

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「産業用インクジェットインクに対応した新規な水溶性光架橋性
化合物合成技術の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成24年 9月

委託者 中部経済産業局

委託先 一般財団法人ファインセラミックスセンター

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	3
1-3 成果概要	5
1-4 当該研究開発の連絡窓口	5
第2章 本論	6
2-1 水溶性樹木状化合物の合成	6
2-2 光重合性基の導入反応	9
2-3 インクジェットインク印刷品質等の性能評価試験	11
2-4 プロジェクトの管理運営	15
第3章 全体総括	16
3-1 研究成果総括	16
3-2 研究開発後の課題	16
3-3 事業化展開	17

1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景・研究目的

現在、光架橋性インクジェットインクのバインダーとして使われている毒性のある油性アクリル酸エステル類に代わり、そのバインダー合成において、高機能な水溶性化合物の合成技術を確認し、その技術を用い、安全性の高い原料を用いた新規な樹木状構造をもつ水溶性光架橋性化合物を合成する。

樹木状化合物は、その特異な分岐構造のため、分子同士の絡み合いが少ないため、水溶液が低粘度であることが期待される。この樹木状化合物の骨格の一部に、光重合可能な官能基を置換させて、水溶性光架橋性インクジェットインクバインダーとして最適な化合物合成に資する高機能化学合成技術の確立を目指す。この化合物をバインダーとして用いたインクは、高濃度、低粘度化でき、その効果として高画質且つ保存性に優れた印刷が可能となる。

平成24年度は、平成22、23年度に引き続き、糖など安価に入手できる物質を出発原料とした樹木状構造をもつ耐加水分解性に優れた水溶性化合物に光重合性基を導入した水溶性光架橋性化合物の合成を検討する。加えて、インクジェットバインダーとしての性能評価を行い、インクとしての調製、インク印刷品質等の性能評価試験を行う。

1-1-2 研究目標

産業用インクジェット印刷において、フィルム、金属等の紙以外の基材への印刷に有用な光架橋性インクジェットインクのバインダー材料に適した高機能な水溶性化合物の合成技術を確認する。この化合物をバインダーとして用いたインクは、高濃度、低粘度化でき、その効果として高画質且つ保存性に優れた印刷が可能となる。

