れて外温が上がると針先から水が飛び出す原理を応用)、もう一つのピエゾ式は、電圧を加えると変形するピエゾ素子を用いてノズルから液滴を飛ばす方式である。インクジェット記録の原理をFig. 1-4に示す。インクには溶剤系(水系、非水系)、無溶剤系(UV硬化等)がある。その色材はカーボンブラック、顔料や染料である。顔料インク(色材)の粒子の大きさは、 $0.1\mu\text{m}$ (100nm)くらいである。記録紙は、主に普通紙であるが、写真等の画質が必要な場合は専用紙が用いられている。インクジェット方式では小型のプリンタが創りやすいために、パーソナル(家庭)やオフィスプリンタでよく使われている。また、布やフィルムなどの紙以外の素材(繊維、パッケージ)や立体物印刷(3D)にも適用されている。

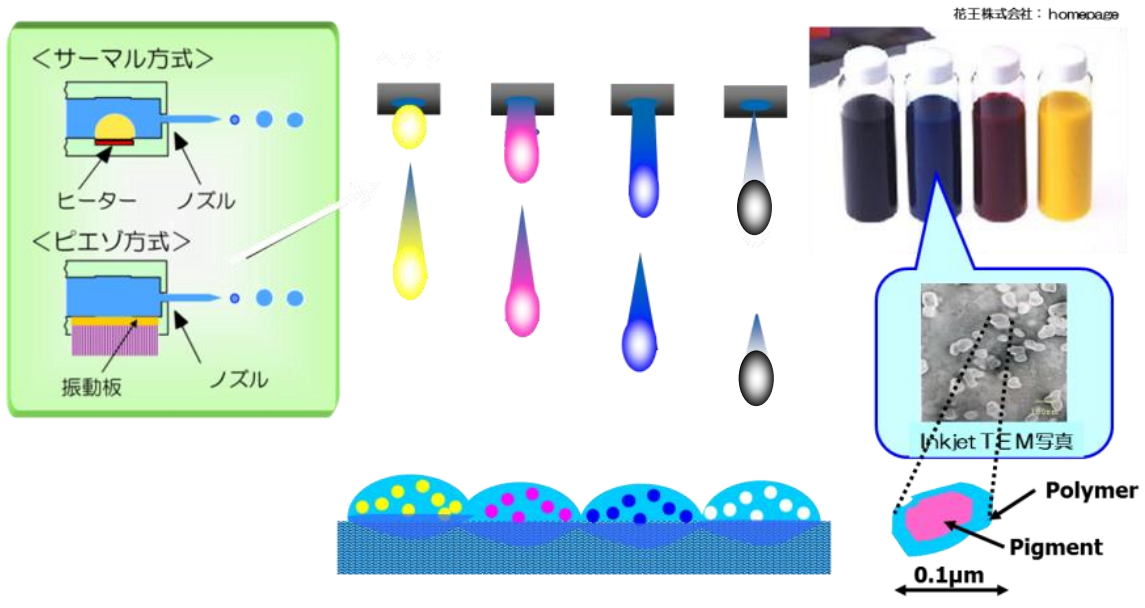
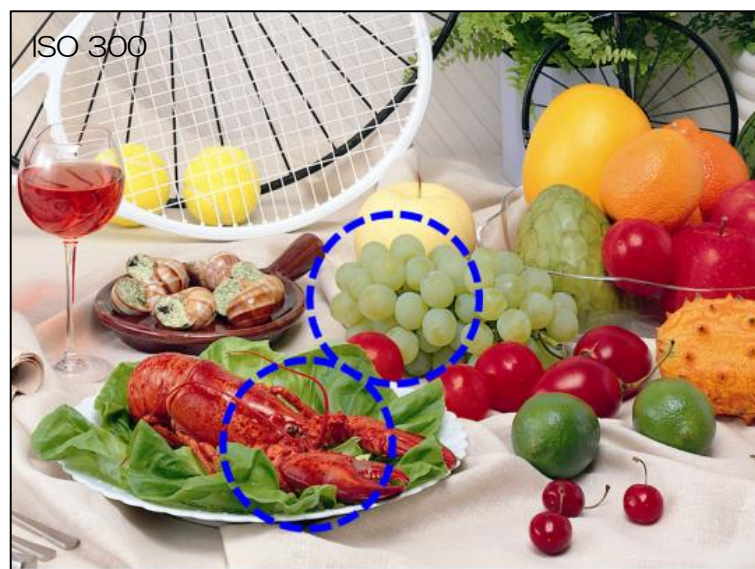


Fig.1-4 Inkjet printing method

実際のデジタルプリンタで同じ画像を A4 印刷した。印刷物を拡大すると、画像は網点といわれるドットで構成されており (Fig. 1-5)、ドット径は電子写真の粉体トナーが  $120 \sim 100 \mu\text{m}$  (液体トナーは  $100 \sim 80 \mu\text{m}$ )、熱転写インクの顔料分散ワックスは  $80 \sim 60 \mu\text{m}$ 、インクジェットインクのドット径は  $50 \sim 30 \mu\text{m}$  以下になる。このことから、ドット径を小さくできるインクジェット方式がよりきれいな画質を表現できる。(個人差があるが、ドット径が  $50 \sim 30 \mu\text{m}$  以下になると人間の目では判別しにくくなる。)



Graphic technology-Prepress digital data exchange-standard colour image data (SCID)



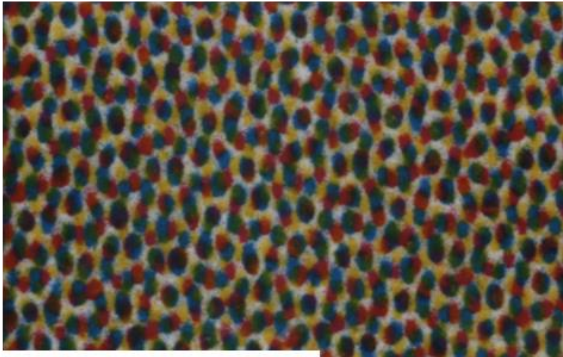
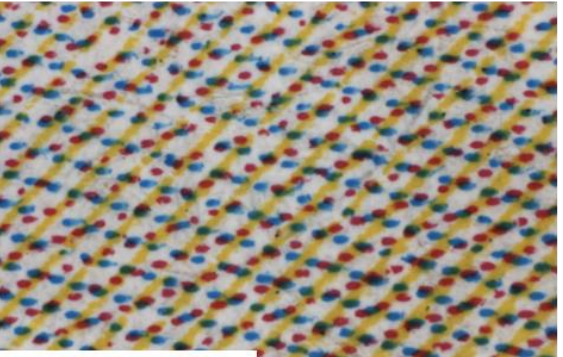
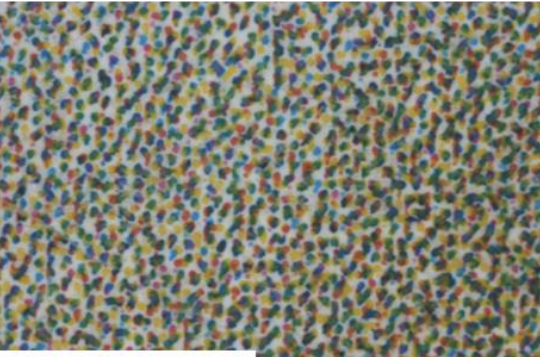



Electrophotography Powder toner	Thermal transfer Solid ink	Inkjet Liquid inkjet
 <p data-bbox="264 762 555 815">120~100<math>\mu\text{m}</math></p> <p data-bbox="728 767 808 815">→ ← 100 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p data-bbox="846 762 1077 815">80~60<math>\mu\text{m}</math></p>	 <p data-bbox="1429 762 1653 815">50~30<math>\mu\text{m}</math></p>
		

Fig.1-5 Digital print image

デジタルプリント技術の中で、インクジェットプリンタは安価で省エネルギーであるため、写真並の高画質が得られるパーソナル分野からオフィス分野、軽印刷分野に広がり、今では大型プリンタに幅広く展開されている。このように、精細な高画質印刷が可能となるインクジェットプリンタがゲーテンベルグの発明以降で最も画期的な印刷機となる可能性がある。そのため、インクの要求特性も高くなっている。印刷物の画像信頼性を満たす着色微粒子インクが重要なキーケミカルズとなるため、どのような着色微粒子を提案すればよいかを更に検討することが重要である。

### 1-3. インクジェットインク技術

インクジェット記録は、インク技術、ヘッド技術、メディア技術からなり、全ての技術が融合してインクジェット印刷テクノロジーが完成している (Fig.1-6)。

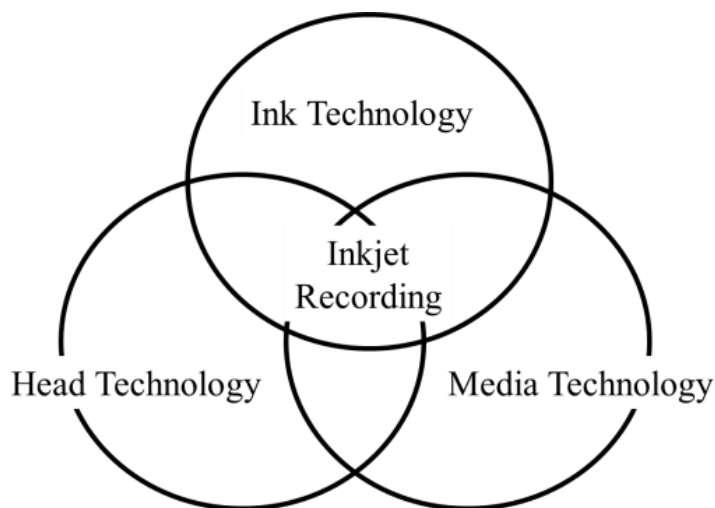


Fig.1-6 Ink Jet System

これまでのインクジェットインクを用途別に分けると、水性染料インク、水性顔料インク、ソリッドインクが家庭用、オフィス用、軽印刷用途(ラベル用)に最も多く使用されており、油性顔料インク、溶剤系顔料インク、UV硬化型インクが段ボール等のバーコード印刷、塩化ビニル媒体(屋外の看板、サイン)、フィルム、ガラス、金属等の多様な印刷媒体に主に使用されている。最近では、画像信頼性と人や環境への安全性の観点から水性顔料インクが注目され用途が広がっている (Table 1-1)。

Table 1-1 Inkjet ink

Water-based Dye Ink	}	Home, Office, Offset Print
Water-based Pigment Ink		
Solid Ink		
<hr/>		
Oil-based Ink	}	Sign & Display
Solvent-based Ink		Architecture
UV Curable Ink		Label

インクジェットインクの構成成分は Table 1-2 に示すように大きく3つに分けられる。着色剤(色をつける)、溶媒成分(インクを液体にする)、添加剤(機能を付与する)である。着色剤(色をつける)である染料としては、水溶性染料、油溶性染料、顔料としては、有機顔料、無機顔料(カーボンブラック)などがあげられる。溶媒成分(インクを液体にする)は、水、有機溶剤、油、ワックスが主なもので、添加剤(機能を付与する)は、ノズル乾燥を防ぐ保湿剤、紙への浸透を制御する浸透剤、防腐防カビ剤、定着付与剤(樹脂)、pH 調整剤、重合(反応)性物質などである。

Table 1-2 Components of Ink Jet Ink

Coloring agent	Solvent ingredient	Functionalisation agent
Dye	Water	Humectant
Water-based Dye	Organic Solvent	Penetrant
Oil-based Dye	Oil	Biocide
Pigment	Wax	Fixing agent (Resin)
Organic Pigment		pH buffer
Inorganic Pigment (Carbon Black)		Reactive polymer

インクジェットインクの必要特性には、Table 1-3 に示すように紙に着弾されるまでの液体の時のものと、画像を形成した後の固体の時のものがある。

<液体>時には信頼性が重要ある。信頼性には保存安定性と吐出適性があり、後者ではノズル閉塞性(乾燥)、周波数応答性、フェイス面のよれ、ぬれ(接触角)を制御する必要がある。これらの信頼性を担保する物性には、粘度、pH、粒子径、表面張力がある。

次に、紙に着弾・乾燥した画像<固体>時の特性としては発色性と堅牢性が重要である。発色性は印字濃度、色再現性、鮮鋭性(にじみ)、光沢性(IJ専用紙)であり、堅牢性は耐候性(耐光、耐ガス)、耐擦過性、耐水性(マーカー適性)である。

Table 1-3 Requirement for Ink Jet Ink

Functional Requirements	Technical Requirements	Relevant Ink Properties
<Liquid>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">Reliability</div> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Stability</li> <li>▪ Jetting</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Viscosity</li> <li>▪ Surface tension</li> <li>▪ pH</li> <li>▪ Particle size</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nozzle blocking (Drying)</li> <li>Frequency response</li> <li>Yore, Wet (Contact angle)</li> </ul>	
<Solid>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">Coloring</div> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Image Density</li> <li>▪ Color reproduction</li> <li>▪ Sharpness (blotting)</li> <li>▪ Gloss value (Gloss paper)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Surface tension</li> <li>▪ Absorbance</li> <li>▪ Evaporative viscosity</li> <li>▪ Penetration into media</li> </ul>
	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">Solidity</div> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lightfastness (Gasfastness)</li> <li>▪ Rubfastness</li> <li>▪ Waterfastness (Marking)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chromophore</li> <li>▪ Filming (MFT, Tg etc)</li> <li>▪ Re-dispersion</li> </ul>

#### 1-4. 染料、顔料系色材(インク)の概要

インクジェット方式は染料インクから開発が始まり、徐々に顔料インクの用途が広がっている。両インクの課題を考える時、普通紙における染料と顔料の発色機構の違いを理解するとそれが明確になる。

普通紙に印刷した時、染料インクはセルロース繊維一本一本を染める事により画像を形成する。従って、染料分子が広い面積で光を吸収するようになるため発色効率が高くなる。分子で発色するため鮮やかとなるが、同時に各分子が外部環境にさらされるため劣化し易くなり、耐光性や耐オゾン性に乏しくなる。よって、染料インクの課題は分散安定性、耐水性、耐マーカー性の改善である。

一方、顔料インクでは顔料粒子が発色しセルロース繊維を染める事はない。この為、顔料系インクで普通紙の発色性を高めるためには、紙表面にどれだけ多くの顔料粒子を効率よく残す事が出来るかがポイントとなる。発色性を高めると顔料粒子がそのまま紙上に残るため、染料に比べて堅牢性が弱い事が分かる(Fig.1-7)。そこで顔料インクの課題は、分散安定性、画像濃度、定着性の改善となる。

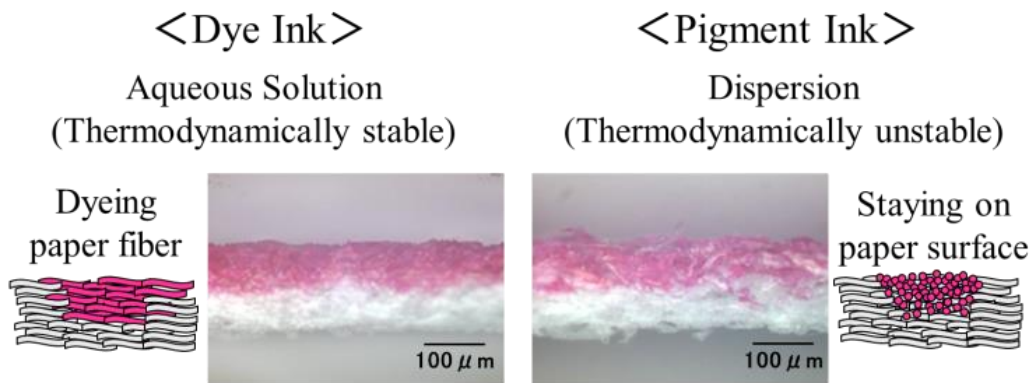


Fig.1-7 Problems of Pigment ink

顔料自体は水中で分散安定性が非常に悪いいため、顔料の分散安定性を確保するためには、通常界面活性剤などを使用して分散させるのが一般的である。しかし、インクジェットインクには長期間の貯蔵安定性、温度変化に対する安定性などの要求特性が非常に厳しく求められているため、分散安定化のためには吸脱着が起こりやすい界面活性剤は向かない。そのため、Fig.1-8に示すように顔料を官能基処理することによって静電反撥力を付与したり、高分子量ポリマーを吸着させ立体的斥力を利用することによって安定化させる方法が採られている。立体反撥を応用した他の事例では、マイクロカプセル化技術がある。本研究では、静電反撥による分散安定化(Fig.1-9)を報告する。

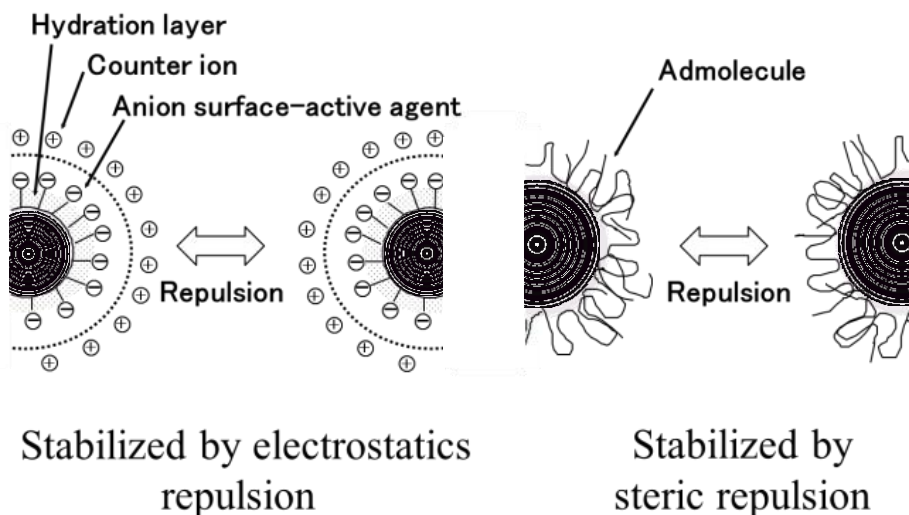


Fig.1-8 Stabilization mechanism of dispersed system

粒子間ポテンシャルエネルギー :  $V_t = V_R + V_A$   
 静電的反発エネルギー :  $V_R = (1/2) \epsilon a \psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$   
 van der Waals 引力 :  $V_A = -(1/12) AaH$

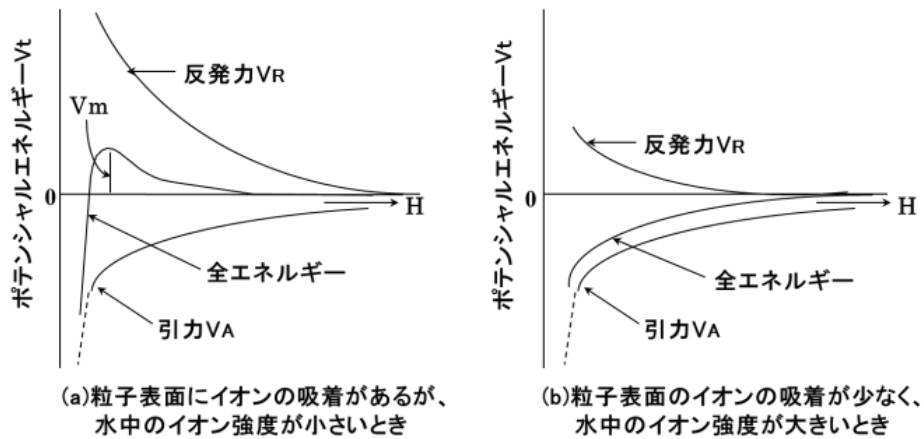


Fig.1-9 Stabilization by electrostatic repulsive force

インクの発色機構(画像濃度)については、紙面上により多くの顔料を残すために、顔料を紙表面に残す要素と紙内部に入れる要素を考える必要がある。

紙表面に残す要素は付着・凝集である。付着・凝集は、①塩類、サイズ剤などの紙成分との反応、②水素結合、キレートを経たセルロースと紙との相互作用などをあげることができる。また、粒子形状、粒子径なども付着・凝集に関わる因子である。紙内部に入れる要素は浸透である。これには、紙との静的・動的接触角、界面張力、およびインク粘度などが影響する。これらを Fig.1-10にまとめた。紙表面に残す要素である付着・凝集は、ポリマーを用いてコントロールすることができる。



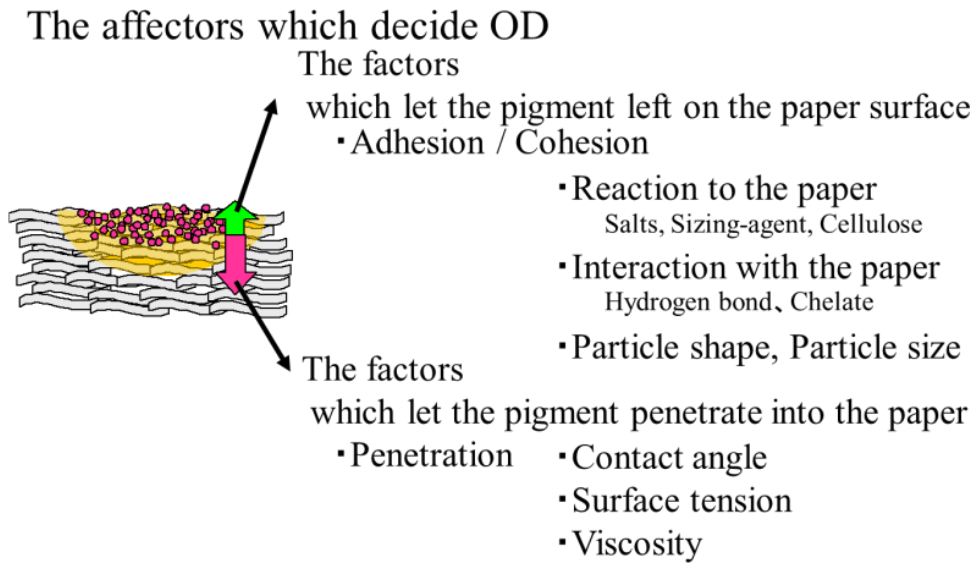


Fig.1-10 Coloring mechanism of pigment ink (Plain paper)

耐擦過性(定着性)は、インクの成分である高分子微粒子や顔料に成膜機能がないと発現しない。  
 ①高分子ラテックスが紙に着弾後、②水の蒸発、粒子の充填、③粒子の融着、高分子鎖末端の相互拡散という高分子材料の成膜機構(Fig.1-11)をうまく活用すれば、顔料インクの定着改善ができるようになる。

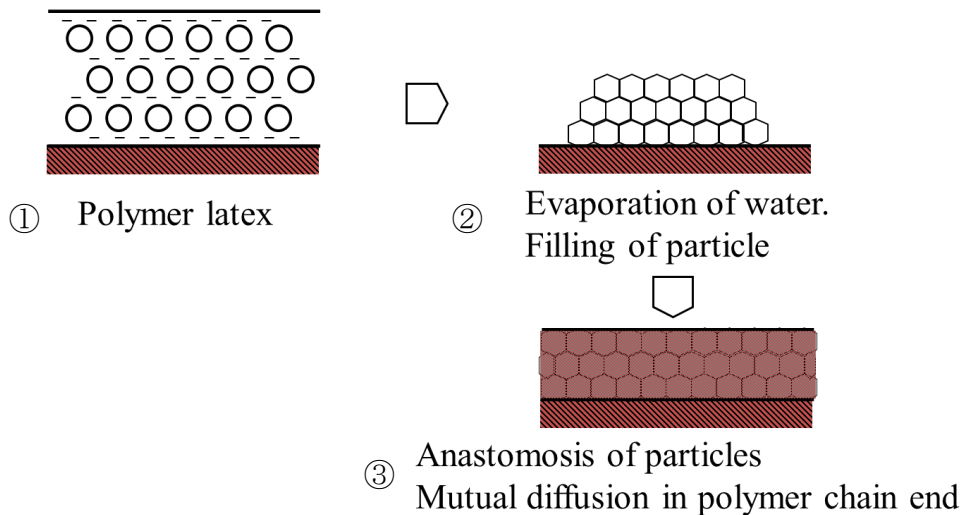


Fig.1-11 The Film forming mechanism of the polymer

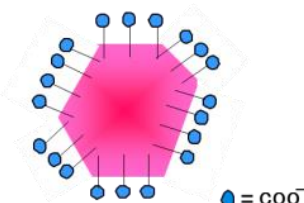
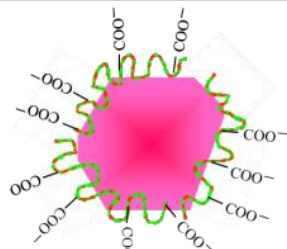
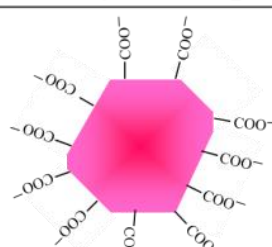
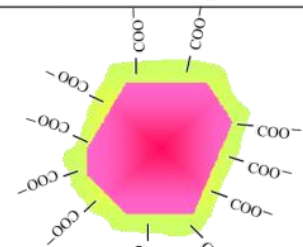
#### 1-5. 微粒子色材(インク)の考え方

代表的な微粒子色材を、分散に関わる部分の分子量とその脱着の可逆性で整理したものが Table 1-4 である。

- 活性剤分散型: 低分子量の両親媒性物質を用いて顔料を分散させている。
- 分散剤分散型: 分子量 1000 以上 (ポリマーの定義) の両親媒性物質を用いて顔料を分散させている。
- 自己分散型: COOH 基や SO<sub>3</sub>H 基などの極性基を持つ低分子量物質を化学的に顔料表面に結合させる事で分散させている。
- マイクロカプセル型: 水不溶性ポリマーで顔料を被覆する事で分散させている。

歴史的には界面活性剤分散型と分散剤分散型が最も古い。界面活性剤分散型は顔料表面で界面活性剤が吸脱着を繰り返しているため安定性が課題となることが多く、現在はあまり利用されていない。一方、分散剤分散型用には非常に多種類の分散剤が開発されており、水系溶剤系を問わず広く現在も用いられている。分散剤分散型では分散剤が可逆的に吸着しているため安定性に不安が残るが、調整が容易であり、親・疎水を上手に使いこなせば優れた色材が得られる。最近では、自己分散型が開発され、多くのカーボンブラックメーカーから販売されている。代表的な合成例として、顔料表面にジアゾ系の中間体を介して特定の官能基を化学結合させる方法、カーボンブラックを液相酸化法により官能基を付与させる方法をあげることができる。最後に開発されたのが、マイクロカプセル顔料である。これはポリマーの不溶化により顔料表面に分散ポリマーを吸着させ、分散・安定化させる方法である。また、染料とポリマーを溶解させ、転相乳化法により染料を内包させる着色エマルションもある。

Table 1-4 Type of pigmented colorant

	Low molecular weight	High molecular weight
Reversible adsorption	 <p>Active agent-dispersion</p>	 <p>Polymer-dispersion</p>
Non-reversible adsorption	 <p>Self-dispersion</p>	 <p>Capsule type</p>



## 1-6. 本研究の目的および概要

着色微粒子を作製する方法には、ビュルドアップ法とブレイクダウン法があり、微粒子の作り方によって得られた色材特性が異なり、それがインク配合プロセスに大きな影響を及ぼす。そのため、画像性能が最大限となるよう、微粒子の作り方、あるいは色材物性が画像とどう関係するかを明らかにすることが望まれている。また、得られた色材の安定性や画像性能との関連性を把握することが必要かつ急務な課題と言える。

そこで、本研究の第一の目的は、着色微粒子(ビュルドアップ法、ブレイクダウン法)の乳化・分散性を確認し、水への広がりを示すポリマーの塩生成基(カルボン酸)を中和する水酸化ナトリウム量やポリマー量、ポリマーの分子量、親・疎水性を変えて水中でのポリマー挙動・物性を理論的に説明し、微粒子設計や物性の理解に役立つ知見を導くことである。ここでは特に、解析する対象ポリマー挙動の物性のうち、「粘度、粒子径」の二つを取り上げる。色材に使われているポリマーは水中で広がるため、乳化・分散状態を示す粘度と粒子径に影響すると考えられる。粘度はインク配合時に重要であり、着色材や保湿剤の配合可能量にかかわる支配因子と言われている。現状、様々なプリンタにポリマー型分散体が使われているが粘度制御は議論されていない。粒子径は、アインシュタインーストークスの式から明らかなように沈降安定性を支配する重要な因子である。乳化・分散により微粒子化する方法は提案されているが、ポリマー組成から粒子径を制御する方法は知られていない。ポリマーの水中での表面官能基量で物性を理論的に説明した文献もない。

本研究の第二の目的は、その着色微粒子を用いてインクを作製し、インクジェットプリンタで印刷したときの性能がどう変わるかを表面張力(濡れ広がり)、拡散、蒸発など物理現象の面から検証し、ポリマーや微粒子の性質と画質の関わり合いを述べることである。また、色材を塗膜にして光沢性と分散粒子径の相関は示されているが、どのくらいの大きさの粒子径が印刷物の耐擦過性に効果があるのか明確な議論はされていない。

さらに本研究の第三の目的として、これらの物理現象に関する解析結果やアプローチ手法がインクジェット技術やアプリケーションに応用され、さらには、デジタルプリンタ材料においても粘度設計や分散技術が提案でき、そして他の分野(水性塗料や溶剤塗料など)にも応用が期待できることを述べたい。

以上をまとめると、インクジェット用着色微粒子の色材物性と画像性能について

- (1)ビュルドアップ法(液相法から微粒子を作る)による色材の安定性、色材物性、画像性能の関連性を示す。
  - (2)ブレイクダウン法(湿式粉碎法から微粒子を作る)による色材の安定性、色材物性、画像性能の関連性を示す。
  - (3)高分子着色微粒子の観点から、色材物性を整理し、カラー化における応用可能な手段と手法を整理する。
- ことがこの研究の目的である。微粒子の乳化・分散液の「分散安定性、画像濃度、定着性」を明らかにしたい。

## 1-7. 本論文の構成

本論文の第1章は序論で、本研究の背景、本研究の具体的な目的、本論文の構成を述べた。第2章は、本研究の実験方法、材料、分散方法、評価方法について述べる。第3章から第5章はFig. 1-12に示すようになっており、ビュルドアップ法の O/W 型転相乳化着色エマルジョン特性に及ぼすポリマー物性の影響を第3章、ブレイクダウン法の水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響を第4章、第5章は製法の違いによる高分子着色微粒子特性に及ぼすポリマー物性の影響と一般化を述べ、ここで得られた着色微粒子のカラー化という構成となっている。

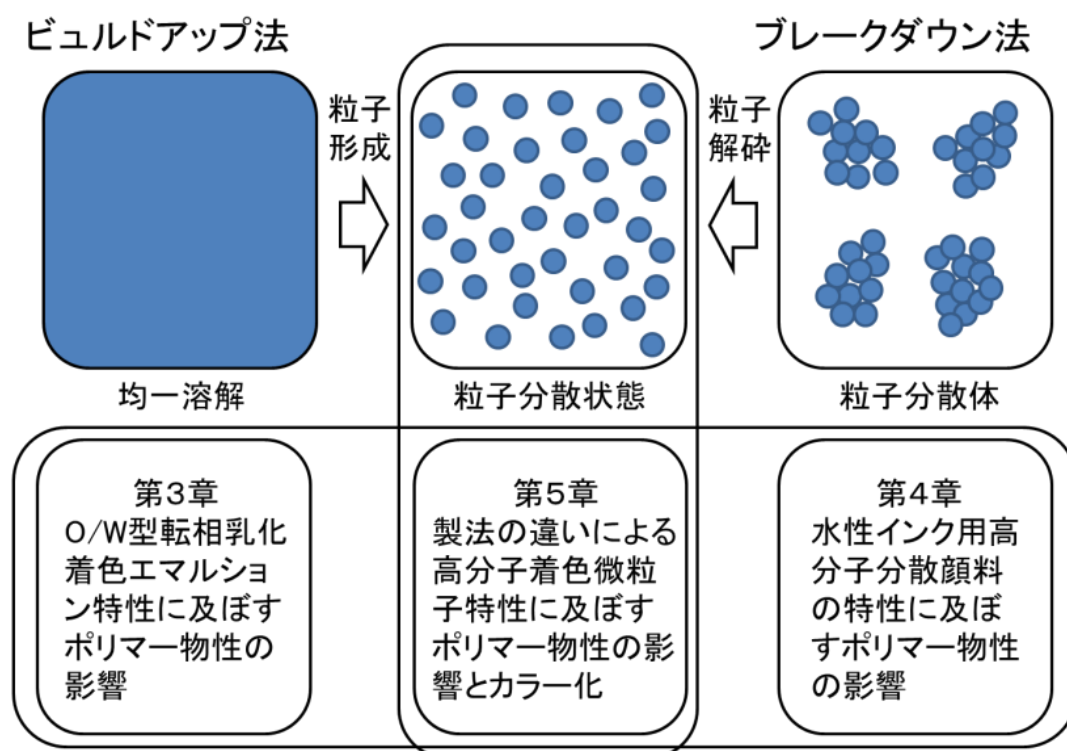


Fig.1-12 Constitution of this thesis

各章の内容は、以下の通りである。

第2章は、本研究の実験方法、材料、分散方法、評価方法について述べ、この結果を第3章から第5章に述べる。

第3章では、ビュルドアップ法によって微粒子を作製し、得られた微粒子を評価した結果を述べる。ここでは、油溶性染料として銅フタロシアニン (Solvent Blue 70)、ポリマーは分子量や組成比率を変えやすいスチレン-アクリル酸共重合体を用いた。微粒子の作製方法は、染料、ポリマーを溶解させた油相中に水相を加えていく転相乳化法を選択した。乳化の初期段階では W/O エマルジョンが生成するが、さらに水相を加えると転相が生じ、O/W エマルジョンへと変化する。最初にポリマーの乳化性を確認し、ポリマーの塩生成基(カルボン酸)を中和する水酸化ナトリウム量の影響、ポリマー量(染料とポリマー比率)、分子量による影響を調べた。続いて、ポリマーの水和層の広がり

を示す親・疎水バランスの影響を検討した。また、得られた転相乳化型着色エマルジョンの保存安定性、色材物性、印刷画像などに与える影響について述べた。

第4章は、ブレイクダウン法で得られた微粒子の評価結果が述べられている。顔料として銅フタロシアニン(Pigment Blue 15:3)、ポリマーは第3章と同じスチレン-アクリル酸共重合体を用いて検討した。顔料表面にポリマーを吸着させ、静電斥力により分散体同士の凝集を防ぎ、分散安定性を考えた。まず、最初に分散粒子径の影響を確認し、中和率、ポリマー量(顔料とポリマー比率)、分散ポリマーの分子量による影響を調べた。最後に、高分子ポリマーの水和層の広がりを示す親・疎水バランスを検討した。また、得られた高分子分散顔料の物性とプリントアウトされた画像を評価した方法について述べた。

第5章は、高分子着色微粒子(ビュルドアップ法とブレイクダウン法)に用いた高分子ポリマーの中和度、ポリマー量(着色剤とポリマー比率)の色材物性への影響を比較した。次に、分子量、ポリマーの水和層の広がりを示す親・疎水バランスの色材物性への影響を検討した。最後に、上記の検討で最も高い画像濃度が得られるポリマーを用いて4色の転相乳化型着色エマルジョン、高分子分散顔料を作製し、得られたカラー色材の保存安定性、色材物性、印刷性能などに与える影響について述べた。油性染料は、銅フタロシアニン(Solvent Blue 70)、キサンテン Solvent Red 49、アゾ Solvent Yellow 162、ジスアゾ Solvent Black 3、有機・無機顔料は、銅フタロシアニン(Pigment Blue 15:3)、キナクリドン(Pigment Red 122)、アゾ顔料(Pigment Yellow 74)、カーボンブラック(Pigment Black 7)、ポリマーはスチレン-アクリル酸共重合体(油性染料は高分子量で高酸価組成、有機・無機顔料では、高分子量で低酸価組成で画像濃度が最も発現できるポリマーを選択)を用いて検討した。乳化・分散方法は、染料はビュルドアップ法(O/W 着色エマルジョン)、顔料は、ブレイクダウン法である。

第6章は、本研究により得られた成果を総合的に考慮し、本論文に結論と今後の展望について述べる。

## 第1章の参考文献

- 1.1) <https://www.ieice.org> 情報通信ネットワークとは(電子通信学会1997)
- 1.2) 橋本 慶隆, 映像記録メディアの変遷, 尚美学園大学芸術情報学部紀要第5号 映像記録メディアの変遷 pp.29-44 (2004)
- 1.3) 北村孝司, 西眞一, 中島一浩, 五十嵐明, 木村正利, 未来を創るノーベルプリンティング技術, 日本画像学会誌 第51巻 第1号 pp.265-270 (2012)
- 1.4) 高橋恭介, 紙への情報の入れ方—日本における印刷技術の栄枯盛衰とその背景, 日本印刷学会誌、第45巻第4号 pp.30-41 (2008)
- 1.5) 高橋恭介, ハードコピー材料の概説, SEN-I GAKKARAISHI (繊維と工業) Vol.47, No.4 pp.171-176 (1991)
- 1.6) 尾鍋史彦, 認知科学的に見た紙メディアに潜む未知のポテンシャル, 日本画像学会誌 第49巻 第4号 pp.265-270 (2010)
- 1.7) 生明京一郎, デジタル印刷システムの動向, 電子写真学会誌 第33巻 第4号 pp.313-323 (1994)
- 1.8) 大野信, ハードコピー技術の課題と今後の展望, テレビジョン学会誌 Vol.43, No.11 pp.1274~1275 (1989)
- 1.9) 特許庁, 平成25年度特許出願技術動向調査報告書(概要)プリンター技術, 平成26年2月
- 1.10) 特許庁, 平成17年度特許出願技術動向調査報告書, 画像記録装置における記録媒体取扱技術(要約)、平成18年3月
- 1.11) 日本画像学会編, デジタルプリンタ技術 電子写真, (2008)
- 1.12) 日本画像学会編, デジタルプリンタ技術 インクジェット, (2008)
- 1.13) 藤井雅彦, 日本画像学会と関連技術の歩み—インクジェット技術の進展と今後の展望— 日本画像学会誌 第47巻 第4号 pp.241-250 (2008)

