

新しいピクトグラフィ用材料「Ever-Rich」の開発

入田 潔*, 荒勝 浩*, 日吉 弘測*, 横川 拓哉*,
瀬戸 信夫*, 神尾 隆義**, 渡邊 裕幸*, 大西 淳*

Development of a New Set of Pictro Materials " Ever-Rich "

Kiyoshi IRITA*, Hiroshi ARAKATSU*, Hironori HIYOSHI*,
Takuya YOKOKAWA*, Nobuo SETO*, Takayoshi KAMIO**,
Hiroyuki WATANABE*, and Jun ONISHI*

Abstract

In October 2000, Fuji Photo Film Co., Ltd. released a new set of Pictography materials "Ever-Rich". Its light stability has been improved by the introduction of newly developed heterocyclic azo magenta and cyan dye and new stabilizer. At the same time, color reproduction quality has been improved further by the optimization of dye spectral density. As a result, both the image quality and the light fastness have reached to the level of conventional color photographic papers for the first time in digital dry printing domain.

1. はじめに

2000年10月に富士写真フィルムから発表された新規ピクトロ材料「Ever-Rich」は、画像の光堅牢性と色再現性を改良したピクトグラフィシステム用の熱現像カラー拡散転写方式の銀塩感光材料である。新たに開発した画像形成色素、および光褪色防止剤により、既存の銀塩カラー写真レベルの光堅牢性を実現し、同時に色再現域を拡大して、より一層の高画質を達成した。本報告では、「Ever-Rich」の特長とそれを達成した技術内容について説明する。

2. ピクトグラフィシステムについて

ピクトグラフィシステムは、熱現像転写方式の銀塩感光材料とレーザー露光方式のフルカラーデジタルプリンタの組み合わせにより、銀塩写真同等の高品位なカラーデジタル画像の出力を可能としたシステムであり、1993年の「ピクトグラフィ 3000」の販売以後、高画質デジタルカラープリンタのスタンダードシステムとして広く市場に認知されている。

本システムは、わずかな水(約1cc/A4シート)以外には現像液をまったく必要とせず、まさに銀塩写真画質が、手元で、即時に、手軽に得られるという特性を生か

して、フォトオリティーを必要とするデジタルユーザーに受け入れられてきた。この「高画質」と「利便性」を兼ね備えるという特性は、ピクトロカラー方式(Fig. 1)と呼ばれる画像形成を実現した材料技術と、デジタル技術の融合により実現している^{1),2)}。特に、画質形成に必要なアルカリ、色素放出化合物(色材)などを、すべて材料に内包しているピクトロカラー方式は、間欠的使用においても常に安定したプリント品質が得られる。

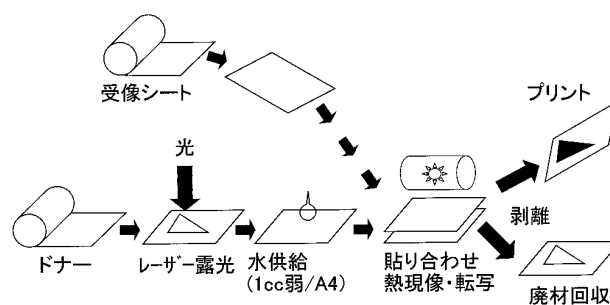


Fig. 1 Image formation in Pictro color system.

1997年には、ハガキサイズからA3Wでのマルチサイズ出力を可能としたシリーズ商品である「ピクトグラフィ 4000」、また、1998年にはスキャナー機能を持たせ、

本誌投稿論文(受理2000年11月16日)

*富士写真フィルム(株)足柄研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

*Ashigara Research Laboratories
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

**富士写真フィルム(株)資材部
〒106-8620 東京都港区西麻布2-26-30
**Research & Development Procurement Div.
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Nishiazabu, Minato-ku, Tokyo 106-8620, Japan

店頭オンデマンドプリントを実現した「ピクトロスタットデジタル400」を導入し、用途を拡大してきている。

また、2000年春には、「ピクトログラフィー3000」の後継機としてネットワーク対応を強化した「ピクトログラフィー3500」、また、これにPC、スキャナーなどをシステム化し、オンデマンドプリント可能な「ピクトロマイティー」を開発、発売し、ピクトロシステムのラインナップを充実してきている。

3. 「Ever-Rich」商品化の狙い

従来のピクトロカラー材料は、既存の銀塩カラー写真とほぼ同等の高画質プリントながら、画質保存性の点で銀塩カラー写真に比べて劣り、用途の拡大を妨げている。特に光堅牢性の改良に対して強いユーザーニーズがあり、今までに数回にわたり材料のマイナーチェンジを行っているが、依然、既存の銀塩カラー写真と比べて十分なレベルではなかった。