これらの合成技術を開発するため、以下の課題を達成することを目標とした。

① 水溶性樹木状化合物の合成

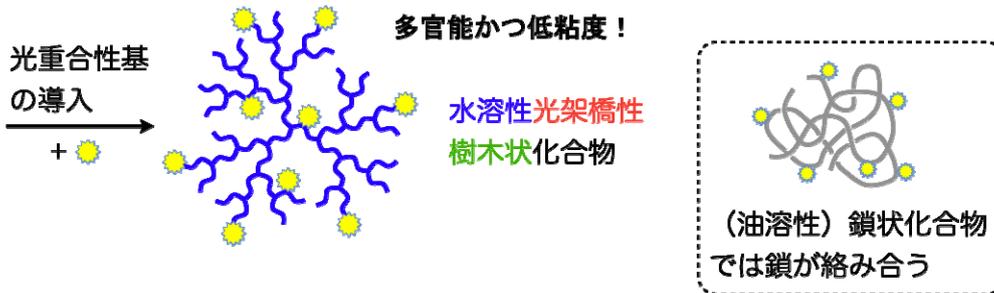
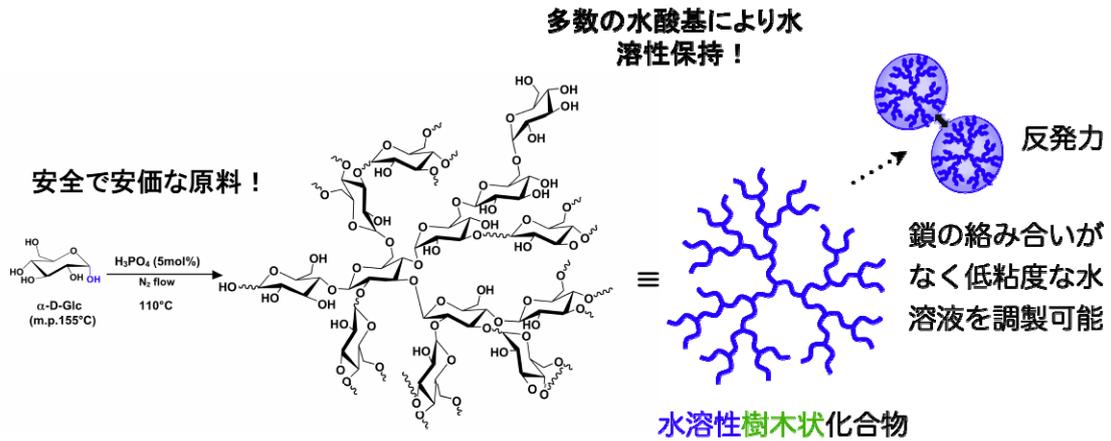
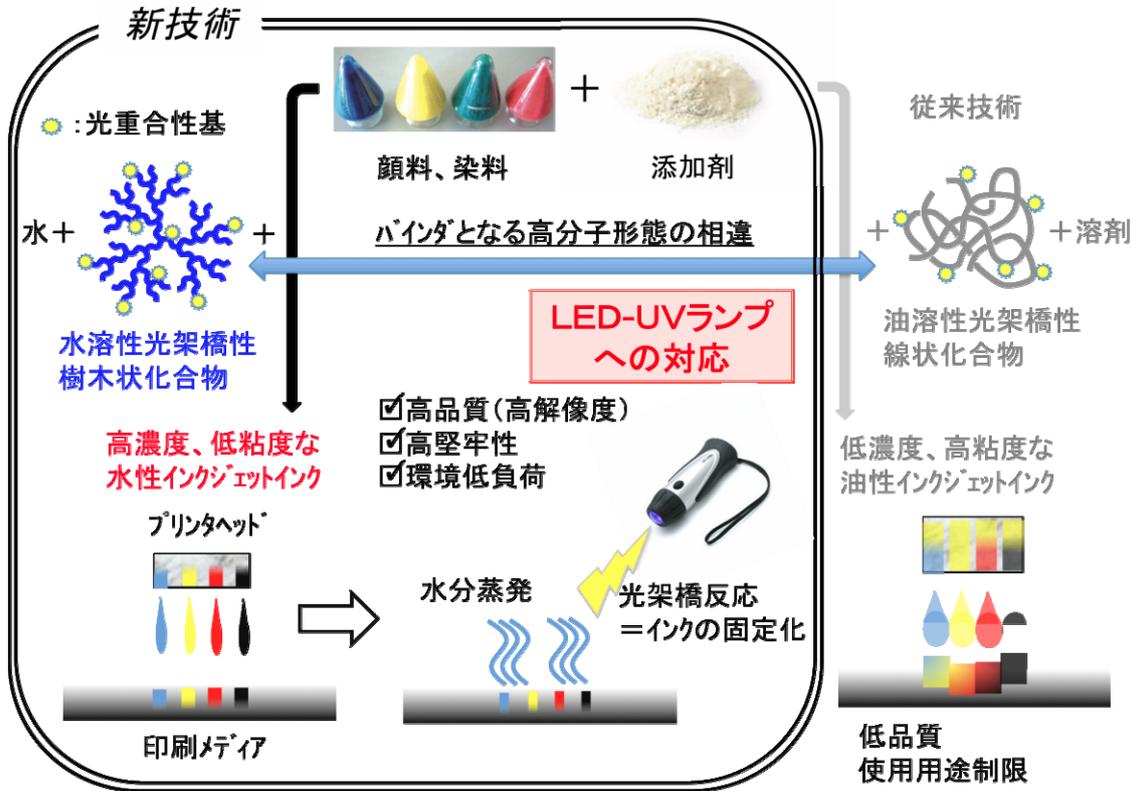
国立大学法人名古屋工業大学は、さまざまな分岐高分子の開発に取り組んでおり、簡便な合成法の開拓や、特異機能を発揮する材料の創出に成功している。特筆すべきは、糖とリン酸触媒を混合して固相で加熱する脱水重縮合により、わずか一段階で水酸基を多数残した分岐糖鎖高分子（樹木状化合物）を合成する技術を有している点である。この技術を応用し、安全性の高い原料を用いつつ耐加水分解性がある水溶性樹木状化合物を高純度でより効率的に合成する。また、市販されている窒素誘導体からも、水酸基を多数有する水溶性樹木状化合物を合成する。

② 光重合性基の導入反応

①で合成される樹木状化合物中に残存する水酸基と反応し、光照射で重合可能な官能基（光重合性基）を保持したまま、光重合性基の導入反応が可能な最適光重合性基化合物を選定する。選んだ最適光重合性基化合物の導入反応を検証する。窒素誘導体については、光重合性基を先に導入してから、水溶性樹木状化合物を合成するルートで実験を進める。併せて、得られた材料（水溶性光架橋性樹木状化合物）を溶解させた水溶液の粘度測定、耐加水分解性についても評価する。

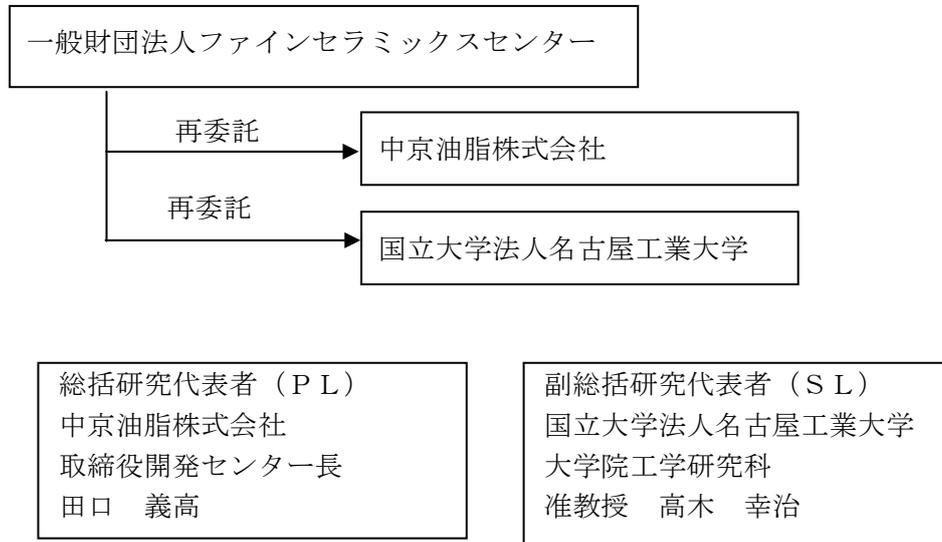
③ インクジェットインク印刷品質等の性能評価試験

②で合成した水溶性光架橋性樹木状化合物を平板に塗布したのち、従来のハロゲンランプとともにLED-UVランプで光硬化させ、その硬化膜の耐水性・耐溶剤性などを評価する。更に、インクとしての濡れ剤などの添加剤を調製し、インクジェットインクとしての粘度変化、基材への印字、その印字品質等性能評価試験を行う。