## 第2章 本研究の実験方法

### 2-1. 試薬・試料

染料は、フタロシアニン Solvent Blue 70 (BASF 社製)、顔料は、フタロシアニン Pigment Blue 15:3 (大日精化工業社製)、ポリマーを合成するモノマーは、スチレン (特級 和光純薬社製)、アクリル酸 (1級 和光純薬工業社製)、重合開始剤は2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (化成品 V-65 和光純薬工業社製) を使用した。

乳化溶媒として2-ブタノン (1級 和光純薬工業社製)、メチルベンゼン (1級 和光純薬工業社製)、4-メチル-2-ペンタノン (1級 和光純薬工業社製)、水酸化ナトリウム水溶液 (分析用 和光純薬工業社製) を使用し、インク配合時には、試薬として、2-ピロリドン (特級 和光純薬工業社製)、2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エタノール (特級 和光純薬工業社製)、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのエチレンオキサイド付加物 (川研ファインケミカル社製)、グリセリン (花王社製)、水はイオン交換水を用いた。

(O/W 型転相乳化着色エマルション検討 - 第3章で用いた試料・材料 - )

#### 2-1.1 試料(染料物性)

本実験では、染料として銅フタロシアニン構造を有する Solvent Blue 70 を使用した (Fig.1-1)。染料物性である真密度は、JIS K5101-11-1 (ピクノメータ法)<sup>2.1)</sup>により浸液に染料粉末を浸し、排除された液体の体積を測定することにより得た。紛体物性を示す嵩密度は JIS K5101-12-1 (静置法)<sup>2.2)</sup>により染料粉末を容器内に詰め、容器内の隙間も体積と見なして求めた。また pH は JIS K5101-17-2 (煮沸抽出法)<sup>2.3)</sup>に従って染料の懸濁液を煮沸し、常温まで放冷した後に懸濁液を濾過して測定した。得られた物性を Table 2-1 に示す。

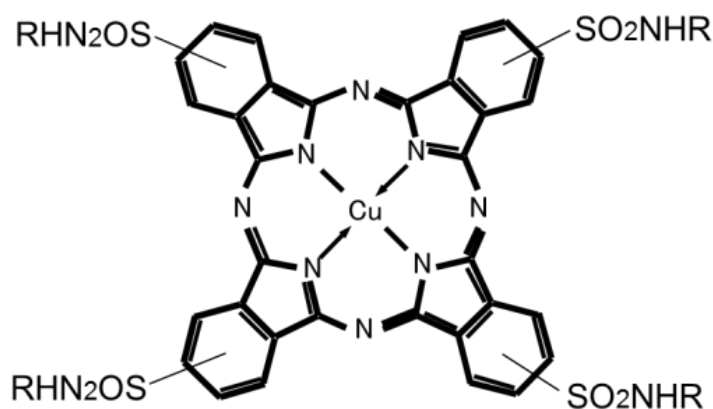


Fig.2-1 Solvent Blue 70

Table 2-1 Typical properties of phthalocyanine dye sample

C.I.no	Molecular weight	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	pH
Solvent Blue 70	422.37	1.25	420	7.9

## 2-1. 2 試料(高分子ポリマー合成)

本実験ではモノマーとして、ビニル基をもつスチレンとアクリル酸を用いた。溶液重合で溶媒(2-ブタノン、MEK)にモノマー及び開始剤(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル))を溶解させて、溶媒中で加熱(75℃)してラジカル重合した。得られたポリマー物性をTable 2-2, 3にまとめて示した。ポリマーの重量平均分子量の測定には、高速GPC (SEC: Size Exclusion Chromatography) 装置(東ソー株式会社製、HLC-8220GPC)を用いた。標準物質としてポリスチレン、カラムは東ソー株式会社製 TSK-GEL  $\alpha$ -Mを用い、溶離液としてN,N-ジメチルホルムアミド(特級 関東化学社製、DMF)を使用した。

Table 2-2 Water soluble acrylic resins used for examining the effects of molecular weight

	Polymer composition	Molecular weight	Distribution of molecular weight	Acid value (mgKOH/g)
P1-1	St/AA=75/25	14,000	3.15	195
P1-2	St/AA=75/25	16,000	2.83	195
P1-3	St/AA=75/25	27,000	2.95	194
P1-4	St/AA=75/25	67,000	4.66	195

Table 2-3 Water soluble acrylic resins used for examining the effects of acid value

	Polymer composition	Molecular weight	Distribution of molecular weight	Acid value (mgKOH/g)
P2-1	St/AA=70/30	59,000	4.09	234
P2-2	St/AA=80/20	67,000	4.78	158
P2-3	St/AA=85/15	58,000	3.77	117
P2-4	St/AA=90/10	71,000	4.66	78

(高分子分散顔料の検討 -第4章で用いた試料・材料- )

### 2-1.3 試料(有機顔料物性)

本実験では、顔料として銅フタロシアニン(Pigment Blue 15:3)を使用した(Fig.2-2)。顔料の一次粒子径は、電子顕微鏡で6万倍の写真の数視野分撮影し、その写真から数千個程度の粒子径を測定し、それを平均化して求めた。顔料の全比表面積を示す窒素吸着比表面積(以下 $N_2SA$ )は JIS K6217-2 に準じた測定法<sup>2.4)</sup>により、ストラクチャーの発達度合いを示す吸収量は JIS K5101-13-2(煮あまに法)<sup>2.5)</sup>により、またpH は JIS K510-17-2(煮沸抽出法)により求めた。得られた物性をTable 2-4にまとめて示した。

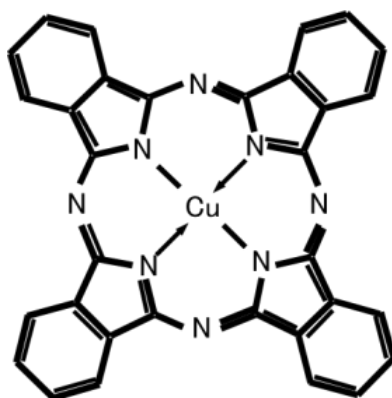


Fig.2-2 Phthalocyanine (Pigment Blue 15:3)

Table 2-4 Typical properties of pigment blue sample

C.I.no	Particle size (nm)	Nitrogen specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	DBP absorption (ml/100g)	pH	Surface-treatment
P.B.15:3	40-50	80	52	6.6	no

### 2-1.4 試料(高分子ポリマー合成)

本実験に用いたモノマーは、ビニル基をもつスチレンとアクリル酸である。溶液重合で生成するポリマーが可溶性溶媒(MEK)にモノマー及び開始剤(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル))を溶解させて、加熱(75°C)してラジカル重合した。得られたポリマー物性をTable 2-5, 2-6にまとめて示した。ポリマーの重量平均分子量の測定には、高速GPC(東ソー株式会社製、HLC-8220GPC)装置を用いた。標準物質としてポリスチレン、カラムは東ソー株式会社製 TSK-GEL  $\alpha$ -Mを用い、溶離液としてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を使用した。

Table 2-5 Water soluble acrylic resins used for examining the effects of molecular weight

	Polymer composition	Molecular weight	Distribution of molecular weight	Acid value (mgKOH/g)
P1-1	St/AA=75/25	13,400	2.92	195
P1-1.1	St/AA=75/25	13,600	2.95	195
P1-2	St/AA=75/25	26,000	4.27	195
P1-3	St/AA=75/25	52,000	4.62	194
P1-4	St/AA=75/25	66,000	5.12	195

Table 2-6 Water soluble acrylic resins used for examining the effects of acid value

	Polymer composition	Molecular weight	Distribution of molecular weight	Acid value (mgKOH/g)
P2-1	St/AA=70/30	82,000	5.62	234
P2-2	St/AA=80/20	54,000	4.44	158
P2-3	St/AA=85/15	59,000	4.62	117
P2-4	St/AA=90/10	63,000	4.24	78

(O/W 型転相乳化着色エマルジョンと高分子分散顔料の物性及びカラー化検討

—第5章で用いた試料・材料— )

#### 2-1.5 試料(油溶性染料、有機顔料物性)

本実験では、染料として銅フタロシアニン構造を有する Solvent Blue 70(CAS No.12237-24-0)、キサンテン構造の Solvent Red 49(CAS No.509-34-2)、アゾ構造の Solvent Yellow 29(CAS No.6706-82-7)、ジスアゾ構造の Solvent Black 3(CAS No.4197-25-5)を使用した(Table 2-7)。真密度は、JIS K5101-11-1(ピクノメータ法)により浸液に染料粉末を浸し、排除された液体の体積を測定した。また、pH は JIS K5101-17-2(煮沸抽出法)に従って染料の懸濁液を煮沸し、常温まで放冷した後に懸濁液を濾過しpHを測定した。得られた物性をTable 2-8に示した。

顔料としては、銅フタロシアニン(Pigment Blue 15:3 CAS No.147-14-8)、キナクリドン(Pigment Red 122 CAS No.980-26-7)、アゾ顔料(Pigment Yellow 74 CAS No.6358-31-2)、カーボンブラック(Pigment Black 7 CAS No.1333-86-42)を使用した(Table 2-9)。顔料の真密度は、JIS K5101-11-1(ピクノメータ法)により浸液に顔料粉末を浸し、排除された液体の体積を測定した。一次粒子径は電子顕微鏡で6万倍の写真を数視野分撮影し、その写真から数千個程度の粒子径を測定し、それを平均化して求めた。顔料の全比表面積を示す窒素吸着比表面積(以下N<sub>2</sub>SA)は JIS K6217-2 に準じた測定法により、ストラクチャーの発達度合いを示す吸油量は JIS K5101-13-2(煮あまに法)により、またpH は JIS K510-17-2(煮沸抽出法)により得た。得られた物性をTable 2-10にまとめて示した。



Table 2-7 Dyestuff samples

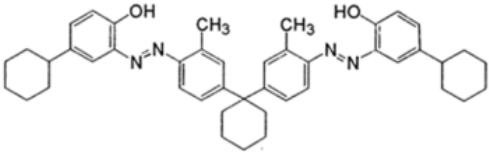
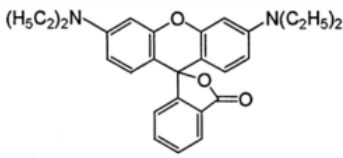
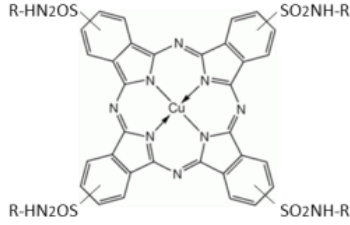
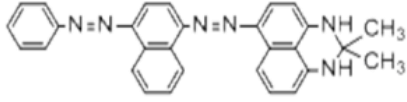
Azo	Xanthene
 <p>Solvent Yellow 29 (CAS no. 6706-82-7)</p>	 <p>Solvent Red 49 (CAS no. 509-34-2)</p>
Phthalocyanine	Disazo
 <p>Solvent blue 70 (CAS no. 12237-24-0)</p>	 <p>Solvent Black 3 (CAS no. 4197-25-5)</p>

Table 2-8 Typical properties of dyestuff samples

C.I.no	Molecular weight	Density (g/cm <sup>3</sup> )	pH	Solubility in water
Solvent Blue 70	689.54	1.6	6.0-7.0	insoluble
Solvent Red 49	442.55	1.24	6.5-7.5	insoluble
Solvent Yellow 29	668.91	1.2	6.0-7.0	insoluble
Solvent Black 3	456.54	1.26	6.0-7.0	insoluble

Table 2-9 Pigment samples

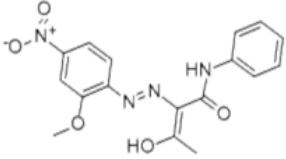
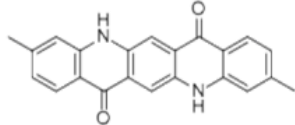

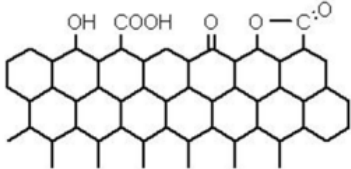
Monoazo	Quinacridone
 <p data-bbox="375 705 678 784"><b>Pigment Yellow 74</b> (CAS no. 6358-31-2)</p>	 <p data-bbox="933 705 1220 784"><b>Pigment Red 122</b> (CAS no. 980-26-7)</p>
Phthalocyanine	Carbon Black
 <p data-bbox="383 1153 670 1232"><b>Pigment Blue 15:3</b> (CAS no. 147-14-8)</p>	 <p data-bbox="933 1153 1220 1232"><b>Pigment Black 7</b> (CAS no. 1333-86-4)</p>

Table 2-10 Typical properties of pigment samples

C.I.no	Molecular weight	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Particle size (nm)	Nitrogen specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	DBP absorption (ml/g)	pH
Pigment Blue 15:3	576.07	1.61	40-50	80	41	6.6
Pigment Red 122	340.37	1.47	60	75	48	7.6
Pigment Yellow 74	386.36	1.33	30-50	28	42	7.0
Pigment Black7	12.01	1.81	16	220	105	8.5

## 2-1.6 試料(高分子ポリマー合成)

本実験のモノマーとしては、ビニル基をもつスチレンとアクリル酸を用いた。溶液重合で生成するポリマーが可溶性溶媒(MEK)にモノマー及び開始剤(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル))を溶解させて、加熱(75℃)してラジカル重合した。得られたポリマー物性をTable 2-11にまとめて示した。ポリマーの重量平均分子量の測定には、高速GPC(東ソー株式会社製、HLC-8220GPC)装置を用いた。標準物質としてポリスチレン、カラムは東ソー株式会社製TSK-GEL  $\alpha$ -Mを用い、溶離液としてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を使用した。

Table 2-11 Water soluble acrylic resins used for examining the effects of molecular weight

	Polymer composition	Molecular weight	Distribution of molecular weight	Acid value (mgKOH/g)
P1-1	St/AA=75/25	67,000	4.66	158
P1-2	St/AA=90/10	71,000	4.66	78

## 2-2. 実験方法

### 2-2.1 転相乳化と機械的乳化法(乳化分散法) -第3章での実験方法-

ポリマー溶液を減圧乾燥して得られたポリマー40.0gを2-ブタノン(メチルエチルケトン)92.4gとメチルベンゼン(トルエン)277.2gに溶かし、その中に染料60.0gを加え、溶解するまで攪拌した(油相)。次に、イオン交換水1220.9gと中和剤(5N-水酸化ナトリウム水溶液)を酸価に対して40%(13.2g)混合した溶液(水相)を油相に滴下し、転相乳化<sup>2.6)</sup>を行いさらに1時間攪拌した(Fig.2-3)。中和率を変える場合は、酸価に対して20~100%(6.6~33.1g)、ポリマー量を変更する場合は、ポリマー/染料比率を30/70~60/40にした。得られた混合物をメディアレス分散機(高压ホモジナイザーM-110EH:Microfluidics社製)を用いて150MPaの圧力で高压乳化<sup>2.7)</sup>した(Fig.2-4)。得られた乳化物をエバポレーターで減圧しながら溶剤などを除去した後、その乳化物(400g)を日立工機株式会社製高速冷却遠心機himac CR22Gで25℃、2,370G、11分、遠心分離処理を行い、上層から90%分散液を採取(下層は沈降物を含む分散液)した。5 $\mu$ mカートリッジフィルターで濾過し、転相乳化型着色エマルジョン(固形分濃度20wt%)を得た。

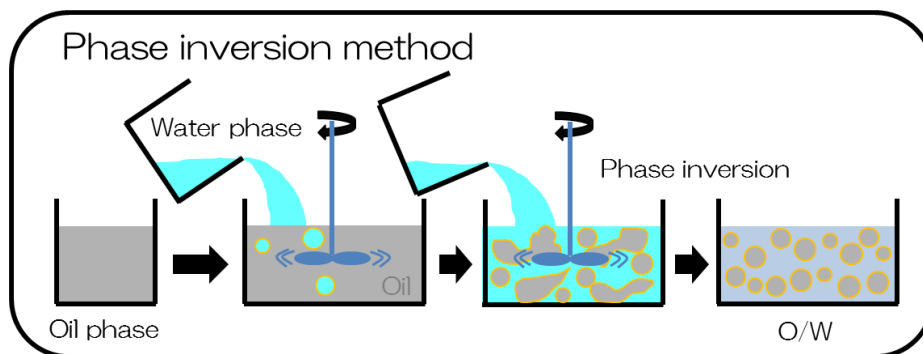


Fig.2-3 Phase inversion emulsification

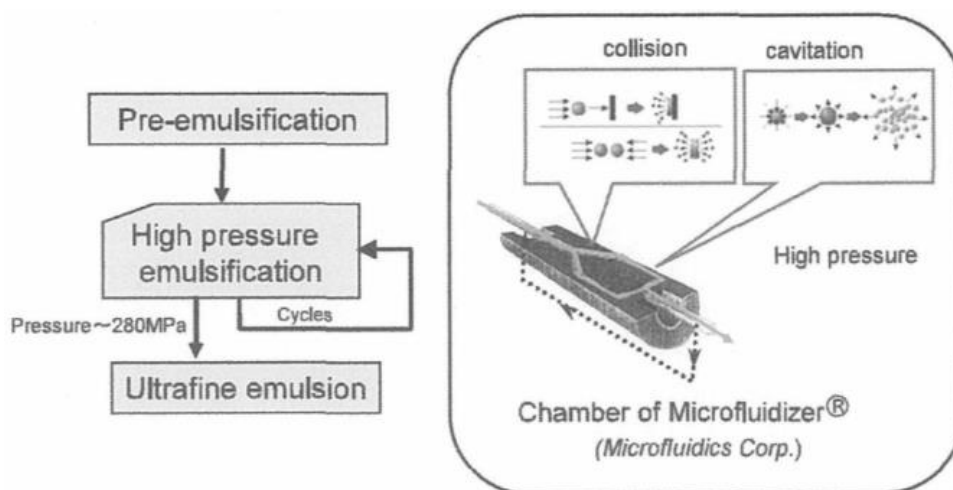


Fig. 2-4 Process and system of high pressure emulsification

2-2.2 プレミックスと機械的分散法(強制分散法) —第4章での実験方法—

ポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー40.0gをメチルエチルケトン(MEK)55.7gに溶かし、その中にイオン交換水251.0gと中和剤(5N-水酸化ナトリウム水溶液)を酸価に対して100%(33.1g)加えて塩生成基を中和し、顔料60.0gを加え、1時間混合した。中和率を変える場合は、酸価に対して20~100%(6.6~33.1g)、ポリマー量を変更する場合は、ポリマー/顔料比率を20/80~40/60にした。得られた混合物をメディアレス分散機(高圧ホモジナイザーM-110EH:Microfluidics社製)を用いて150MPaの圧力で分散処理した(Fig.4)。得られた分散体からエバポレーターで減圧しながら溶剤などを除去した後、その分散体(400g)を日立工機株式会社製高速冷却遠心機himac CR22Gで25℃、2,370G、11分、遠心分離処理を行い、上層から90%分散液を採取(下層は沈降物を含む分散液)し、5μmカートリッジフィルターで濾過し、高分子分散顔料の分散体(固形分濃度15wt%)を得た。

2-2.3 カラー染料、顔料の乳化・分散プロセス –第5章での実験方法–

油性染料、有機・無機顔料 (Yellow, Magenta, Cyan, Black) の乳化分散法及び強制分散法のプロセスを Fig.2-5 に示す。

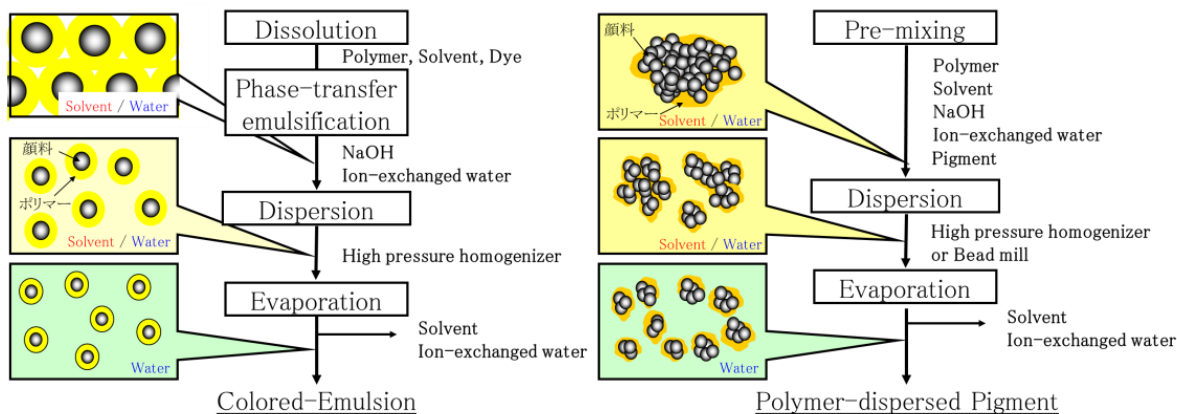


Fig.2-5 Mechanical Emulsification Technology

(染料) ポリマー溶液を減圧乾燥して得られたポリマー40.0gを2-ブタン(MEK)92.4gと染料の溶解性から選択した4-メチル-2-ペンタノン(メチルイソブチルケトンMIBK)277.2gを溶かし、その中に染料60.0gを加え、十分に溶解するまで攪拌した(油相)。次に、イオン交換水1220.9gと中和剤(5N-水酸化ナトリウム水溶液)を酸価に対して40%(13.2g)混合した溶液(水相)を油相に滴下し、転相乳化を行いさらに1時間攪拌した。ポリマー/染料比率は、Yellow、Cyanで40/60、Magenta、Blackは、30/70にした。得られた混合物をメディアレス分散機(高圧ホモジナイザーM-110EH:Microfluidics社製)を用いて150MPaの圧力で高圧乳化した(Fig.2-4)。

(顔料) ポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー40.0gを2-ブタン(MEK)55.7gに溶かし、その中にイオン交換水251.0gと中和剤(5N-水酸化ナトリウム水溶液)33.1gを酸価に対して100%加えて塩生成基を中和し、顔料60.0gを加え、1時間混合した。ポリマー/顔料比率は、Yellow、Cyanで40/60、Magenta、Blackは、30/70にした。得られた混合物をメディアレス分散機(高圧ホモジナイザーM-110EH:Microfluidics社製)を用いて150MPaの圧力で分散処理した。

得られた乳化物、あるいは分散体をエバポレーターで減圧しながら溶剤などを除去した後、それぞれ400gを日立工機株式会社製高速冷却遠心機himac CR22Gで25℃、2,370G、11分、遠心分離処理を行い、(沈降した固体分を除く)上層から90%分散液を回収し、5μmカートリッジフィルターで濾過し、転相乳化型着色エマルジョン(固形分濃度20%)と高分子分散顔料の分散体(固形分濃度15%)を得た。

## 2-3. 実験方法(評価方法)

### 2-3.1 転相乳化着色エマルジョンと高分子分散顔料の物性評価

上記2.2で得られた転相乳化型着色エマルジョンと高分子分散顔料の物性測定法を示す。

#### 2-3.1.1 保存安定性(粘度)測定

着色エマルジョン、あるいは顔料分散体(固形分濃度10wt%)をガラス製密閉容器(50ml)に充填し、60℃の乾燥器に入れ1, 2, 4, 12週間保存後の粘度変化を測定し、保存安定性を比較した。なお、粘度測定は、E型粘度計(東機産業社製、RE80L)を20℃に設定して測定した。

#### 2-3.1.2 粒子径測定

上記と同様に保存した試料を用い、He-Ne レーザーを光源とした粒度分布計(大塚電子社製 ELS-8000)を用いて動的光散乱法により動的構造因子を求め、キュムラント解析をして粒子径・粒度分布を求めた。測定条件は、温度25℃、入射光と検出器との角度90°、積算回数200回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率(1.333)を入力した。測定濃度は、通常 $4 \times 10^{-3}$ 重量%程度で行った。

#### 2-3.1.3 表面張力測定

20℃における表面張力を、表面張力計(協和界面科学社製、CBVP-Z)を用いて測定した(ASTM D1590に準拠)。

#### 2-3.1.4 pH測定

pHは、JIS Z8802に準拠した方法で測定した。20℃におけるpHを堀場製作所製 F-23により測定した。

#### 2-3.1.5 吸光度測定(分光吸光光度計)

Absorption Spectrophotometer U-3010(日立製作所社製)を用いて単色光(370~800nm)を分散体(試料)に照射し、透過した光の量を測定して最大吸光波長と透過光強度を測定した。着色エマルジョンのそれをFig.2-6に、顔料分散体のそれをFig. 2-7に示す。その透過光強度を測定溶液の固形分濃度で割り、重量吸光度を求めた。

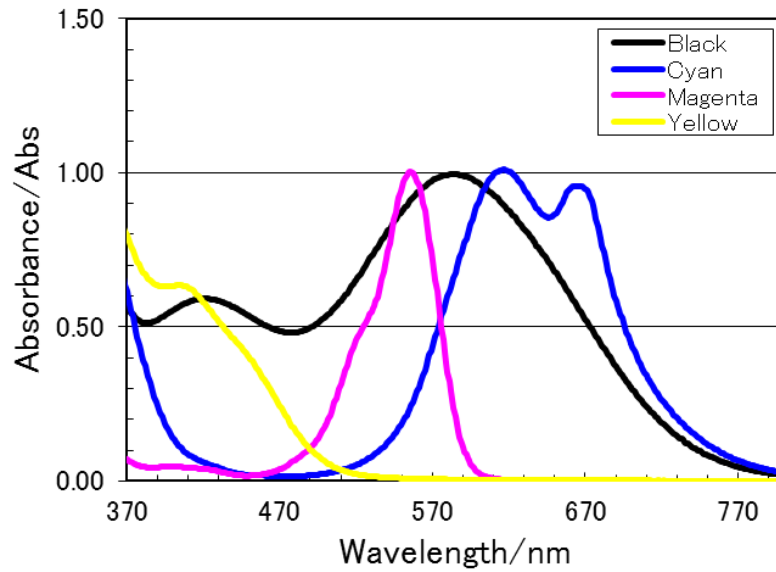


Fig.2-6 Absorption spectrum of dyes

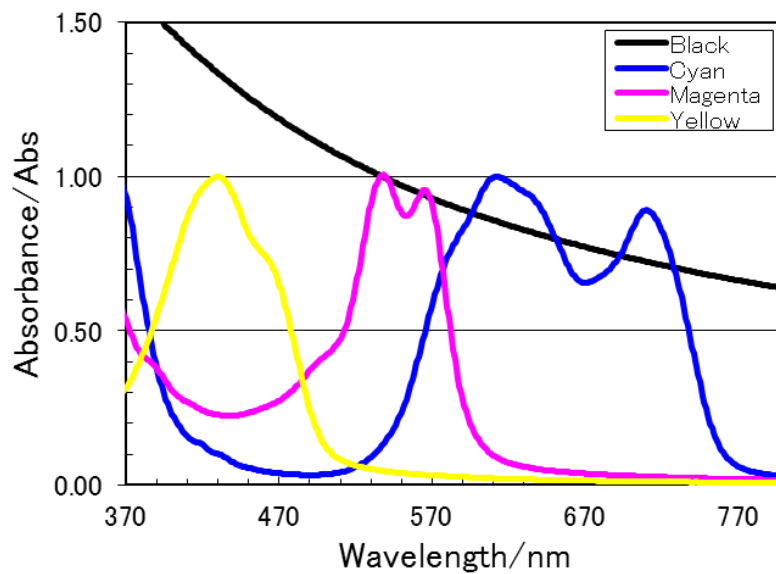


Fig.2-7 Absorption spectrum of pigments

### 2-3. 1. 6 電気伝導度測定

20℃における電気伝導度を堀場製作所製、D-24により測定した(JIS K013に準拠)。

### 2-3. 1. 7 遠心分離法による安定性測定(遠心分離安定性)

着色エマルジョン、あるいは顔料分散体(各400g)を前記高速冷却遠心機himac CR22Gで遠心分離処理を行い、下記式に示すように処理後の乳化・分散液(沈降した固形物を除いた乳化・分散液)と処理前の乳化・分散液(遠心分離前の乳化・分散液)の固形分比を求めた。その値が大きいくほど色材が安定である。

$$\text{Setting ratio (\%)} = \left( \frac{\text{〔遠心分離後の固形分〕}}{\text{〔遠心分離前の固形分〕}} \right) \times 100$$

### 2-3.2 インク配合処方と評価装置・方法

上記2. 2で得られた着色エマルジョン、あるいは顔料分散体をインクジェットプリンタで印字するため、着色エマルジョン又は顔料8.33g(顔料5.0g)、2-ピロリドン4.0g、2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エタノール(BTG)4.0g、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのエチレンオキサイド付加物(川研ファインケミカル社製)1.0g、グルセリン(花王社製)とイオン交換水でインク粘度を4.0 mPa・s に調整しインク配合物を作製した(Fig.2-8)。そのインクをインクジェットプリンタに充填し、印刷して画像を得た。インクと画像の評価方法を示す。

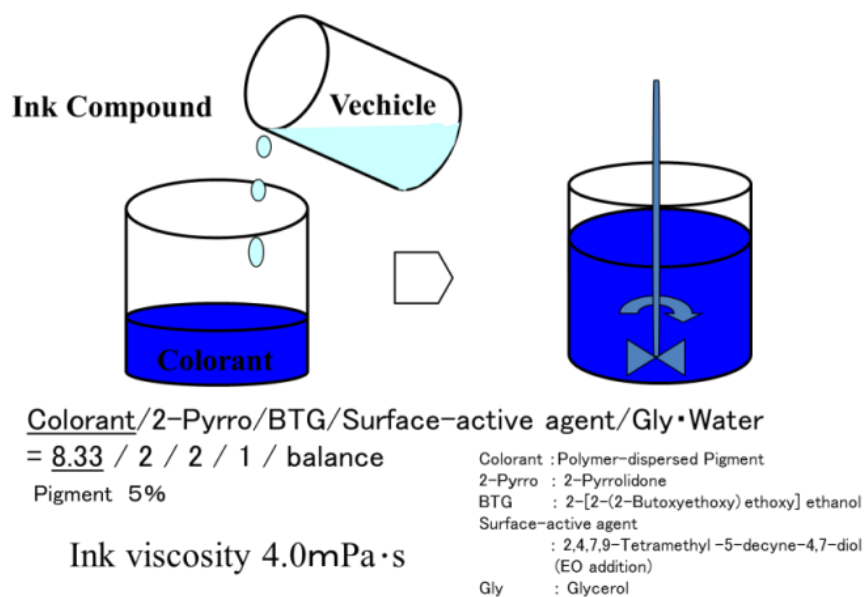


Fig.2-8 Ink preparing method



Fig.2-9 Printing Method



また、高分子着色微粒子インクを評価するときに、リファレンスとして染料インク(黒インクIC1BK04、カラーインクIC3CL04)、顔料インク(Joncryl 52J BASF 社製の分散剤を使った分散液)を用いた。

#### 2-3. 2. 1 画像濃度

市販のセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンタ(品番:EM-930C、ピエゾ方式、Fig.9)を用いて、普通紙「PPC 用紙P」(富士ゼロックス社製)、「PPC 用紙 6200」(リコー社製)、「Copy Plus」(HAMMERMILL 社製)、「Extra」(Canon 社製)、「Multi Purpose ColorLok」(Hewlett-Packard 社製)にベタ画像を印字し、1日放置後、光学濃度計SpectroEye(グレッタグマクベス社製)を用いて任意の10箇所を測定し、平均値を求めた。

#### 2-3. 2. 2 表面状態観察

上記プリンタを用い、市販の普通紙「PPC 用紙P」(富士ゼロックス社製)にベタ印字した印刷物を25℃で1日放置後、ハンディ型画像評価システム(Quality Engineering Associate 社製、商品名:PIAS-II)で任意の5箇所(High resolution module ×50倍)を観察し、紙表面のインク被膜形成状態を確認した。

#### 2-3. 2. 3 耐擦性試験(蛍光ペン擦り試験)

前記プリンタを用い、普通紙「PPC 用紙P」、「Multi Purpose ColorLok」に文字MSP明朝体10.5ポイントを印字し、3日以上放置後、印字画像の上から蛍光ペン Sparky-1 WKP1-Y、WKP1-G(ゼブラ社製)で450gの荷重をかけた状態で擦った。1往路を1回とし、2, 3, 5, 10回と画像表面を移動させ、定着性を測定した。また、10回擦った擦り汚れ部を光学濃度計で測定した。

スマッジ(擦り汚れ度合)

= [文字のある画像を10回擦ったときの濃度] - [文字のない余白を10回擦ったときの濃度]

#### 2-3. 2. 4 再分散性評価

マイクロピペットを使ってフラットシャーレに10μLの着色エマルジョン、あるいは顔料分散体を滴下する。滴下したフラットシャーレを40℃減圧乾燥器で24時間乾燥した後、室温(25℃)に放置後、蛍光ペンと同じビヒクル液を添加(2.0g)して再分散性を評価した。具体的には、巡回式振盪機MMS-210(東京理化学器械社製)を用いて、振幅25mm、振盪速度100rpmでビヒクル液添加後10分間振盪させ、その分散液の粒径を前述のELS-8000で測定した。下記式に示すように再分散後の分散液(乾燥した着色エマルジョンをビヒクル液で再分散した液)と乾燥前の着色エマルジョンの粒子径比を求めた。その値が小さいほど再分散に優れる着色エマルジョンとした。

再分散度(%) = ([乾燥後の再分散した粒子径] / [乾燥前の粒子径]) × 100

#### 2-3. 2. 5 耐擦性試験(消しゴム擦り試験)

上記プリンタを用い、印刷用紙「OKトップコート」(王子製紙社製)に文字(MSP明朝体10.5ポイント)と四角の大きさ60ポイントのベタ画像を印字し、3日以上放置後、印字画像の上からPLASTIC ERASER MONO PE-01A(株)トンボ鉛筆社製)で800gの荷重をかけた状態で擦った。1往復を1回とし、5, 10, 30回画像表面を移動させ、定着性を測定した。

### 2-3. 2. 6 表面粗さ(Ra)

上記プリンタを用い、市販の光沢紙「写真仕上げ画彩」(富士フィルム社製)にベタ印字した印刷物を25°Cで1日放置後、超深度形状測定顕微鏡(キーエンス社製、商品名:VK-8510、画像計測・解析ソフトVK-H1W)で任意の5箇所を測定し、平均の表面粗さを求めた。

### 2-3. 2. 7 光沢度

上記プリンタを用い、市販の光沢紙「写真仕上げ画彩」(富士フィルム社製)にベタ印字した印刷物を25°Cで1日放置後、ハンディ型光沢度計(日本電色工業社製、商品名:PG-II M)で測定角度60°にて任意の5箇所を測定し、平均の光沢度を求めた。

### 2-3. 2. 8 カラー画像印刷パターン

「高精細カラーデジタル標準画像データ」からN2A、N5Aとベタパッチ(Yellow、Magenta、Cyan、Red、Green、Blue、Black)を作成し、普通紙「PPC用紙P」、「PPC用紙6200」、「Copy Plus」、「Extra」、「ColorLok」、「IJ coat」、「画彩」に印刷して画像評価を行った。

### 2-3. 2. 9 耐水性試験

上記2-3. 2. 8で作成したカラー画像を使って、「PPC用紙P」、「IJ coat」に印刷後直ぐに印刷面を上にして45°に傾斜させ、ポリスポイドでイオン交換水を約5ml流す方法で評価した。また、印刷物を水中に約10分間浸漬する方法(インクが溶解したときに白地への繊維防止のため、水をオーバーフローさせる)の2通りの耐水性試験を行った。

#### [著作権関連引用記述]

本章の記述の一部、また図表の一部は研究会・シンポジウムの色材協会主催の第9回色材IT講座、色材アドバンスセミナー2015(東京)のテキストに掲載の参考文献から引用した。

## 第2章の参考文献

- 2.1) 真密度, JIS K5101-11-1 (ピクノメータ法)
- 2.2) 嵩密度は JIS K5101-12-1 (静置法)
- 2.3) pH, JIS K5101-17-2 (煮沸抽出法)
- 2.4) 窒素吸着比表面積 (以下 N2SA), JIS K6217-2 に準じた測定法
- 2.5) 吸油量, JIS K5101-13-2 (煮あまに法)
- 2.6) 鈴木敏幸, 乳化技術の基礎 (相図とエマルション), J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn, 44(2) 103-117, (2010)
- 2.7) 高木和彦, ナノ粒子製造装置と技術 (古澤邦夫 編, 新しい分散・乳化の科学と応用技術の新展開) テクノシステム, 382-291, (2006)

## 第3章 O/W 型転相乳化着色エマルジョン特性に及ぼすポリマー物性の影響

### 3-1. 緒言

インクジェットプリンタは安価で省エネルギーであるため、写真並の高画質が求められるパーソナル分野からオフィス分野や軽印刷分野に広がり、今では大型プリンタに幅広く展開されている。また、用途によってインクが使い分けられており、写真画質や低印刷コストを求める時は染料インクが、耐候性、耐水性など印刷物の画像信頼性が必要な時には顔料インクが用いられている。いずれの用途においても更なる高画質が追及されており、印刷の高速化と相まってインクへの要求性能も高くなっている。

染料インクにおいては、発色性(彩度)と画像の堅牢性が染料固有の特性に大きく依存する。染料の耐光性、耐オゾン性向上のために、分子構造のベンゼン環上に電子吸引基を導入することによって酸化電位の向上や会合形成が検討されている<sup>3.1)</sup>。また、油溶性染料の分散重合による安定化<sup>3.2)</sup>や酸性染料などを使い乳化重合法により微粒化した着色エマルジョン<sup>3.3, 3.4)</sup>も報告されている。一方、顔料インクでは、顔料にジアゾ化合物を反応させたり酸化処理を施すことにより官能基を化学結合させて静電反撥力を付与<sup>3.5, 3.6)</sup>したり、高分子量ポリマーを吸着させ立体的斥力<sup>3.7-3.11)</sup>を利用することによって耐光性、耐オゾン性を解決した報告があるが、分散安定性、画像濃度、定着性が課題となる。

染料含有微粒子についてもこれまで検討されているが、染料の高含有化や安定性などについて解決すべき課題が残っている。染料含有微粒子の安定性については報告されているが、長期安定性、微粒子物性や印刷画像といった観点での詳細な報告は少ない。