また、ピクトロシステムで出力したプリントは、特に複数のプリントを重ねて保存した場合の画像フチ部分、および、クリアファイルに入れて保存した場合のポケット挿入口付近など、外気と触れるプリントのフチが選択的に黄変する事例があり、フチヤステインとよばれて改良が望まれていた。

今回の新規ピクトロ材料「Ever-Rich」は、上記の課題の解決と、より一層の高画質を実現することをねらって

- 1) 既存の銀塩カラー写真レベルの光堅牢性
- 2) フチヤステインの低減
- 3) 色再現域の拡大

を達成することを目的に開発を行った。

光堅牢性については、市場で使用されている銀塩カラーペーパーを長期保存可能なレベルと考え、これを目標とした(ただし、富士写真フィルムの銀塩カラーペーパー(FAシリーズ)は特異的に高い光堅牢性を有するため、今回の目標から除外した)。

なお、光堅牢性の評価は、ユーザーの使用環境に合わせ、キセノンランプ(アトラス社製キセノンフェードメータCi65)を用い、内部フィルタ(内側パイレックスガラス/外側ソーダライムガラス)および外部フィルタ(T₅₀ = 366nm フィルム)を使用し、窓ガラス越し太陽光環境に近似した。このときの試験庫内環境は、ランプ点灯時30 30% RH、ランプ消灯時20 90% RHで、試料面照度85Kluxで明3.8時間/暗1時間のパターンを1日5サイクル間欠照射して試験を行った。

4. 光堅牢性を改良した新規色素骨格

ピクトロシステムは、熱現像で感光材料から放出される色素を受像紙上に転写し、画像を形成する拡散転写方式である。画像を形成する色素はカチオン性ポリマーに媒染しており、通常の銀塩カラーペーパーで用いられるオイルプロテクトタイプの光堅牢性改良技術を適用できないため、色素自体の堅牢性に大きく依存する。そ

のため、光堅牢性改良のためには、画像を形成する色素構造を大幅に見直す必要があった。

「Ever-Rich」で新規導入した色素部の構造と従来色素の比較をFig. 2に示す。特に、大幅な改良が必要なマゼンタ、シアン色素は、まったく新規の色素骨格を採用した。

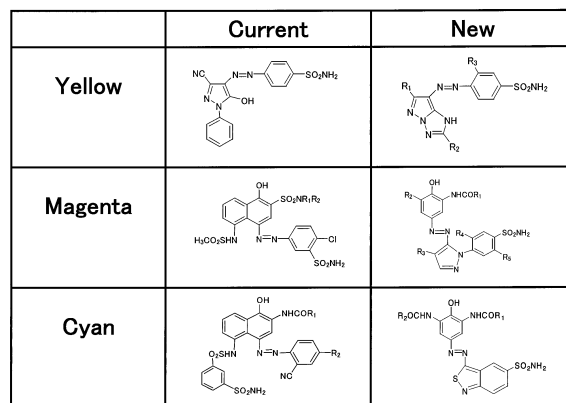


Fig. 2 Structure of dyes.

マゼンタ、シアン色素は、自己増感一重項酸素酸化反応、つまり、

！ 励起三重項色素による一重項酸素の生成

" 色素の一重項酸素との反応による分解

の過程で光褪色していることが明らかになっている³⁾。この反応を抑制するために、色素構造と、一重項酸素発生能 および一重項酸素との反応性の関係を調べた結果、これらの反応はアゾ部に共役する置換基の構造に大きく依存しており、ここをヘテロ環骨格にすることで著しく光堅牢性を向上できることを見出した(Table 1)³⁾。そこで、ヘテロ環骨格を基本に光堅牢性、色相、熱現像特性などの諸性能を満足する色素構造の最適化を行い、マゼンタはピラゾール環、シアンはベンゾイソチアゾリル縮環をもつフェノールアゾ色素を開発した。新規色素と従来色素の光褪色プロファイルをFig. 3に示す。

Table 1 Chemical Properties of Azo Dyes.