1-2 研究体制

1-2-1 研究組織



1-2-2 管理体制

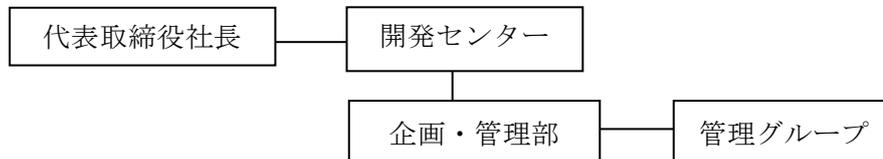
(1) 事業管理者

一般財団法人ファインセラミックスセンター

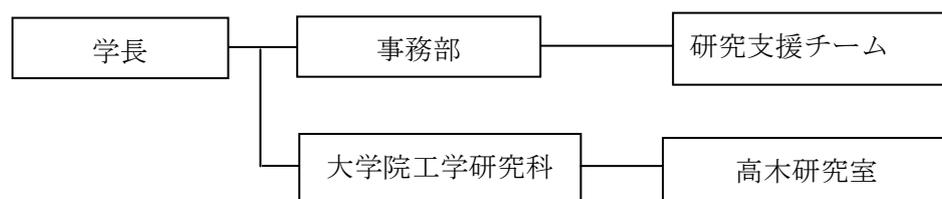


(2) 再委託先

中京油脂株式会社



国立大学法人名古屋工業大学



1-2-3 研究員氏名

(1) 事業管理者

一般財団法人ファインセラミックスセンター

氏名	所属・役職	備考
山本 義明	研究企画部 課長	管理員
松田 典子	事務局 係長	管理員

(2) 再委託先

中京油脂株式会社

氏名	所属・役職	備考
田口 義高	開発センター 取締役開発センター長	総括研究代表者
伊藤 芳郎	開発センター グループリーダー研究員	
平松 弘	開発センター 主任研究員	
林 靖浩	開発センター 研究員	
近澤 正照	開発センター 主任研究員	

国立大学法人名古屋工業大学

氏名	所属・役職	備考
高木 幸治	大学院工学研究科 准教授	副総括研究代表者
鈴木 将人	大学院工学研究科 教授	
松岡 真一	大学院工学研究科 助教	

(3) 協力者

氏名	所属・役職	備考
高橋 誠治	一般財団法人ファインセラミックスセンター 主席研究員	アドバイザー

1-3 成果概要

本年度は、平成22年度から平成24年度の3カ年研究開発の最終年度として、成果は以下の通りとなった。

サブテーマ【1】水溶性樹木状化合物の合成

国立大学法人名古屋工業大学において、トルエン中で二糖の分散重合を行った。二糖Aは最適化した条件下で効率よく重合が進行し、得られる高分子の分子量は単糖の重合で得られるものと同程度であった。二糖Bの重合では未反応の原料が多く残り、重合自体が進行しづらいことが分かった。一方、窒素誘導体を開始剤とする重合からは、水に溶解できる樹木状高分子が合成できた。以上により得られた高分子は、耐加水分解性を有しており、光重合性基を導入する担体として有用であることが示された。

サブテーマ【2】光重合基の導入反応

これまでに合成した分岐糖鎖高分子に残存する水酸基に対して企業開発品であるアクリルアミド誘導体を均一系で反応させた。メタノール/水混合溶媒中では反応が進行し、光架橋性水溶性樹木状高分子が合成できた。一方、窒素誘導体に光重合性基を付加させたところ、物質次第でメタノールに可溶性光架橋性樹木状高分子が得られた。これを開始剤として合成を行い、光架橋性水溶性樹木状高分子の合成を検討した結果、収率は高いものの目的とする材料が合成できた。

サブテーマ【3】インクジェットインク印刷品質等の性能評価試験

中京油脂株式会社において、【2】で合成したアクリルアミド系光架橋性水溶性樹木状高分子をハロゲンUVランプで硬化させ性能評価試験を行い、耐水性が十分に発揮されない結果となった。川下ユーザーからの依頼により開発した油溶性光架橋性樹脂乳剤をLED-UVランプで性能評価試験を行い、PVCフィルムでの良好な耐性を示すことを確認した。インク添加剤調製として、バインダーとの相溶性を検討した結果、顔料分散体とは凝集等発生せず良好であったが、湿潤調整剤添加系では凝集が発生した。この安定化改良のため分散剤選定を行い、常温での安定性は改善できた。PVCフィルムへの印刷を想定し、水の接触角測定により濡れ剤の選定を行い、安価で有用な濡れ剤を選定した。同様に密着性評価を行い、PVCフィルムへの密着性を確認した。インクの高温50℃保存促進試験を実施し、バインダー自体は安定だったが、湿潤調整剤を添加した系は不安定となり改善が必要となった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

