

# 画像耐光性向上新タイプTAペーパーの開発

佐野 正次郎\* , 南 一守\* , 五十嵐 明\* , 高島 正伸\*

## Development of a New Type of TA Paper with a Superior Image Stability to Light

Shojiro SANO\*, Kazumori MINAMI\*, Akira IGARASHI\*  
and Masanobu TAKASHIMA\*

### Abstract

A new direct thermal full color recording system named "TA" (Thermo Autochrome) has been developed. The TA system creates high quality continuous tone full color prints without accompanying any waste such as an ink ribbon or an ink cartridge. In addition, the color image remains stable when brought into contact with oil and plasticizer. This is because the color image of TA paper is formed within microcapsules directly on the base paper with no transfer of coloring agents.

In this paper we will describe the light stability improvement technology for TA print. It is well known that ultraviolet light adversely affects on the dye image stability. But in the case of TA which utilizes ultraviolet light for image fixing, one cannot provide an UV absorbing layer until the completion of color image formation. Therefore, an ultraviolet absorber generating layer was incorporated in the new type of TA paper. This layer includes a precursor of UV absorber capable of forming a UV absorber by the action of light. Further, a layer with a low oxygen permeability was provided beneath the imaging layer to suppress photo-chemical oxidation of image-forming dyes by oxygen. By adopting these two technologies, we have succeeded in developing a new type of TA paper that can provide prints with an improved light stability.

### 1. はじめに

TAシステム(Thermo Autochrome system)は、直接感熱記録方式で濃度階調表現が可能な高画質フルカラープリントシステムであり、1994年市場導入された。



Photo 1 TA Printer TX-70 and TA Paper

本誌投稿論文(受理 1999年9月20日)

\* 富士写真フイルム(株)富士宮研究所  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

\* Fujinomiya Research Laboratories  
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Onakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

TAペーパーは支持体上にシアン、マゼンタ、イエローの3色の発色層を積層した構成になっている。TAペーパーはペーパー中に発色に必要な成分をすべて含んでいるので、インクリボン、インクカートリッジなどの消耗品を補給する必要がない。一方、このTAペーパーの特徴は、耐光性、とりわけ地肌の耐光性に関しては不利なものとなる。本報告では、TAペーパーの耐光性を大幅に向上させた新技術について説明する。

### 2. TAペーパーの構成と記録原理

TAペーパーの層構成をFig. 1に示す。支持体上にイエロー、マゼンタ、シアンの三層の感熱記録層を有し、最上層は耐熱保護層である。熱感度は上層のイエローが最も高く、支持体に近いシアン層が最も低くなるよ

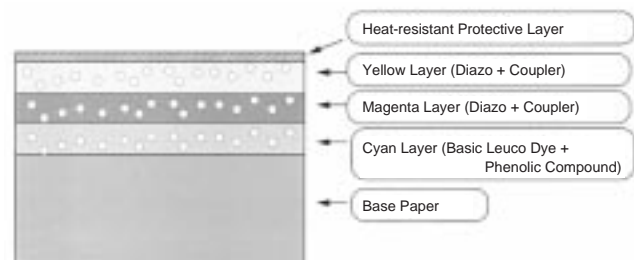


Fig. 1 Simplified cross-sectional view of TA paper

うに設計されている。さらに、イエロー、マゼンタの両層は、ジアゾニウム塩化合物とカプラーを発色成分とする光定着型感熱記録層であり、イエロー層は420nmで、マゼンタ層は365nmの紫外線で別々に定着が可能である。シアン層は画像記録が最後になり定着の必要がないので、塩基性ロイコ染料とフェノール誘導体からなる感熱記録層となっている。

ジアゾニウム塩化合物はカプラーとよばれる化合物と反応しアゾ染料を形成する。一方、その吸収波長に相当する光を照射することにより分解、カプラーとの反応性を失う (Fig. 2)。ジアゾニウム塩化合物はこのような特性を備えているものの、反応活性が非常に高いため、室温でもカプラーとの反応を起こしてしまう。この反応を防ぐため、ジアゾニウム塩化合物はマイクロカプセル化され、カプセル壁によりカプラーや有機塩基と完全に隔離される。カプセルとしてはポリウレタンポリウレアからなる熱応答性マイクロカプセルが使用され、熱感度はカプセル壁のガラス転移温度により調整される。発色層がガラス転移温度以上に加熱さ

