

---

一般セッション(口頭講演)| インクジェット

## [IJ2] インクジェット(2) インク Inkjet (2) Ink

2018年6月19日(火) 15:20 ~ 16:40 大ホール (けやき会館 一階)

---

### [IJ2-02] 新規白色顔料の開発 -無機中空粒子の構造と白色隠蔽性の関係- New White Pigments -Correlation between Structure of Inorganic Hollow Particles and White Opacity-

\*平出 智大<sup>1</sup>、後藤 寛<sup>1</sup> (1. 株式会社リコー)

\*Tomohiro Hirade<sup>1</sup>, Hiroshi Goto<sup>1</sup> (1. Ricoh Company, Ltd.)

白色インクには色材として一般的に酸化チタンが用いられるが、高比重なためインク中では沈降するという課題がある。また、低比重色材として中空樹脂粒子を用いた場合、加熱乾燥時に中空粒子の形状を維持できず、狙いの白色隠蔽性が得られない。

上記の中空樹脂粒子の課題に対して低比重かつ加熱乾燥に耐用可能な色材として中空シリカ粒子に着目した。中空シリカ粒子は内部空気層を利用した散乱光により隠蔽性が得られる。中空シリカの一次粒子径、及びシェル厚を制御因子として白色隠蔽性に対する要因効果を把握することで、耐熱/耐溶剤性に優れ、かつ、低比重で高い白色隠蔽性が得られる白色顔料を開発した。

# 新規白色顔料の開発

## -無機中空粒子の構造と白色隠蔽性の関係-

平出 智大, 後藤 寛

株式会社リコー CIP 開発本部 機能材料開発センター

### New White Pigment

#### -Correlation between Structure of Inorganic Hollow Particles and White Opacity

Tomohiro Hirade, Hiroshi Goto

Functional Material Development Center, Commercial and Industrial Printing Development Division,  
Ricoh Company Ltd.

We have made a new white ink which features less sedimentation and high white opacity even upon non-permeable media. Titanium dioxide has been used in the white ink in order to obtain high opacity, but it has the problem of sedimentation. Hollow resin particles have also been used for white ink. Sedimentation is drastically reduced, however, white opacity is limited when heating and drying especially on non-permeable media. In order to overcome these problems, we focused on characteristics of hollow silica particles with low density in addition to heat resistance and solvent resistance. We developed new white pigment of hollow silica particles which lead to less sedimentation and high white opacity by optimizing primary particle size and wall thickness size.

#### 1. はじめに

白色インクジェットインクは、透明なフィルム材や着色した印字媒体上に高画質の描画が可能となることから、サイングラフィックス、ラベル、パッケージ印刷などにすでに実用化されている<sup>1-3)</sup>。

今回我々は、白色インクジェットインクに広く適用が期待できる新規白色顔料を開発した。無機中空粒子である中空シリカの性質を利用し、一次粒子径およびシェル厚を最適化することで、低比重でありながら高い白色隠蔽性が得られることを見出したため報告する。

#### 2. 白色インクジェットインクの課題

白色インクジェットインクに求められる特性の一つとして、印字媒体を十分に隠蔽する白色隠蔽性が挙げられる。そのため、白色顔料には高屈折率である酸化チタンが一般に広く用いられている。しかし、酸化チタンは比重が大きいため、インク中で容易に沈降するという課題がある。これにより長期保存時のケーキングや使用時の不吐出などの不具合を引き起こす。これに対し、プリンター装置内を攪拌する機構を設けるなどの工夫がされている。最近ではノズル近傍までインクを常時攪拌可能なインクジェットヘッドが発売されている<sup>4)</sup>。