事業管理者

一般財団法人ファインセラミックスセンター

研究企画部 課長 山本 義明 E-mail : yamamoto@jfcc.or.jp

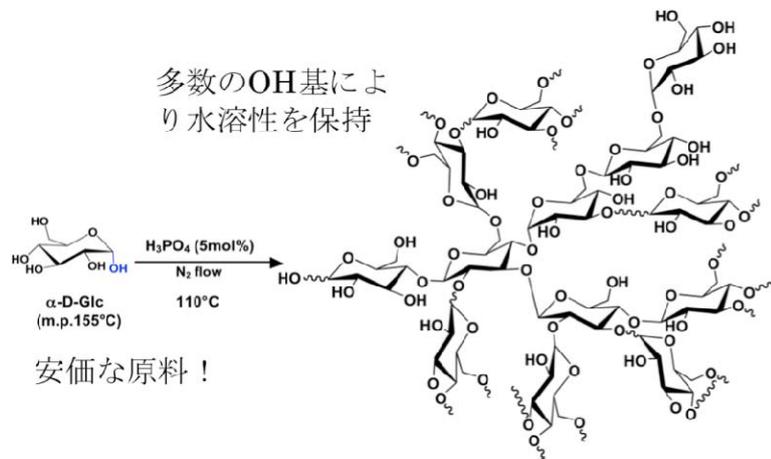
TEL : 052-871-3500 FAX : 052-871-3599

第2章 本論

2-1 水溶性樹木状化合物の合成

2-1-1 糖などを原料とする樹木状化合物の合成

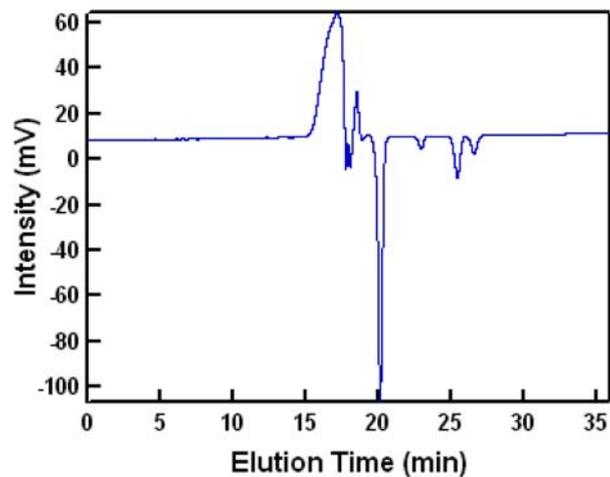
本研究では、水溶性樹木状化合物の一候補として分岐糖鎖高分子（ポリグルコース）を選定している。安全性の高い、安価に入手できる糖（グルコース）を原料とし、水酸基を多数有することから水溶性を保持した材料が合成可能である（式 2-1-1-1）。また、枝分かれ構造をもつため高分子鎖同士の絡み合いが少なく、直鎖状の類似高分子よりも低粘度な水溶液が調製可能であることを特徴とする。



【式 2-1-1-1】 糖を原料とする分岐糖鎖高分子の合成スキーム

平成22年度、平成23年度に、トルエン中にグルコースとリン酸を分散させて重合を行った。グルコースを固体状態のまま加熱する従来法と異なり、スケールアップや短時間での重合が可能になったこと、副反応が抑制されたため高純度の目的物を高収率で合成できるようになった。得られる高分子の水溶液（約30%）の粘度（4 mPa・s）は、目標値（50 mPa・s以下）をクリアできた。

平成24年度は、国立大学法人名古屋工業大学において、生成する高分子の分子量制御を目指して二糖を原料に用いて合成を継続して行った。まず、二糖Aの加熱重合を行った。二糖Aをトルエン中に分散させ、リン酸を触媒として120°Cで60分加熱を行った。反応後、溶媒を除いてから水溶液とし、弱塩基性イオン交換樹脂でリン酸を中和した。凍結乾燥後に高速サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）測定を行った結果、原料は消費されており、分子量12000程度の高分子が生成していることを確認した（図 2-1-1-1）。ただし、グルコースの重合とは異なり、副反応によると考えられる着色が見られ（図 2-1-1-2）、また水溶性も低下した。

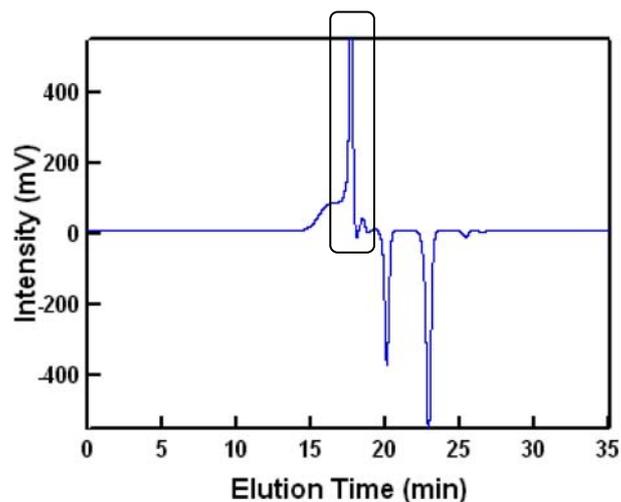


【図 2-1-1-1】 二糖 A の重合結果（SEC 曲線）



【図 2-1-1-2】 重合後の様子（反応容器の上部に黒色の固まりが付着した）

次に、二糖 B の加熱重合を同様な条件下で行ったが、加熱自体は問題なくできているものの、原料が多く残存し、重合が進行しづらいことが分かった（図 2-1-1-3）。