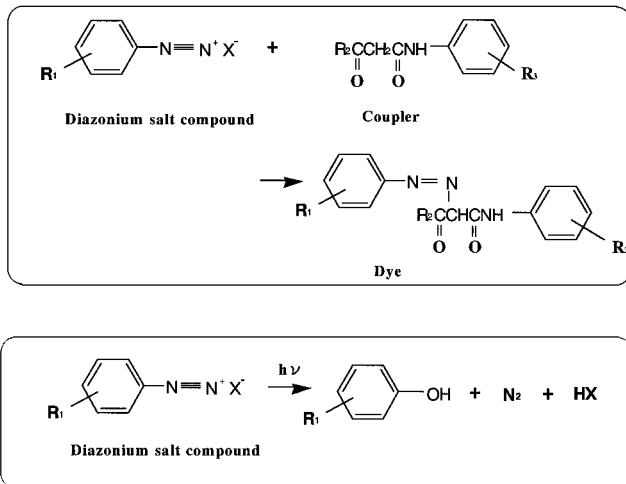


Fig. 2 Diazonium salt compound reactions

れると、カプセル外のカプラーがカプセル内に浸透しジアゾニウム塩化合物とカプラーの発色反応が起こる (Fig. 3)

TAペーパーの各記録層がこのような機能を備えていることにより、以下の手順でフルカラー記録を行うことができる (Fig. 4)

- 低熱エネルギー (15 ~ 40mJ/mm<sup>2</sup>) によるイエロー画像の記録
- 420nmの紫外線によるイエロー画像の定着
- 中熱エネルギー (40 ~ 75mJ/mm<sup>2</sup>) によるマゼンタ画像の記録
- 365nmの紫外線によるマゼンタ画像の定着
- 高熱エネルギー (75 ~ 130mJ/mm<sup>2</sup>) によるシアン画像の記録

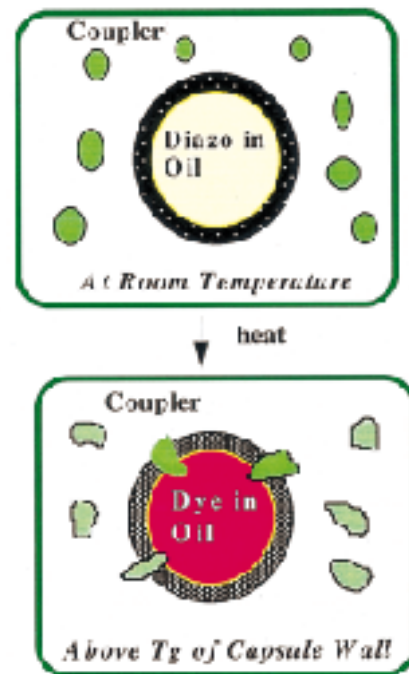


Fig. 3 Heat-responsive microcapsule

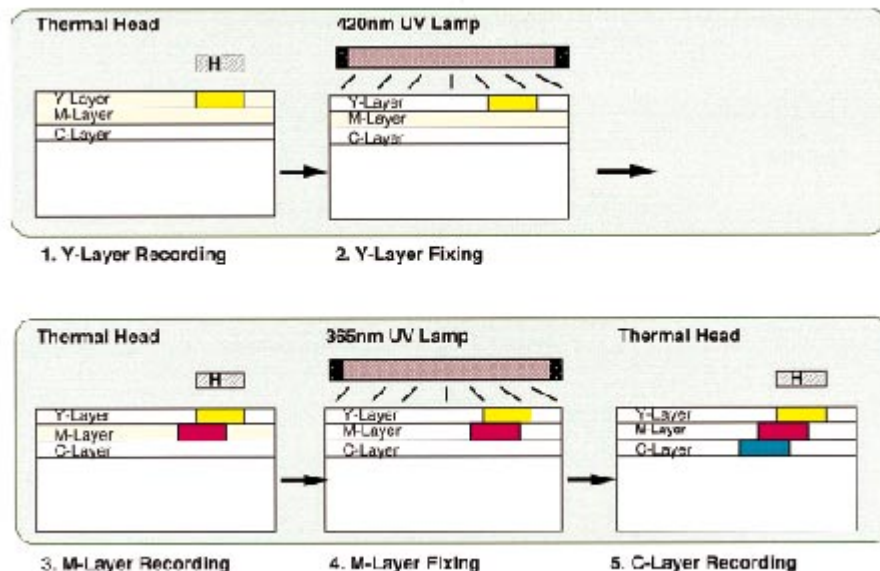


Fig. 4 Image-forming process of the TA system

### 3. 耐光性改良技術

#### 3.1 UV プレカーサー層の導入

一般に、耐光性改良にはUV吸収層を設けるのが有効である。しかし、TAペーパーの場合、UV吸収層を設けると紫外線によるジアゾニウム塩の分解が阻害され定着が不十分になってしまう。Fig. 5は365nmUVランプの照射時間とマゼンタ発色濃度との関係を示している。UV吸収層があるとマゼンタ層の定着性が著しく低下することがわかる。

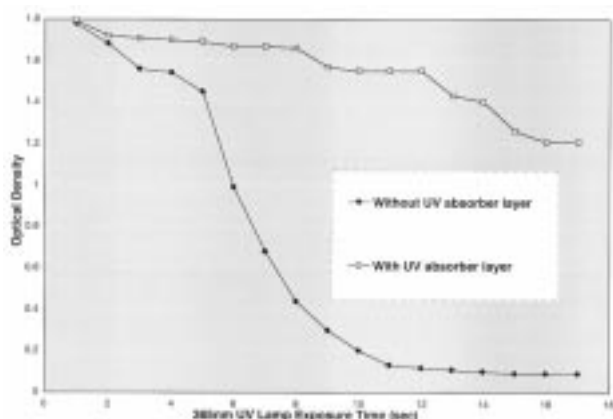


Fig. 5 Effect of the ultraviolet absorber layer for the magenta color forming layer fixation