インクジェットプリンタで一般によく使われている染料は水溶性であるため耐水性に劣る。そこで、水に溶解しない油溶性染料を用いてこの課題を解決することが考えられるが、その際、染料を水中で乳化・分散させて安定な微粒子とする必要がある。微粒子の作成法には重合法<sup>3.12, 3.13)</sup>、顔料粒子にポリマーを析出させた固体物質を分散する方法<sup>3.14, 3.15)</sup>やコアセルベーション<sup>3.3, 3.16)</sup>などがあり、用いるポリマーの親・疎水基のバランスを調整しながら、染料の含有量が高く、安定性に優れるといったインクジェットインクとしての要求特性を満たすような乳化・分散法を選択する必要がある。

### 3-2. 転相乳化型着色エマルジョンの設計

本章では、染料含有微粒子の単純なモデルを油溶性染料として銅フタロシアニン(Solvent Blue 70)、ポリマーは分子量や組成比率を変えやすいスチレン-アクリル酸共重合体を用いて作製し、その特性とポリマー物性との関係を検討した。微粒子の作製方法は、染料、ポリマーを溶解させた油相中に水相を加えていく転相乳化法を選択した。乳化の初期段階では W/O エマルジョンが生成するが、さらに水相を加えると転相し、O/W エマルジョンへと変化する。まず、最初にポリマーの乳化性を確認し、ポリマー量(染料とポリマー比率)、分子量による保存安定性、微粒子物性への影響を調べた。続いて、ポリマーの水和層の広がりを示す親・疎水バランスの影響を検討した。また、

得られた転相乳化型着色エマルションの印刷画像などに与える影響について検討した。

- (a). 中和率の違いが転相乳化に及ぼす影響
- (b). ポリマー量の影響
- (c). ポリマー分子量の影響
- (d). ポリマーの親・疎水性の影響

### 3-3. 結果と考察

#### 3-3.1 転相乳化型着色エマルションの物性

第2章 2-2. 1で得られた転相乳化型着色エマルションの物性をTable 3-1, 2, 3, 4に示した。着色エマルションの安定性とこの着色エマルションを用いてインク化しプリントアウトされた画像を評価した。

Table 3-1 Properties of colored emulsions with different neutralization ratio

( Neutralization ratio)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L1-1 (N80)	2.57	38	8.4	42	617	15600
L1-2 (N60)	2.06	39	7.9	41	617	15400
L1-3 (N40)	1.76	41	7.4	60	617	15800
L1-4 (N20)	1.59	45	6.4	143	617	16500

Table 3-2 Properties of colored emulsions with different polymer weight ratio

(Dye/Polymer)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L2-1 (70/30)	1.70	38	7.4	82	616	18300
L2-2 (50/50)	1.86	40	7.4	57	617	12900
L2-3 (40/60)	1.99	42	7.3	54	618	10300

Table 3-3 Properties of colored emulsions with different molecular weight

( Molecular weight)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L3-1 (16,000)	1.82	43	7.6	77	616	15200
L3-2 (26,000)	2.09	44	7.6	65	616	15500
L3-3 (66,000)	2.22	45	7.5	62	616	15500

Table 3-4 Properties of colored emulsions with different acid value

(Acid value)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L4-1 (AV;234)	2.44	45	7.5	62	615	15500
L4-2 (AV;156)	1.97	48	8.0	71	616	15900
L4-3 (AV;117)	1.81	47	7.8	80	617	16300
L4-4 (AV; 78)	1.69	44	7.3	100	618	16200

### 3-3. 2 転相乳化型着色エマルションの諸物性の経時変化

インクジェット用インクでは長期間の安定性(保存安定性)が不可欠である。インクの保存安定性には転相乳化型着色エマルションの物性が大きく関係すると考えられている。そこで、乳化した着色エマルションの物性(固形分濃度10wt%)の経時変化(60℃、1週から12週)を測定し、結果を Table 3-5に示した。インクジェット色材に求められる安定性は、初期物性に対して変化率が±10%以内と判断している。

#### 3-3. 2. 1 粘度の経時変化

ポリマーの中和率が高い着色エマルション(L1-1, L1-2)は、初期と比較して1週後に粘度が低下していたが、12週で増粘傾向にある。ポリマー量による安定性への影響はほとんどなく(L2-1, L1-3, L2-2, L2-3)、初期から12週までほぼ一定であった。分子量については高分子量ポリマーで乳化した着色エマルション(L3-2, L3-3)が減粘傾向にあった。また、酸価が低い着色エマルション(L4-4)は初期と比較して4週後まで安定していたが、12週後に粘度が高くなった。

#### 3-3. 2. 2 着色エマルションの粒径の経時変化

着色エマルションの中和率が高い(L1-1,2)と、初期と比較して12週後に増大する傾向を示した。これは、ポリマーの塩生成基(カルボン酸)が多く中和されることにより親水性が高まり、膨潤により粒子径が大きくなったと考えられる。また、中和率が低い着色エマルション(L1-4)は、初期と比較して1週後に粒子径が小さくなった。しかし、その後の粒子径変化は少なく、安定していた。小さくなった原因は、乳化が十分に進まず粒子として不安定な状態だったため、高温下にさらされることによりポリマーの収縮が進んだと考える。その他の着色エマルションは、初期から12週までほぼ一定であった。但し、酸価が高い着色エマルション(L4-1, L3-3)は初期と比較して4週後まで安定していたが、12週後に粒子径が若干大きくなった。大きくなった原因は、ポリマーのカルボン酸塩が表面に再配置して親水性が高まり、膨潤したためと考える。

#### 3-3. 2. 3 表面張力の経時変化

全ての着色エマルションにおいて表面張力は初期から12週までほぼ一定であった。この着色エマルションから表面張力に影響を及ぼす物質の水への溶出がほとんどないためと考える。

#### 3-3. 2. 4 pHの経時変化

全ての着色エマルションのpHは初期から12週までほぼ一定であったが、酸価が低いポリマー

を用いた着色エマルジョン(L4-4)はpH が上昇する傾向にある。これは、カルボン酸量が少ないため、加温保存によりポリマー鎖の再配置が生じpH が上昇したと考えられる。

#### 3-3. 2. 5 吸光度測定(分光吸光光度計)

全ての着色エマルジョンは加温試験で12週までほぼ一定であった。これは、着色エマルジョンが水中で安定であり、熱にも安定であることによると考えられる。

#### 3-3. 2. 6 電気伝導度の経時変化

多くの着色エマルジョンは時間の経過と共に電気伝導度が増加する傾向になった。初期電気伝導度より1週後以降の電気伝導度が高くなった原因は、染料の表面あるいは内部から何らかの電解質が溶出したと考えられる。

#### 3-3. 2. 7 遠心分離法による乳化液の安定性測定(Setting ratio)

油溶性染料は水性染料と異なり比重が大きいいため、長期間の保存により沈降する可能性がある。インクジェット用インクの場合、沈降によりノズルが閉塞する可能性が高いため、保存安定性は非常に重要である。そこで、遠心分離法により加速試験を行った。沈降速度は、ストークスの式に示されるように、密度(比重)、粘度、分散粒径などに関係がある。

着色エマルジョン比重が一定で中和度を変えた実験から(L1-1~L1-4)、中和度が低いと沈降残渣率が多くなることがわかった。これは、中和度が低い(L1-4)ポリマーは乳化性が不十分で、転相乳化が不均一になり、染料が沈降しやすくなったと考えられる。ポリマー量(L2-1,2,3,L1-3)は、比重差があるにも関わらず影響していないことがわかった。また、ポリマー組成の影響としては、分子量の違い(L3-1,2,3,L1-3)による影響は少なく、酸価の高い親水性ポリマーは安定性が高く、疎水的になると低下する傾向になった。

Table 3-5 Stabilities of colored emulsions

		L1-1	L1-2	L1-3	L1-4	L2-1	L2-2	L2-3	L3-1	L3-2	L3-3	L4-1	L4-2	L4-3	L4-4
Neutralized rate		80	60	40	20	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Polymer ratio		40	40	40	40	30	50	60	40	40	40	40	40	40	40
Polymer no.		P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4	P2-1	P2-2	P2-3	P2-4
Measurement		$\overline{M}_w$	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000	14,000	16,000	27,000	67,000	59,000	67,000	58,000	71,000
Time (day)		AV	195	195	195	195	195	195	195	195	195	234	156	117	78
Viscosity (mPa·s)	initial	1.93	1.57	1.42	1.32	1.38	1.48	1.53	1.46	1.59	1.66	1.75	1.62	1.44	1.40
	7	1.73	1.46	1.43	1.33	1.35	1.47	1.52	1.50	1.58	1.64	1.66	1.58	1.50	1.39
	14	1.83	1.55	1.48	1.43	1.43	1.52	1.56	1.46	1.57	1.63	1.66	1.59	1.47	1.39
	28	1.86	1.56	1.37	1.32	1.33	1.45	1.57	1.50	1.63	1.67	1.60	1.58	1.49	1.40
	84	2.00	1.62	1.40	1.34	1.33	1.51	1.54	1.51	1.53	1.58	1.67	1.55	1.45	1.48
Mean diameter (nm)	initial	42	41	60	143	82	57	54	77	65	62	62	71	80	100
	7	43	42	63	113	78	59	53	75	67	61	63	75	85	104
	14	44	42	64	111	77	60	52	75	67	62	63	73	85	102
	28	47	41	66	107	80	59	52	77	63	64	64	72	81	100
	84	58	51	59	121	73	54	54	79	67	67	66	70	78	94
pH	initial	8.4	8.0	7.6	6.5	7.4	7.5	7.5	7.4	7.6	7.6	7.4	7.8	8.0	7.4
	7	8.4	8.0	7.5	6.5	7.4	7.5	7.5	7.4	7.6	7.7	7.5	8.2	8.0	7.8
	14	8.5	8.0	7.5	6.6	7.4	7.5	7.5	7.4	7.6	7.7	7.5	8.0	8.2	7.7
	28	8.5	8.0	7.5	6.5	7.5	7.5	7.5	7.4	7.7	7.8	7.5	8.1	8.2	8.0
	84	8.3	7.9	7.4	6.1	7.4	7.4	7.4	7.5	7.7	7.8	7.5	8.1	8.2	8.0
Electric conductivity (mS/cm)	initial	4.07	2.91	2.13	1.47	1.76	2.48	2.86	2.05	1.95	1.81	2.19	1.55	1.34	1.01
	7	4.16	3.03	2.11	1.57	1.73	2.53	2.89	2.15	1.96	1.87	2.22	1.51	1.36	1.02
	14	4.22	3.10	2.17	1.63	1.78	2.52	2.87	2.15	2.01	1.85	2.25	1.52	1.38	1.03
	28	4.16	3.07	2.16	1.67	1.80	2.54	2.95	1.98	1.96	1.81	2.30	1.51	1.34	1.07
	84	4.39	3.19	2.31	1.82	1.85	2.72	3.03	2.21	2.14	1.98	2.24	1.52	1.35	1.08
Surface tension (mN/m)	initial	39	40	42	47	42	43	44	46	46	47	47	50	47	46
	7	38	40	42	47	39	43	43	44	45	45	46	48	48	47
	14	38	40	42	46	41	42	43	45	45	47	46	48	48	48
	28	38	40	42	46	41	43	43	44	46	47	46	49	48	46
	84	38	41	41	47	41	42	43	45	46	48	44	47	47	46
Peak Wevelength of dye (nm)	initial	617	616	617	618	616	618	618	617	613	617	616	616	616	619
	7	616	617	617	617	616	618	617	616	615	616	616	615	617	619
	14	615	615	617	617	616	617	618	619	619	619	616	616	616	619
	28	615	616	617	618	616	617	617	616	616	618	616	617	616	619
	84	617	616	617	618	617	616	618	617	618	616	616	616	616	618
Weight absorbance	initial	15500	15400	15900	16600	18300	13200	10300	15100	15500	15400	15600	15900	16100	16200
	7	15500	15500	15800	16500	18400	13100	10500	15300	15500	15500	15500	15900	16300	16100
	14	15500	15400	15900	16500	18300	13100	10400	15100	15500	15400	15700	16000	16300	16200
	28	15500	15500	15800	16500	18400	13000	10500	15300	15800	15600	15600	15900	16200	16200
	84	15787	15740	15700	16600	18400	13200	10400	15300	15600	15500	15800	16000	16300	16400
Settling ratio (%)	initial	100	100	100	98	100	100	100	99	99	100	100	100	100	99



### 3-3.3 転相乳化型着色エマルジョンの物性とポリマー物性との関係

#### 3-3.3.1 転相乳化型着色エマルジョンの物性とポリマー物性との関係(中和度、ポリマー量)

まず、ポリマーの塩生成基(カルボン酸)を中和する水酸化ナトリウム量の影響を確認した。Fig. 3-1より、中和度が高まると着色エマルジョンの粘度が高くなることがわかった。また、Fig.3-2より中和度が高まると着色エマルジョン粒子径が小さくなることがわかった。これは中和したカルボン酸塩量が多いと乳化が容易となり、微粒化が進むことにより粒子間相互作用が大きくなるため粘度が高くなると考えられる。また、中和率100%は乳化・脱溶剤工程で増粘し、未中和では乳化できなかった。

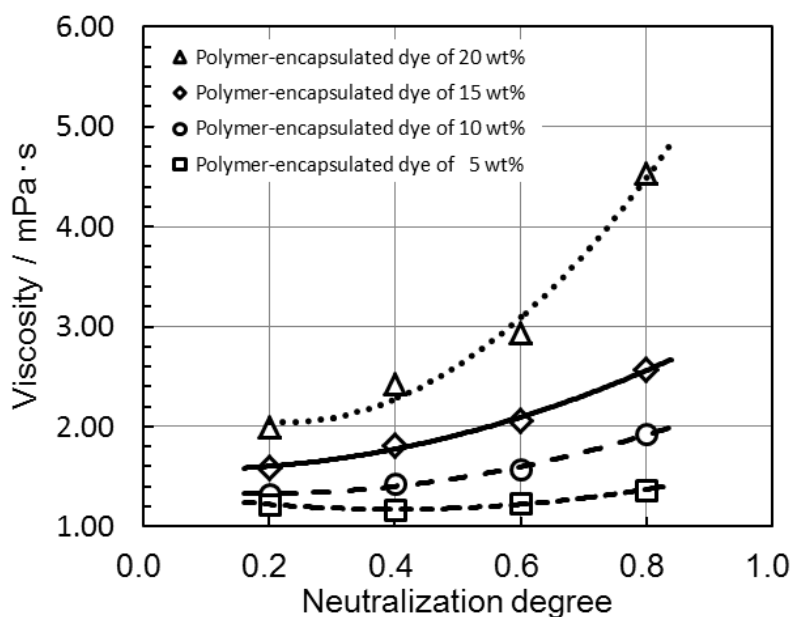


Fig.3-1 Relationship between neutralization ratio and viscosity of colored emulsions

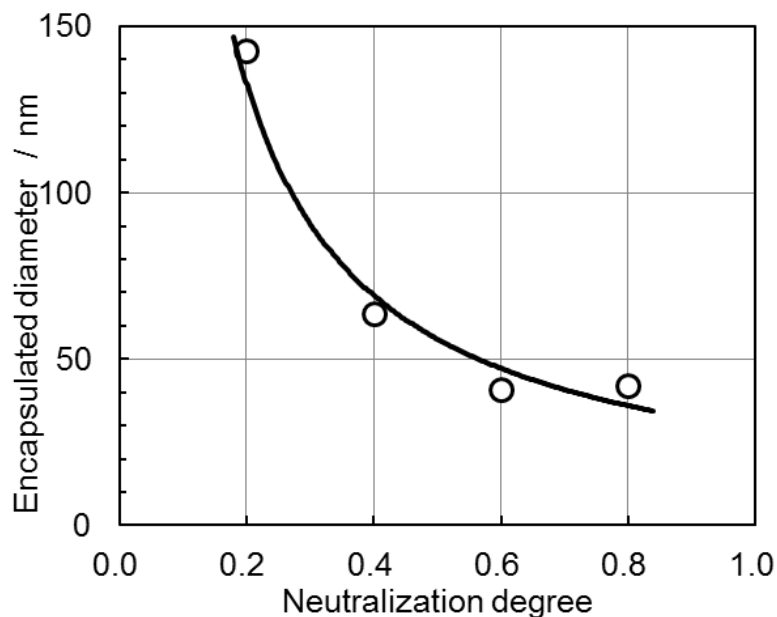


Fig.3-2 Relationship between neutralization ratio and particle size of colored emulsions

次に、着色エマルジョンを構成するポリマー量(染料とポリマー比率)の影響を確認した。ポリマー量が増えると塩生成基が水中で広がり、乳化物の粘度が高くなるといわれている。着色エマルジョンでの傾向をFig.3-3, 4に示した。着色エマルジョンの初期粘度はポリマー量が多くなるほど増加した。粒子径はポリマー量が少ないと大きくなった。粘度については、ポリマー量が多くなると塩生成基が増え水中でポリマー鎖が広がった状態になるため、粒子間距離が短くなりポリマーの絡み合いも加わり粘度が高くなったと考える。また、ポリマー量が少ないと微粒化に寄与する塩生成基が減り、乳化性が低下して粒子径が大きくなったと考えられる。

これらの結果を基に、低粘度で微粒化しやすい中和度40%、ポリマー量40%を乳化条件として設定し、以下の検討を行った。

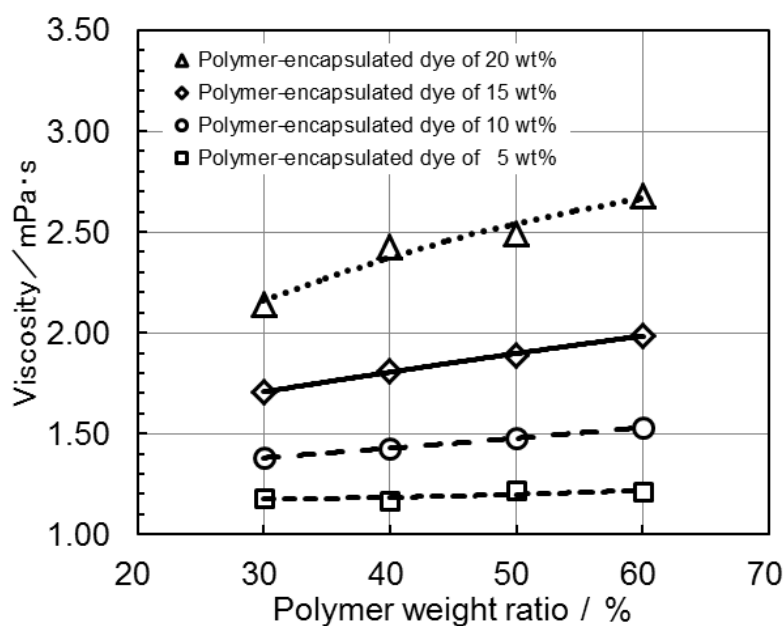


Fig.3-3 Relationship between polymer weight ratio and viscosity of colored emulsions

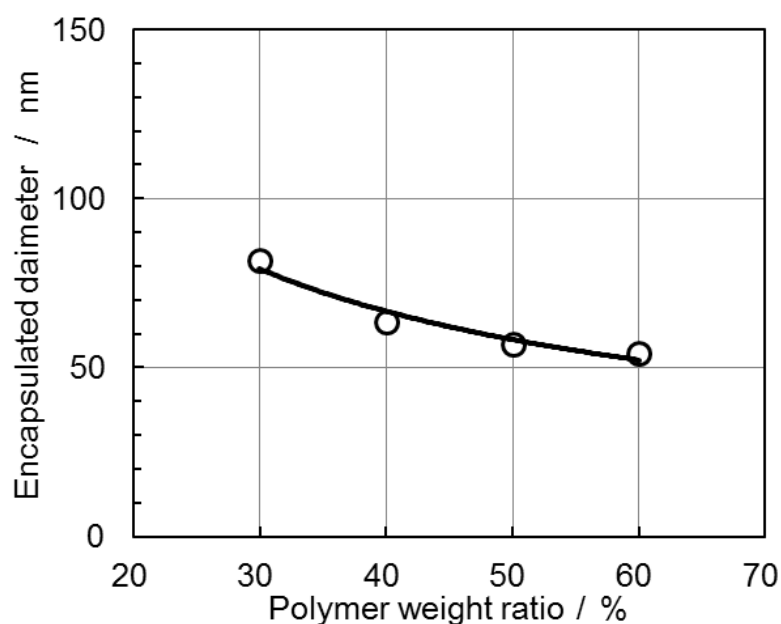


Fig.3-4 Relationship between polymer weight ratio and particle size of colored emulsions

### 3-3. 3. 2 転相乳化型着色エマルジョンの物性とポリマー物性との関係(分子量)

着色エマルジョンの粘度は重要な物性である。特に初期粘度はインク配合時に重要であり、着色材や保湿剤の配合可能量を支配する因子といわれている。一般にポリマーは、高分子量になるとポリマー鎖長が伸びて広がり、乳化物の粘度が高くなるといわれている。初期粘度とポリマー分子量の関係を検討した結果をFig.3-5に示した。着色エマルジョンの初期粘度は重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )が高くなるほど増加した。これは、分子量が大きくなると水中でポリマーが広がり、粒子間距離が短くなるためと考えられる。また、分子量が大きいと水中でポリマー鎖が広がった状態で乳化されるため、ポリマーの絡み合いが生じ粘度が高くなったと考えられる。ポリマーを高分子量化すると乳化性が変わり粒子径に影響すると考えられが、Fig.3-6に示すように分子量は粒子径にほとんど影響しないことがわかった。インクジェットインクは、粘度が増加すると吐出速度が低下する問題が生じる可能性があるため、粘度という観点では分子量の小さいポリマーを選択する方が良いと考えられる。

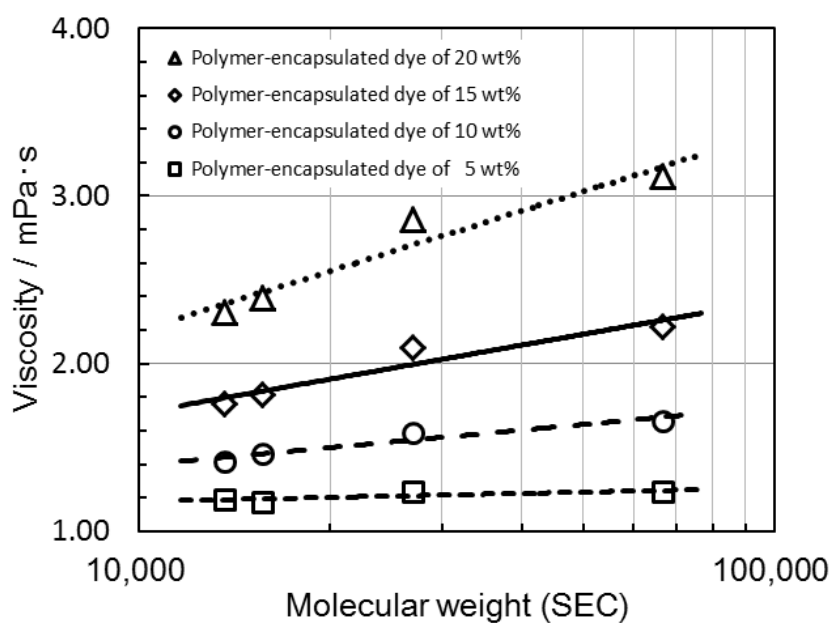


Fig.3-5 Relationship between molecular weight and viscosity of colored emulsions

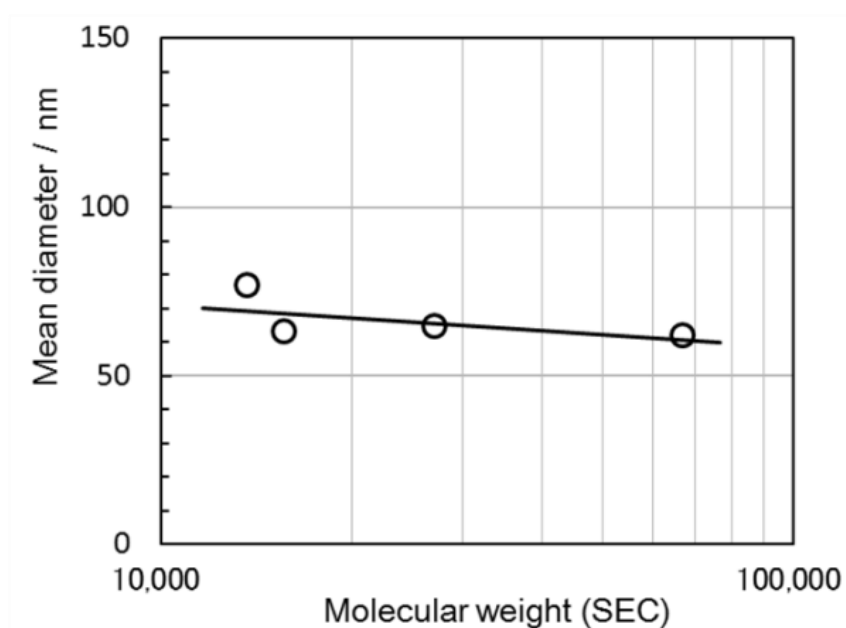


Fig.3-6 Relationship between molecular weight and particle size of colored emulsions

### 3-3. 3. 3 ポリマー物性と転相乳化型着色エマルジョンの物性の関係(塩生成)

ポリマーの酸価が大きくなる、すなわち塩生成基が多くなると、乳化ポリマーが水中へ広がり、粘度・乳化粒子径に影響すると考えられたため、ポリマー酸価と初期粘度の関係を検討した。その結果をFig.3-7に示した。着色エマルジョンの初期粘度は、ポリマー酸価が高くなると高くなった。これは、予想通り親水性が高くなる、つまりポリマーの親水基(表面積当たりのカルボン酸塩)が多くなると、ポリマーが水中に広がるため絡み合いが生じ、粘度が高くなったと考えられる。逆に、

酸価が低いと粒子間相互作用が小さくなるため、粘度が低くなったと考えられる。一方、酸価が低いポリマーで乳化した場合、粒子径が大きくなる傾向にある (Fig.3-8)。これは乳化させるための分散基 (塩生成基) が少ないために粒子間の反撥が不十分となり、微粒化が進行しにくくなったと考えられる。

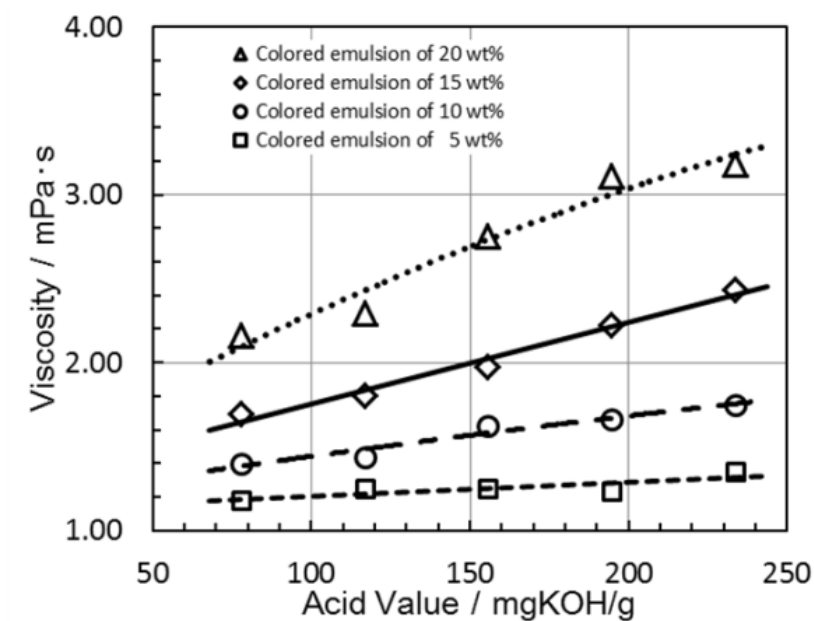


Fig.3-7 Relationship between polymer acid value and viscosity of colored emulsions

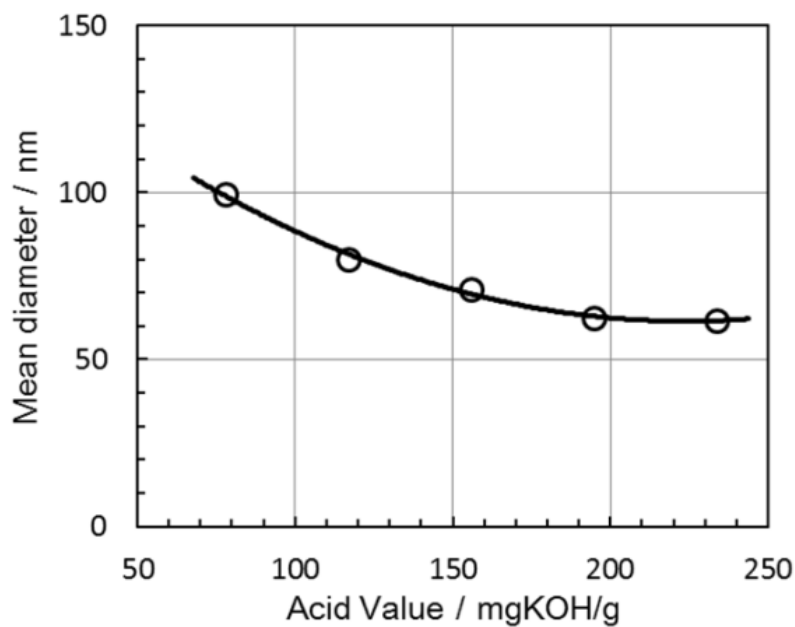


Fig.3-8 Relationship between polymer acid value and particle size of colored emulsions

### 3-3.4 高分子コロイド粒子の大きさと物性制御

このように、着色エマルションの粘度と粒子径は、中和度、ポリマー量、分子量や酸価が深く関わっていることがわかった。そこで、これらの因子を用いて着色エマルションの粘度や粒子径を予測することが可能と考えた。

3-3.3.2で述べたように、粒子径は分子量の影響を受けず (Fig.3-6)、中和度、ポリマー量、および酸価のみの影響を受ける。これらの粒子径に影響を及ぼす3つの因子を掛けると、「単位重量エマルション当たりの中和された酸量」となり、安定なエマルションとなる際の静電反発力と関連すると思われる。そこで、Fig.3-9に示すように、この単位重量エマルション当たりの中和された酸量を用いて粒子径をプロットしたところ、両者の間に相関があり、この中和された酸量を用いて粒子径を予測できることが判明した。

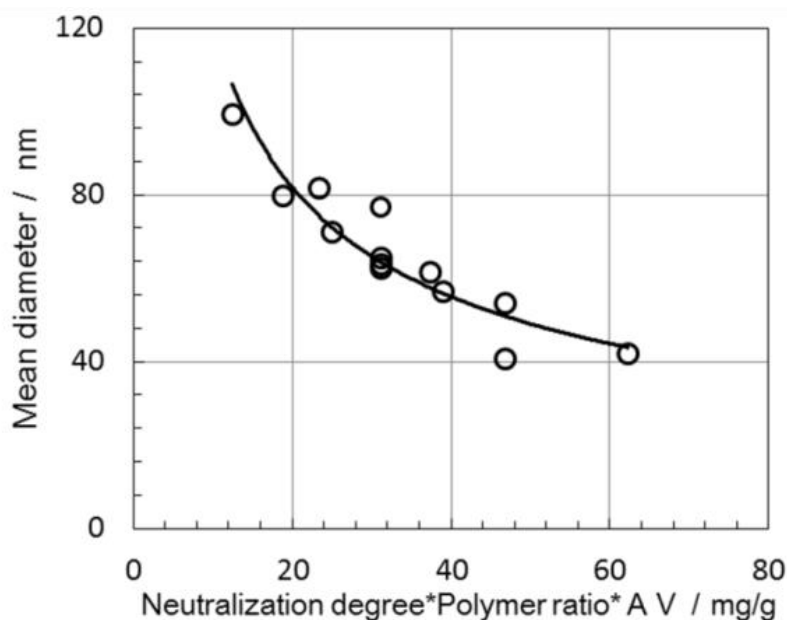


Fig.3-9 Relationship between neutralized surface acid amount per emulsion and particle size of colored emulsions

次に粘度について考える。アインシュタインの理論より、系の粘度は溶質の体積分率によって決定される。したがって、本検討の場合、エマルションの体積分率を測定すれば系の粘度を予測できると考えられる。これまで乳化剤として用いている高分子の広がり的大小で系の粘度を議論してきたように、エマルションの体積分率は高分子の広がりによって記述できると思われる。高分子の水中の広がりには中和酸量に支配されるため、エマルションの体積分率はエマルション中の高分子の総中和酸量(=エマルションの総中和酸量)で決まると仮定してもよいであろう。エマルションの総中和酸量は、上述した「単位重量エマルション当たりの中和された酸量」にエマルション重量を乗ずれば求まる。高分子の分子量 $\gg$ 染料の分子量であるので、高分子の吸着数と吸着形態が同じだとすると、エマルション重量はほぼ高分子の分子量に相当すると考えられ、「単位重量エマルション

当たりの中和された酸量」に高分子の分子量を乗じた値で粘度を表現できると考えた。しかしながら両者には高い相関がなく、この因子では粘度を説明できなかつた (Fig.3-10)。

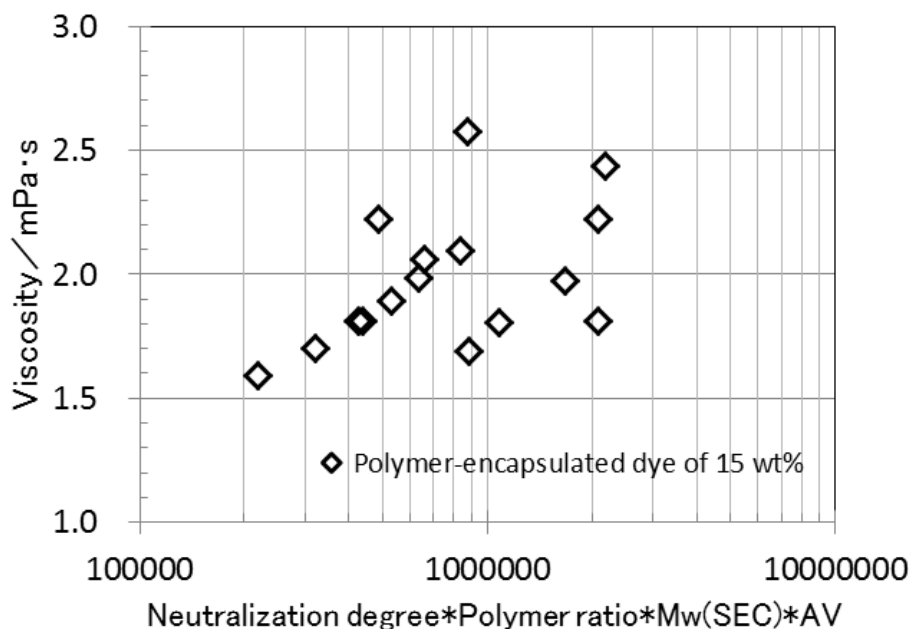


Fig.3-10 Relationship between effective neutralized surface acid density and viscosity of colored emulsions

ここで用いたGPC分子量は、SEC (Size Exclusion Chromatography: サイズ排除クロマトグラフィー) 法で求めており、更に、ここで検討したポリマー構造と化学構造が異なる標準試料 (ポリスチレン) を用いて求めているため、実際の分子量を反映しない (相対分子量)。つまり、実際の系を反映していない恐れがある。そこで、高分子ポリマーのサイズ (大きさ) を測定する光散乱 (LALS/RALS; Low/Right-Angle Light Scattering) 法 (Viscotek TDA 300 Malvern社製 + 東ソー株式会社製, HLC-8220GPC)<sup>3.17)</sup>を用いて、分子量と固有粘度分布から流体力学的半径を求めた。この解析手法は、アインシュタイン剛体球モデル、つまり、溶液中の分子流体力学的半径は分子量と固有粘度 (分子密度は逆比例) の積に比例することを利用してユニバーサルキャリブレーションした分析法<sup>3.18)</sup>である。流体力学的半径は、溶液中でのコロイド粒子の実際の大きさを反映しているため、分子量を流体力学的半径で置き換えることにより本系の粘度を表現できると思われる。“単位重量エマルション当たりの中和された酸量 × 流体力学的半径”に対して粘度をプロットした図をFig.3-11に示す。このように両者に密接な関係があり、粘度を予測する新たな指標となることがわかった。なお、流体力学的半径は密度から算出された値のため、“単位重量エマルション当たりの中和された酸量 × 流体力学的半径”は、“中和された酸のエマルション表面密度”と等価となる。

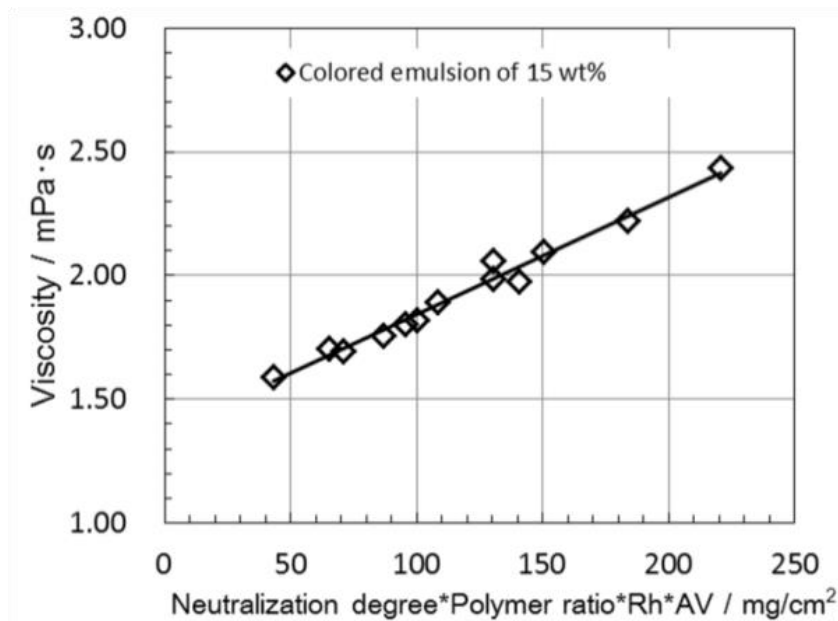


Fig.3-11 Relationship between effective neutralized surface acid density and viscosity of colored emulsions

### 3-3.5 転相乳化型着色エマルジョンと画像濃度との関係

プリントアウトした時の発色のメカニズムとして、インクが紙表面に着弾しインク組成物(保湿剤や界面活性剤など)が紙繊維間に浸透する過程で固液分離が生じ、染料が紙繊維上を染めると考えられている。そのため、着色エマルジョンそのものの乳化粒子径や濡れ広がり性が重要な役割を示すと考えられる。