【図 2-1-1-3】 二糖 B の重合結果（SEC 曲線）（四角で囲んだ箇所は原料由来のピーク）

以上の結果より、単糖であるグルコースの加熱重合が最も優れており、SEC 測定に

よる平均分子量12000程度（重合度で約67）、マスマスペクトル測定による分子量1200程度（重合度で約7）の分岐糖鎖高分子が生成することを明らかにした。高分子の絶対分子量については、別の分析手法によっても検討する必要がある。分岐糖鎖高分子は吸湿性が高く、保存には注意を要した（図2-1-1-4）。



【図2-1-1-4】 単離精製した分岐糖鎖高分子

窒素誘導体を開始剤とする分子量制御は、後述する②-2における光重合性基で修飾された窒素誘導体を用いた重合の項目で検討した。平成24年度は、以前に合成した樹木状水溶性高分子の溶解性をチェックし、メタノールと水いずれにも30wt%の濃度で溶解することを確認した（図2-1-1-5）。



【図2-1-1-5】 窒素誘導体を開始剤とする重合によって得られた高分子のメタノール溶液（左）と水溶液（右）（ともに30wt%）

クエン酸を出発原料とする合成については、想定される合成物の分子量が大きくなりすぎることと中間ヒアリング時のアドバイス（合成プロセスの一本化による開発促進化）と川下ユーザーからの早期開発要求に基づき、中断した。

2-1-2 耐加水分解性の評価

【2-1-1】で合成された樹木状構造をもつ水溶性化合物に要求される性能として、40℃保管の促進試験でpH変化が1以内の耐加水分解性があることが挙げられる。前述の水溶性樹木状化合物について、試験試料を10重量%水/メタノール溶液とし、塩基でpHを9に調整し、40℃の恒温槽で30日間保管し、pHの経時変化を測定した。その結果、pH低下が1以下に抑えられたことより、母骨格の耐加水分解性が示された。後述する光重合性基の導入反応には、これら二つの水溶性樹木状高分子を選択した。

2-2 光重合性基の導入反応

2-2-1 最適光重合性基の選定

平成22年度と23年度は、光重合性基として1化合物を選択し、分岐糖鎖高分子への導入を検討してきた。しかし、当該化合物は、分子構造中に加水分解を受けやすいエステル結合を含むため、最終的に水溶性光架橋性樹木状化合物を合成したのち、インク水溶液として保存している期間に加水分解を起こし、初期性能が保持されないことも懸念される。平成24年度は、新たな光重合性基として、3化合物を選定した。

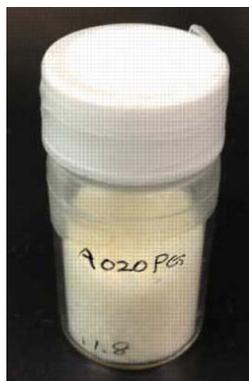
2-2-2 水溶性光架橋性化合物の合成

平成22年度と23年度は、分岐糖鎖高分子に残存する水酸基に光重合性基を導入するためのスキーム（反応条件）を研究した。特に、平成23年度は、国立大学法人名古屋工業大学において、分岐糖鎖高分子に対する光重合性基の仕込み条件を変えて反応を行った結果、光重合性基の導入量が制御可能であることを明らかにした。平成24年度は、有機合成装置を導入し、新たに選定した光重合性基を分岐糖鎖高分子に導入する均一系反応を検討した。

まず、加熱重合によって合成した分岐糖鎖高分子（SEC測定による換算分子量が約12000）を用いて光重合性基の導入反応を行った。光重合性基は、グルコースに対して20mol%に相当する物質量を反応させた。

メタノール/水混合溶媒中では反応の進行が確認できた。ガスクロマトグラフィーおよびマススペクトルにおいて、原料である光重合性基化合物のピークが消失したことを確認した。また、光重合性基化合物の仕込み物質量を2倍にして（40mol%）反応させたが、前述のシグナルが比例して増加することにはなかった。均一系の反応であるものの、分岐糖鎖高分子に残存する水酸基の立体的要因が円滑な反応を阻害していると考えられる。光重合性基の導入量に制限はあるものの、水溶性光架橋性樹木状化合物が合成できた。

得られた水溶性光架橋性樹木状化合物は、分岐糖鎖高分子同様に淡黄色をした粉末であった（図2-2-2-1）。



【図2-2-2-1】 グルコースから合成した水溶性光架橋性樹木状化合物

次に、分岐構造を有する窒素誘導体化合物に光重合性基を導入する反応を検討

した。

合成した光架橋性樹木状化合物は、光重合性基化合物の付加量が多いものは粉末（図 2-2-2-2、左）、付加量が少ないものはゴム状固体（同、右）として得られた。



【図 2-2-2-2】 光重合性基化合物で修飾された窒素誘導体化合物の合成品

次に、光架橋性樹木状化合物に水溶性を付与することを目指し、先に得られた 2 種類の化合物を開始剤として合成実験を行った。

60℃で所定時間重合後、メタノールで希釈してアセトニトリルに沈澱させてポリマーを回収し、分子量 4600 と 2800 程度の水溶性光架橋性樹木状化合物が合成された。