材料的アプローチでは、白色顔料として中空粒子

を利用することが知られている<sup>5)</sup>。Fig. 1に示すように、中空粒子は粒子内部に空隙を有し低比重であるとともに、外殻部と内部空隙の屈折率差を利用した散乱により、白色隠蔽性が得られる。近年では、中空樹脂粒子を利用した水性白色インクを搭載するインクジェットインクプリンターが発売されている<sup>6)</sup>。しかし、中空樹脂粒子を利用する場合は、乾燥時に塗膜中の溶剤成分が抜けやすい浸透性の印字媒体を併用する必要がある。非浸透性の印字媒体では、大気側にしか溶剤成分が抜けられないため、高速乾燥するには高温条件とする必要がある。その場合、Fig. 2に示すように、乾燥温度を上げると中空樹脂粒子が潰れ、白色隠蔽性が大きく低下するという課題が発生する。

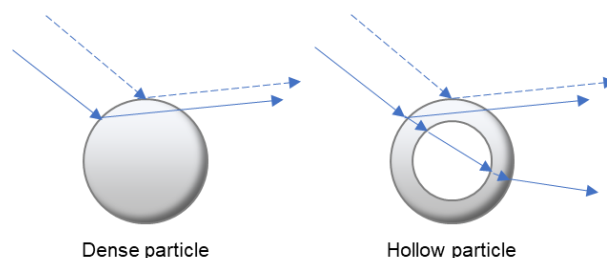


Fig.1 Image of light scattering from dense particle and hollow particle.

\* 〒243-0460 神奈川県海老名市泉二丁目7番1号

\* 2-7-1 Izumi, Ebina-shi, Kanagawa, 243-0460, Japan

e-mail:tomohiro.hirade@jp.ricoh.com

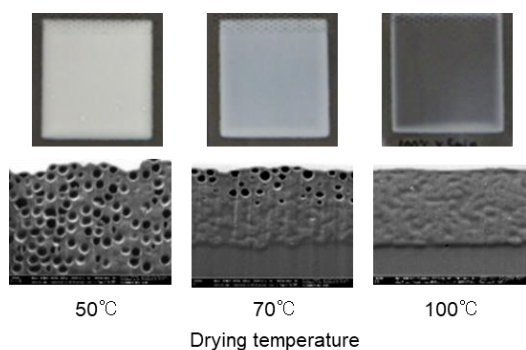


Fig.2 Printed white ink containing hollow resin particles on PET.

我々はこれら課題に対応するため、無機中空粒子である中空シリカに着目した。シリカの比重は  $2.2\text{g/cm}^3$  と、酸化チタンの比重  $4.0\text{g/cm}^3$  と比較しても低比重であり、沈降課題に対して有利である。無機中空粒子では、中空チタンや中空シリカなどがインクジェットインクへの適用検討が報告されているが<sup>7, 8)</sup>、前者は粒子比重による顔料沈降の懸念が大きく、後者は粒子径が数十ナノメートルと小さいため十分な白色隠蔽性を得ることができないと思われる。我々は、中空シリカの一次粒子径および外殻部の厚み（シェル厚）を最適化することで、耐熱性および耐溶剤性に優れ、かつ、従来の酸化チタンと比較しても沈降しにくく高い白色隠蔽性が得られる白色顔料を開発した。

### 3. 実験

#### 3. 1 中空シリカの合成

種々の合成条件を検討することにより、一次粒子径およびシェル厚の異なる中空シリカを得た。合成した中空シリカを Fig. 3 にまとめて示す。Fig. 3 (B) では、一部粒子が割れているものが観察された。一次粒子径が大きくなると、一定の厚み以上のシェルを有さないと中空粒子の強度が不足するものと考えられる。これら合成した粒子を用いて水系白色インクを調製した。

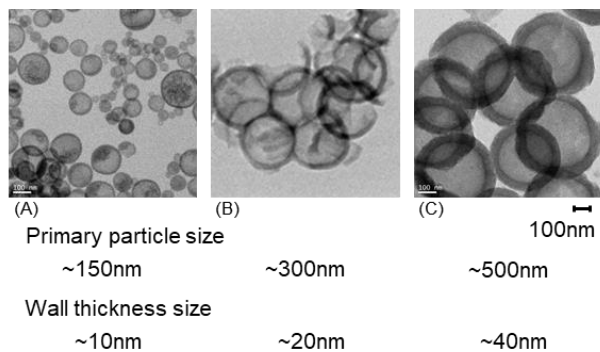


Fig.3 TEM images of synthesized hollow silica particles.