一般的にポリマーで分散した顔料の画像濃度は表面官能基量と関係するといわれている<sup>3.8)</sup>ため、最初に中和度の違いによる影響を調べるためインク配合をしたが、インク安定性や吐出が十分に確保できず、安定な画質が得られなかった。次に、ポリマー量(60重量%はインク安定性が悪い)を変化させた着色エマルジョンと画像濃度との関係を示した(Fig.3-12)。図のように、ポリマー量を変えても普通紙での画像濃度は変わらなかった。続いて、紙への濡れ広がり性に影響すると考えられるポリマー分子量と画像濃度との関係を示した(Fig.3-13)。図のように、分子量を変えても普通紙の画像濃度は変わらなかった。そこで、ポリマーの親・疎水性に着目し、それを示す酸価と画像濃度との関係を求めたところ(Fig.3-14)、各普通紙で酸価が低いと画像濃度が低下し、酸価が高いと画像濃度が高くなることがわかった。また、印刷されたベタ部の表面を観察すると、酸価が低い着色エマルジョンほど紙表面にボイド(白抜け)面積が多く画像濃度ムラが発生していることが明らかとなった(Table 3-6)。高酸価ポリマーは水溶解性が高いため、インク配合に使用している水溶性溶媒(BTG、2-ピロリドン)がポリマー及び染料を溶解し、その溶解した液が繊維に染着することにより画像濃度が高くなったと考えられる。つまり、酸価が高い着色エマルジョンは、インク滴が紙に着弾後インク組成物(保湿剤や界面活性剤など)の紙への浸透が進み易く、紙表



層付近で固液分離して、水溶性溶剤濃度が高まった際に着色エマルション粒子が崩壊し易いために、溶解した染料が紙繊維をより均一に染着したことで画像濃度が高くなったと考えられる。

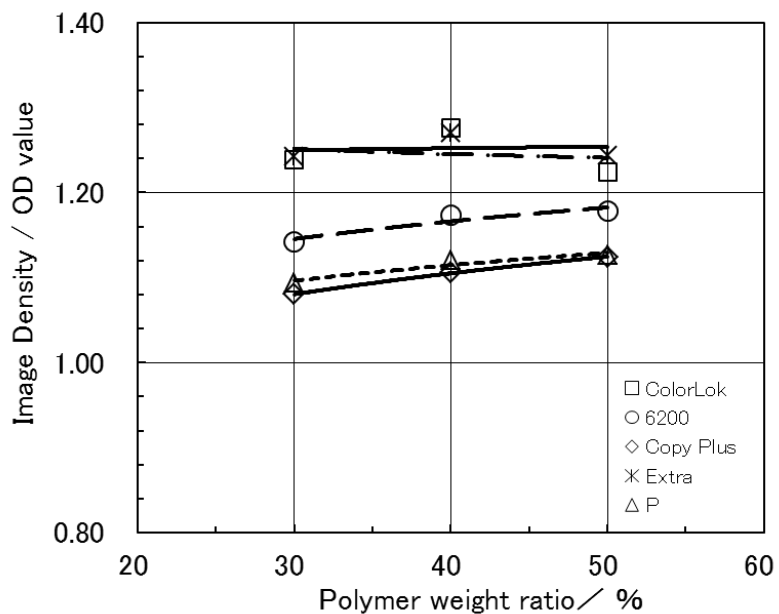


Fig.3-12 Relationship between polymer weight ratio and image density

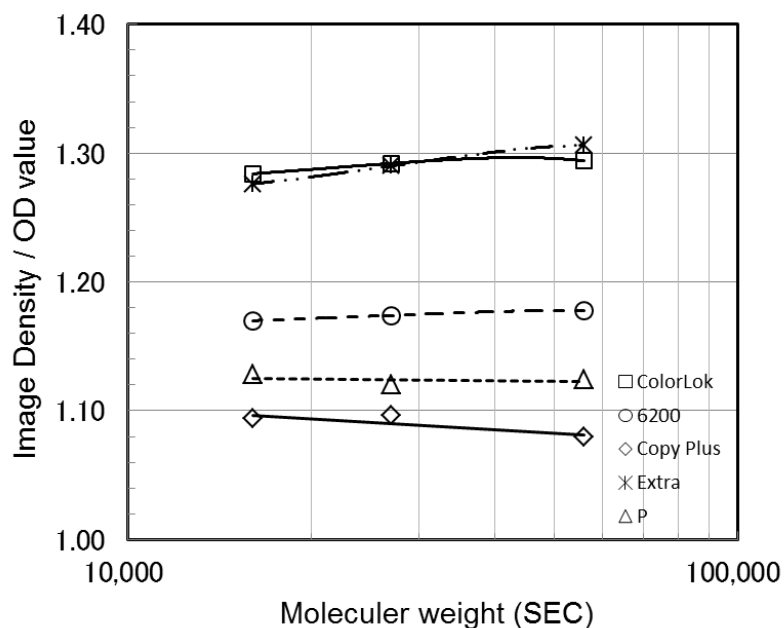


Fig.3-13 Relationship between molecular weight and image density

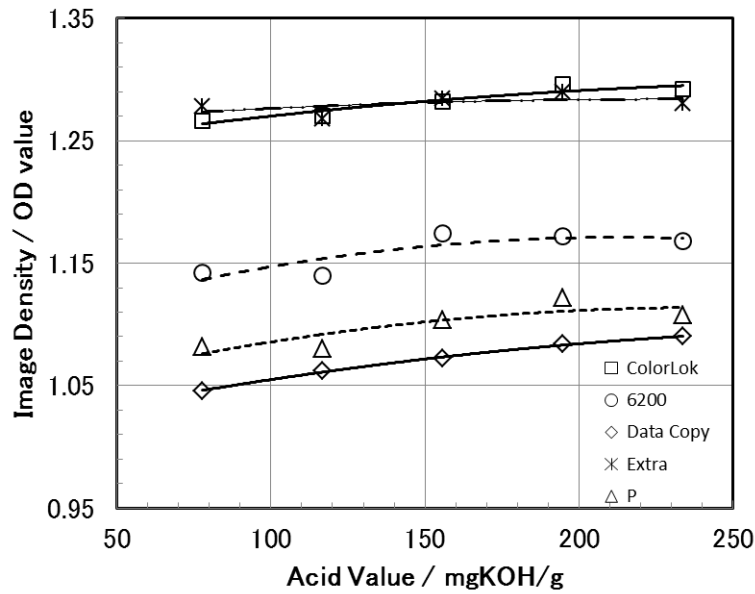
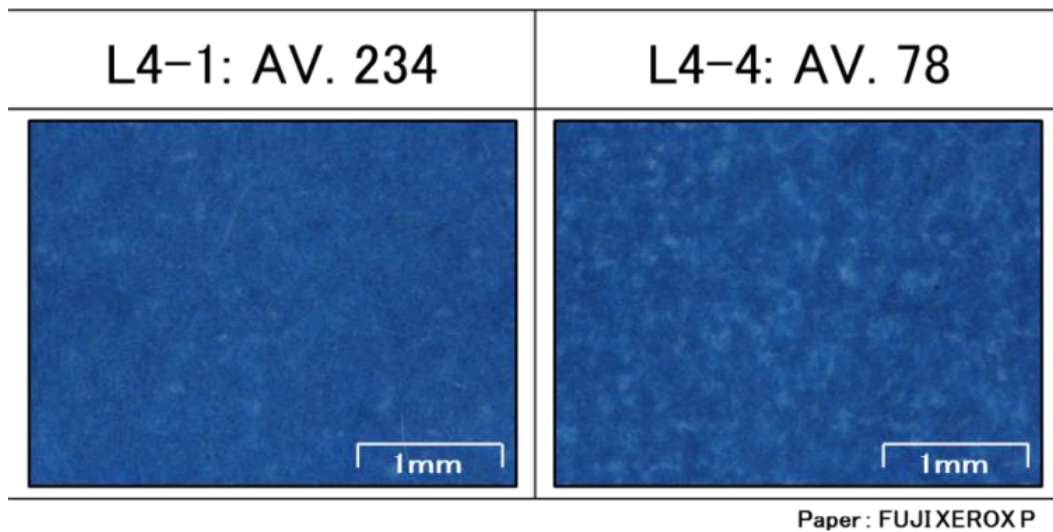


Fig.3-14 Relationship between polymer acid value and image density

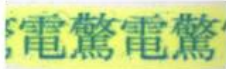
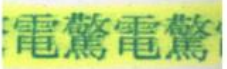



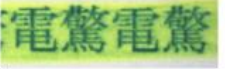

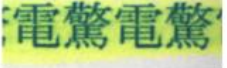
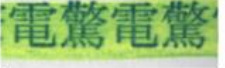
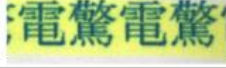


Table 3-6 Print image printed using the emulsion with different acid value



### 3-3.6 転相乳化型着色エマルジョンと耐擦性との関係(蛍光ペン擦り試験)









オフィスから(高速)軽印刷用に着色材が使用される場合、紙に対する耐擦性は非常に重要な要求性能となる。Table 3-7-1, 7-2に着色エマルジョンのポリマー量と耐マーカ性との関係を示した。表より、ポリマー量が少ないと耐マーカ性が低下することがわかった。Table 3-8-1, 3-8-2に着色エマルジョンのポリマー分子量と耐マーカ性との関係を示した。表より、分子量が高くなるとマーキングによる擦れ汚れ(スマッジ)が低減することがわかった。最後に、ポリマーの親・疎水性を示す酸価と耐マーカ性との関係を示した(Table 3-9-1, 3-9-2)。乳化ポリマーの親水性官能基が少ないと耐マーカ性が向上していることがわかった。

Table 3-7-1 Effects of polymer weight ratio on markings resistance

Paper:ColorLok			
Dye/Polymer	Rub.1st	Rub.5th	Rub.10th
L2-1: 40/60			
L2-2: 50/50			
L1-3: 60/40			
L2-4: 70/30			

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)

Table 3-7-2 Effects of polymer weight ratio on markings resistance

				Rub.10th
Paper Dye/Polymer	P	Smudge OD	ColorLok	Smudge OD
L2-1: 40/60		0.05		0.09
L2-2: 50/50		0.07		0.10
L1-3: 60/40		0.07		0.14
L2-4: 70/30		0.12		0.15

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)

Table 3-8-1 Effects of molecular weight on markings resistance

Paper:ColorLok

Molecular weight	Rub.1st	Rub.5th	Rub.10th
L1-3: 13,600			
L3-1: 15,600			
L3-2: 26,900			
L3-3: 56,300			

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)

Table 3-8-2 Effects of molecular weight on markings resistance

Rub.10th

Paper Molecular weight	P	Smudge OD	ColorLok	Smudge OD
L1-3: 13,600		0.11		0.14
L3-1: 15,600		0.07		0.14
L3-2: 26,900		0.07		0.13
L3-3: 56,300		0.06		0.11

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)

Table 3-9-1 Effects of acid value on markings resistance

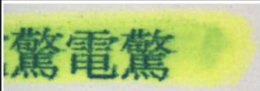
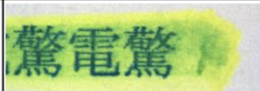
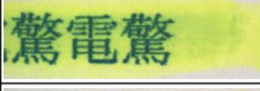
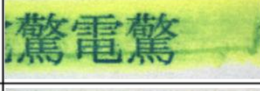


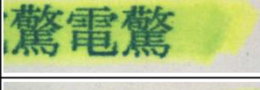


Paper:ColorLok

Acid Value	Rub.1st	Rub.5th	Rub.10th
L4-1: AV.234			
L3-3: AV.195			
L4-2: AV.156			
L4-3: AV.117			
L4-4: AV. 78			

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)

Table 3-9-2 Effects of acid value on markings resistance


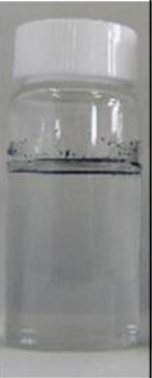


Rub.10th

Paper Acid Value	P	Smudge OD	ColorLok	Smudge OD
L4-1: AV.234		0.08		0.10
L3-3: AV.195		0.06		0.10
L4-2: AV.156		0.04		0.11
L4-3: AV.117		0.05		0.10
L4-4: AV. 78		0.03		0.10

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)

染料自体は水溶性溶剤(BTG、2-ピロリドン)に溶解し易いこと(Table 3-10)が分かったため、染料の多い着色エマルジョン(ポリマー量の少ないエマルジョン)では染料の露出により耐マーカ-性が低下したと考えられる。また、着色エマルジョンを乾燥させビヒクルで再溶解したときの状態を調べると(Table 3-11,12,13)、再分散し易いエマルジョンほど耐マーカ-性が劣ることがわかる。このことから、紙表面を蛍光ペンで擦るとエマルジョンのポリマーが蛍光ペンの溶媒に再溶解し、何回も擦られることによりポリマーの吸着量が減り、剥がれ易くなったと考える。これらのことから、耐マーカ-性を支配する因子は、染料が多い着色エマルジョンでは染料の溶解性、同じポリマー量の着色エマルジョンでは分子量とポリマーの親・疎水性を示す酸価が再分散性を支配すると考えられる。

Table 3-10 Solubility of various solvents

	Water	Glycerol	BTG	2-P
Solubility				

2-P : 2-Pyrrolidone

BTG : 2-[2-(2-Butoxyethoxy) ethoxy] ethanol



Table 3-11 Effects of polymer weight ratio on re-dispersion

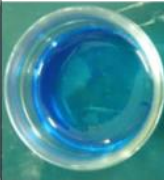
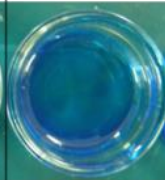
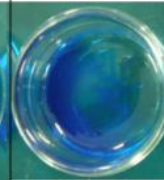
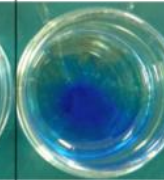
	L2-1 40/60 (Dye/Polymer)	L2-2 50/50	L1-3 60/40	L2-3 70/30
Re-dispersion time (min) 30				
Particle size after re-dispersion (%)	210	231	159	499

Table 3-12 Effects of molecular weight on re-dispersion

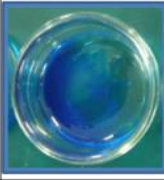
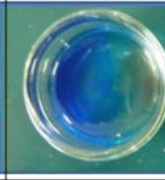
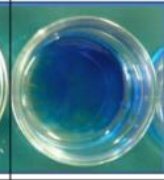
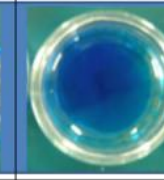
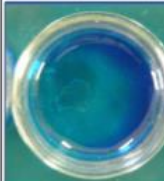
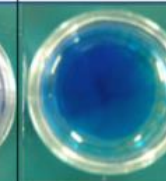
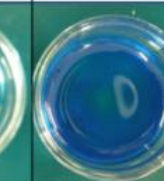
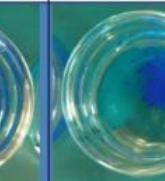
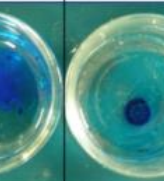
	L1-3 Mw 13,600	L3-1 Mw 15,600	L3-2 Mw 26,900	L3-3 Mw 56,300
Re-dispersion time (min) 30				
Particle size after re-dispersion (%)	159	160	134	230

Table 3-13 Effects of acid value on re-dispersion

	L4-1 AV.234	L3-3 AV.195	L4-2 AV.156	L4-3 AV.117	L4-4: AV. 78
Re-dispersion time (min) 30					
Particle size after re-dispersion (%)	166	230	248	674	Not dispersion

#### 3-4. 結論

本研究より、ポリマーを染料に内包させることにより水へ乳化させた着色エマルジョンの性能は、乳化に用いるポリマー自体の特性に大きく依存することがわかった。初期粘度は、ポリマーの絡み合いに関わるポリマー量、ポリマーの流体力学的半径、水和層の広がりに関わる中和度と酸価の4者の積、すなわち、中和された酸のエマルジョン表面密度量と高い相関があり、また、粒子径は分子量の影響を受けにくく、エマルジョンの中和表面官能基比率が乳化性の指標となることがわかった。着色エマルジョンを紙へ印字した後の画像濃度は、ポリマー量や分子量には影響されず、親・疎水性を表わす酸価に影響される。また、着色エマルジョンの再分散性とポリマー量、分子量と親・疎水性を示す酸価が耐マーカー性を支配することがわかった。

[著作権関連引用記述]

本章の記述の一部、また図表の一部は色材協会誌に掲載の原著論文[Takahashi 2015]から引用した。



### 第3章の参考文献

- 3.1) 藤江賀彦, 花木直幸, 藤原淑記, 田中成明, 野呂正樹, 立石桂一, 宇佐美研, 日比野明, 和値直孝, 田口敏樹, 矢吹嘉治: インクジェットインク用高耐候性シアン, マゼンタ染料技術の開発, FUJIFILM Research & Development, 31-37, No.54, (2009).
- 3.2) 斎藤夏風, 田口佳成, 田中真人: 分散重合による着色ミク로스フェアの調製, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 71, [4], 232-238, (1998).
- 3.3) 小林悟, 田口佳成, 田中真人: ミニエマルジョン重合による染料含有ナノ粒子の調製, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 78, [6], 260-264, (2005).
- 3.4) M. Takasu, T. Shiroya, K. Takeshita, M. Sakamoto and H. Kawaguchi: Preparation of colored latex containing oil-soluble dyes with high dye content by miniemulsion polymerization, *Colloid and Polymer Science*, May 13, 119-126 (2003).
- 3.5) 佐藤俊之: “インクジェットプリンターの応用と材料”, シーエムシー出版, 17, pp.148-154, (2002).
- 3.6) 新井啓哲, 中田英尚: 水性インキ用自己分散顔料の特性に及ぼす原料カーボンブラックの物性の影響, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 75, [3] 100-105, (2002).
- 3.7) 野口弘道, 細田徹: インクジェットにおける顔料の微粒子分散, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 69, [12] 855-866, (1996).
- 3.8) 高橋茂樹: 水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 85, [7], 271-278, (2012).
- 3.9) 安井健悟: インクジェット用顔料インクにおける顔料分散, 日本画像学会誌, 38, pp.195-202, (1999).
- 3.10) 原田寛, 井上定広: マイクロカプセル化顔料ジェットインク, 日本画像学会誌, 41, pp.179-184, (2002).
- 3.11) 堤武弘: マイクロカプセル顔料のインクジェット用途への応用, 日本画像学会誌, 45, pp.451-456, (2006).
- 3.12) M. Antonietti, K. Landfester: Polyreactions in miniemulsions, *Progress in Polymer Science*, 27, [4] 689-757 (2002)
- 3.13) 川口正剛: ポリマー微粒子の合成と物性 *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 80, [11], 462-476, (2007).
- 3.14) USP, 5,741,591.
- 3.15) T. Tsutsumi, M. Sawada, and Y. Nakano: Polymer Emulsion-Based Ink Jet Colorant and Ink, *IS & T's NIP15*, 133-136, (1999).
- 3.16) 特開 2006-528098, 2008-63500
- 3.17) 旭テクネイオン株式会社: マルバーン・マルチ検出器 GPC 製品紹介, 2015 年度版

3.18) JIS K 7252-2: プラスチック-サイズ排除クロマトグラフィーによる高分子の平均分子量及び分子量分布の求め方 ー第 2 部:ユニバーサルキャリブレーション法,  
*Japanese Industrial Standards Committee* , (2008)

## 第4章 水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響

### 4-1. 緒言

本章では、高分子ポリマーの中和率、ポリマー量、分子量や親・疎水性比率を変えた場合の高分子分散顔料の保存安定性、画像濃度、耐擦性などに与える影響について検討<sup>4.1,4.2)</sup>した。

### 4-2. 高分子分散顔料の分散体設計

本章では、顔料として銅フタロシアニン (Pigment Blue 15:3)、分散ポリマーとしてスチレン-アクリル酸共重合体を用いて検討した。分散安定性は、顔料表面にポリマーを吸着させ、静電的斥力により分散体同士の凝集を防ぐことを考えた。まず最初に分散条件を設定し、中和率、ポリマー量 (顔料とポリマー比率)、分散ポリマーの分子量が分散顔料に及ぼす影響を調べた。最後に、高分子ポリマーの水和層の広がりを示す親・疎水バランスを検討した。また、得られた高分子分散顔料の物性とプリントアウトされた画像を評価した。

- (a). 中和率の違いによる影響
- (b). ポリマー量の影響
- (c). ポリマー分子量の影響
- (d). 高分子ポリマーの親・疎水性の影響

### 4-3. 結果と考察

#### 4-3.1 高分子分散顔料の物性

第2章で述べた方法で得られた高分子分散顔料の物性をTable 4-1, 2, 3, 4, 5 に示した。その分散体を用いてインク化し、プリントアウトされた画像を評価した。

Table 4-1 Properties of polymer-dispersed pigments with different particle size

(Particle size)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L1-1 (186nm)	3.76	46	10.2	186	612	27500
L1-2 (177nm)	3.69	46	10.5	177	615	31900
L1-3 (115nm)	2.69	45	10.6	115	613	32500
L1-4 (77nm)	2.36	48	10.6	77	612	32500

Table 4-2 Properties of polymer-dispersed pigment with neutralization ratio

( Neutralization ratio)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L4-1 (N100)	2.20	48	10.3	83	612	31200
L4-2 (N80)	1.99	49	8.8	91	612	31300
L4-3 (N60)	1.85	49	8.1	113	614	32800
L4-4 (N40)	1.79	50	7.9	130	615	32200

Table 4-3 Properties of polymer-dispersed pigment with polymer weight ratio

(Pigment/Polymer)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L5-1(80/20)	1.79	56	9.9	78	613	44500
L5-2(70/30)	1.99	49	10.1	74	612	38800
L4-1(60/40)	2.20	48	10.3	83	612	31200

Table 4-4 Properties of polymer-dispersed pigments with different molecular weight

(Molecular weight)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L2-1 (16,000)	2.22	46	10.7	78	611	31600
L1-4 (26,000)	2.36	48	10.6	77	612	32500
L2-2 (26,000)	3.06	50	10.8	82	611	32800
L2-3 (66,000)	3.22	50	11.3	80	611	33200

Table 4-5 Properties of polymer-dispersed pigments with different acid value

(Acid value)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L3-1 (AV;234)	4.21	50	11.8	85	611	31600
L2-3 (AV;156)	3.22	50	11.3	80	611	33200
L3-2 (AV;156)	2.65	57	11.0	95	612	31900
L3-3 (AV;117)	2.51	63	10.7	103	613	32500
L3-4 (AV; 78)	2.13	72	11.0	109	613	32200

#### 4-3.2 高分子分散顔料の諸物性の経時変化

インクジェット用インクでは長期間の安定性(保存安定性)が不可欠である。これらのインクの保存安定性には高分子分散顔料の物性が大きく関係すると考えられている。そこで、分散した高分子分散顔料の物性の経時変化(60°C、1週から12週)を測定し、結果を Table 4-6に示した。インクジェット色材に求められる安定性は、初期物性に対して変化率が±10%以内と判断している。

##### 4-3.2.1 粘度の経時変化

分散粒子径の大きい分散体(L1-1, L1-2)は、12週で増粘傾向にある。中和率、ポリマー量や分子量による安定性への影響はほとんどなく、初期から12週までほぼ一定であった。酸価が低い分散体(L3-3, L3-4)では、初期と比較して1週後粘度が低下していた。しかし、その後の粘度、変化は少なく、安定していた。

##### 4-3.2.2 分散体の粒径の経時変化

分散体の粒子径が大きい(L1-1, 2)ものは、初期と比較して1週後に増大する傾向を示した。しかし、その後小さくなった。その原因は、物理的に凝集していた顔料が加熱により解されたためと考える。分散粒子径が140nm以下の分散体では初期から12週までほぼ一定であった。

##### 4-3.2.3 表面張力の経時変化

高分子分散顔料の表面張力は初期から12週までほぼ一定であった。この分散体では、表面張力に影響を及ぼす物質の水への溶出がほとんどないため影響しなかったと考えられる。

##### 4-3.2.4 pHの経時変化

全ての分散体において初期pHより低下する傾向にあった。初期pH値より1週後以降のpH値が低下した原因は、顔料に付着しているポリマーの塩生成基(カルボン酸)が表面にマイグレーション、或いは顔料からの溶出による影響と考えられる。

##### 4-3.2.5 吸光度測定(分光吸光度計)

これらの高分子分散顔料は加温試験で12週までほぼ一定であり、熱に安定な顔料分散体であることが分かった。

##### 4-3.2.6 電気伝導度の経時変化

これらの高分子分散顔料は時間の経過と共に電気伝導度が増加する傾向になった。これは、pHの低下とともに顔料の表面あるいは内部から何らかの電解質が溶出したと考えられる。

##### 4-3.2.7 遠心分離法による分散体の安定性測定(遠分安定性)

顔料は染料と異なり比重が大きいため、長期間の保存により沈降する可能性がある。インクジェット用インクの場合、沈降によりノズルが閉塞する可能性が高いため、保存安定性は非常に重要である。そこで、遠心分離法により加速試験を行った。沈降速度は、ストークスの式に示されるように、密度(比重)、粘度、分散粒子径などに関係がある。本実験で得られた高分子分散顔料は比重が一定と考えられ、粘度が低いと沈降残渣率が多くなる傾向になった。また、分散粒子径(L1-1,2,3,4)の大きさの違いには影響していないことがわかった。中和率が20%になると安定性が著しく低下(51%)することがわかった。これは、分散に寄与する塩生成基が少なく静電反撥力

が小さくなり、安定性が低下したと考えられる。ポリマー組成から考察すると、ポリマー量や分子量の違いによる影響は少なく、酸価の高い親水性ポリマーは安定性が高く、疎水的になると低下することがわかった。しかし、ポリマーAV値が156の分散体(L3-2)は、安定性が著しく低下している。このポリマーを乳化したときの分散状態を調べると Fig. 4-1 になる。これは、酸価の高い(L3-1,L2-3)ポリマーは中和すると溶解状態になり、酸価の低い(L3-3,L3-4)ポリマーでは中和したときに分散状態になるが、L3-2 のポリマーは溶解から分散の中間的な性質を示すため顔料表面の吸着状態が不安定になり、凝集しやすく安定性が低下したと考えられる。

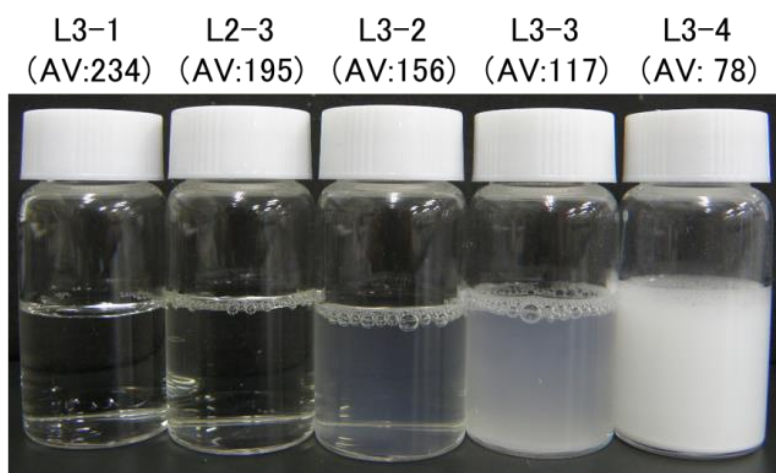


Fig.4-1 Emulsified state

Table 4-6 Stabilities of properties of polymer-dispersed pigments with time

Measurement	Time (day)	L1-1	L1-2	L1-3	L1-4	L4-1	L4-2	L4-3	L4-4	L5-1	L5-2	L2-1	L2-2	L2-3	L3-1	L3-2	L3-3	L3-4	
		Neutralized rate	100	100	100	100	100	80	60	40	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		Polymer rate	60	60	60	60	60	60	60	60	80	70	60	60	60	60	60	60	60
		Polymer no. Mw	P1-2	P1-2	P1-2	P1-2	P1-1.1	P1-1.1	P1-1.1	P1-1.1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-3	P1-4	P2-1	P2-2	P2-3	P2-4
AV	26,000	26,000	26,000	26,000	13,400	13,600	13,600	13,600	13,400	13,400	13,400	52,000	66,000	82,000	54,000	59,000	63,000		
Viscosity (mPa·s)	initial	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195	234	156	117	78	
	7	2.23	2.21	1.88	1.76	1.66	1.54	1.55	1.51	1.49	1.54	1.66	2.17	2.28	2.94	1.91	1.85	1.77	
	14	2.26	2.20	1.88	1.76	1.64	1.57	1.54	1.52	1.49	1.55	1.64	2.11	2.26	2.80	1.80	1.73	1.64	
	28	2.23	2.15	1.87	1.75	1.67	1.58	1.55	1.49	1.54	1.57	1.64	2.15	2.21	2.87	1.82	1.77	1.73	
	84	2.20	2.20	1.86	1.77	1.58	1.57	1.54	1.49	1.45	1.49	1.66	2.17	2.24	2.88	1.85	1.78	1.66	
Mean diameter (nm)	initial	2.45	2.53	1.83	1.83	1.62	1.54	1.52	1.44	1.53	1.50	1.64	2.14	2.30	2.76	1.95	1.63	1.54	
	7	180	164	110	70	83	91	113	130	78	74	76	77	77	83	94	102	115	
	14	192	177	113	73	85	91	116	134	73	76	77	78	78	81	98	104	111	
	28	184	181	112	71	84	87	116	134	76	73	78	78	78	79	97	97	111	
	84	184	173	110	74	83	91	113	136	76	76	78	77	76	79	94	106	113	
Maximum diameter D90 (nm)	initial	175	164	110	72	82	91	119	133	75	75	76	74	79	83	93	106	115	
	7	350	316	211	110	133	140	186	226	141	126	135	143	151	154	188	208	253	
	14	315	332	212	129	171	164	201	228	145	117	122	146	134	148	197	198	193	
	28	329	315	201	139	166	148	202	231	132	145	137	140	147	151	191	174	230	
	84	370	306	224	136	151	163	199	235	160	115	124	134	146	148	160	199	219	
pH	initial	360	314	202	140	159	136	174	191	123	146	141	144	154	146	170	206	230	
	7	10.1	10.3	10.1	10.2	10.1	8.9	8.1	7.7	9.8	9.8	10.0	10.2	11.0	11.7	10.6	10.5	10.6	
	14	10.0	10.2	10.3	10.1	9.9	8.7	8.0	7.6	9.7	9.7	10.4	10.3	10.9	11.5	10.1	10.5	10.7	
	28	9.9	10.1	10.2	10.1	9.8	8.7	8.0	7.6	9.6	9.6	10.3	10.4	11.0	11.5	10.1	10.7	10.9	
	84	9.9	10.0	10.1	9.9	9.8	8.6	8.0	7.6	9.6	9.7	10.2	10.2	10.7	11.4	10.0	10.6	10.9	
Electric conductivity (mS/cm)	initial	9.5	9.8	9.8	9.7	9.8	8.5	7.9	7.5	9.6	9.7	9.9	9.9	10.3	11.1	9.8	10.3	10.6	
	7	5.37	5.32	5.40	6.07	5.98	4.37	2.99	1.88	2.80	4.10	6.03	5.23	5.16	6.63	3.63	2.60	1.77	
	14	5.55	5.37	5.47	6.13	5.92	4.42	2.03	1.82	2.73	4.02	6.18	5.19	5.19	6.56	3.69	2.82	1.95	
	28	5.60	5.43	5.52	6.21	5.84	4.39	3.09	2.06	2.76	4.09	6.21	5.20	5.18	6.54	3.65	2.79	1.94	
	84	5.59	5.54	5.67	6.21	5.87	4.41	3.13	2.08	2.74	4.03	6.20	5.20	5.22	6.58	3.71	2.85	1.91	
Surface tension (mN/m)	initial	5.59	5.57	5.67	6.22	5.97	4.50	3.22	2.19	2.31	4.18	6.24	5.21	5.20	6.30	3.78	2.88	1.94	
	7	49	48	50	49	49	50	51	52	59	53	48	50	50	53	56	64	73	
	14	47	48	47	47	48	49	49	51	57	52	47	50	49	52	56	63	69	
	28	48	48	48	47	48	50	50	51	56	52	46	49	51	52	54	62	69	
	84	49	49	49	49	49	49	50	51	56	52	48	52	53	53	55	65	70	
Peak Wavelength of pigment (nm)	initial	46	47	47	47	49	48	49	50	56	51	46	50	49	50	56	62	68	
	7	619	615	613	612	612	612	614	615	612	612	612	612	612	611	612	613	613	
	14	618	616	613	611	612	612	614	615	612	612	612	612	612	611	612	613	613	
	28	618	616	613	611	613	612	613	615	612	612	611	611	611	611	613	613	613	
	84	618	616	612	611	613	612	614	615	612	612	612	612	611	611	612	613	613	
Weight absorbance	initial	617	616	613	611	613	611	613	615	611	611	612	612	612	612	613	613	614	
	7	29400	30600	32300	29900	31200	31300	32800	32200	44500	38900	31700	32800	33000	31600	32200	32000	32600	
	14	29600	30800	32500	30000	31300	31300	32700	32100	44500	39000	31700	32900	33300	31800	32200	32200	32800	
	28	29600	30800	32400	30200	31100	31500	32600	32300	44400	38900	31700	32900	33200	31800	32000	32200	32500	
	84	29600	30800	32500	30100	31200	31400	32700	32200	44600	38900	31700	32900	33200	31900	32000	32100	32600	
Settling ratio (%)	initial	26800	30800	32600	30100	31200	31500	32800	32300	44600	39100	31800	32900	33300	31800	32100	32200	32700	
		100	100	99	99	96	97	98	99	96	97	95	100	100	100	79	96	90	

### 4-3.3 高分子分散顔料の物性と高分子ポリマーの物性との関係

#### 4-3.3.1 高分子ポリマーの物性と高分子分散顔料の物性との関係(粒子径、中和率)

まず、同一高分子ポリマーを用いて機械的条件を変更(高压分散時の圧力を50, 70, 100, 150MPa)して顔料を分散したときの粒子径と粘度を確認した。Fig.4-2より、微粒化に伴い分散粘度が低くなることがわかった。これは、顔料分散体が安定化し粒子間相互作用が小さくなるため粘度が低下していると考えられる。この結果を基に微粒化しやすい分散条件を設定(150MPa)して以下の検討を行った。

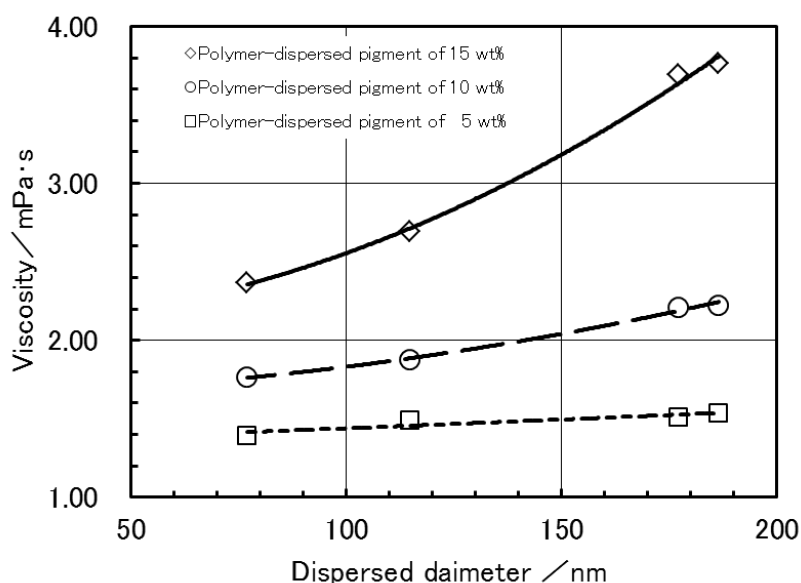


Fig.4-2 Relationship between particle size and viscosity of polymer-dispersed pigments

次に、ポリマーの塩生成基(カルボン酸)を中和する水酸化ナトリウム量の影響を確認した。Fig.4-3より、中和度が高まると高分子分散顔料の粘度が高くなることがわかった。また、Fig.4-4より中和度が高まると高分子分散顔料の粒子径が小さくなることがわかった。中和したカルボン酸量が増えると水中でポリマー鎖が広がり、粒子間相互作用が大きくなるため粘度が高くなると考えられる。また、中和カルボン酸量が多いと粒子間の静電反撥が増すことによって分散し易くなり、微粒化が進んだと考えられる。中和率20%は安定性を確認する工程(遠心分離法)で沈降率が51%となり、未中和では分散できなかった。



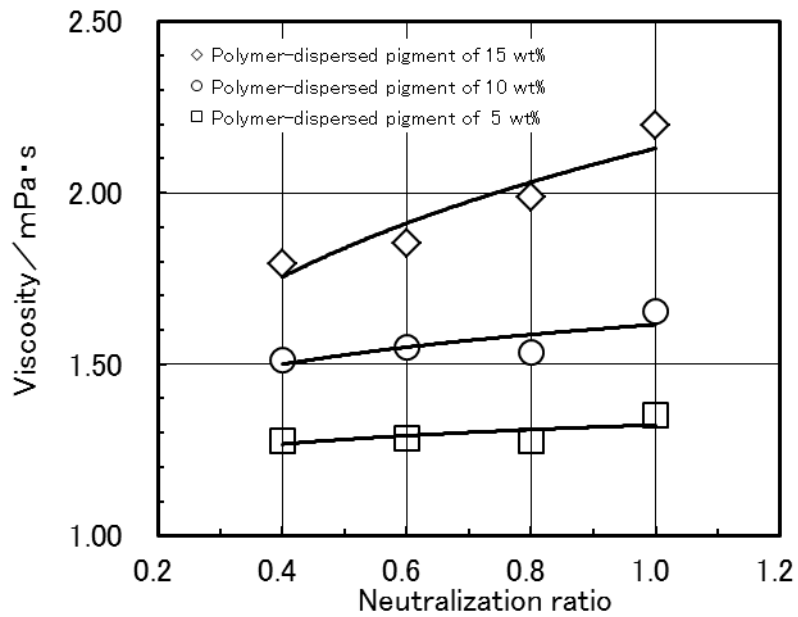


Fig.4-3 Relationship between neutralization ratio and viscosity of polymer-dispersed pigments