以上のように、収率は低いものの目的とする水溶性光架橋性樹木状化合物を合成することに成功した。

2-2-3 水溶性光重合開始剤の変性・合成

平成 22 年度と 23 年度は、市販の油溶性光重合開始剤や増感剤の水溶性化を検討し目途づけを行った。川下ユーザーからの新たな要求である LED-UV ランプの低エネルギー光に反応するような分子構造を研究し、合成を検討した。その結果、LED-UV 光で作用する水溶性光重合開始剤と水溶性増感剤の合成ができ、開発に目途をつけた。LED-UV ランプに有用な水系「試作品 R-932」を作成し、川下ユーザーに提出した。

平成 24 年度は、平成 23 年度に開発した水系光重合開始剤を用い、水に溶解した水溶性光架橋化合物に対して 10%以上の濃度で溶解してインクを調製し、インクが凝集、析出せず、LED-UV ランプで硬化するかを検討し、水系光重合開始剤の有用性を確認した。

2-3 インクジェットインク印刷品質等の性能評価試験

2-3-1 硬化させた膜の性能評価試験

平成22、23年度に、既開発品である水溶性アクリルアミドモノマーや市販アクリルモノマーに本事業で開発した光重合開始剤を加え、プラスチックフィルム平板に各種バーコーターで膜厚1～10 μm で塗布した。ハロゲンUVランプとLED-UV露光機を用いて光硬化させ、その膜性能(硬化性、膜透過度、耐水性、耐溶剤性、耐擦過性、柔軟性、硬度)、膜厚、膜形状、基材フィルムとの密着(状態)性を評価・試験した。その結果、LED-UV露光機を用いた場合、硬化が弱く、膜性能もハロゲンUVランプ硬化時より劣ることが判明した。

平成24年度は、【2-2】で合成した水溶性光架橋性化合物と川下ユーザーからの依頼により作成した油溶性光架橋性樹脂を水系乳剤化した試作品をLED-UV露光機で硬化させた。硬化膜の目標値として、耐水性(水滴滴下後キムワイプ荷重1kg \times 10往復で変化なし)、耐溶剤性(IPA、アセトンで拭取り変化なし)とし、試験した。

硬化条件、評価方法、結果を下記表に示す。

【表 2-3-1-1】 UV硬化試験条件

基材	PET フィルム
塗布	バーコート法
露光	ハロゲン UV： 高圧水銀灯：120W-1 灯，ピーク照度：150mW/cm ² ，積算光量：500mJ/cm ² LED-UV： ，ピーク照度：850mW/cm ² ，積算光量：任意に変更
乾燥	80℃送風乾燥機中で3分間静置
工程	塗布→乾燥→露光

【表 2-3-1-2】 UV硬化膜評価方法

耐擦性	キムワイプにて荷重約1kg \times 10往復擦る 1(ベタツキ残る)、2(白化)、3(わずかに傷)、4(変化なし)
耐水性	硬化膜上に水滴を落とし、キムワイプにて荷重約1kg \times 10往復擦る ×(剥れる)、△(表層荒れる)、○(変化なし)
耐溶剤性	硬化膜上にアセトンを落とし、キムワイプにて荷重約1kg \times 10往復擦る 1(剥れる)、2(表層剥れる)、3(変化なし)
耐スチールウール性	スチールウール#0000、荷重500g \times 10回往復した後、目視で傷付きを確認 1(白化)、2(傷多数)、3(傷数本)、4(変化なし)

ポリグルコースに光架橋性基化合物を導入した化合物は、ハロゲンUV硬化でも耐水性が得られなかった。原因として、架橋基数の不足などによるUV硬化不良、もしくは硬化しているがポリグルコースの水溶性が勝り耐水性が付与されなかったことが考えられる。その解析を行ったが硬化の確認はできなかった。

次に、油溶性光架橋性樹脂を水系乳剤化した試作品「R931」を、LED-UV露光機で硬化させ評価した。その結果を表2-3-1-3に示す。

【表 2-3-1-3】油溶性光架橋性樹脂乳剤「試作品 R 9 3 1」硬化試験結果

樹脂乳剤 R-931 (35%)	100(部)				
濡れ剤	0.35(部)				
開始剤 R-932 (55%)	40(部)				
バコーター	#3				
推定膜厚	約 2 μ				
積算光量(mJ/cm ²)	400	200	150	100	70
耐擦性	4	4	4	4	3+
耐水性	○	○	○	○	○
耐溶剤性	3	3	3	3	3
耐スチールウール性(500g)	2	2	2	2	2

油溶性光架橋性樹脂乳剤「試作品 R 9 3 1」の硬化膜は、LED-UV露光機の積算光量を少なくしても良好な耐擦性、耐水性、耐溶剤性の硬化膜物性が得られた。ただ耐スチールウール性が若干劣った。

参考に市販LED-UV対応インクジェットインクを入手し、同条件で性能評価した。その結果を表 2-3-1-4 に示す。

【表 2-3-1-4】市販LED-UV対応インクジェットインク硬化試験結果

市販LED-UV対応IJインク	100		
バコーター	#3		
積算光量(mJ/cm ²)	150	100	70
耐擦性	4	2	1+
耐水性	○	-	-
耐溶剤性	3-	-	-
スチールウール(500g)	2+	-	-
スチールウール(0g)	3	-	-
密着性(塩ビ)	○	-	-