#### 3. 2 白色隠蔽性及び沈降速度に対する要因効果

前述した粒子特性の異なる調製インクを用いて、非浸透性の OPP (Oriented PolyPropylene) 上にバーコート（巻き線径 0.15mm）塗膜を形成した。乾燥条件は  $80^\circ\text{C}$  とした。Eq. 1 に示すハンター白色度を用いて白色隠蔽性評価を行い、Eq. 2 に示すストークスの式を用いて沈降速度を計算した。Fig. 4 に一次粒子径の白色隠蔽性および沈降速度に対する要因効果を示す。中空シリカの一次粒子径が大きくなるにつれて白色隠蔽性が増加し、同時に、沈降速度も増加する。それでもなお、一次粒子径 500nm の中空シリカの沈降速度は、一次粒子径 200nm の酸化チタンと比較すると小さく、沈降課題は軽減されることが期待される。

$$W = 100 - \{(100 - L)^2 + a^2 + b^2\}^{1/2}$$

W : Hunter whiteness      a : redness-greenness  
L : Lightness              b : yellowness-blueness

Eq.1 Hunter whiteness.

$$V = \frac{D^2 (\rho_p - \rho_f) g}{18 \eta}$$

V : Sedimentation velocity (m/s)       $\rho_f$  : Density of fluid ( $\text{kg/m}^3$ )  
D : Diameter of particle (m)              g : Gravitational acceleration ( $\text{m/s}^2$ )  
 $\rho_p$  : Density of particle ( $\text{kg/m}^3$ )       $\eta$  : Viscosity ( $\text{kg/m s}$ )

Eq.2 Stokes's law.

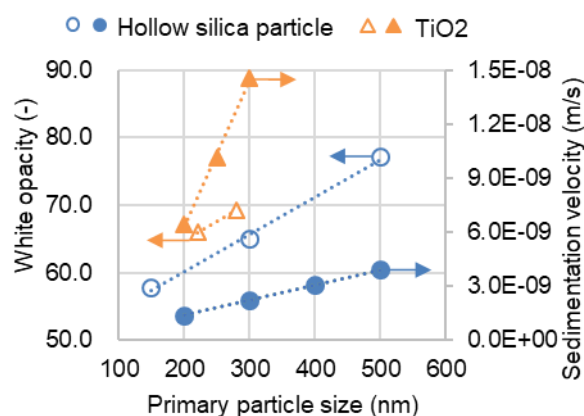


Fig.4 Influence of primary particle size on white opacity and sedimentation velocity.

#### 3. 3 顔料付着量と白色隠蔽性の関係

最も高い白色隠蔽性が得られた、Fig. 3 (C) に示す一次粒子径約 500nm の中空シリカを用いて白色インクの印字評価を実施した。印字条件は、リコー製 GXe5500 を用い、解像度  $600 \times 600\text{dpi}$  でヘッド駆動電圧により付着量を調整した。Fig. 5 に中空シリカと酸

化チタンの顔料付着量と白色隠蔽性の関係を示す。いずれも顔料付着量が増加するにつれて、白色隠蔽性は増加する傾向にある。同一顔料付着量で比較すると、中空シリカは酸化チタンと比較して白色隠蔽性が高いと言える。従来の白色インクジェットインクでは、下地を十分に隠蔽するために印字回数を重ねる必要があるが、中空シリカでは少ない印字回数で白色隠蔽性の高い塗膜を形成可能となり、生産性向上が期待される。

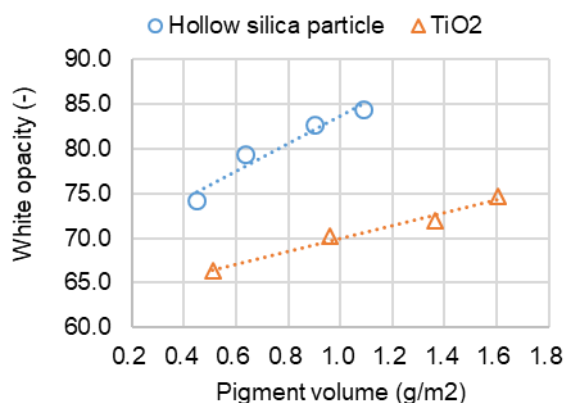


Fig.5 Correlation between pigment volume and white opacity.