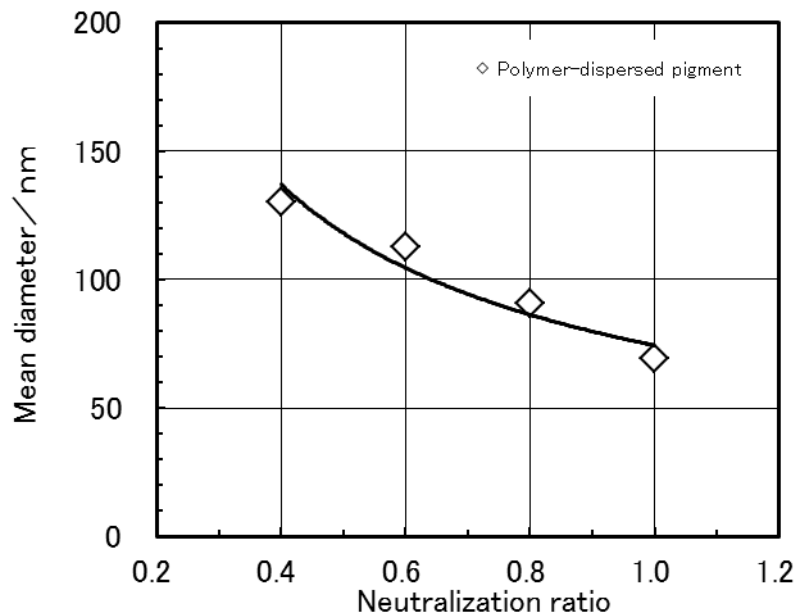


Fig.4-4 Relationship between neutralization ratio and particle size of polymer-dispersed pigments

#### 4-3. 3. 2 高分子ポリマーの物性と高分子分散顔料の物性との関係(ポリマー量)

高分子分散顔料を構成するポリマー量(顔料とポリマー比率)の影響を確認した。ポリマー量が増えると塩生成基が水中で広がり、分散体の粘度が高くなるといわれている。本検討における高分子分散顔料での傾向をFig.4-5, 6に示した。高分子分散顔料の初期粘度はポリマー量が多くなるほど増加した。粒子径はポリマー量の影響を受けにくい傾向にある。粘度については、ポリマー

量が多くなると塩生成基が増え水中でポリマー鎖が広がった状態になるため、粒子間距離が短くなりポリマーの絡み合いも加わり粘度が高くなったと考える。また、ポリマー量は分散に寄与する塩生成基量を示すが、本分散系では粒子径に大きく影響しないことが分かった。これは、顔料分散に必要なポリマー量が過剰にあり、分散粒子径に影響しないと考えられる。

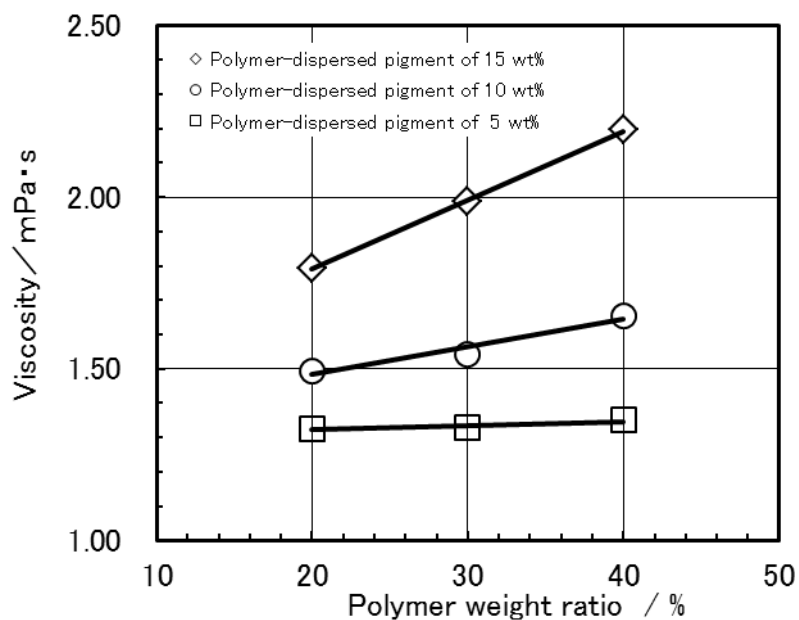


Fig.4-5 Relationship between polymer weight ratio and viscosity of polymer-dispersed pigments

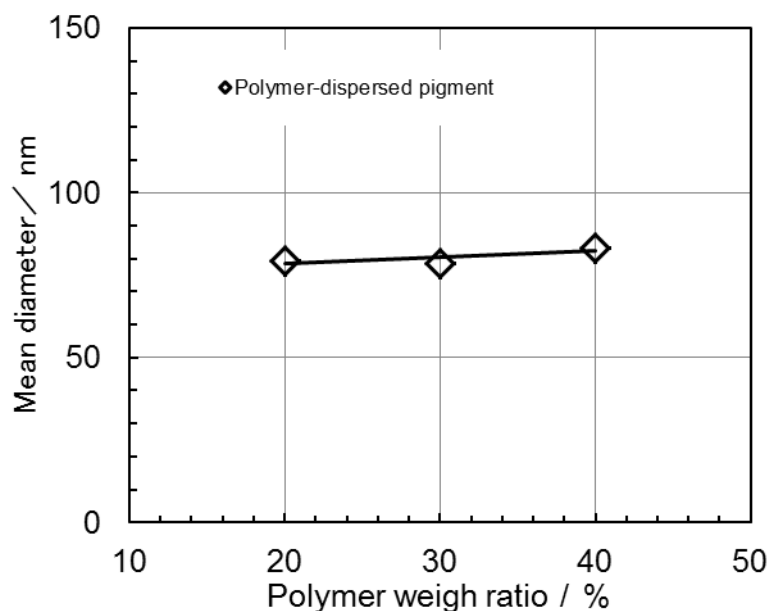


Fig.4-6 Relationship between polymer weight ratio and particle size of polymer-dispersed pigments

### 4-3. 3. 3 高分子分散顔料の物性と高分子ポリマーの物性との関係(分子量)

顔料分散体の粘度は重要な物性である。特に初期粘度はインク配合時にどれくらいマージンを取れるかに関わる重要な因子といわれている。一般に高分子ポリマーは、高分子量になると固有粘度が高くなり、顔料表面でポリマーが広がり、分散体の粘度が高くなるといわれている。そこで、本検討における高分子分散顔料も同様な傾向を示すか、初期粘度とポリマー分子量の関係を検討した。その結果をFig.4-7, 8に示した。高分子分散顔料の初期粘度は分子量( $\overline{M}_w$ )が高くなるほど増加した。これは、分子量が大きくなると顔料表面でポリマーが広がり、粒子間距離が短くなるためと考えられる。また、分子量が大きいと水中でポリマー鎖が広がった状態で顔料に吸着するため、ポリマーの絡み合いが生じ粘度が高くなったと考える。粒子径はポリマー分子量の影響を受けにくいことがわかった。分子量を変えたポリマーは酸価が一定のため、分散に寄与する塩生成基量が同じになり、粒子径が変わらなかったと考えられる。インクジェットインクは、粘度が増加すると吐出速度が低下する問題があるので、粘度のみに限定すれば分子量の小さいポリマーを選択する必要がある。

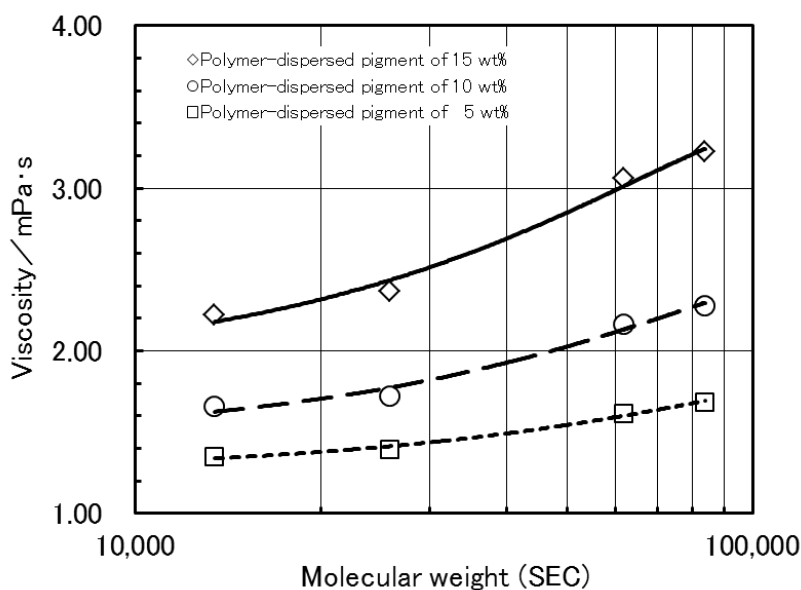


Fig.4-7 Relationship between molecular weight and viscosity of polymer-dispersed pigments

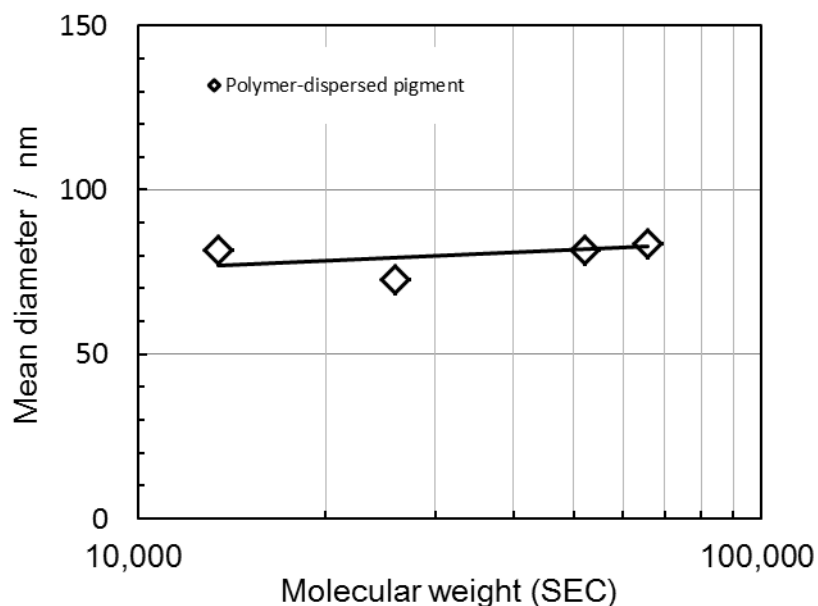


Fig.4-8 Relationship between molecular weight and particle size of polymer-dispersed pigments

#### 4-3. 3. 4 高分子分散顔料の物性と高分子ポリマーの物性との関係(塩生成)

ポリマーの酸価が大きくなる、すなわち塩生成基が多くなると、分散ポリマーが水中へ広がり、粘度・表面張力に影響すると考えられる。そこで、初期粘度と酸価の関係を検討した。その結果を Fig.4-9 に示した。高分子分散顔料の初期粘度は、酸価が高くなると高くなった。これは、親水性が高くなる、つまり顔料表面に付いたポリマーの親水基(表面積当たりのカルボン酸塩)が多くなり、ポリマーが水中に広がるため絡み合いが生じ、粘度が高くなったと考えられる。逆に、酸価が低いとカルボン酸塩が少なく粒子間相互作用が小さくなるため、粘度が低くなったと考えられる。酸価が低い高分子ポリマーで分散した場合、粒子径が大きくなる傾向にある (Fig.4-10)。これは、分散力を一定にしているため、分散させるための分散基が少ない理由から分散が進行しにくくなったと考えられる。また、表面張力と酸価の関係を Fig.4-11 に示した。酸価が低いと表面張力に寄与する溶解するポリマーが少なくなるため、表面張力が高くなったと考えられる。

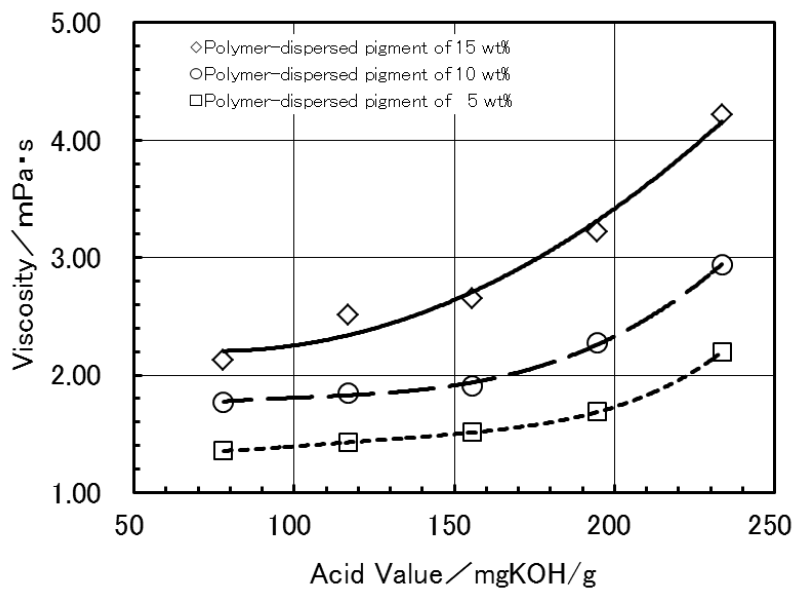


Fig.4-9 Relationship between polymer acid value and viscosity of polymer-dispersed pigments

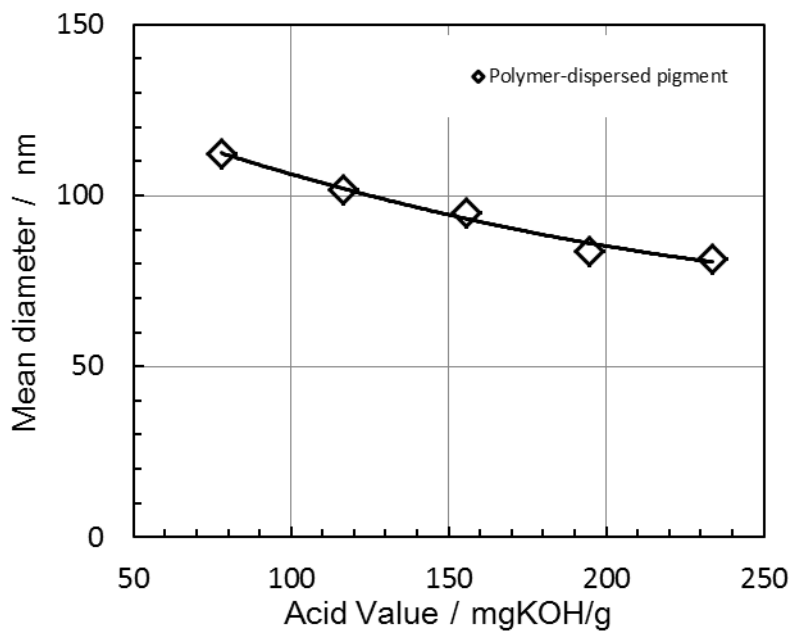


Fig.4-10 Relationship between polymer acid value and particle size of polymer-dispersed pigments

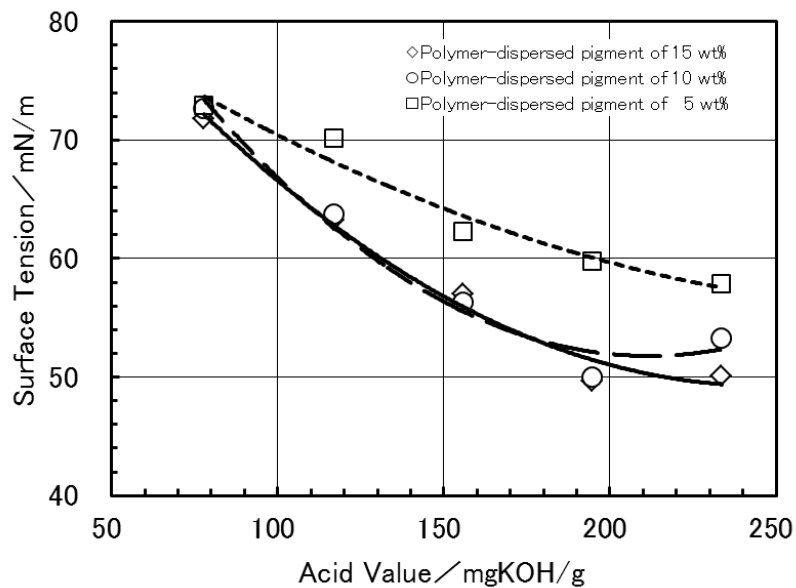


Fig.4-11 Relationship between polymer acid value and surface tension of polymer-dispersed pigments

#### 4-3.4 高分子分散顔料と画像濃度との関係

印刷物にとって画像濃度は重要であり、ポリマーで分散した顔料では、画像濃度は表面官能基量と関係するといわれている。顔料インクの場合、画像濃度は、インクが紙表面に着弾しインク組成物(保湿剤や界面活性剤など)が紙繊維間に浸透して固液分離を生じ、顔料分散体が紙繊維上に残る量によって決まると考えられている。そのため、顔料分散体そのものの分散粒子径や紙への濡れ広がり重要な役割を示すと考えられる。最初に粒子径の影響を調べた。Fig.4-12-1, 4-12-2に分散体の平均粒子径および最大粒子径(D90)と画像濃度の関係を示した。各普通紙で平均粒子径および最大粒子径(D90)が大きくなると、特定の普通紙を除いて画像濃度が若干高くなる傾向にあることがわかった。

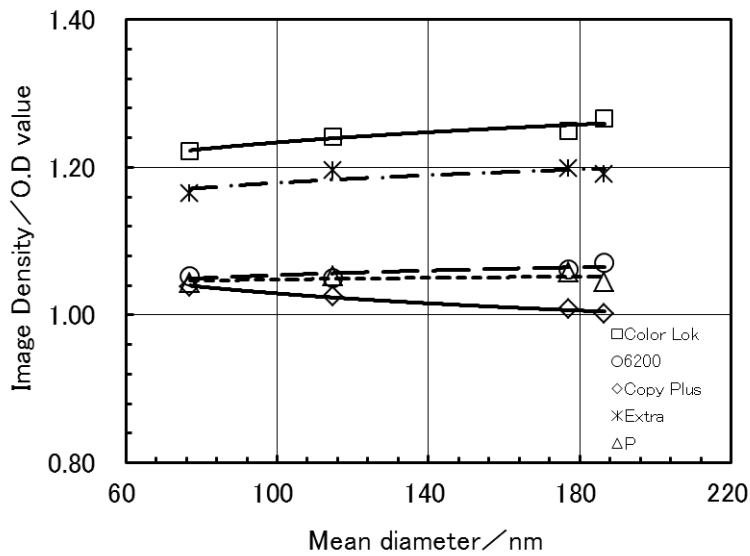


Fig.4-12-1 Relationship between particle size and image density

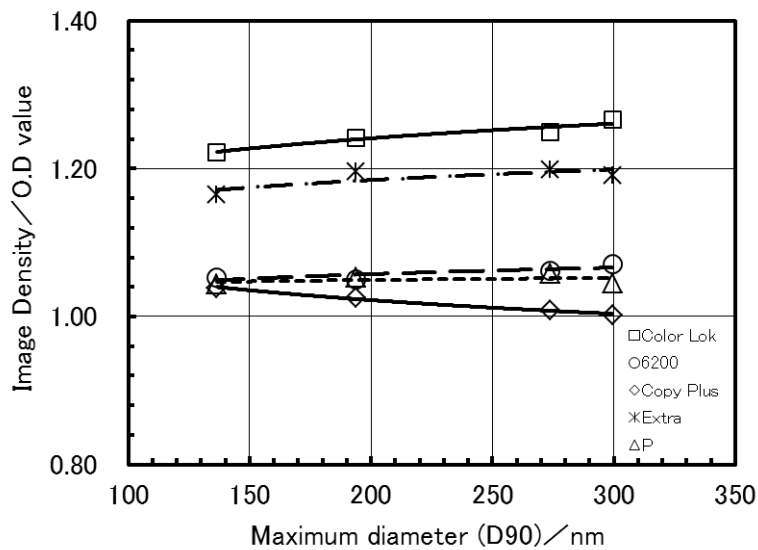


Fig.4-12-2 Relationship between particle size and image density

次に、紙への濡れ広がり度合を左右すると考えられるポリマーの中和度、ポリマー量、ポリマー分子量、およびポリマーの親・疎水性の影響を検討した。中和率と画像濃度との関係を求めたところ、各普通紙で中和度が高くなると画像濃度が低下し、中和度が低いと画像濃度が高くなることわかった (Fig.4-13)。また、印刷されたベタ部の断面を観察すると、中和度が低い高分子分散顔料ほど紙表面に多く留まっていることがわかった (Table 4-7)。一方、ポリマー量やポリマー分子量を変えたところ、各々の普通紙において画像濃度は変わらなかった (Fig.4-14, Fig.4-15)。

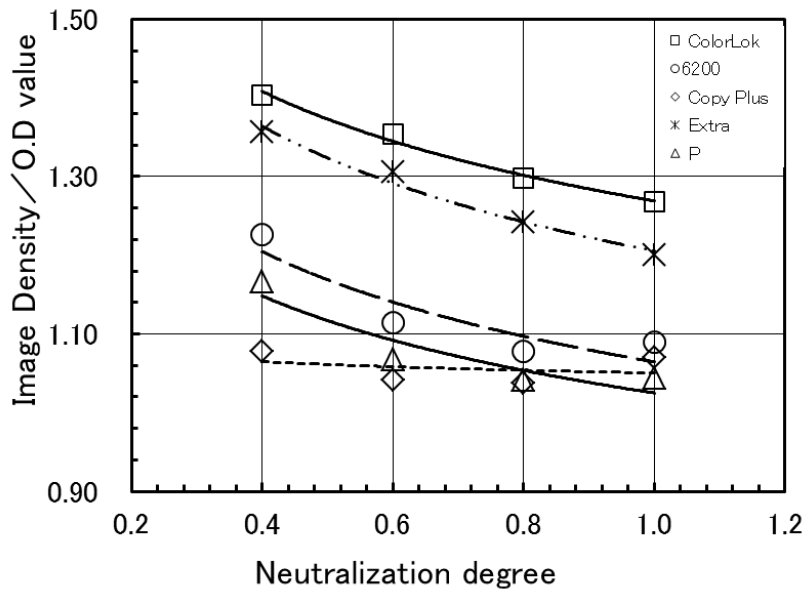


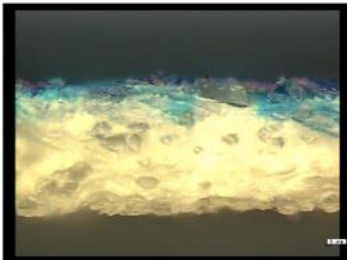


Fig.4-13 Relationship between neutralization ratio and image density

Table 4-7 Cross sectional view of inkjet printed papers

L4-1 N100	L4-3 N60	L4-4 N40
		

Paper : Color Lock



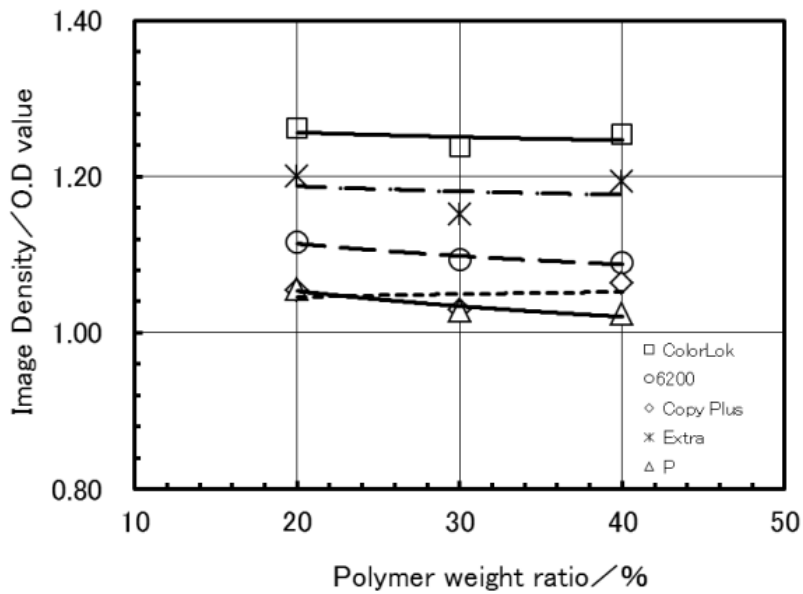


Fig.4-14 Relationship between polymer weight ratio and image density

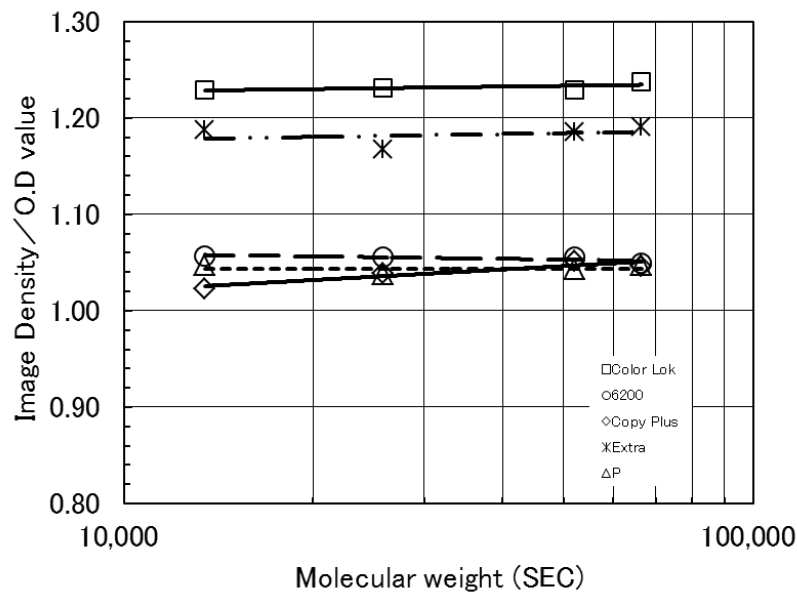


Fig.4-15 Relationship between molecular weight and image density

最後に、ポリマーの親・疎水性を示す酸価と画像濃度との関係を求めたところ (Fig.4-16)、各普通紙で酸価が高いと画像濃度が低下し、酸価が低いと画像濃度が高くなることがわかった。また、印刷されたベタ部の断面を観察すると、酸価が低い高分子分散顔料ほど紙表面に多く留まっていることがわかった (Table 4-8)。画像濃度を高くするためには、インクの紙への濡れ広がり面積を大きくすることと顔料を表層に多く留めることが重要である。今回の検討では白抜けのないベタ印字時の画像濃度を測定しているため、紙表層に留まった量が画像濃度に寄与していると考えられ、

中和度を低くする、あるいは、酸価を低くする、つまり、顔料をより疎水的にすることが有効であった。これらのことから、中和度が低い、あるいは、酸価が低い高分子分散顔料はインク滴が紙に着弾後インク組成物の紙への浸透が進み、高分子分散顔料の拡散速度が遅いため表層付近の溶液(粒子)濃度が内部よりも高くなった(固液分離)時、疎水性粒子の微凝集(不動化<sup>4,3</sup>)がより起こりやすくなるため紙表面に顔料が多く留まり、その結果、画像濃度が高くなったと考えられる。

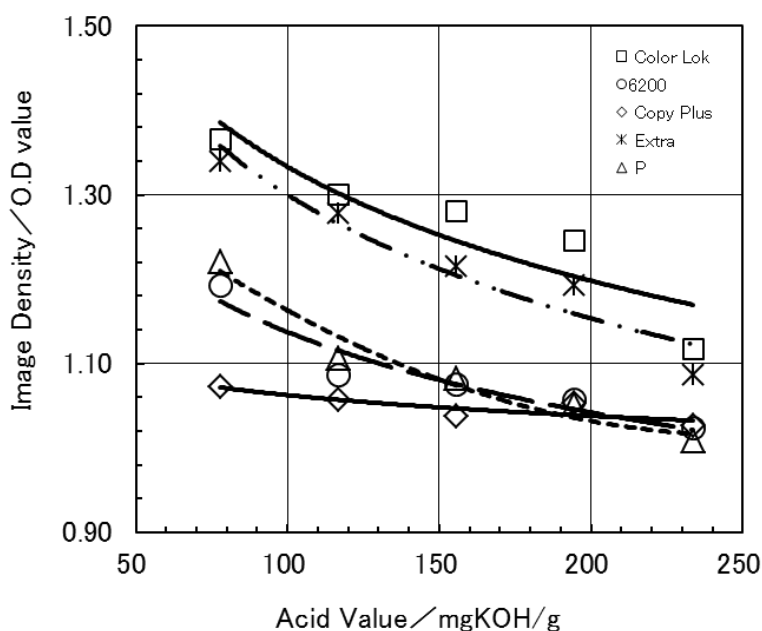


Fig.4-16 Relationship between polymer acid value and image density

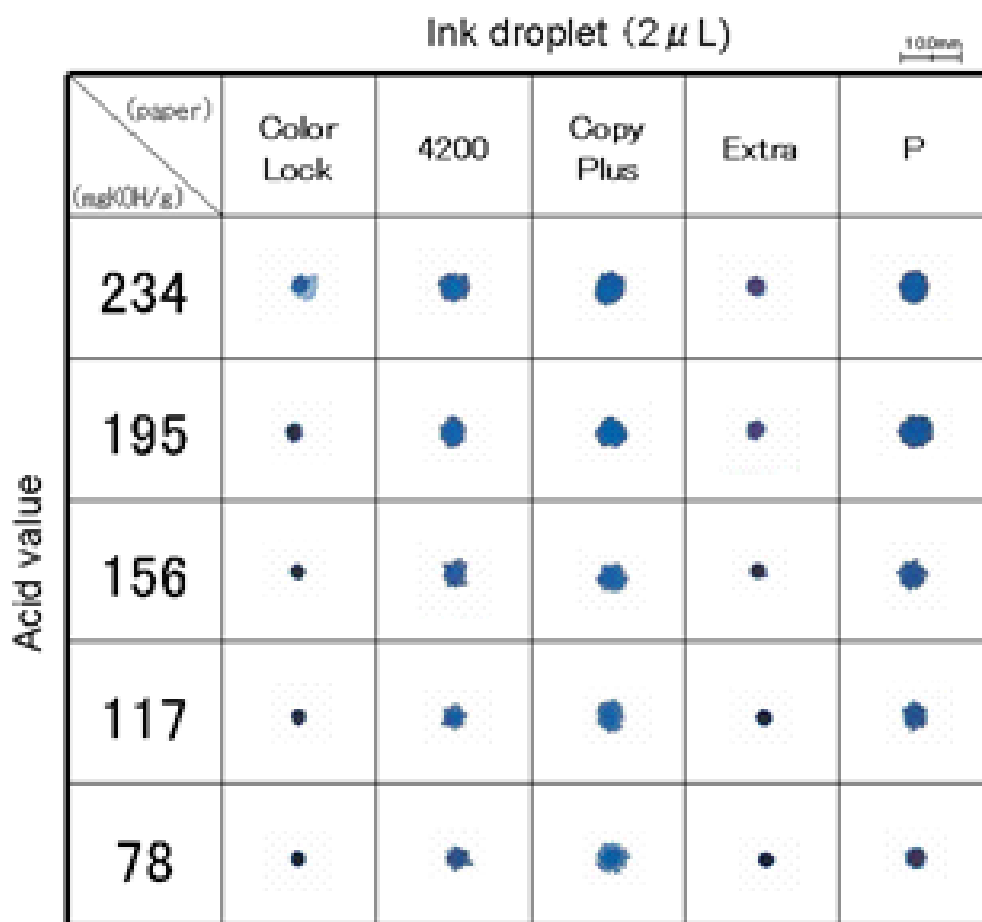
Table 4-8 Cross sectional view of inkjet printed papers

L3-4 AV:78, $\gamma$ :72	L3-2 AV:156, $\gamma$ :57	L3-1 AV:234, $\gamma$ :50
Paper: Color Lock		

このように酸価が画像濃度に深く関わることがわかったが、酸価が同じでも紙によって画像濃度が異なることから、酸価を含む新たな指標を検討することとした。各普通紙にマイクロシリンジでインク滴(2 $\mu$ L)を滴下して濡れ広がり面積を測定すると、紙種によってその度合いは異なるが、Fig.4-16と同じように酸価が高い分散体ほど濡れ広がり面積が大きく、酸価が低くなるにつれてインク

滴の広がり面積が小さくなっている (Table 4-9)。この広がり面積はポリマー (酸価) と紙との相互作用を示しており、顔料の紙の横方向への広がり度で深さ方向への浸透 (顔料の紙表層への留まり具合) を考えられると仮定すると、これを数値化した値は紙表面に留まる顔料量を示すことになり、紙種に関わりなく画像濃度を表現できるはずである。結果を Fig. 4-17 に示す。濡れ広がった面積と画像濃度との間に高い相関があり、広がり面積が画像濃度の新たな指標となることがわかった。

Table 4-9 Wet spread of ink droplet



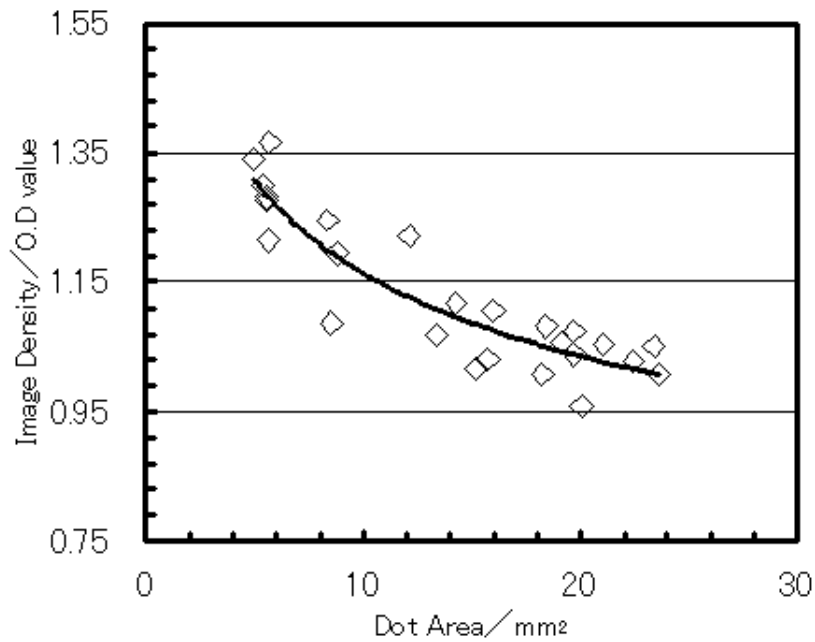


Fig.4-17 Relationship between dot area and image density

#### 4-3.5 高分子分散顔料と耐擦性との関係

オフィスから(高速)軽印刷用に顔料分散体を使用される場合、紙への耐擦性は非常に重要な要求特性である。特に、顔料インクは印刷用紙表面に残るため、耐擦性が弱いと考えられる。Table 4-10 に高分子分散顔料の平均粒子径と耐擦性の関係を示した。表より、平均粒子径および最大粒子径(D90)が小さくなると耐擦性が向上することがわかった。粒径が大きいと表面粗さが増し、紙表面での消しゴムとの接触面積が大きくなるため、擦られると剥がれ易くなったと考えられる。耐擦性を評価した印刷物の表面粗さ(Ra)を求めたところ、耐擦性の良いものほどRaが小さく、凹凸が少なかったことから(Table 4-11)、この考えが妥当であると思われる。





Table 4-10 Effects of particle size on mechanical smear

Paper : OK top coat

Particle Size	Ref.	Rub.10th	Rub.30th
L1-1: 173nm (D90:300nm)	驚電驚電	驚電驚電	驚電驚電
L1-2: 166nm (D90:274nm)	驚電驚電	驚電驚電	驚電驚電
L1-3: 107nm (D90:194nm)	驚電驚電	驚電驚電	驚電驚電
L1-4: 75nm (D90:137nm)	驚電驚電	驚電驚電	驚電驚電

Rubfastness examination ; Rub out with an eraser (Weighting 800g)

Table 4-11 3D observation of the surface of printings printed with different particle size

L1-1	L1-2	L1-3	L1-4
			
Ra :0.400 Gloss value :46 Particle size :173nm	Ra :0.362 Gloss value :54 Particle size :166nm	Ra :0.324 Gloss value :62 Particle size :107nm	Ra:0.290 Gloss value :64 Particle size :75nm

ポリマーを中和する塩基の量でポリマーの成膜性が変わると考えられる。そこで、ポリマー中和率と耐擦性の関係を示した (Table 4-12)。表より、中和度を下げて分散した顔料分散体は耐擦性が向上することがわかった。中和度を下げて分散した顔料分散体は粒子径が大きく (Table 4-6)、Table 4-13に示すように表面粗さも増しているにもかかわらず耐擦過性が向上していることから、未中和のカルボン酸基が増えると紙に着弾した後、成膜性が高まり定着性が向上したと考えられる。

Table 4-12 Effects of neutralization ratio on mechanical smear

Paper : OK top coat

Neutralization ratio	Ref.	Rub.10th	Rub.30th
L4-1: N100			
L4-2: N80			
L4-3: N60			
L4-4: N40			

Rubfastness examination ; Rub out with an eraser (Weighting 800g)



Table 4-13 3D observation of the surface of printings printed with different neutralization ratio

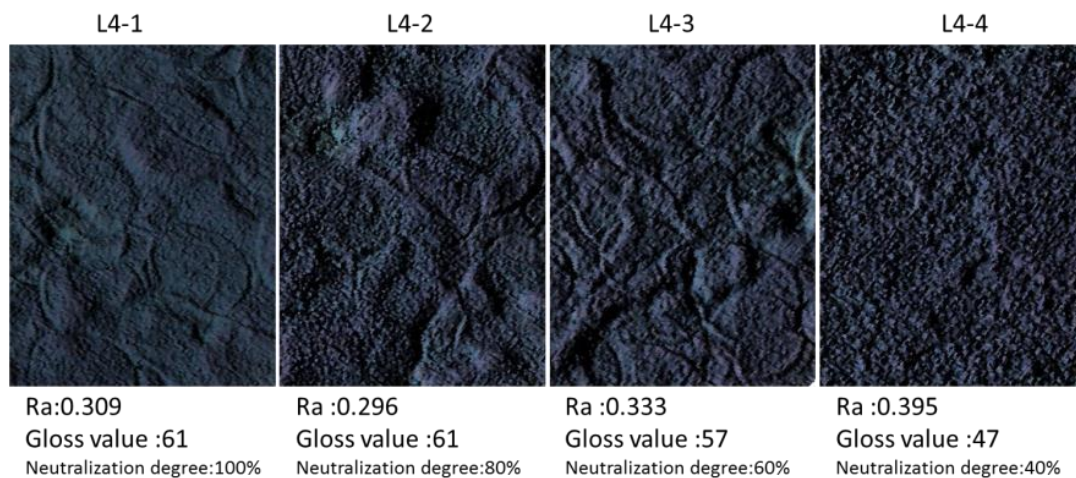
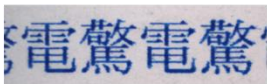
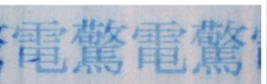