市販LED-UV対応インクジェットインクよりも「試作品 R 9 3 1」は良好な性能を示した。

2-3-2 インク添加剤調製と加水分解性等経時保存性評価

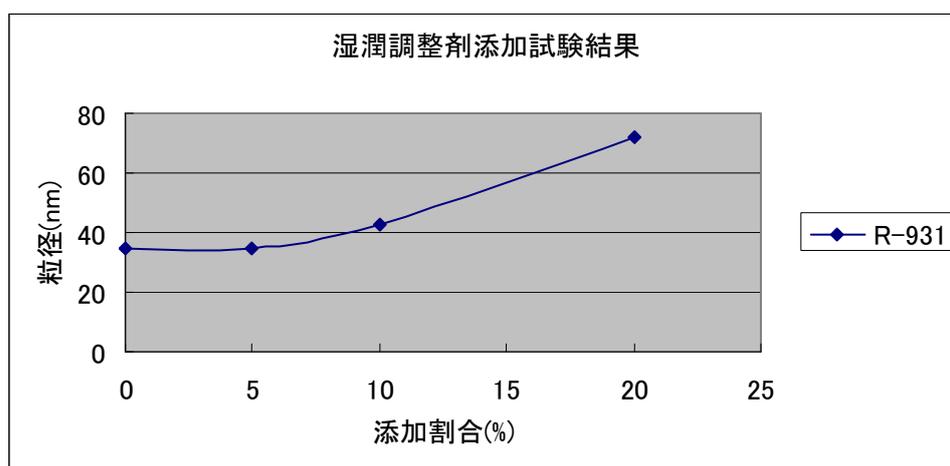
【2-2】で合成したバインダーや市販油溶性アクリルオリゴマーを乳化し水系化した試料に顔料分散体、グリセリン等の湿潤調整剤を添加し、インクジェットインクを調製した。粒子径測定装置で顔料粒径を測定し、インクが凝集しないか、1 μm以上の顔料が析出しないか等、これら添加剤との相溶性を検討した。その結果、市販油溶性オリゴマー乳剤では、乳化剤の種類によって顔料分散体が凝集し粗大粒子が発生していた。また、グリセリンを添加時にもインクの増粘が一部に発生した。

【2-2】で合成したバインダーを引き続き検討するとともに、【2-3-1】で作成提出した油溶性光架橋性樹脂乳剤と添加剤(湿潤防止剤)を添加し、その経日保存性試験を実施し

た。インク化された顔料分散体の色調が変化するかどうかを新たに導入する分光測色計にて測定した。

添加剤(湿潤防止剤)を添加した油溶性光架橋性樹脂乳剤の常温での保存性試験を添加剤の添加量と乳剤の粒子径変化を測定し実施した。その結果を図 2-3-2-1 に示す。

【図 2-3-2-1】「試作品 R-9 3 1」湿潤調整剤添加試験結果



添加剤を添加することにより、乳剤の粒子径が大きくなり凝集することが判明した。

この改善のため、各種分散剤の選定を行い、その内 3 点を添加した系で硬化試験を行った。この結果から分散剤 C を添加することにより、湿潤調整剤添加しても凝集等の改善ができ、硬化膜耐性も向上した。

次に顔料分散体添加時の色調変化について、分光測色計を用い評価した。試験方法は、水溶性光架橋性樹脂や油溶性光架橋性樹脂乳剤と顔料分散体を混合し、バーコーターを用い基材フィルムに一定膜厚で塗布する。JISZ8729 に従い、その色調 ($L^* a^* b^*$) を測色分光計で測定した。用いた顔料分散体、添加量、塗布膜厚、基材フィルムを変えて評価した。

測定毎のバラつきはほとんどなく、きれいに混ざりきれいに濡れていることが確認された。

顔料添加量による色差の変化を確認し、測定評価可能と判断した。合わせて基材により色差に変化が出ることも確認された。

透明基材である PET 基材では、分散剤の有無により色差が変化し分散剤有は青み (b^*) がきれいに出ている。不透明白色 PVC 基材では差は出なかった。

水溶性光架橋性樹脂は青みがきれいに出る。PVC 基材上では差が見られない。

2-3-3 各種基材に対する濡れ剤の検討

【2-3-2】で調製したインクに添加した場合、水性インクとして、PET、PVC 等のフィルムなど各種基材に対して塗工でき、乾燥性を向上させる濡れ剤を選定した。基材との濡れ性の指標として、接触角を接触角測定装置で測定した。結果、最適な濡れ剤を選定し、それを添加することにより、PVC フィルムに対する濡れ性が改善され、時間経過とともにその効果が増大した。

2-3-4 基材との密着性・耐久性評価

【2-3-3】で調製したインクに光重合開始剤を添加して、これをPET、PVC等のフィルム基材に塗工して、ハロゲンUVランプとLED-UV露光機を用い光硬化させた。その硬化膜の性能試験として、【2-3-1】の性能評価試験を行った。PETフィルム、PVCフィルム基材との密着性を観察した。又、基材とインクとの剥離力を測定し、ハロゲンUVで硬化した方がLED-UVランプ硬化より密着性が良好であった。PETフィルムよりPVCフィルムへの密着性が低下した。

平成24年度においても、【2-3-2】で改良した油溶性光架橋性樹脂乳剤を用い、特に川下ユーザーの要求であるPVCフィルム基材で、基材と硬化膜との剥離力を測定することにより密着性の評価を行った。その結果、PVCフィルムに高い密着性を示した。