### 3. 4. 印字塗膜観察

上記で得られた、中空シリカおよび酸化チタンの印字塗膜断面を SEM 観察した様子を Fig. 6 に示す。Fig. 6(A) の中空シリカ印字膜は、顔料付着量  $0.64\text{g/m}^2$ 、平均膜厚  $4.9 \pm 0.3\mu\text{m}$  であり、Fig. 6(B) の酸化チタン印字膜は、顔料付着量  $1.60\text{g/m}^2$ 、平均膜厚  $2.9 \pm 0.4\mu\text{m}$  であった。中空シリカ印字膜は、酸化チタン印字膜と比較して低顔料付着量にも関わらず、膜厚は厚いことが確認された。また、中空シリカ印字塗膜では、塗膜中に粒子が中空形状を維持して構成されており、非浸透性の印字媒体上での加熱乾燥にも十分耐用可能であることを確認した。中空シリカは無機材料であるため、大きな乾燥エネルギーを必要とする高速生産にも対応でき、さらに溶解性の強い溶剤インクなどにも適用できるものと推測される。

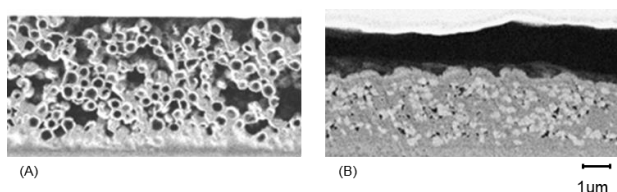


Fig.6 SEM image of printing film of (A) hollow silica particle and (B) TiO<sub>2</sub>.

## 4. まとめ

今回開発した新規白色顔料は、中空シリカの性質を利用し、一次粒子径およびシェル厚を最適化することで、低比重でありながら高い白色隠蔽性を示すことを確認した。さらに樹脂中空粒子の課題であった耐熱性および耐溶剤性にも優れることを確認し、非浸透性の印字媒体や適用インクの拡大を期待することができる。

中空シリカの一次粒子径は、インクジェット吐出特性に影響することが予測されるため、今後さらに、一次粒子径と吐出特性の関係を把握して、設計する必要がある。

## 参考文献

- 1) Kazuhiro Nakajima, "Inkjet Technologies 2004", Journal of the Imaging Society of Japan, **43**, pp. 473-479 (2004) [in Japanese].
- 2) Akira Takeuchi, "New Technological Trends UV Ink-Jet and Wide-Format Printers", Journal of the Imaging Society of Japan, **48**, pp. 180-185 (2011) [in Japanese].
- 3) Masaru Ohnishi, "Historical Developments of Inkjet Ink Materials and its Application", Journal of the Imaging Society of Japan, **52**, pp. 132-141 (2013) [in Japanese].
- 4) Ricoh Industrial Inkjet heads MH5421H/5241MF, Retrieved April 19, 2017, [https://jp.ricoh.com/release/2017/0419\\_1.html](https://jp.ricoh.com/release/2017/0419_1.html)
- 5) Kunihide Takarabe, "The natures and Applications of Polymer Particles with Voids", Shikizai, **61**, pp. 494-508 (1988) [in Japanese].
- 6) Takayoshi Kagata, "Development of Aqueous White Ink", Journal of the Imaging Society of Japan, **49**, pp. 404-411 (2010) [in Japanese].
- 7) Hewlett-Packard Company, WO 2015/047306 A1.
- 8) Harrison Robert Holzgang, "Investigate Novel Inkjet Printing of High Performance Silica-based Nanostructured Anti-Reflection Coatings", Oregon State University (2015).