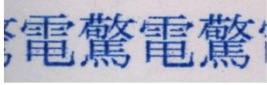
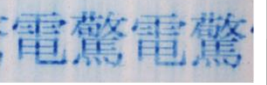
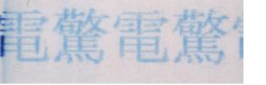



Table 4-14 に高分子分散顔料のポリマー量と耐マーカ性との関係を示した。表より、ポリマー量が増えると耐マーカ性が向上することがわかった。これは、ポリマー量が増えると絡み合いが大きくなり、成膜性が高まったと考えられる。また、この場合も、表面粗さよりも成膜性が耐擦過性を支配していることがわかった (Table 4-15)。

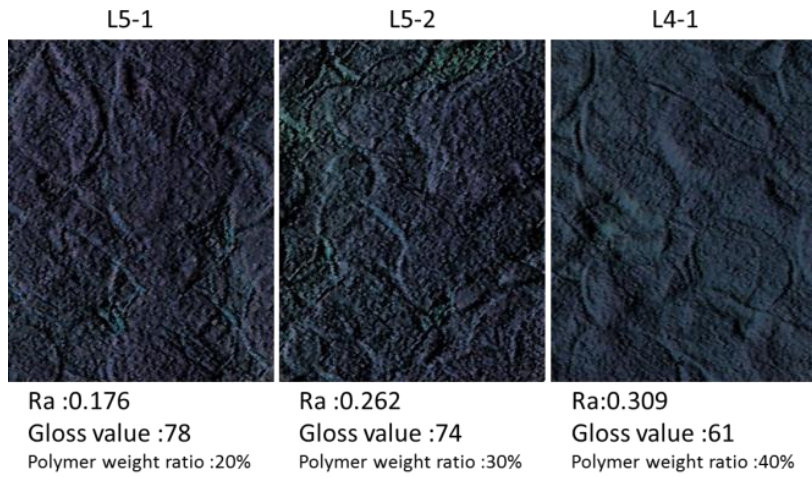
Table 4-14 Effects of polymer weight ratio on mechanical smear

Paper : OK top coat

Pigment/Polymer	Ref.	Rub.10th	Rub.30th
L5-1: 80/20			
L5-2: 70/30			
L4-1: 60/40			

Rubfastness examination ; Rub out with an eraser (Weighting 800g)

Table 4-15 3D observation of the surface of printings printed with different polymer weight ratio



ポリマー分子量と耐擦性の関係を示した (Table.4-16)。表より、高分子量ポリマーで分散した顔料分散体は、耐擦性が向上することがわかった。顔料が介在することでポリマーは成膜しにくくなると考えられるが、高分子量ポリマーを用いると紙に着弾した分散ポリマーの絡み合いが大きくなり、成膜性が高まったと考えられる。また、このケースでは表面が平滑になっており、これも擦過性の大幅向上に寄与している (Table 4-17)。





Table 4-16 Effect of molecular weight on mechanical smear

Paper : OK top coat

Molecular weight	Ref.	Rub.10th	Rub.30th
L2-1: 13,400	驚電驚電	驚電驚電	驚電驚電
L1-1: 25,800	驚電驚電	驚電驚電	驚電驚電
L2-2: 52,000	驚電驚電	驚電驚電	驚電驚電
L2-3: 66,500	驚電驚電	驚電驚電	驚電驚電

Rubfastness examination ; Rub out with an eraser (Weighting 800g)


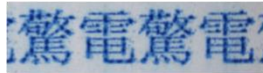


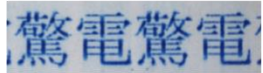

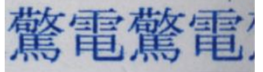
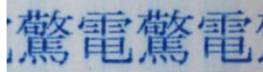
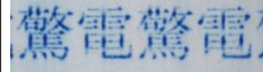
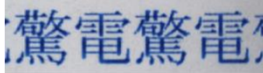
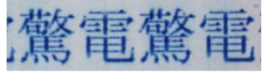
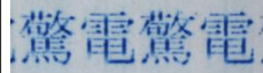
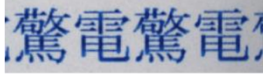
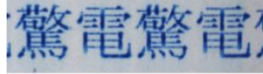

Table 4-17 3D observation of the surface of printings printed with different molecular weight

L2-1	L1-4	L2-2	L2-3
			
Ra:0.309 Gloss value :60 Mw:13,000	Ra:0.290 Gloss value :64 Mw:26,000	Ra:0.259 Gloss value :71 Mw:52,000	Ra:0.265 Gloss value :73 Mw:66,000

最後に、ポリマーの親・疎水性を示す酸価と耐擦性との関係を示した (Table 4-18)。分散ポリマーの親水性官能基量は耐擦過性に影響しないことがわかった。また、表面粗さも影響を与えていない (Table 4-19)。評価したポリマーの分子量が高かったため、酸価の効果が見えづかったとも考えられる。以上のことから、分散粒子径と成膜性 (中和率、ポリマー量、分子量) が耐擦性に関係するものと考えられる。

Table 4-18 Effect of acid value on mechanical smear



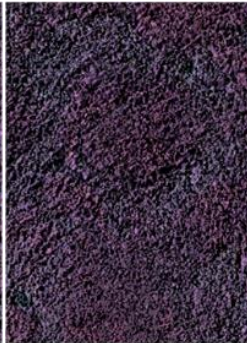

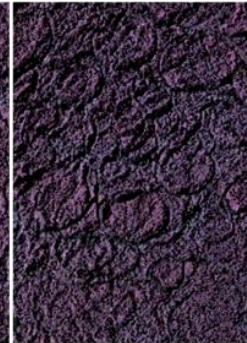
Paper : OK top coat

Acid Value	Ref.	Rub.10th	Rub.30th
L3-1: AV.234			
L2-3: AV.195			
L3-2: AV.156			
L3-3: AV.117			
L3-4: AV. 78			

Rubfastness examination ; Rub out with an eraser (Weighting 800g)



Table 4-19 3D observation of the surface of printings printed with different acid value

L3-1	L2-3	L3-2	L3-3	L3-4
				
Ra:0.232 Gloss value :71 AV:234	Ra:0.297 Gloss value :73 AV:195	Ra:0.459 Gloss value :47 AV:156	Ra:0.517 Gloss value :46 AV:117	Ra:0.518 Gloss value :37 AV:78

#### 4-4. 結論

本研究より、高分子ポリマーを顔料に吸着させることにより水への分散性を向上させた高分子分散顔料の物性や性能は、分散剤としている高分子ポリマー自体の特性に大きく依存することがわかった。分散体の初期粘度を低下させるには、ポリマーの広がりをも最小限にする低中和率、分子量の絡み合いを小さくできる低分子量化と水和層を抑制できる低酸価にすることが有効であることがわかった。高分子分散顔料を紙へ印字した後の画像濃度は、粒子径、ポリマー量や分子量には影響されず、親・疎水性を示す指標である中和度と酸価が低いことが重要である。また、画像濃度は、高分子分散顔料の酸価と紙との相互作用を示す一定量のインクを紙に滴下した時の広がり面積が指標となることがわかった。耐擦性には、小粒径化、低中和率、ポリマーの増量、ポリマーの高分子量化が有効である。

[著作権関連引用記述]

本章の記述の一部、また図表の一部は色材協会誌に掲載の原著論文[Takahashi 2012]から引用した。

#### 第4章 参考文献

- 4.1) 高橋彰:分子分散と高分子吸着, *J.Jpn.Soc.Color Mater.*, 67, [8] 496-504, (1994)
- 4.2) 高橋茂樹:水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響, 第9回色材IT講座, 色材協会(2012)
- 4.3) 池田敦, 江前敏晴, 尾鍋史彦:塗工層乾燥過程におけるラテックスとデンプンの相互作用, 紙パ技協誌(2001), 55(2), 236-243

## 第5章 製法の違いによる高分子着色微粒子特性に及ぼすポリマー物性の影響とカラー化

### 5-1. 緒言

着色微粒子(以下、色材と記述)の製法にはビュルドアップ法(第3章 O/W 型転相乳化着色エマルジョン<sup>5.1)</sup>)とブレイクダウン法(第4章 高分子分散顔料<sup>5.2)</sup>)があり、コア部である着色剤としてそれぞれで染料と顔料が使われ、シェル部としてポリマーが共通に使われている。このように粒子表面は高分子量ポリマーで覆われており、静電斥力<sup>5.2-5.4)</sup>を活用して色材の安定性を図っているため、両製法で得られた色材がポリマー特性を変化させた時に同様な傾向を有しているか検討した。

### 5-2. 色材のカラー対応設計

本章では、コア部である着色剤として油溶性染料は銅フタロシアニン(Solvent Blue 70)、顔料は銅フタロシアニン(Pigment Blue 15:3)、シェル部である分散ポリマーとしてスチレン-アクリル酸共重合体を用いて検討した。まず初めにビュルドアップ法とブレイクダウン法で用いた高分子ポリマーの中和度、ポリマー量(着色剤とポリマー比率)、分子量、ポリマーの水和層の広がりを示す親・疎水バランスが色材物性に及ぼす影響を検討した。次に、上記の検討で最も高い画像濃度が得られた(油溶性染料は高分子量で高酸価、有機・無機顔料では高分子量で低酸価)組成のポリマーを用いて、転相乳化型着色エマルジョン、高分子分散顔料のフルカラー色材を作製した。フルカラーとは、三原色である Yellow、Magenta、Cyan と Black である。フルカラー色材作製時、Cyan 色材は上述の Cyan 色材をそのまま使用し、他の油溶性染料としてキサンテン(Solvent Red 49)、アゾ染料(Solvent Yellow 162)、ジスアゾ染料(Solvent Black 3)、他の有機・無機顔料としては、キナクリドン(Pigment Red 122)、アゾ顔料(Pigment Yellow 74)、カーボンブラック(Pigment Black 7)を用い、ポリマーはスチレン-アクリル酸共重合体を用いた。乳化・分散方法は、染料系では油溶性染料、ポリマーを溶解させた油相中に水相を加えていく転相乳化法、すなわち乳化の初期段階で生成する W/O エマルジョンにさらに水相を加えて転相させ、O/W エマルジョンへと変化させる方法、顔料系は、油相と水相混合液中で顔料とポリマーを濡らしながら分散させ、顔料表面にポリマーを吸着させる方法を採用した。どちらも静電斥力により色材同士の凝集を防ぐことによって水中で色材が安定になるものと考えている。また、得られたカラー色材の保存安定性、色材物性、印刷品質などを与える影響について検討した。

### 5-3. 結果と考察

#### 5-3.1 色材物性とポリマー物性との関係

##### 5-3.1.1 色材物性とポリマー物性との関係(中和率)

まず、ポリマーの塩生成基(カルボン酸)を中和する水酸化ナトリウム量の影響を比較した。Fig. 5-1より、中和度が高まると両者の色材粘度が高くなることがわかった。また、Fig.5-2より中和度

が高まると両者の色材粒子径が小さくなることがわかった。これは中和したカルボン酸塩量が多いと微粒子間相互作用が大きくなり、乳化・分散が進んで微粒化され、粒子表面積が増え粘度が高くなったと考えられる。また、両色材ともに未中和では乳化・分散できなかった。

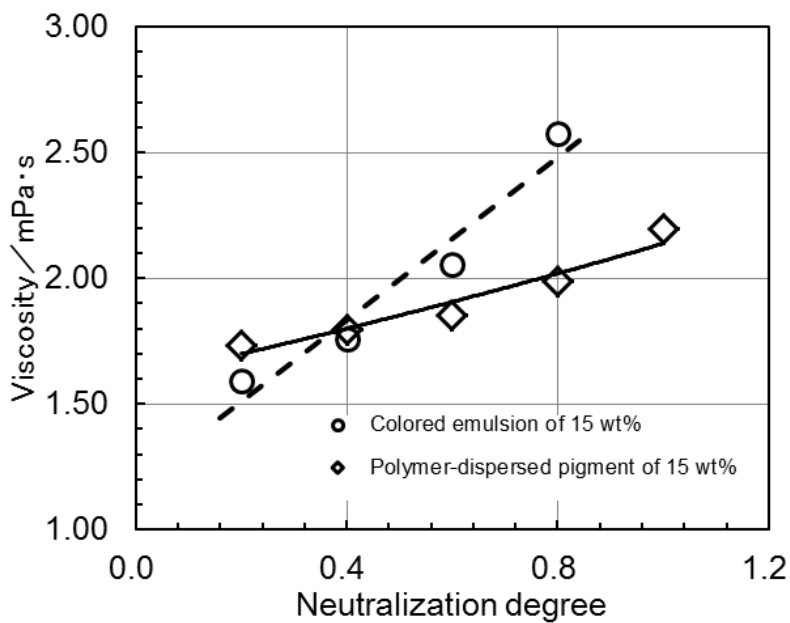


Fig.5-1 Relationship between neutralization ratio and viscosity of colorants

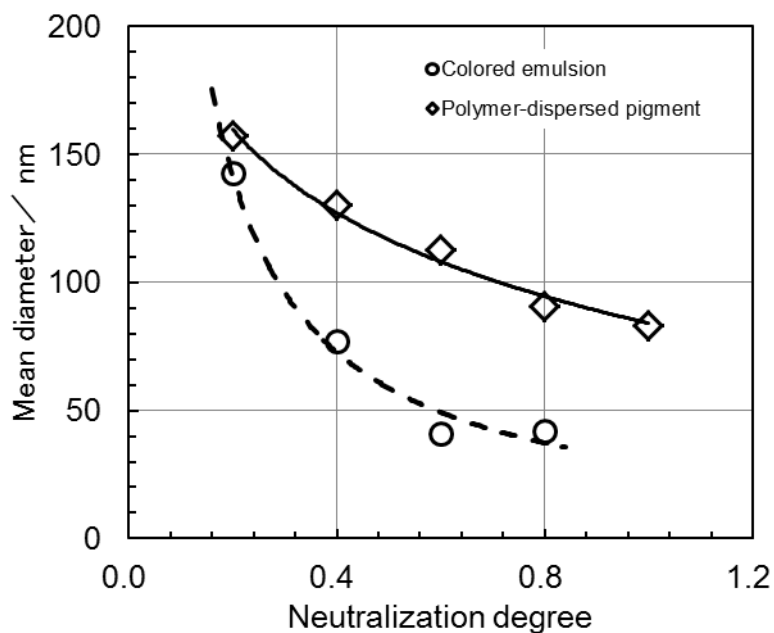


Fig.5-2 Relationship between neutralization ratio and particle size of colorants

### 5-3. 1. 2 色材物性とポリマー物性との関係(ポリマー量)

次に、色材を構成するポリマー量(着色剤とポリマー比率)の影響を確認した。ポリマー量が増えると塩生成基が水中で広がり、乳化物の粘度が高くなるといわれている。色材での傾向をFig.5-3, 4に示した。両色材の初期粘度はポリマー量が多くなるほど増加した。粒子径は、着色エマルジョンのときはポリマー量が少ないと粒子径が大きくなり、高分子分散顔料では粒子径は変わらなかった。粘度については、ポリマー量が多くなると塩生成基量が増え水中でポリマー鎖が広がった状態になるため、粒子間距離が短くなりポリマーの絡み合いも加わり粘度が高くなったと考える。着色エマルジョン系は、ポリマー量が少ないと微粒化に寄与する塩生成基が減り、乳化性が低下して粒子径が大きくなったと考えられる。顔料分散系は、本実験系で検討した範囲内(20, 30, 40%)では影響を受けず、顔料を分散させる必要最小限のポリマーがあれば分散できるため、それ以上に分散ポリマーを増やしても粒子径に影響しないことがわかった。

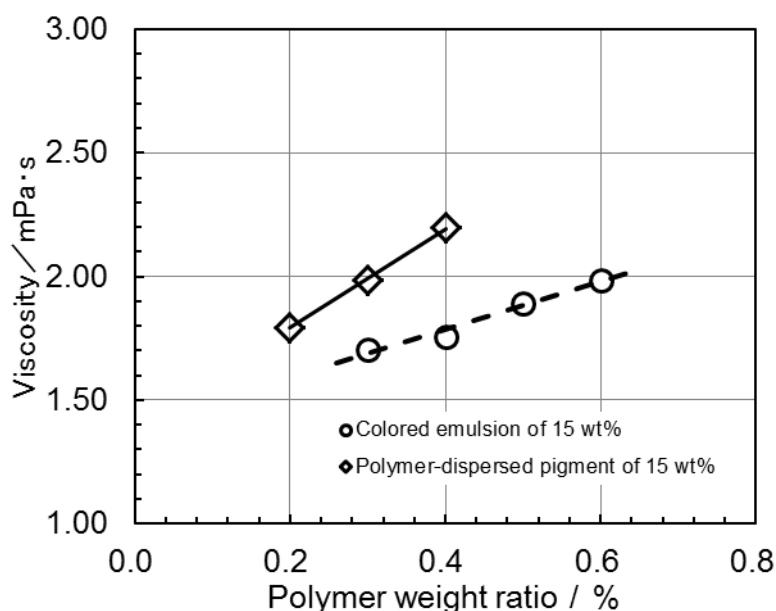


Fig.5-3 Relationship between polymer weight ratio and viscosity of colorants

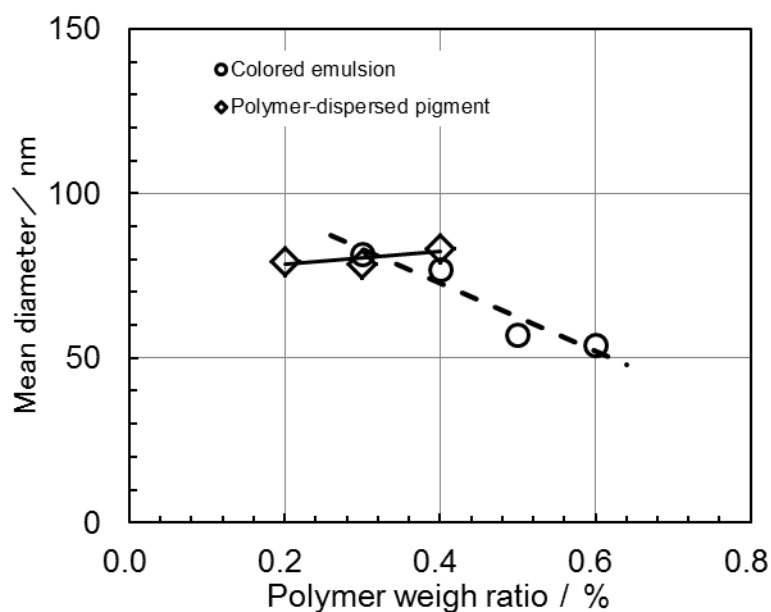


Fig.5-4 Relationship between polymer weight ratio and particle size of colorants

### 5-3. 1. 3 色材物性とポリマー物性との関係(分子量)

一般に高分子ポリマーは、高分子量になると固有粘度が高くなり、染料、顔料表面でポリマーが広がり、分散体の粘度が高くなるといわれている。そこで、両色材も同様な傾向を示すか、初期粘度とポリマー分子量の関係を検討した。その結果をFig.5-5に示した。色材の初期粘度は分子量( $\overline{M}_w$ )が高くなるほど増加した。粒子径は分子量の影響を受けにくいことがわかった(Fig.5-6)。このことから、分子量が大きくなると粒子表面でポリマーが広がり、粒子間距離が短くなるためと考えられる。また、分子量が大きいと水中でポリマー鎖が広がった状態で染料や顔料に吸着するため、ポリマーの絡み合いが生じ粘度が高くなったと考えられる。また、粒子径は酸価が一定のため、分散に寄与する塩生成基量が変わらず、分子量に影響されなかったと考えられる。インクジェットインクは、粘度が低いと色材を多く配合できるため、粘度のみに限定すれば分子量の小さいポリマーを選択する必要がある。

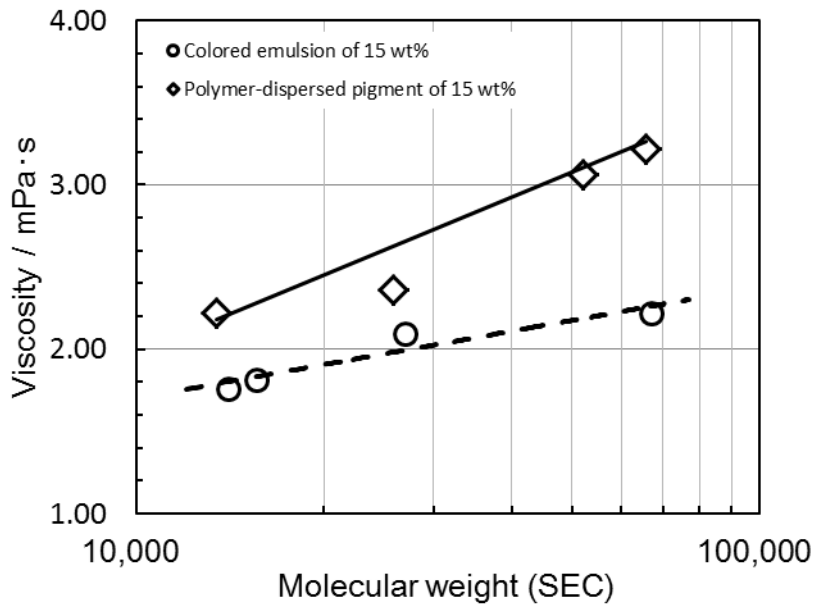


Fig.5-5 Relationship between molecular weight and viscosity of colorants

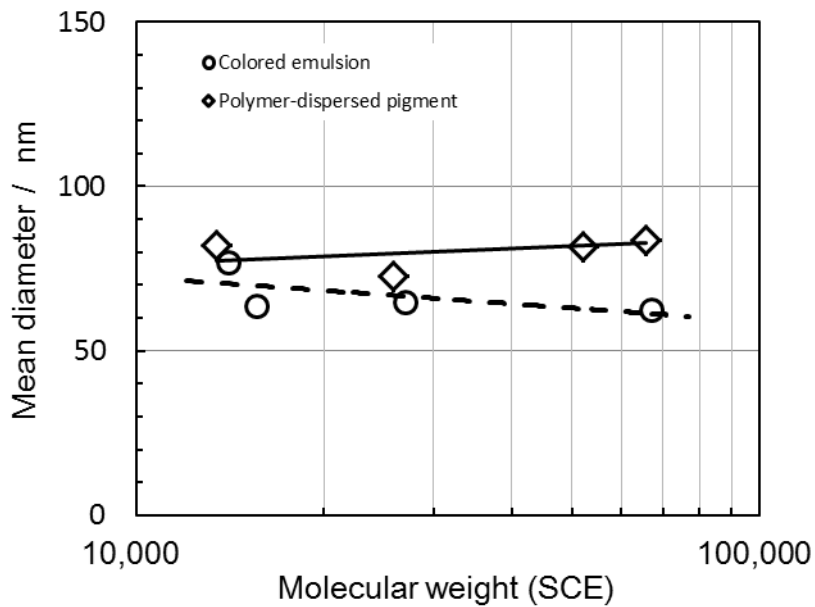


Fig.5-6 Relationship between molecular weight and particle size of colorants

#### 5-3. 1. 4 色材物性とポリマー物性との関係 (塩生成)

ポリマーの酸価が大きくなる、すなわち塩生成基が多くなると、分散ポリマーが水中へ広がり、粘度・表面張力に影響すると考えられる。そこで、両色材とも同様な傾向を示すか、初期粘度、粒子径と酸価の関係を検討した。その結果をFig.5-7, 8に示した。両色材の初期粘度は、酸価が高くなるに連れて粘度が高くなる。これは、親水性が高くなる、つまり顔料表面に付いたポリマーの親水基(表面積当たりのカルボン酸塩)が多くなり、ポリマーが水中に広がるため絡み合いが生

じ、粘度が高くなったと考えられる。逆に、酸価が低いとカルボン酸塩が少なく粒子間相互作用（絡み合い）が小さくなるため、粘度が低くなったと考えられる。酸価が低い高分子ポリマーで分散した場合、粒子径が大きくなる傾向にある。粒子径は分散力を一定にしているため、酸価が低いと分散させるための分散基が少ない理由から分散が進行しにくくなったと考えられる。

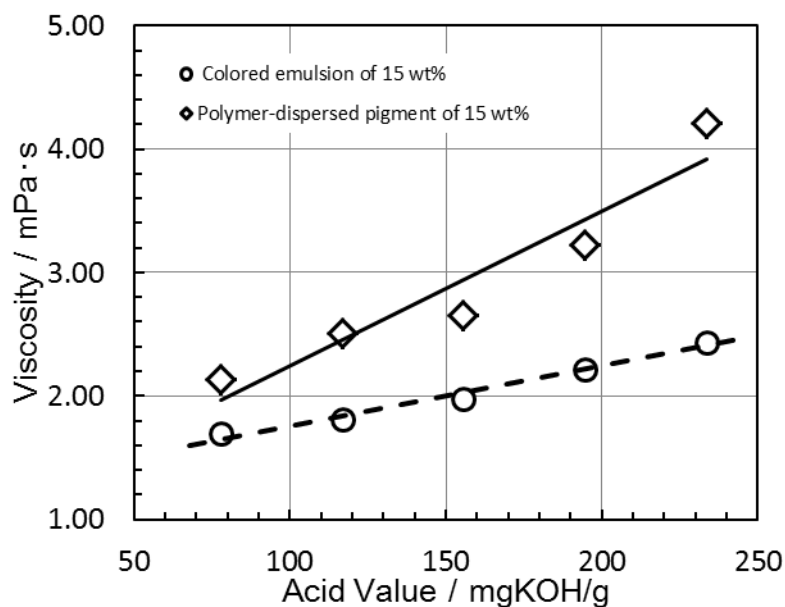


Fig.5-7 Relationship between polymer acid value and viscosity of colorants

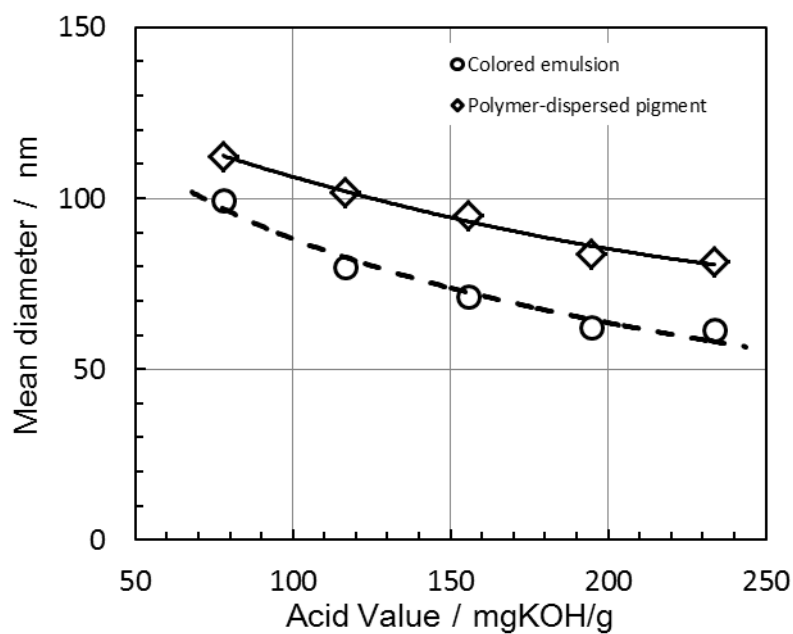


Fig.5-8 Relationship between polymer acid value and particle size of colorants



また、表面張力と酸価の関係をFig.5-9に示した。着色エマルションは、酸価の違いによる影響をほとんど受けず、顔料分散では酸価が低いと表面張力が高くなることがわかった。

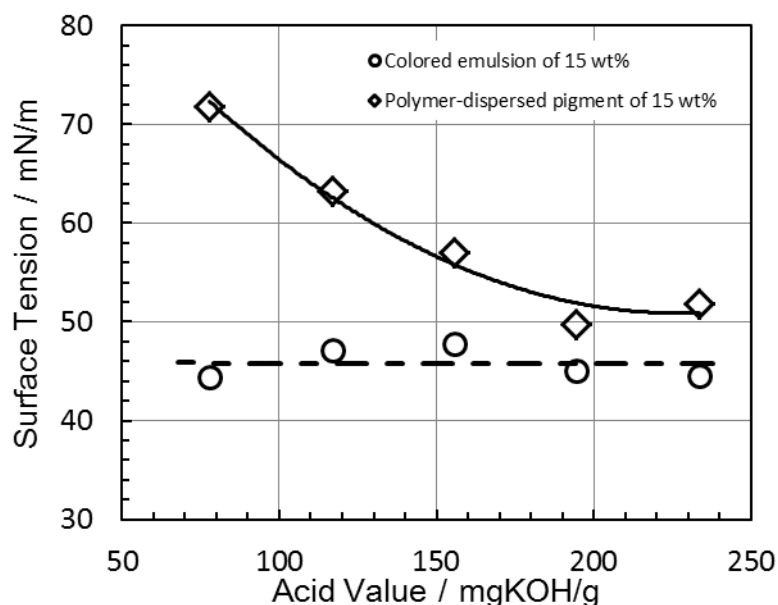


Fig.5-9 Relationship between polymer acid value and surface tension of colorants

この違いを考察するため、表面張力に影響を及ぼすポリマーの吸着状態を遠心分離法で未吸着ポリマーと微粒子を分離して検討した。高速冷却遠心機 SIGMA 3K30K (久保田商事社製) 装置で、遠心管容器 30ml にサンプル 20ml を秤取り、25,000rpm (遠心力 55201G)、180min で遠心分離処理を行い、分離されたサンプルの上層 (上澄み) と下層 (沈降物) の表面張力を測定した。下層はイオン交換水で希釈、再分散した液を測定した。

結果を Fig.5-10, 5-11 に示す。この結果から、着色エマルションでは酸化の違いによってポリマーの吸着量が変わることがないため表面張力が一定となり、顔料分散体ではポリマーの酸価が高くなると未吸着ポリマーが増えるために表面張力が低下することがわかった。染料と顔料では、ポリマーの吸着サイトの結合力が異なると考えられる。

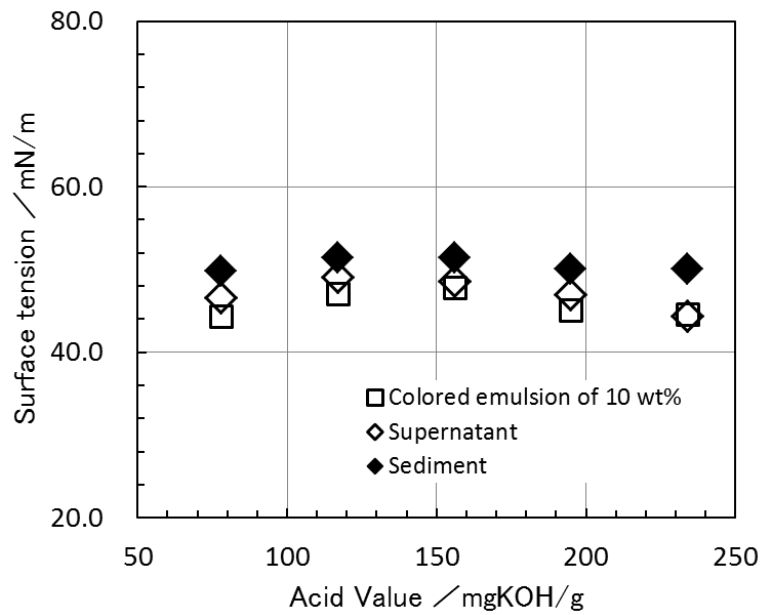


Fig.5-10 Relationship between polymer acid value and surface tension of colored emulsions, their supernatants and their sediment

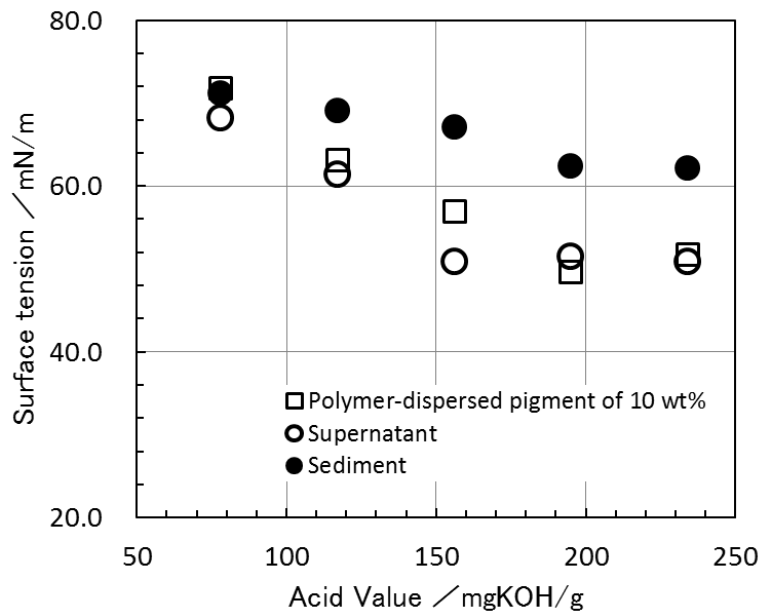


Fig.5-11 Relationship between polymer acid value and surface tension of polymer dispersed pigments, their supernatants and their sediments

### 5-3. 1. 5 高分子コロイド粒子の大きさと物性制御

このように、色材の粘度と粒子径は、中和度、ポリマー量、分子量や酸価が深く関わっていることがわかった。しかしながら、これまで見てきたように、この個々の因子単独では両色材の粘度と粒子

径を一般化することはできない。そこで、物理的意味を考えた上でこれらの因子を乗除することによって両色材の粘度や粒子径を予測することが可能かどうか検討した。

先ず粘度を考えると、第3章で述べたようにアインシュタインの理論より、系の粘度は溶質の体積分率によって決定される。したがって、本検討の場合も色材の体積分率を測定すれば系の粘度を予測できると考えられる。これまで乳化・分散剤として用いている高分子の広がり的大小で系の粘度を議論してきたように、色材の体積分率は高分子の広がりて記述できると思われる。高分子の水の中での広がりには中和酸量に支配されるため、色材の体積分率は色材中の高分子の総中和酸量(=色材の総中和酸量)で決まる。これは「単位重量色材当たりの中和された酸量」に色材重量を乗ずれば求まる。高分子の分子量 $\gg$ 顔料、染料の分子量であるので、高分子の吸着数と吸着形態が同じとすると、色材エマルジョン重量はほぼ高分子の分子量に相当すると考えられ、「単位重量色材当たりの中和された酸量」に高分子の分子量を乗じた値で粘度を表現できると考えた。ただし、この高分子の分子量は3-3.4で議論したように実際的なものではない。

そこで、高分子ポリマーのサイズ(大きさ)を測定する光散乱(LALS/RALS; Low/Right-Angle Light Scattering)法(Viscotek TDA 300 Malvern社製+東ソー株式会社製、HLC-8220GPC)で分析し、絶対分子量と固有粘度分布から流体力学的半径を求めた。この解析手法は、アインシュタイン剛体球モデルから溶液中の分子流体力学的半径は分子量と固有粘度(分子密度は逆比例)の積に比例することを利用してユニバーサルキャリブレーションした分析法<sup>5)</sup>(注1)である。流体力学的半径は、溶液中でのコロイド粒子の実際の大きさを反映しているため、分子量を流体力学的半径で置き換えることにより本系の粘度を表現できると考えられる。しかしながら、流体力学的半径に対して粘度をプロットするとFig. 5-12のようになり、高い相関は得られなかった。

(注1) アインシュタインの理論から、球体を含む液体の粘度 $\eta$ は球体の体積分率 $\Phi$ を用いて次式のように示される。

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\Phi) \quad \dots \text{①}$$

ここで $\eta_0$ は溶媒の粘度である。

一方、球体の濃度が $c$ (g/mL)の時、固有(極限)粘度(Intrinsic Viscosity)[ $\eta$ ]は

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad \dots \text{②}$$

のように表わされ、②式に①式を代入すると、固有粘度は

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \frac{2.5\Phi}{c}$$

となる。

球体の数密度を $n$ とすると、球体の体積分率 $\Phi$ はアボガドロ数 $N_A$ を用いて

$$\Phi = nNaV_H$$

となるため、固有粘度は

$$[\eta] = \frac{2.5\Phi}{c} = \frac{2.5n}{c} NaV_H = \frac{10n}{3} \frac{n}{c} NaR_H^3$$

$\frac{n}{c}$  は  $\frac{1}{M}$  であるため、最終的に固有粘度は次式のように表わすことができる

$$[\eta] = \frac{10n}{3} \frac{1}{M} NaR_H^3$$

したがって、

$$[\eta]M = \frac{10n}{3} NaR_H^3$$

となり、流体力学的半径は分子量と固有粘度の積に比例することがわかる。

そこで、更に粒子間の相互作用を加味することを考えた。ここで、粒子間相互作用としては静電反撥力を考え、“単位重量色材エマルジョン当たりの中和された酸量×流体力学的体積”に対して粘度をプロットした。結果をFig.5-13に示す。このように両者に密接な関係があり、粘度を予測する新たな指標となることがわかった。なお、この“単位重量色材当たりの中和された酸量×流体力学的体積”は、“実際系の色材総中和量”と等価となる。