Dye fading rate	1	0.10	0.02	0.05
Singlet O ₂ productivity	1	0.13	0.06	0.20
Singlet O ₂ reactivity	1	0.10	0.01	0.05

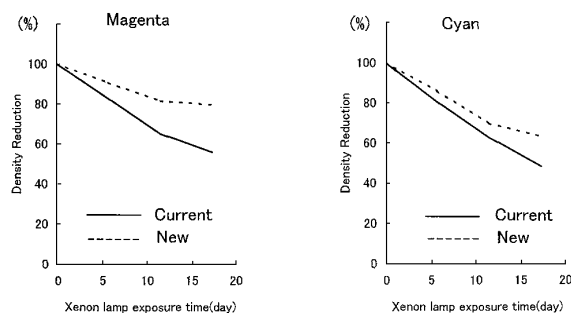


Fig. 3 Light stability of dyes.

また、イエローは光堅牢性の改良とともに、短時間の照射による可逆な濃度低下(フォトクロミズム)を改良するため、光堅牢性が同等以上でフォトクロミズムが無く、色相の良好な既存のピラゾロトリアゾールイエロー色素を導入した。

5. 新規褪色防止剤の開発

新ピクトロ材料では、新規色材導入に加え、新規褪色防止剤を受像シートに組み込んでいる。この新規褪色防止剤は、主にシアンの高濃度発色部の光堅牢性を補っている。

この新規褪色防止剤は、HALS系の光安定化剤として一般に知られている構造を有する化合物から、その反応中心として作用するラジカル体を選択している(Fig. 4)。

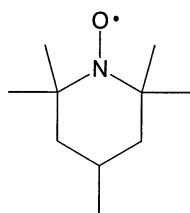


Fig. 4 Structure of the new stabilizer.

このラジカル体は、他の褪色防止剤と比べ画期的な改良効果を示すが、現像反応中に感光材料(ドナー)側に拡散すると著しく写真性に影響を及ぼすために、媒染剤に化学的に結合することにより固定化して導入した。これにより褪色防止剤を色素近傍に局在化させ、効果的な褪色防止を可能とした。

新規色材と新規褪色防止剤により実現した光堅牢性改良効果をFig. 5に示す。これらの技術により、通常の銀塩カラーペーパーレベルの光堅牢性を実現した。

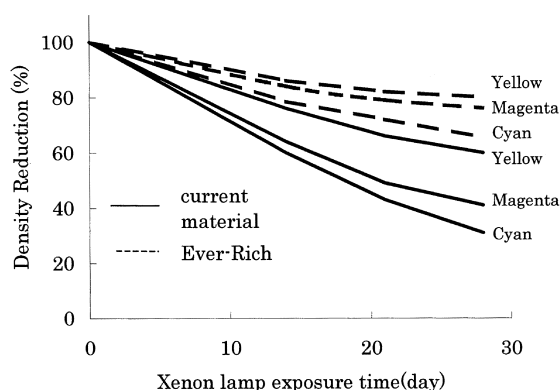


Fig. 5 Light stability of Ever-Rich and current material set.

6. 色再現性の改良

従来のピクトロ材料はすでに十分な色再現性を有しているが、今回の色素開発においてさらなる向上を行った。色素変更に伴う吸収スペクトルの変化をFig. 6に示

す。マゼンタは従来品とほぼ同じ色相だが、新規シアンではイエロー領域の副吸収が少なく、シアン純色および青色系の色再現域を広げることが可能となった(Fig. 7)。イエローには長波端の吸収スペクトルがシャープなピラゾロトリアゾール色素を導入し、より鮮やかなイエローの発色を可能にした。これらにより、明度の高いレモンイエローや透明感のある鮮やかなブルー、シアン系の発色が可能となった。

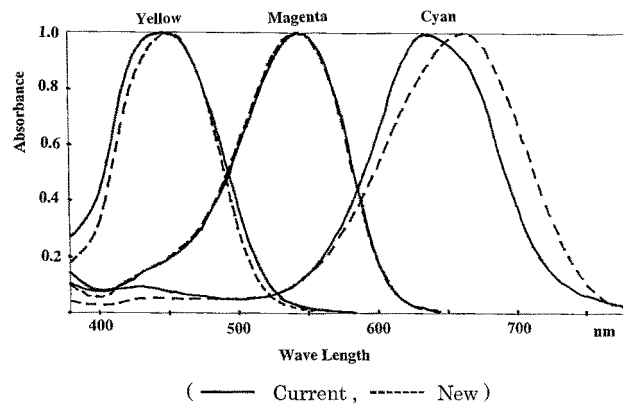


Fig. 6 Absorption spectra of the dyes.