2-3-5 光照射によるインク粘度変化、硬化状態測定

平成24年度に【2-2-2】で合成した水溶性光架橋性樹脂や【2-3-1】で安定性改良した油溶性光架橋性樹脂乳剤の粘度を測定中である。

2-3-6 インク保存性、印刷品質評価

インクジェットインクとしての高保存性を実証するため、50℃の保存性促進試験を実施した。

試験法として、各種油溶剤光架橋性樹脂乳剤や潤調整剤を添加した乳剤を設定温度の恒温槽に一定期間静置保存し、その粒子径変化を測定した。

油溶剤光架橋性樹脂乳剤「R-931」は、経時で粒径粗大化し、安定性改良を行った。

分散剤を添加し安定性改良した油溶性光架橋性樹脂乳剤は、潤調整剤添加時の常温安定性は改善したが、促進試験50℃での経日安定性は、粒径が粗大化しまだ不十分な結果となった。

今後、高温安定性改善できる分散剤の選定検討と【2-2-2】で合成した水性光架橋性樹脂も試験する。

2-4 プロジェクトの管理運営

2-4-1 進捗管理・物品管理

各研究において研究開発が計画通りに進められるように進捗状況を把握するとともに、導入機械装置の発注および検収管理を実施した。

2-4-2 研究開発委員会の開催

研究開発委員会を2回開催した。

- ・第1回研究開発委員会 日時 平成24年6月13日
- ・第2回研究開発委員会 日時 平成24年8月30日

第3章 全体総括

3-1 研究成果総括

本開発研究では、産業用インクジェットインクに対応した新規な水溶性光架橋性化合物を合成することを目的に、主に下記の3テーマについて検討した。その結果、多くの知見と新しい技術を開発することができた。

①水溶性樹木状化合物の合成

安全性の高い、安価に入手できる糖などを出発原料にした樹木状構造をもつ水溶性化合物を簡易な方法で合成することができた。また、窒素誘導体化合物からも同様に水溶性樹木状化合物を合成することができた。これらの水溶性樹木状化合物は、分子量を10,000程度に制御でき、実験のスケールアップが可能となった。インクとしての保存性のために耐加水分解性試験法を確立し、合成した水溶性樹木状化合物は目標とした耐加水分解性を有しており、光重合性基を導入する担体として有用であることが示された。

②光重合性基の導入反応

水溶性樹木状化合物に導入する最適重合性基として5化合物を選定し、光重合性基としての有用性を確認した。各種水溶性樹木状化合物に光重合性基を導入した水溶性光重合性樹木状化合物を合成し、分析装置で構造解析を行った。油溶性光架橋性樹脂を水系にした乳剤を開発し、川下ユーザーに提出、評価を受けた。研究開発途中で新たに川下ユーザーからの要求で低エネルギー光源であるLED-UVランプに対応した水溶性重合開始剤、増感剤を開発できた。

③インクジェットインク印刷品質等の性能評価試験

②で合成した水溶性光架橋性化合物水溶性、油溶性光架橋性樹脂乳剤や既開発品のアクリルアミドモノマーに本事業で開発した光重合開始剤を加え、PVCフィルム基材に膜厚1~10 μm で塗布した。ハロゲンUVランプとLED-UV露光機を用いて光硬化させ、その膜性能（硬化性、耐水性、耐溶剤性、耐擦過性）、膜厚、膜形状、基材フィルムとの密着（状態）性を評価・試験した。その結果、LED-UV露光機を用いた場合、硬化が弱く、膜性能もハロゲンUVランプ硬化時より劣ることが判明した。川下ユーザーとの評価相関も得ることができ、油溶性光架橋性樹脂乳剤が硬化膜性能合格を得た。水溶性光架橋性樹木状化合物はUV硬化させた膜性能がまだ不十分だった。

インクとしての各種添加剤の選定を行い、有用な濡れ剤、顔料分散体を選定した。湿潤調整剤を添加することによりインクの高湿保存性が不安定になり、各種分散剤を検討し改良を図ったが、まだ不十分であり、UV硬化膜性能も低下した。今後、更に改善検討を継続する。

3-2 研究開発後の課題

これまでの研究開発成果では、実用化に向けて克服しなければならない課題があるので、引き続き現体制で補完研究を続けながら、それぞれの課題に対して問題の解決を図る。

新規合成した水溶性光架橋性樹木状化合物は、UV硬化性は認められたもののLED-UVランプの低エネルギーでは硬化不十分であり、その硬化膜の耐性も劣った。光架橋性基導入量と水溶性のバランスを図りながら有用な光重合性基の導入方法を探る必要がある。

新たに調製した油溶性光架橋性樹脂乳剤は、LED-UV硬化にも対応し、目標とした膜性能を示したが、インクとして必要な添加剤に対する高温経日安定性が不十分であった。安定性改善できる分散剤を早期に選定し解決を図る。

近年、欧州REACH規制や日本の化審法等、化学品に対する規制が強くなり、各国毎に化学品の登録が要求され、新規開発品も主要国での登録が要求されている。

3-3 事業化展開

本研究開発成果の事業展開として、産業用LED-UV対応水系インクジェットインクバイナダー分野で川下ユーザーにPRしサンプル提供を計画している。今年5月にドイツで開催された国際印刷・メディア産業展に日本大手情報機器メーカーが産業用LED-UVインクジェットプリンターや水系UV硬化インクジェットインクを紹介し注目を浴びた。ただ本研究開発目標である水系LED-UV対応インクジェットインクは発表されていないので早期な開発を進める。