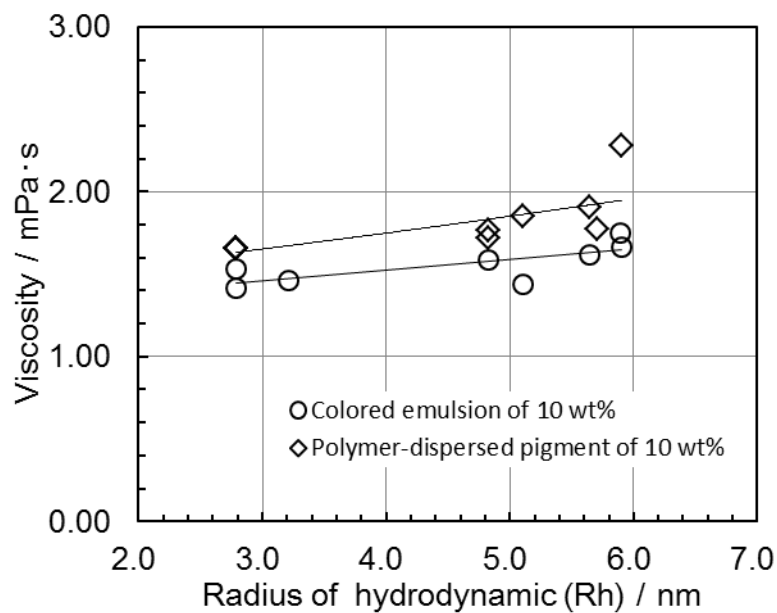


Fig.5-12 Relationship between effective radius of hydrodynamic and viscosity of colorants

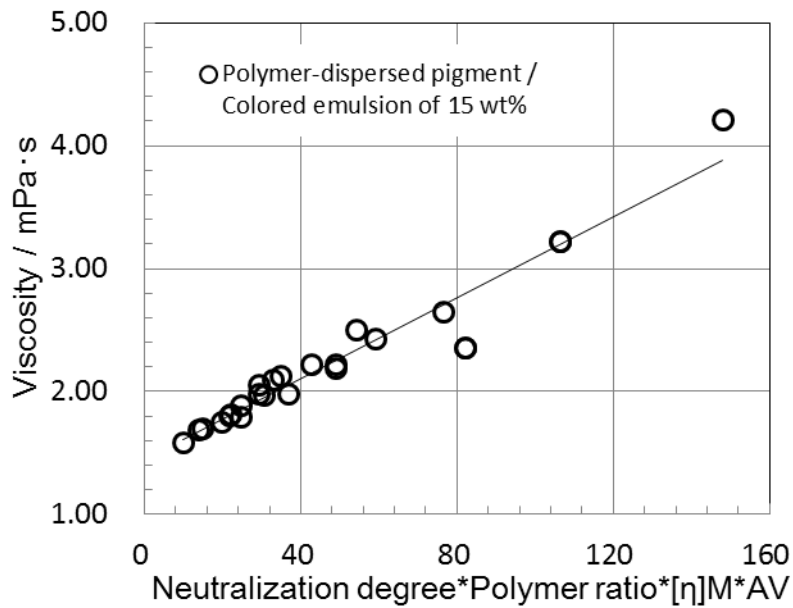


Fig.5-13 Relationship between effective neutralized surface acid density and viscosity of colorants

次に5-3. 1. 3で述べたように、粒子径は分子量の影響を受けず (Fig.5-6)、中和度、ポリマー量、および酸価のみの影響を受ける。これらの粒子径に影響を及ぼす3つの因子を掛けると、「単位重量色材当たりの中和された酸量」となり、安定なエマルションとなる際の静電反発力と相関すると思われる。そこで、Fig.5-14に示すように、この単位重量色材当たりの中和された酸量を用いて粒子径をプロットしたところ、同一直線で表現はできないが両者の傾きが平行になった。これは、顔料を分散する際、一次粒子径が約50nmのものを使用しており、それ以下に顔料粒子を細かくできなかったため2本の直線になったものと思われる。ここでは直線が平行になることが重要と考えており、中和された酸量を用いて粒子径を予測できることが判明した。

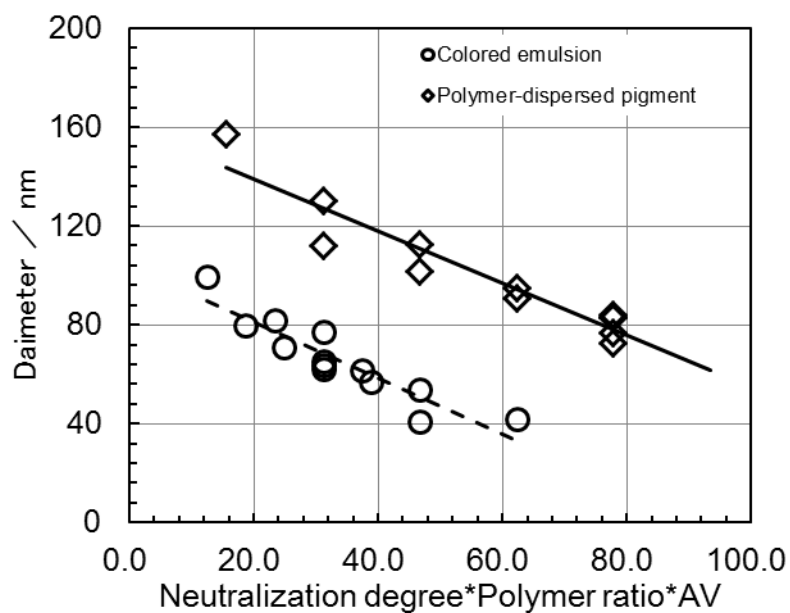


Fig.5-14 Relationship between neutralized surface acid amount per emulsion and particle size of colored emulsions

### 5-3. 2 カラー色材の物性とその経時変化

上記5. 3. 1で得られた高分子着色エマルジョンと高分子分散顔料のうち、最も画像濃度が得られた時のポリマーを用いて色材を製作し、その物性(各4色)をTable 5-1, 2 に示した。また、保存性の結果をTable 5-3に示した。

Table 5-1 Properties of colored emulsions with different colorants

	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L1-1(Yellow)	2.00	58	7.6	58	344	27200
L1-2(Magenta)	2.33	55	7.9	59	556	37400
L1-3(Cyan)	2.22	45	7.5	62	616	15400
L1-4(Black)	2.15	66	7.9	85	584	29300

Table 5-2 Properties of polymer-dispersed pigments with different colorants

	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN/m)	pH (-)	Average Particle size (nm)	Peak wavelength of pigment (nm)	Weight absorbance
L2-1(Yellow)	2.26	69	11.1	115	430	38617
L2-2(Magenta)	2.03	73	10.7	115	538	20059
L2-3(Cyan)	2.06	72	11.2	105	613	32235
L2-4(Black)	2.68	74	10.3	93	550	33600

#### 5-3. 2. 1 粘度の経時変化

着色エマルションは、マゼンタ、ブラック(L1-2,L1-4)で初期から4週まで粘度が低下している。シアン(L1-3)は、初期から12週までほぼ一定であった。高分子顔料分散体のイエロー、ブラック(L2-1, L2-4)は、初期から4週まで粘度が低下している。しかし、その後の粘度変化は少なく、安定していた。

#### 5-3. 2. 2 分散体の粒径の経時変化

着色エマルションの分散粒子径が 100nm以下であるため、初期から12週まで粒子径変化が少ない。高分子顔料分散体は、初期から12週までほぼ一定であり、安定な顔料分散体であることが分かった。

#### 5-3. 2. 3 表面張力の経時変化

着色エマルションと高分子分散顔料の表面張力は初期から12週までほぼ一定であった。両色材は、表面張力に影響を及ぼす物性の水への溶出がほとんどないため影響しなかったと考えられる。

#### 5-3. 2. 4 pH の経時変化

着色エマルションは、初期pHより低下する傾向にあった。高分子分散顔料は、シアン色材を除いて初期pHより低下する。初期pH値より1週後以降のpH値が低下した原因は、顔料に付着しているポリマーの塩生成基(カルボン酸)が表面にマイグレーション、或いは顔料にアルカリ成分が中和されることにより、pH が低下したと考えられる。

#### 5-3. 2. 5 吸光度測定(分光吸光度計)

着色エマルションも高分子分散顔料も加温試験で12週までほぼ一定であり、熱劣化がない安定な色材であることが分かった。

#### 5-3. 2. 6 電気伝導度の経時変化

着色エマルションは、マゼンタ、ブラック(L1-2,L1-4)が時間の経過と共に電気伝導度が増加する傾向になった。初期電気伝導度より1週後以降の電気伝導度が高くなった原因は、染料の表面あるいは内部から何らかの電解質が溶出したと考えられる。高分子分散顔料イエロー、マゼンタ、ブラック(L2-1, L2-2, L2-4)は、時間の経過と共に電気伝導度が増加する傾向になった。これは、pH の低下とともに顔料の表面あるいは内部から何らかの電解質が溶出したと考えられる。

#### 5-3. 2. 7 遠心分離法による分散体の安定性測定(遠分安定性)

着色剤によって比重が異なるため、色によっては長期間の保存により沈降する可能性がある。インクジェット用インクの場合、沈降によりノズルが閉塞する可能性が高いため、保存安定性は非常に重要である。そこで、遠心分離法により加速試験を行った。沈降速度は、着色エマルションは色間に比重差があるにも関わらず安定であること、高分子分散顔料も着色剤種の影響はなく、安定な分散体であることが分かった。

Table 5-3 Stabilities of properties of colored emulsions and polymer-dispersed pigments with time

		Dye (Colored emulsion)				Pigment (Polymer dispersed)			
		Yellow	Magenta	Cyan	Black	Yellow	Magenta	Cyan	Black
		L1-1	L1-2	L1-3	L1-4	L2-1	L2-2	L2-3	L2-4
Measurement	neutralized rate	40	40	40	40	100	100	100	100
	Polymer ratio	40	30	40	30	40	30	40	30
	Polymer no.	P1-1	P1-1	P1-1	P1-1	P1-2	P1-2	P1-2	P1-2
	$\overline{M}_w$	67,000	67,000	67,000	67,000	63000	63000	63000	63000
	Time (day)	AV	195	195	195	195	78	78	78
Viscosity (mPa·s)	initial	1.61	1.70	1.66	1.67	1.75	1.63	1.64	1.91
	7	1.55	1.58	1.64	1.64	1.70	1.63	1.61	1.82
	14	1.58	1.61	1.63	1.51	1.70	1.61	1.60	1.84
	28	1.56	1.57	1.67	1.51	1.66	1.57	1.59	1.77
	84	1.52	1.56	1.58	1.51	1.62	1.53	1.55	1.79
Mean diameter (nm)	initial	62	59	62	85	115	115	105	93
	7	63	57	61	82	121	114	104	91
	14	62	56	62	81	113	113	105	89
	28	61	61	64	79	120	118	107	94
	84	59	62	67	77	119	121	114	92
Maximum diameter D90 (nm)	initial	167	169	171	282	169	238	181	247
	7	358	86	130	124	227	197	203	156
	14	178	97	696	134	221	202	187	149
	28	226	126	130	375	175	196	222	150
	84	143	88	150	141	180	181	199	135
pH	initial	8.0	7.9	7.6	8.1	10.9	10.7	10.9	10.2
	7	7.6	7.7	7.7	8.0	10.5	10.4	10.9	9.4
	14	7.5	7.4	7.7	7.9	10.3	10.3	11.0	9.3
	28	7.7	7.3	7.8	7.9	10.1	10.1	10.9	9.0
	84	7.5	7.3	7.8	7.6	9.7	9.8	10.5	8.6
Electric conductivity (mS/cm)	initial	2.07	1.08	1.81	0.95	1.62	1.13	1.69	1.00
	7	2.26	1.36	1.87	1.18	1.83	1.22	1.82	1.15
	14	2.33	1.42	1.85	1.22	1.85	1.23	1.80	1.18
	28	2.36	1.53	1.81	1.30	1.91	1.25	1.82	1.26
	84	2.60	1.75	1.98	1.47	1.94	1.29	1.85	1.42
Surface tension (mN/m)	initial	61	56	47	70	70	73	72	74
	7	59	50	45	67	68	72	71	74
	14	60	50	47	66	68	72	70	74
	28	60	51	47	68	68	72	70	74
	84	57	49	48	65	69	73	71	74
Peak wevelength (nm)	initial	344	556	617	584	430	538	613	(550)
	7	345	556	616	584	430	538	613	(550)
	14	345	556	619	586	430	538	613	(550)
	28	345	556	618	584	430	538	613	(550)
	84	344	556	616	583	430	538	613	(550)
Weight absorbance	initial	27200	37400	15400	29300	38500	20100	32200	33600
	7	27100	37300	15500	29100	38400	20100	32400	33700
	14	27100	37200	15400	29100	38300	20000	32400	33600
	28	27100	37100	15600	29000	38500	20100	32200	33900
	84	27000	37200	15500	28600	38600	20200	32300	33900
Settling ratio (%)	initial	100	100	100	100	99	98	99	100



### 5-3.3 プロセスカラー色材(染料系、顔料系色材)と画像性能との関係(4色)

(染料系)市販の水性染料とビュルドアップ法で得られた着色エマルジョンとの比較、(顔料系)分散顔料とブレイクダウン法で得られた高分子分散顔料の比較をそれぞれ行った。

#### 5-3.3.1 カラー色材の画像濃度との関係

プリントアウトした時の発色のメカニズムとして、インクが紙表面に着弾しインク組成物(保湿剤や界面活性剤など)が紙繊維間に浸透する過程で染料は染着し、紙繊維上を染めると考えられている。また、微粒子は固液分離が生じ、紙表面に残ることによって発色すると考えられる。高精細カラーデジタル標準画像データN2A、N5A、およびベタパッチを印刷して評価をした。

(染料系)

画像濃度の結果をTable 5-4とFig. 5-15に示す。染料インクは、普通紙の中でも浸透紙(②, ③, ④)の発色性が高い。着色エマルジョンインクは、紙表面にコートされている用紙(①, ⑥, ⑦)で画像濃度が高い。これは、染料は紙繊維(セルロース)を均一に染着するが、着色エマルジョンは浸透紙で粒子が繊維に残りにくいいため、紙表面にボイド(白抜け)が多くあり、画像濃度ムラとなり低下したと考える。また、紙の細孔が粒子より小さい用紙は、粒子がそのまま紙表面に残るため、画像濃度が高くなったと考えられる。

Table 5-4 Image density of dyestuff color Y,M,C,K

Dye Ink

		Yellow	Magenta	Cyan	Black
①	ColorLok	1.04	1.19	1.10	1.23
②	6200	1.19	1.28	1.20	1.31
③	Copy Plus	1.15	1.18	1.18	1.31
④	Extra	1.10	1.24	1.17	1.31
⑤	XEROX P	1.12	1.24	1.19	1.31
⑥	IJ Coated	0.92	0.83	0.97	1.17
⑦	画彩	1.89	1.97	2.49	2.25

Colored Emulsion Ink

		Yellow	Magenta	Cyan	Black
①	ColorLok	1.05	1.22	1.27	1.28
②	6200	1.01	1.18	1.17	1.18
③	Copy Plus	0.95	1.09	1.10	1.17
④	Extra	1.04	1.18	1.24	1.24
⑤	XEROX P	0.90	1.05	1.09	1.12
⑥	IJ Coated	1.20	1.42	1.60	1.67
⑦	画彩	2.01	2.14	2.32	2.33

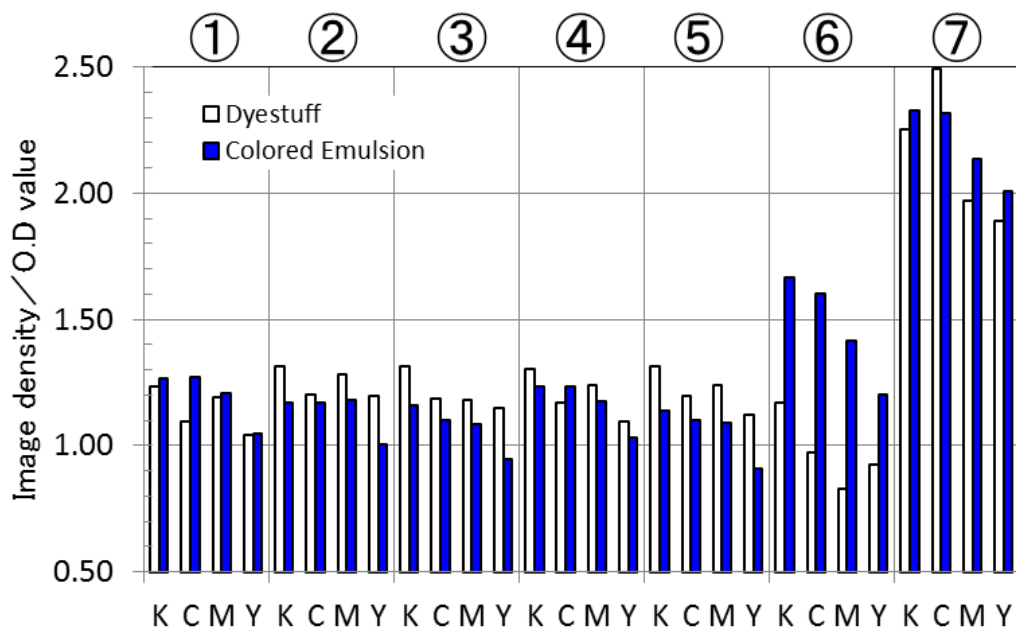


Fig.5-16 Image density of dyestuff color Y, M, C, K

(顔料系)

顔料系は紙繊維を染着しないため、紙表面に多く残すことが重要である。顔料系の発色性を決める因子は、インクが紙表面に着弾しインク組成物(保湿剤や界面活性剤など)が紙繊維間に浸透して固液分離を生じた時の顔料分散体が紙繊維上に残る量と考えられている。そのため、紙への濡れ広がり重要な役割を示すと考えられ、分散した顔料の表面官能基量と関係するといわれている。

同じ顔料を使い、分散剤を違った時の画像濃度を比較した(Table 5-5, Fig 5-16)。インク配合組成はほぼ同じであることから、両インクの浸透速度に差は少ないと考えられる。顔料分散体は、浸透紙(③, ⑤)で画像濃度1.00を下回ることがわかった。高分子ポリマー顔料分散体は、全ての用紙に対して画像濃度が高くなっていることがわかった(Fig 5-13)。これは、高分子分散顔料の場合、インク滴が紙に着弾後インク組成物の紙への浸透が進む時、高分子分散顔料の拡散速度が遅いため表層付近の溶液(粒子)濃度が内部よりも高くなり(固液分離)、粒子の微凝集(不動化)がより起こりやすくなるため紙表面に顔料が多く留まり、その結果、画像濃度が高くなったと考えられる。

Table 5-5 Image density of pigment color Y,M,C,K

Dispersed Pigment Ink

		Yellow	Magenta	Cyan	Black
①	ColorLok	1.13	1.12	1.23	1.28
②	6200	1.04	1.03	1.08	1.16
③	Copy Plus	0.99	0.95	1.06	1.07
④	Extra	1.10	1.18	1.18	1.36
⑤	XEROX P	0.97	1.01	1.01	1.08
⑥	IJ Coated	1.24	1.08	1.28	1.46
⑦	画彩	1.78	1.85	1.90	2.09

Polymer-Dispersed Pigment Ink

		Yellow	Magenta	Cyan	Black
①	ColorLok	1.19	1.29	1.39	1.47
②	6200	1.15	1.18	1.21	1.32
③	Copy Plus	1.05	1.00	1.10	1.14
④	Extra	1.18	1.29	1.35	1.44
⑤	XEROX P	1.07	1.13	1.14	1.26
⑥	IJ Coated	1.34	1.58	1.91	2.17
⑦	画彩	1.91	2.07	2.20	2.30

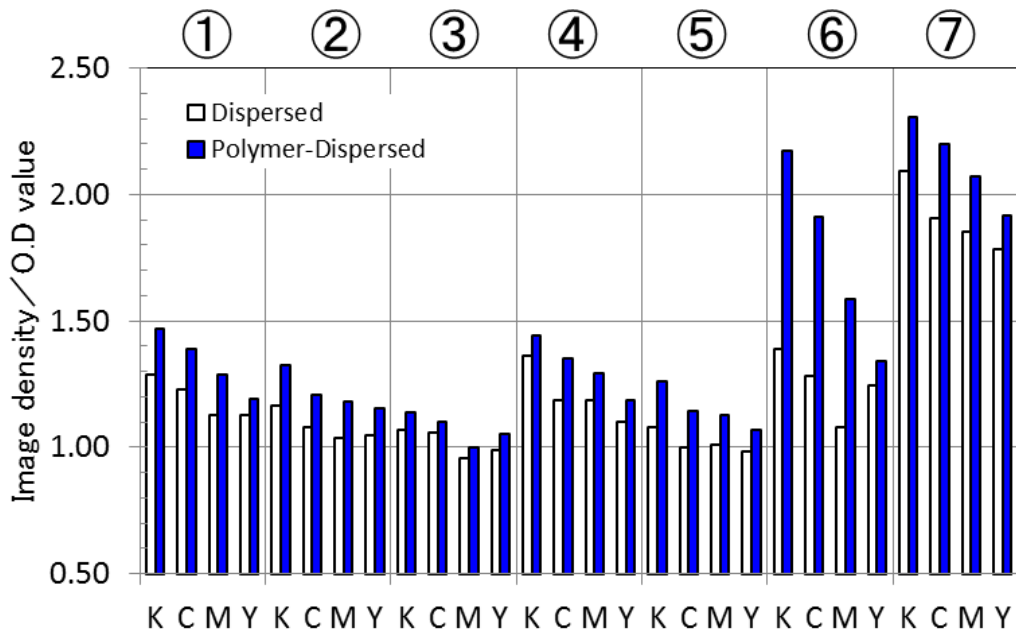


Fig.5-16 Image density of pigment color Y, M, C, K













### 5-3. 3. 2 カラー色材と文字品位との関係

次に、異なる色の境界部において、一方あるいは双方の色が他の色部分に侵入するブリーディング(色間滲み)を評価した。これは、インクの記録紙に対する濡れ性や浸透速度の違いにより、起こる現象である。インク配合組成はほぼ同じであることから、浸透状態に最も差があるKとYの境界滲みを評価した(評価プリンタは、Black、Cyan、Magenta、Yellow の順にインク滴を打ち込むため、K(Black)、Y(Yellow)間で影響が大きい)。

(染料系)

染料はKがY方向に滲み文字が太り、着色エマルションは滲みが少ないことがわかった。これは、染料は繊維にそってフェザリングが発生することから、次のインクが着弾したときに滲みが発生したと考えられる。また、着色エマルションは、粒子が紙表面に固定化されやすいため、次のインクが着弾しても滲み難くなったと考えられる。













Table 5-6 Color bleeding of dyestuff

	IJ coat	XEROX P	6200
Dye			
Colored Emulsion			
Dye			
Colored Emulsion			

(顔料系)

顔料分散体は色間滲みが大きく、高分子ポリマー顔料分散体は滲みが少ない。これは、顔料分散体の粒子表面が親水性のため、繊維に沿って広がり色間滲みが発生したと考えられる。高分子ポリマー顔料分散体は、画像濃度で起きた現象と同じく、紙表層付近の溶液(粒子)濃度が内部よりも高くなった(固液分離)時、粒子の微凝集(不動化)がより起こりやすくなるため紙表面に顔料が多く留まり固定化され、次のインクが滴下されても色間滲みが抑制されたと考えられる。

Table 5-7 Color bleeding of pigment

	IJ coat	XEROX P	6200
Dispersed			
Polymer-Dispersed			
Dispersed			
Polymer-Dispersed			

### 5-3. 3. 3 カラー色材と色相との関係

印刷画像はプロセスカラーであるブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)とイエロー(Y)の4原色で構成されている。これら基本色と重ね合わせの2次色(ブルー(B)C+M、グリーン(G)C+Y、レッド(R)M+Y、コンポジットブラック C+M+Y)が重要となってくる。そこで、CIELAB 色空間(明度を  $L^*$ 、色相と彩度を示す色度を  $a^*$ 、 $b^*$ )を用いて各色材の色域を評価した。

(染料系)

Fig. 5-17に示すように、浸透系普通紙では、染料インクはバランスのとれた色相を示した。着

色エマルジョンはマゼンタ色の彩度が高いことがわかった。この染料インク(評価プリンタに同梱されている純正インク)は、彩度に合わせた新規染料からなっているため色相のバランスがよいが、顔料インクに合わせた用紙であるインクジェットコートや光沢紙ではインクが浸透し過ぎて濃度が著しく低下し、大幅に色相が低下したと考える。溶解性や生産性の問題から着色エマルジョンの染料は市販品を使用しているため彩度の合った油溶性染料ではないが、紙表面に残りやすい用紙(インクジェットコートや光沢紙)程、画像濃度が高まり、彩度が高くなったと考えられる。

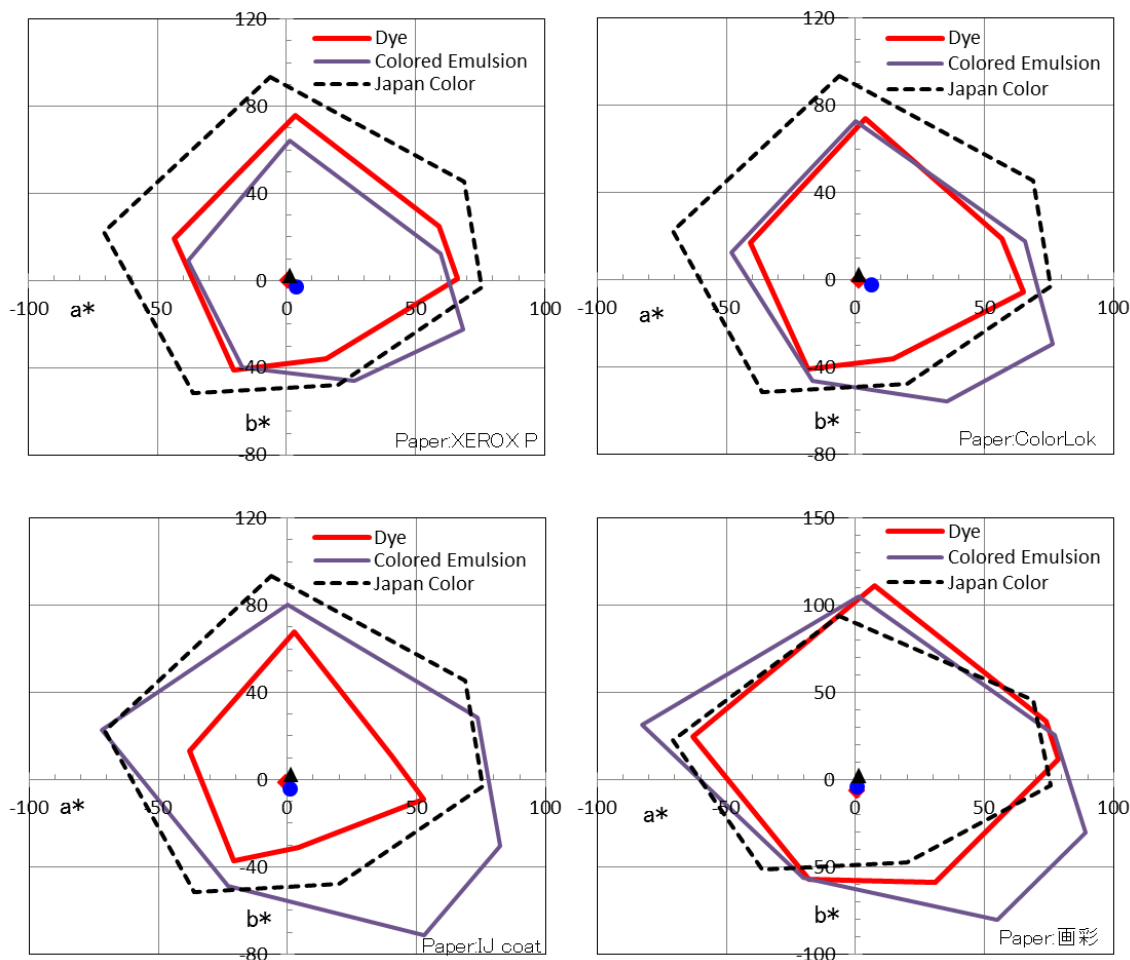


Fig.5-17 Color gamut of dyestuff (CIELAB color space)

(顔料系)

結果を Fig.5-18に示す。顔料分散体で Japan Color<sup>5,6)</sup>をほぼ再現するが、彩度が低い。高分子顔料分散体は、全ての用紙で色相が広がるということがわかった。これは、高分子顔料分散体は、紙表面に粒子が多く留まり、その結果、画像濃度が高くなり彩度が高くなり色相が広がったと考えられる。色相は顔料自体に大きく影響されるが、画像濃度が高い印刷物ほど色域が広がることがわかった。

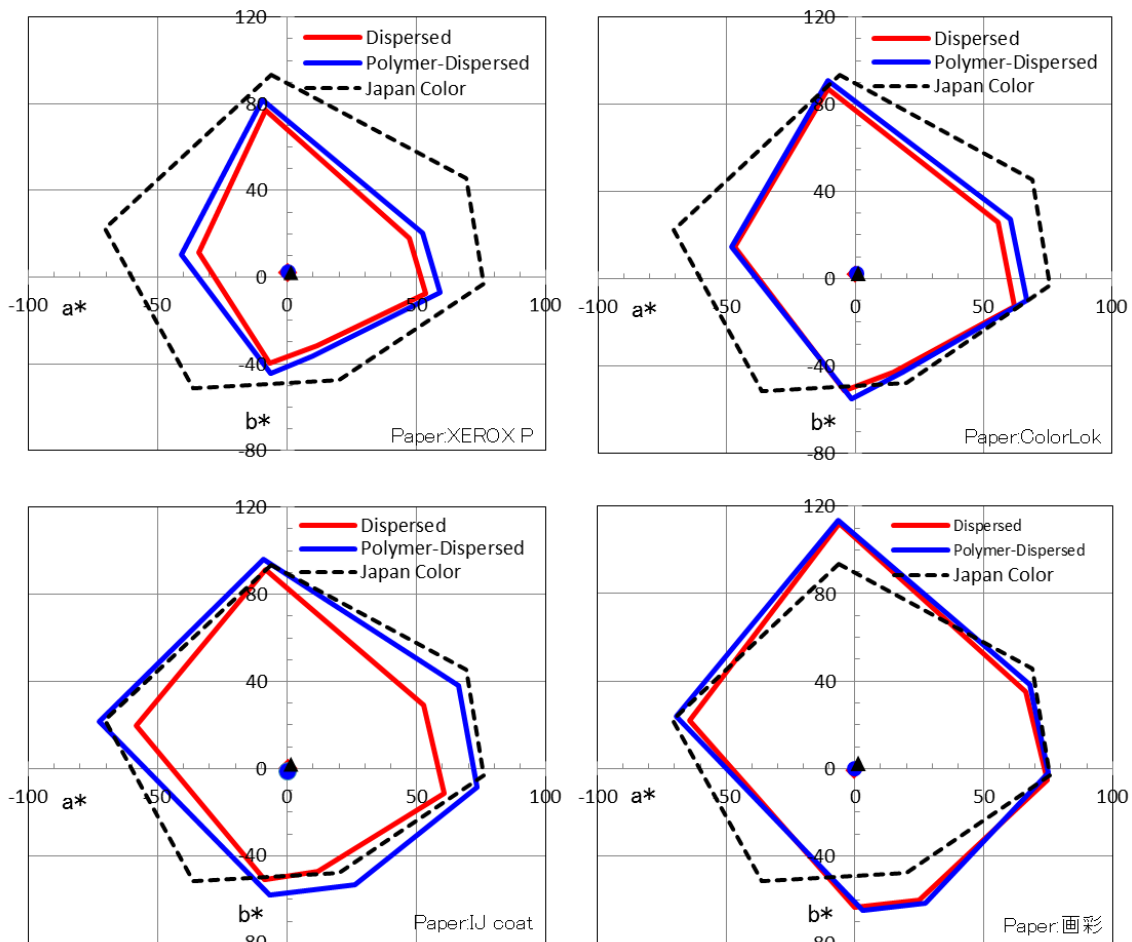


Fig.5-18 Color gamut of pigment (CIELAB color space)

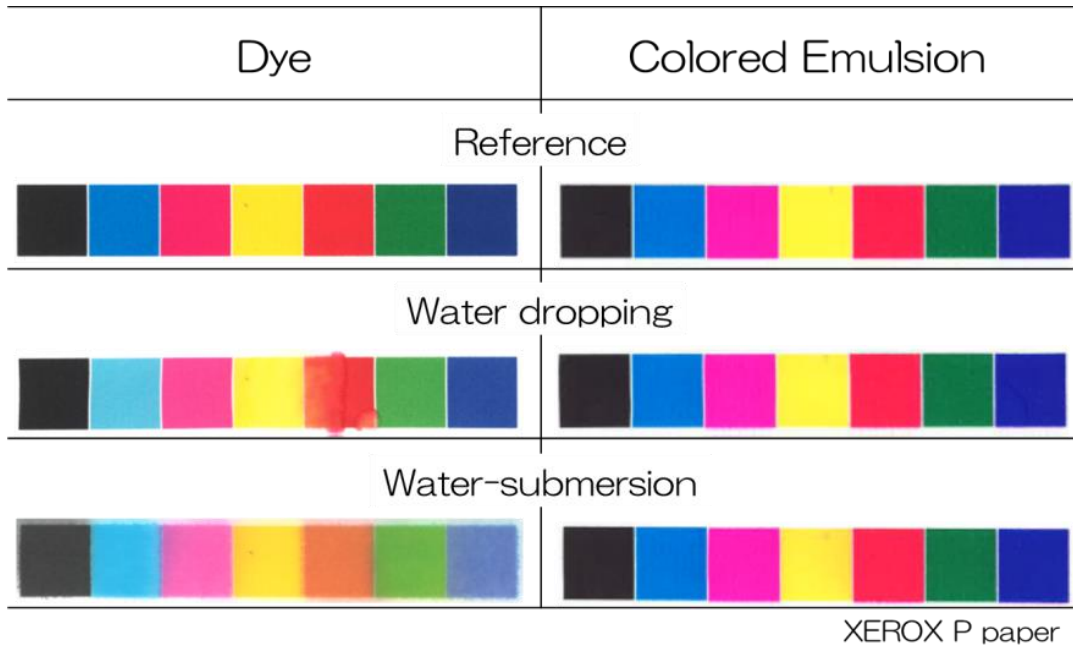
### 5-3. 3. 4 カラー色材と耐水性との関係

プリントアウトした印刷物の耐水性は、画質保存性の観点から必要になっている。そこで、印刷物を45°に傾斜させてスポイドでイオン交換水を約5ml流す方法と印刷物を水中に約10分間浸漬する方法の2通りの耐水性試験を行った。

(染料系)

結果を用紙別に Table 5-8~11に示す。染料インクは容易に水に再溶解するため紙表面から流れ出し、着色エマルションはポリマーが成膜し、再分散し難いため耐水性に強いことがわかった。これは、着色エマルションに用いられている染料が水に溶けにくく、ポリマーも紙に定着・成膜し易いポリマー組成としたため耐水性が向上したと考えられる。事実、定着・成膜し易いポリマー組成ほど耐水性が向上している。

Table 5-8 Water-fastness of dyestuff ink (XEROX P)



Dye Ink

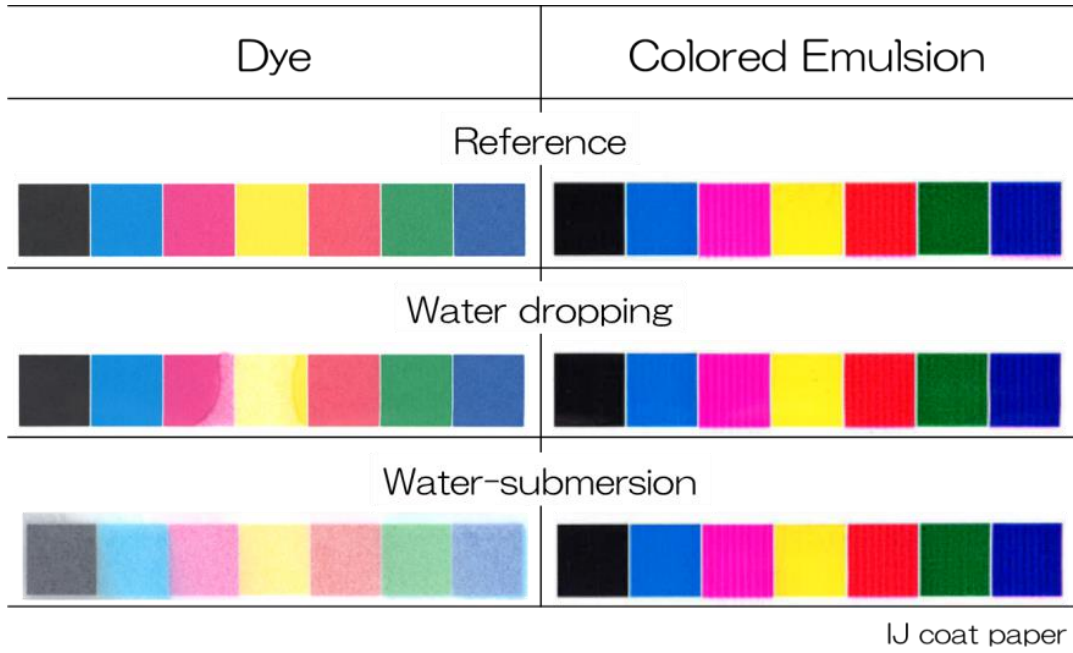
	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Image density	1.12	1.24	1.19	1.31
$\Delta$ (Image density difference)	0.09	0.58	0.49	0.30

Colored Emulsion Ink

	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Image density	0.91	1.09	1.10	1.14
$\Delta$ (Image density difference)	0.01	0.04	0.01	0.02



Table 5-9 Water-fastness of dyestuff ink (IJ coat)



Dye Ink




	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Image density	0.92	0.83	0.97	1.16
$\Delta$ (Image density difference)	0.49	0.45	0.51	0.53

Colored Emulsion Ink

	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Image density	1.20	1.42	1.60	1.67
$\Delta$ (Image density difference)	0.06	0.10	0.04	0.02




Table 5-10 Water-fastness of dyestuff ink (XEROX P)