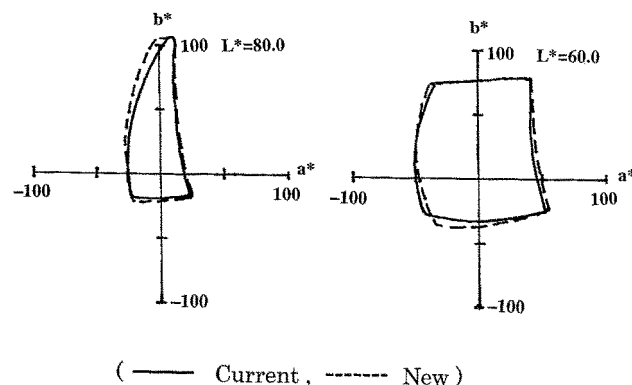


Fig. 7 Color gamut on a* b* plane.

7. 現行機器への適合性

通常、デジタルプリント材料の変更においては、新材料に最適化したカラーテーブルへの変更が必要である。特に、ピクトログラフィシステムではキャリブレーション機能により材料のロット間差などをすべて補正し、より厳密なグレー調整を行っている。このようなシステムにおいて、色材の変更による色相の変化は、ENDバランス、キャリブレーション機構などに影響するため、カラー調整機能の補正が必要である。しかし、新ピクトロ材料(「Ever-Rich」)では、従来の材料との色相差、ENDバランスの差、現像性のすべてを感光材料の重層効果制御により補正した。これにより、感材切り替えによる各種ハードのカラーテーブル変更を不要にし、円滑な市場導入を可能とした。

8. フチYステインの改良 - 新規支持体の開発 -

冒頭でも述べたが、ピクトロシステムで出力したプリントは、保存中のフチYステインの改良が光堅牢性の改良とともに重要な課題であった。

このフチYステインは、膨潤型インクジェットプリントでも見られる媒染型プリント材料に見られる特有の問題であり、2,6-di-t-butyl-4-nitrophenol (DBNP)などをはじめとする有色成分が受像シートに媒染されることで発生するケースが多くを占めることがわかった (Fig. 8)。DBNPは、世の中で広く使用されている2,6-di-t-butyl-4-methylphenol (BHT)が、窒素酸化物 (NO_x)と反応して生成すると推測され、これら原因物質から遮断すること以外にフチYステインを改良する有効な手段がない。そこで、新規受像紙にはバリア層を設置して、ステインの発生を1/2程度まで抑制した。

バリア層は、PVAと無機酸化物分散物とからなる複合皮膜により形成されており、バリア性に加え受像層への影響を最低に抑える観点から最適化した構成になっている。

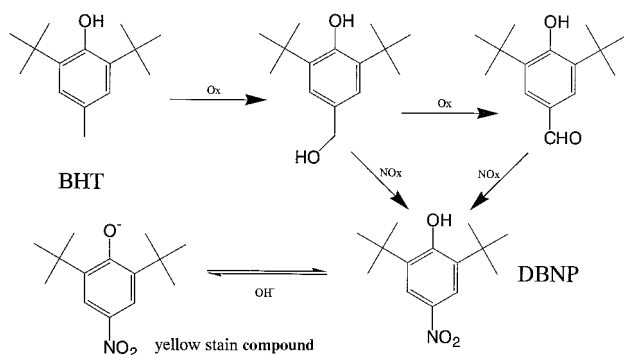


Fig. 8 Causes of edge yellow stain.

9. おわりに

近年のデジタルカラーイメージングの発展、特に、ここ1～2年の高画質デジタルカメラの急速な普及により、デジタルフォトのプリント数が増大している。これに伴い、デジタルフォト・デジタルプリントは従来の銀塩カラーペーパーと同様の光堅牢性が要求されてきている。ピクトログラフィシステムは、今回の「Ever-Rich」の開発により、通常の銀塩カラーペーパーレベルの光堅牢性に達し、高画質デジタルプリントシステムとしてより安心して使用できるようになった。これからもさらなる品質向上を目指し、多くのユーザーニーズに応えて、市場の信頼を高めていきたい。

参考文献

- 1) 横川拓哉, 中村剛希, 松本伸雄. 富士フィルム研究報告. No. 37, 49 (1992)
- 2) 澤田悟, 柴田剛. 第2回ポリマー材料フォーラム (1993.12.2)
- 3) 田口, 渡辺, 瀬岡. 日本写真学会 H9 年春季大会
- 4) 山田, 神尾, 渡辺. 日本写真学会 1999 年度年次大会

(本報告中にある“Pictography”、“ピクトロ”、“Pictro”、“ピクトロスタット”、“Ever-Rich”は富士写真フィルム(株)の商標です。)