Dye Ink

Reference	Water dropping	Water-submersion
		

XEROX P paper

Colored Emulsion Ink




Reference	Water dropping	Water-submersion
		

XEROX P paper




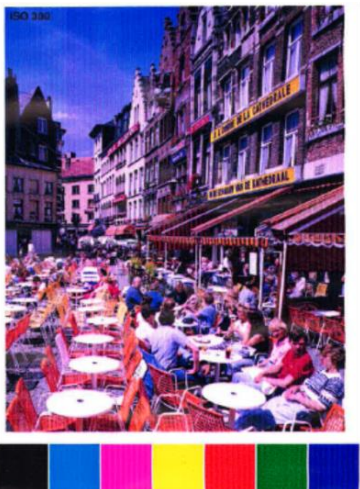
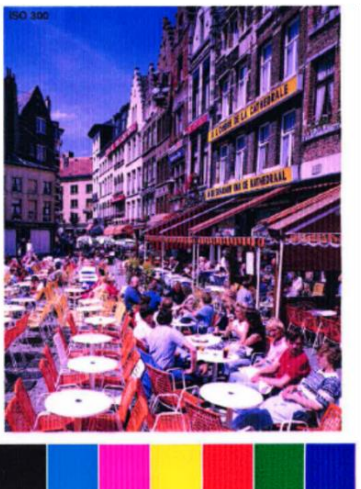
Table 5-11 Water-fastness of dyestuff ink (IJ coat)

Dye Ink

Reference	Water dropping	Water-submersion
		

IJ coat paper

Colored Emulsion Ink

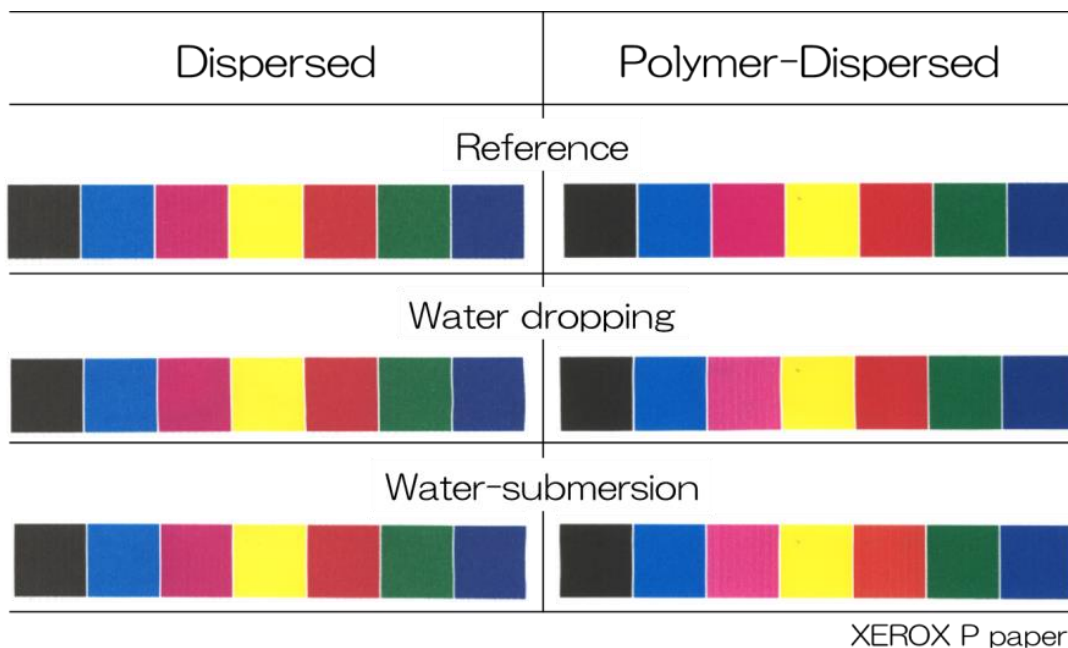
Reference	Water dropping	Water-submersion
		

IJ coat paper

(顔料系)

これも用紙別に結果を Table 5-12~15に示す。顔料分散体では重ね合わせの2次色 (Red、Green、Blue) で画像濃度が低下するが、単色ではほとんど低下していない。高分子顔料分散体は、単色と2次色で耐水性に優れることがわかった。顔料分散体と高分子顔料分散体は同じ顔料を使用しているため、高分子ポリマーが紙に着弾した後の成膜性に寄与していることがわかった。

Table 5-12 Water-fastness of pigment ink (XEROX P)



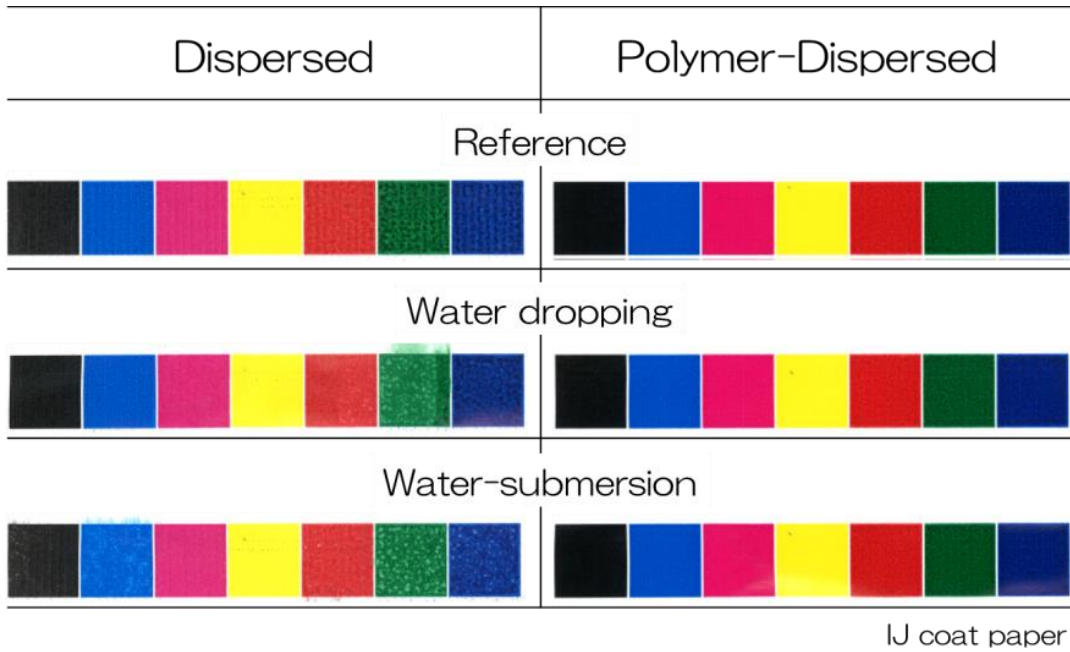
Dispersed Pigment Ink

	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Image density	0.98	1.01	1.00	1.08
△ (Image density difference)	0.01	0.00	0.00	0.00

Polymer-Dispersed Pigment Ink

	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Image density	1.07	1.13	1.15	1.26
△ (Image density difference)	0.00	0.00	0.01	0.00

Table 5-13 Water-fastness of pigment ink (IJ coat)



Dispersed Pigment Ink

	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Image density	1.24	1.08	1.28	1.48
$\Delta$ (Image density difference)	0.08	0.00	0.03	0.00

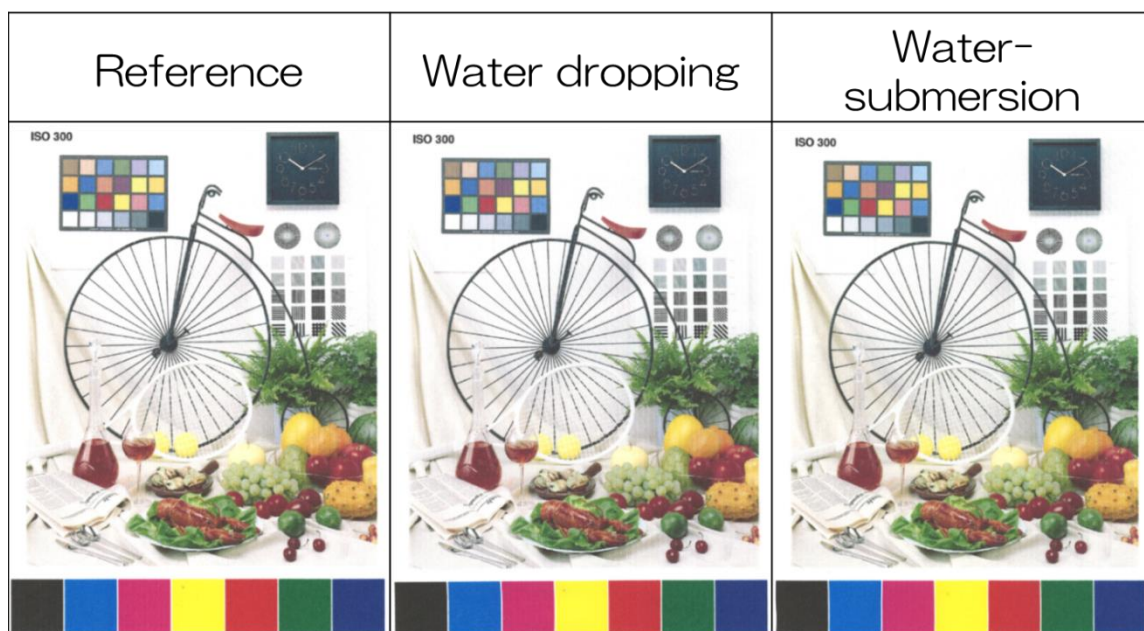
Polymer-Dispersed Pigment Ink

	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Image density	1.31	1.58	1.91	2.17
$\Delta$ (Image density difference)	0.03	0.00	0.02	0.00



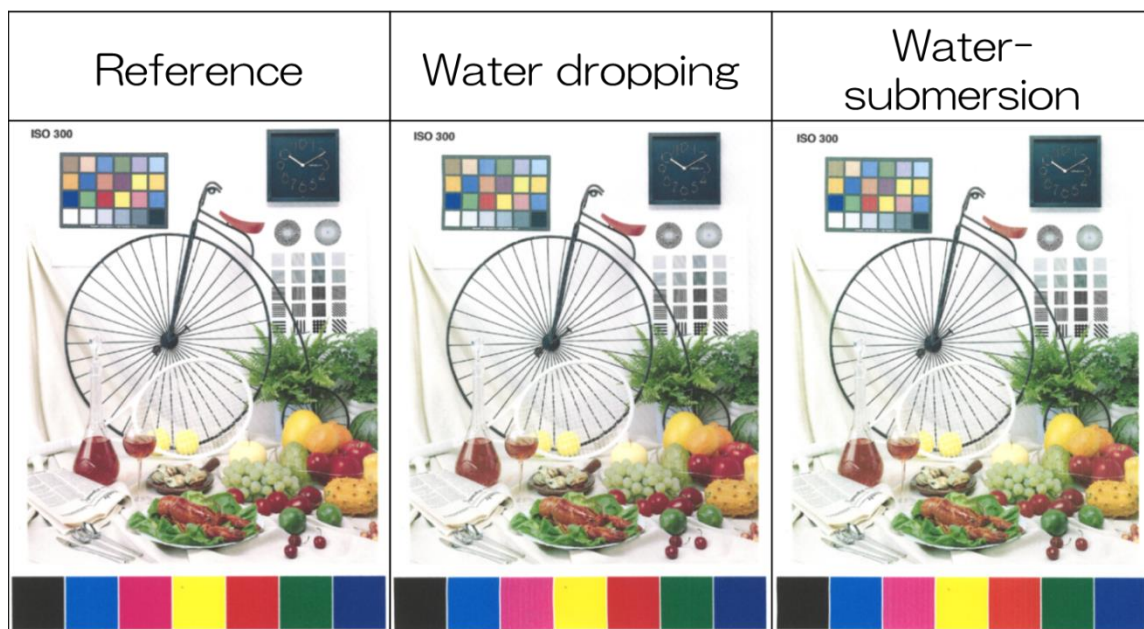
Table 5-14 Water-fastness of pigment ink (XEROX P)

Dispersed Pigment Ink



XEROX P paper

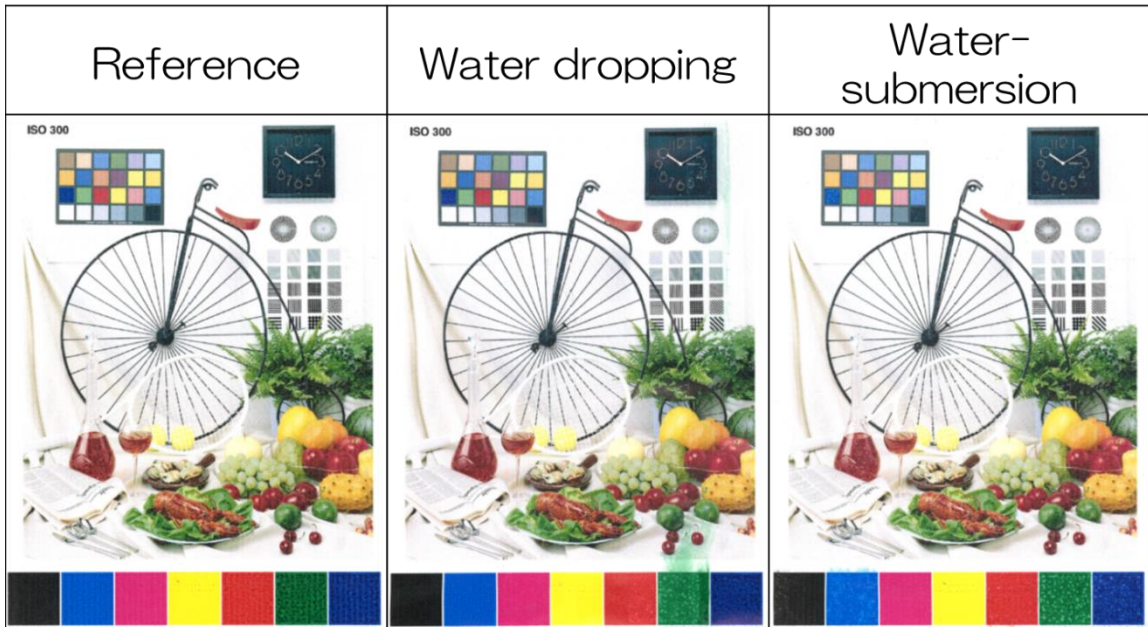
Polymer-Dispersed Pigment Ink



XEROX P paper

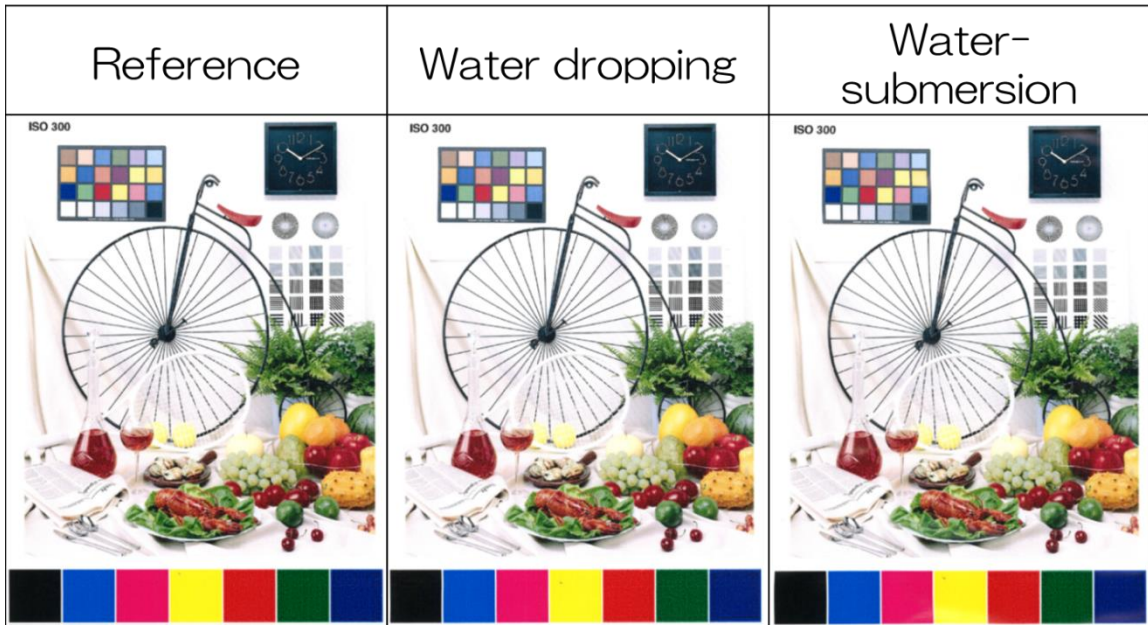
Table 5-15 Water-fastness of pigment ink (IJ coat)

Dispersed Pigment Ink



IJ coat paper

Polymer-Dispersed Pigment Ink



IJ coat paper

### 5-3.3.5 カラー色材と耐擦過性との関係

オフィスから(高速)軽印刷にまで着色材が使用される場合、紙への耐擦性は非常に重要な要求性能となる。染料系は印刷された文字をマーカーで擦った時の耐擦性が重要であり、顔料系は印刷用紙(オフセット用紙)で使用されることが多く、この用紙にはインクを吸液する層がないため定着性が悪くなる。そこで、染料系色材の耐マーカー性を評価した。また、顔料系色材は画像の定着性を調べるため消しゴム擦り試験を行った。







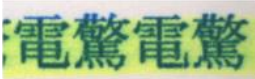


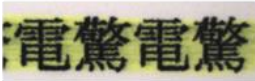
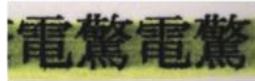
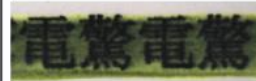
(染料系)

Table 5-16-1, 2より、染料はマーキング回数が増えるほど汚れ(スマッジ)が発生してくる。着色エマルションは、マーキングによる擦れ汚れが低減することがわかった(Table 5-17-1, 5-17-2)。染料は水や水溶性溶剤に溶けやすいため、マーキング回数が増えることにより再溶解し汚れが発生したと考えられる。一方、着色エマルションで使用している染料自体が水に溶解し難いことから、耐マーカー性が向上したと考えられる。また、着色エマルションを乾燥させビヒクルで再溶解したときの状態観察から、再分散し難いポリマー組成ほど紙表面を蛍光ペンで擦っても剥がれ難くなった。これらのことから、高分子ポリマーが再分散性を決定し、耐マーカー性の支配因子となると考えられる。



Table 5-16-1 Markings resistance of dyestuff ink







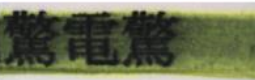

Paper: XEROX P

Dyestuff	Rub.1st	Rub.5th	Rub.10th
Dye Yellow			
Dye Magenta			
Dye Cyan			
Dye Black			

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)

Table 5-16-2 Markings resistance of dyestuff ink










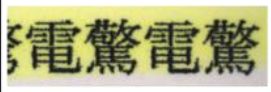
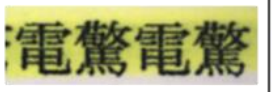

Rub.10th

Paper	P	Smudge OD	ColorLok	Smudge OD
Dyestuff				
Dye Yellow		0.41		0.32
Dye Magenta		0.22		0.18
Dye Cyan		0.24		0.19
Dye Black		0.35		0.25

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)







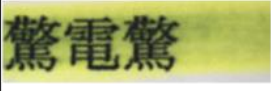
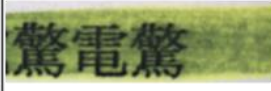
Table 5-17-1 Markings resistance of colored emulsion ink

Paper: XEROX P

Colored Emulsion	Rub.1st	Rub.5th	Rub.10th
Em Yellow			
Em Magenta			
Em Cyan			
Em Black			

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)

Table 5-17-2 Markings resistance of colored emulsion ink

Colored Emulsion	Paper	Smudge OD	ColorLok	Rub.10th
	P			Smudge OD
Em Yellow		0.19		0.12
Em Magenta		0.05		0.11
Em Cyan		0.06		0.10
Em Black		0.09		0.21

Markier resistance examination ; Rub out with a highlighter (Weighting 450g)







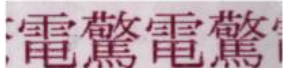
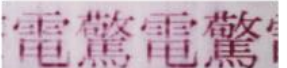
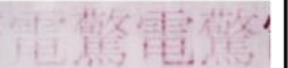
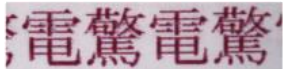

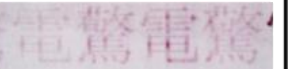


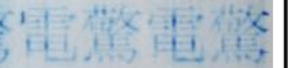
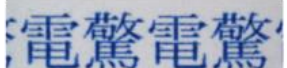
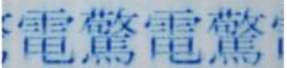
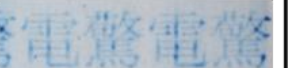
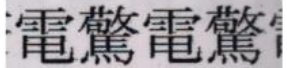
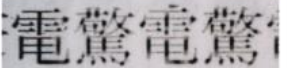
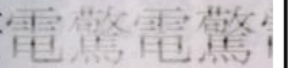
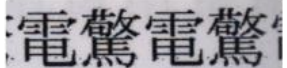
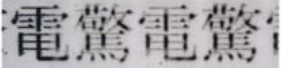
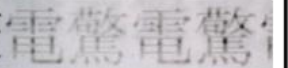
(顔料系)

特に、顔料インクは吸液層が少ない印刷用紙表面では粒子がそのまま残るため、耐擦性が弱いと言われている。Table 18 に顔料分散体と高分子ポリマー顔料分散体の耐擦性評価結果を示した。

顔料分散体は、分散剤の成膜性が弱いため、擦り回数が増えていくと剥がれ易くなる。高分子ポリマー顔料分散体は、ポリマーの成膜性に優れているため、耐擦性が向上していると考えられる。

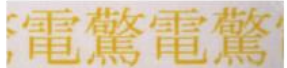


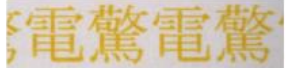



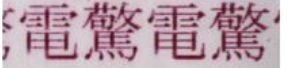
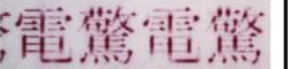
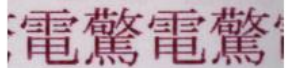
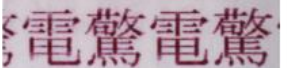
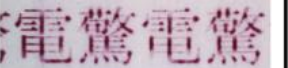






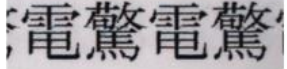
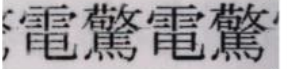
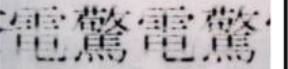
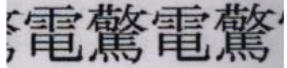
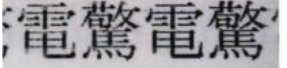
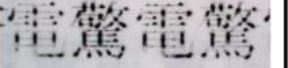
Table 18 Mechanical smear of pigment ink

Dispersed Pigments

	Ref.	Rub. 10th	Rub. 30th
<b>Yellow</b>			
			
<b>Magenta</b>			
			
<b>Cyan</b>			
			
<b>Black</b>			
			

Rubfastness examination : Rub out with an eraser (Weighting 800g)

Polymer-Dispersed Pigments

	Ref.	Rub. 10th	Rub. 30th
<b>Yellow</b>			
			
<b>Magenta</b>			
			
<b>Cyan</b>			
			
<b>Black</b>			
			

Rubfastness examination : Rub out with an eraser (Weighting 800g)

#### 5-4. 結論

本研究より、ビュルドアップ法とブレイクダウン法で用いた着色微粒子の性能は、乳化・分散に用いる高分子ポリマー自体の特性に大きく依存することがわかった。水中への広がりを制御する中和塩濃度、ポリマー量、ポリマーの流体力学的体積、及び水和層の厚みを決める酸価の積が色材の初期粘度を、分散度合は分子量の影響を受けず、中和度、ポリマー量、および酸価の積が粒子径を予測する新たな指標となることがわかった。水溶性染料と着色エマルジョンを紙へ印字した後の耐水性は、水に不溶な着色エマルジョンポリマーが有効であることがわかった。また、顔料と高分子顔料分散体の耐擦性は、高分子量ポリマーが有効であることがわかった。

[著作権関連引用記述]

本章の記述の一部、また図表の一部は色材協会主催の第9回色材IT講座、色材アドバンスセミナー2015(東京)のテキストに掲載の参考文献[Takahashi 2012、2015]から引用した。

## 第5章 参考文献

- 5.1) 高橋茂樹:O/W型転相乳化着色エマルジョン特性に及ぼすポリマー物性の影響, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 88, [9], 1-9, (2015).
- 5.2) 高橋茂樹:水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 85, [7], 271-278, (2012).
- 5.3) 高橋茂樹:水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響, 第9回色材IT講座, 色材協会(2012)
- 5.4) 野口弘道, 細田徹:インクジェットにおける顔料の微粒子分散, *J.Jpn.Soc.Color Mater.*, 69, [12] 855-866, (1996).
- 5.5) 松下裕秀:高分子化学 II 物性, 3 溶液の性質, pp.33-52, (1996)
- 5.6) ISO 準拠ジャパンカラー枚葉印刷用 2011, Japan Color 2011 for Sheet-fed Offset based on ISO12647-2



## 第6章 結論と展望

### 6-1. 本研究のまとめ

主題「高分子着色微粒子の特性に及ぼすポリマー物性の影響」による研究成果を以下に要約する。

本論文の第1章序論では、インクジェット技術の利点、特徴、課題点を明確にした。その上で記録材料の位置付けと研究目的を論じた。

第2章は、第3章から第5章の実験方法、使用した材料、評価方法について詳細に記載した。

第3章では、染料が本来有している着色力を活用して染料の着色エマルジョンを新技術であるビュルドアップ法で作製し、得られた着色エマルジョン特性に及ぼすポリマー物性の影響を検討した。その結果、着色エマルジョンの初期粘度はポリマーの絡み合いに関わるポリマー量、ポリマーの流体力学的半径、水和層の広がりに関わる中和度と酸価の4者の積、すなわち、中和された酸のエマルジョン表面密度量と高い相関があり、系の粘度を予測する新たな指標となることを提案できた。また、粒子径は分子量の影響を受けにくく、エマルジョンの中和表面官能基比率が乳化性の指標となることが明らかにできた。また、耐マーカー性は再分散性とポリマーの親・疎水性が関係することも示すことができた。

第4章では、染料に比べて耐侯性が高い顔料をブレイクダウン法にて微粒化し、得られた高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響を検討した。その結果、分散体の初期粘度はポリマーの絡み合いに関わる分子量、水和層の広がりに関わる中和度と酸価が良好な相関関係を示すこと、高分子分散顔料を紙へ印字した後の画像濃度は粒子径やポリマーの分子量には影響されず、中和率や親・疎水性を示す酸価と良好な関係があることを明らかにできた。また、高分子分散顔料の酸価と紙との相互作用を表す広がり面積が画像濃度を予測する新たな指標となることを提案できた。耐擦過性は分散粒径、中和率とポリマーの分子量が関係することも示すことができた。

第5章では、異なる製法(ビュルドアップ法とブレイクダウン法)によって得られた高分子着色微粒子特性に及ぼすポリマー物性の影響とカラー化による画像品質を解析した。高分子着色微粒子の性能は、乳化・分散に用いる高分子ポリマー自体の特性に大きく依存した。製法に依らず粘度や粒子径を予測することを試み、水中への広がりを制御する中和塩濃度、ポリマー量、ポリマーの流体力学的体積、及び水和層の厚みを決める酸価の4積が、高分子着色微粒子の初期粘度を予測する新たな指標となることを提案できた。粒子径は分子量の影響を受けにくく、高分子着色微粒子の中和表面官能基比率が乳化・分散の指標となることも明らかとなった。また、水溶性染料と着色エマルジョンの性能比較では、着色エマルジョンに使用している水に不溶なポリマーが耐水性に有効であること、高分子ポリマーを用いるがために耐擦性が向上し、耐マーカー性に優れることを示すことができた。一方、顔料分散体と高分子顔料分散体の性能比較では、疎水的なポリマーを使うほど発色性に優れていること、耐擦性はポリマー量とポリマーの高分子量化が有効であることが明らかとなった。

本研究により得られた成果をまとめると、

- この研究でとりあげた性能は、高分子ポリマー(分散剤)によって左右される。
- 高分子着色微粒子は、ポリマーの絡み合いに関わるポリマー量、ポリマーの流体力学的半径、水和層の広がりに関わる中和度と酸価の4者の積、すなわち、中和された酸のエマルジョン表面密度量と高い相関があり、系の粘度を予測する新たな指標となること。また、粒子径は分子量の影響を受けにくく、中和度、ポリマー量、および酸価の3者の積、すなわち、エマルジョンの中和表面官能基比率が乳化・分散の指標となること。
- 高分子着色微粒子は、保存安定性、耐水性、耐擦性に優れる色材である。

## 6-2. 画質安定性の観点からのまとめ

ビュルドアップ法とブレイクダウン法で製造した高分子着色微粒子(染料系、顔料系色材)の画質(画像濃度、文字品位、色相、耐水性、耐擦過性)について詳細に述べる。

染料着色微粒子の画質安定性:

- ① 普通紙の画像濃度は、紙表層付近で固液分離した際に水溶性溶剤濃度が高まるため着色エマルジョン粒子が崩壊し、ビヒクル溶剤に溶解した染料が紙繊維により均一に染着・定着することで高くなる。また、吸液層を持つIJ光沢紙、非吸液紙のコート紙では粒子がそのまま紙表面に残る(吸液層と反応しない)ため、画像濃度が高くなったと考えられる。
- ② 文字品位については、着色微粒子が紙表面に固定化し易いため、滲みが起きにくくなったと考える。
- ③ 色相は、ポリマーが介在することにより、紙表面で凝集することなく固定化されるため彩度が高くなったと考えられる。
- ④ 耐水性は、ポリマーが紙に定着・成膜し易い組成のため向上したと考えられる。
- ⑤ 耐擦過性は、着色エマルジョンを乾燥させビヒクルで再溶解し難いポリマーの増量や疎水性ポリマーを用いることによって向上する。

顔料微粒子の画質安定性:

- ① 画像濃度は、着弾後インク組成物(保湿剤や界面活性剤など)の紙への浸透が進む際、高分子分散顔料の拡散速度が遅いため表層付近の溶液(粒子)濃度が内部よりも高くなり(固液分離)、疎水性粒子の微凝集(不動化)がより起こりやすくなるため紙表面に顔料が多く留まるため高くなった。
- ② 文字品位では、固液分離時、疎水性粒子の微凝集(不動化)がより起こりやすくなるため紙表面に顔料が多く留まり固定化され、次のインクが滴下されても色間滲みが抑制されていることがわかった。
- ③ 色相は、紙表面に粒子が多く留まり、その結果、画像濃度が高くなり、Japan Colorに近い色相が得られている。
- ④ 耐水性は、高分子ポリマーが紙表面で成膜することによって向上していることがわかった。
- ⑤ 耐擦過性は、コート紙(吸液層が少ない)で微粒子がそのまま残るため、それを被覆しているポ

リマーが成膜し易くなり向上している。このように、着色微粒子の画質には高分子ポリマーが重要な役割を果たすことを本研究で示した。

染料を着色剤として用いた水性染料とビュルドアップ法で得られた着色エマルジョン、顔料を着色剤として用いた顔料分散体とブレイクダウン法で得られた高分子分散顔料の画像を比較検討した結果、従来インクの課題であった画像濃度、文字品位、色相、耐水性、耐擦過性の品質向上が実現されたことが本研究により得られた成果である。

### 6-3. 本研究の課題と今後の展開

#### 6-3.1 本研究の課題

電子写真の開発には長い時間と膨大な研究が費やされたことを考えれば、インクジェット技術(微粒子)はこれから蓄積が始まる技術であり、実際、開発すべき課題は多く残されている。現在、インクジェット技術は研究部会などで多くの研究論文の報告がなされ、話題性も高く、日々活発に議論がなされている。今後の開発を支えるためにヘッドの高密度化、解析やシミュレーションの役割は重要であり、また、ケミカル(微粒子)設計無しでは開発のスピードが大幅にアップすることはない。

本研究では高分子着色微粒子の保存安定性やインクジェット印刷時の画像特性について述べたが、インクジェットプリンティングは更に吐出、乾燥といった技術も含まれ、本研究では高分子微粒子がそれらに与える影響まで触れることができなかった。

今後、解決したい課題や明らかにしたい現象を取り上げると、以下を挙げることができよう。

- ① 染料微粒子では、耐オゾン性と耐候性に優れた染料の開発。
- ② 顔料微粒子では、様々な紙種での発色性と耐擦過性の更なる向上。
- ③ 両微粒子の吐出信頼性(接触角、動的表面張力と前進・後退接触角など)特性の関係、再分散性に対する乾燥特性の解明。
- ④ 本研究では触れなかったインク着弾後の乾燥過程におけるインク滴の蒸発速度解析(液体の蒸発シミュレーション)。
- ⑤ 液滴が重なったときのモットリング、ビーディングが画質に与える影響。
- ⑥ ノズル表面のインク乾燥防止機構や凝縮粘度解析。
- ⑦ 新しい微粒子の作り方、プロセスの検討。

上記で述べた以外にも、インクジェット技術に必要な微粒子テーマは、まだ多く残されている。本研究に止まらず、さらに微粒子の設計を追求する必要がある。

#### 6-3.2 新しいプリンタ技術

インクジェットプリンタの特徴は、水系、溶剤系など様々なインクを吐出させて画像を創りだすことができることである。本研究の第3章、第4章で耐水性や耐擦過性を向上させる技術を見出し、第5章で証明された。この微粒子技術を使って、水や溶剤を極限まで減らして高粘度インクを吐出するプリンタを創ることができる。インクから水や溶剤の蒸発がほとんどなくなるため、ノズル表面のインク粘度が変わらず吐出信頼性が確保できる、乾燥が楽になる、画質ではモットリング、ビーディ



ングが起こらず高画質が得られる、様々な基材にデジタル印刷できるといったようなメリットを享受できるであろう。具体的には、非吸収メディア(フィルムや金属表面)などの上に精度よく回路配線、バーコード、文字情報や画像を精度よく定着させる技術を提案できるようになる。また、2D印刷(点字、立体絵本、窓ガラスの調光、断熱フィルム)にも応用できる。このインクジェットシステムは、安全性や環境性に優れ、画質の良いプリンタの一つのモデルとして、今後チャレンジしたい研究題材である。また、この微粒化技術を油中分散へと応用することができ、例えば電子写真の液体现像システムに使われる液体インク、粉碎法を用いれば熱転写方式のワックス、ホットメルトインクジェットなど広範囲なプリンタに制御された微粒子を提案できる。

### 6-3.3 展開

インクジェットプリンタの基本性能は、プリントヘッド、メディア、インクによって左右され、様々な形で各技術の検討が進められている。ビュルドアップ法、ブレイクダウン法で作製した高分子着色微粒子は、高分子ポリマーを用いることにより、単に粘度と粒子径が制御できるということではなく、その液体中(水中)の静電反撥をコントロールしてインクの物性を制御でき、プロセス性能、最終出力性能を大幅に向上できることが明らかとなった。

染料インクは高発色性が特長であり、顔料インクは本来持つ高い画質信頼性、耐光性が特長である。表示記録分野に広がるとさらに高い要求性能が必要となってくると思われるが、本論文で述べた高分子着色微粒子は様々な用途に展開できるが、ビュルドアップ法で得られた着色エマルジョン微粒子(カプセル化技術)を用いて、捺染などの繊維・布を染着する技術に応用できる。ブレイクダウン法の顔料インクは、画質信頼性の観点から様々な場面で応用できる。繊維、非吸液メディア(フィルムなど)に定着しやすいポリエステルやウレタンポリマーなどで染料、顔料を被覆することでパッケージなどの包装材への印刷、また、インクジェットは微小液滴(1~12pl)を吐出するため微細な印刷ができ、磁性顔料や蛍光顔料を用いて偽造防止印刷やセキュリティ印刷に応用できる。さらに、印刷物(紙)としての長期保存性にも優れ後世まで残る印刷物を供給できる。

本研究は、記録技術の応用を広げ、新しい機能性材料の開発を進める際にも極めて有用であると判断できる。

## 研究発表論文目録

### 本論文に関する著者の発表論文

#### (原著論文)

- 1) 高橋茂樹:O/W型転相乳化着色エマルジョン特性に及ぼすポリマー物性の影響, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 88, [9], 312-320, (2015).
- 2) 高橋茂樹:水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 85, [7], 271-278, (2012).

#### (著書)

- 1) 高橋茂樹:熱転写記録技術における最近の動向, *Convertech.*, 174, [10], 33-37,(1987).

#### (研究会・シンポジウム)

- 1) 高橋茂樹:水性インク用高分子分散顔料の特性に及ぼすポリマー物性の影響, 第9回色材IT講座, 色材協会(2012)
- 2) 高橋茂樹:デジタル用印字材料への応用事例, 色材アドバンスセミナー2015(東京), 色材協会(2015)

## 謝辞

本論文の作成にあたり、終始懇切なる御指導をいただきました東京電機大学未来科学部 情報メディア学科 星野 坦之教授に、ここに哀心より感謝の意を表します。本論文をまとめるにあたっては、東京電機大学未来科学部 情報メディア学科 高橋 時市郎教授に御指導と御助言を賜りました。また、審査過程においては、東京電機大学未来科学部 情報メディア学科 齊藤 剛教授、鉄谷 信二教授、工学部 環境化学科 宮坂 誠准教授に多くの御助言を賜りました。

本研究は、花王株式会社テクノケミカル研究所 高橋広通氏の御助言で開始し、本論文をまとめるにあたっては御指導と御助言を賜りました。本技術分野における研究を進めるにあたっては、花王株式会社テクノケミカル研究所 浜田大輔氏に貴重なご助言、ご指導を頂きました。高分子ポリマー解析におきましては、分析を実施していただいたりアドバイスを与えて頂きました花王株式会社解析科学研究所 萩野直子氏に感謝します。研究開発開始当初のプロジェクトリーダーの澤田道隆氏を始めとし、現在も一緒に研究を続けている同僚の竹村一成氏、水島龍馬氏、佐藤孝洋氏、植田泰史氏、東晃志氏、瀧澤信幸氏、津留功氏、成田将之氏、竹野泰陽氏に感謝します。また、事業としてプロセスや研究をサポートしていただいた故 片田直樹氏、名和政良氏、鈴木淳氏に感謝します。

本論文は、研究当初から多くの方々の御指導、御支援、御理解と御協力によってまとめることが出来たものであります。ここに改めて心からの感謝の意を表す次第であります。

最後に、勉学の苦労を共にし日夜声援を送り続けてくれた、我が最愛の妻 智子、最愛の娘と息子 雅子と佑城に感謝の言葉を捧げます。