この問題を解決するため、われわれは新たにUVプレカーサーを開発した。UVプレカーサーとは、ベンゼンスルホニル基などの保護基の存在により照射前はUV吸収能がないが、照射により保護基がはずれてUV吸収能を有するUV吸収剤へと変換されるものである。Fig. 6にUVプレカーサーのUV吸収剤への変換スキームを示す。照射によりベンゼンスルホニル基が脱離し、残基がUV吸収剤へと変換される。

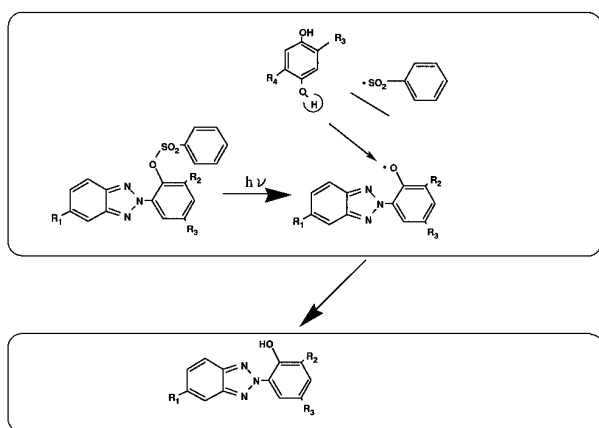


Fig. 6 Typical ultraviolet absorber precursor and its conversion scheme to the ultraviolet absorber

この反応において水素供与体が重要な役割を果たす。水素供与体が脱離により生じたラジカルに水素を与え、UV吸収剤を効率よく生成する。もし、水素供与体が存在しないと、照射により生じたラジカルから種々の副生物を生成し目的とするUV吸収剤への変換効率が低

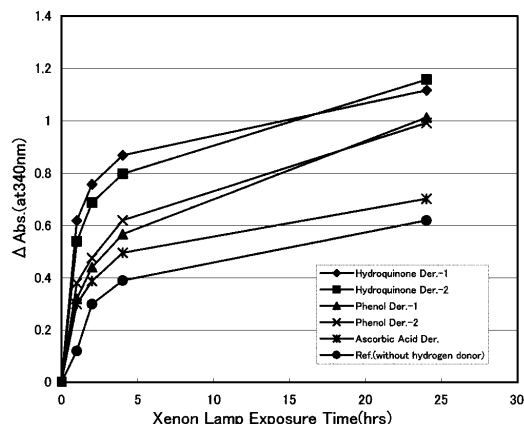


Fig. 7 Absorbance change of UV absorber precursor at 340nm caused by xenon lamp exposure

くなってしまう。種々の水素供与体を使用したときの、照射時間とUV吸収能(340nmの吸光度)との関係をFig. 7に示す。水素供与体としては、ハイドロキノン誘導体、ヒドラジド誘導体、フェニドン誘導体、フェノール誘導体、アスコルビン酸誘導体などが挙げられるが、中でもハイドロキノン誘導体の効果が特に大きい。Fig. 8に水素供与体としてハイドロキノン誘導体を用いたときと、水素供与体を用いないときのUVプレカーサーのキセノンランプ(390W/m<sup>2</sup>)照射によるスペクトル変化

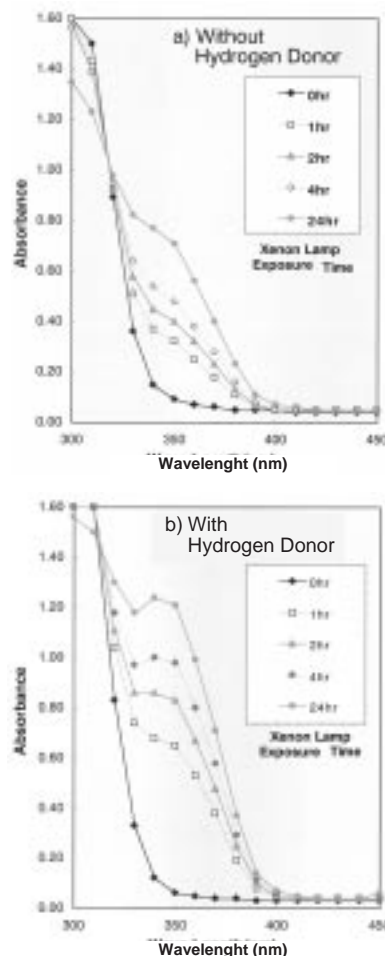


Fig. 8 Comparison of the spectrum change of the UV absorber precursor with or without hydrogen donor

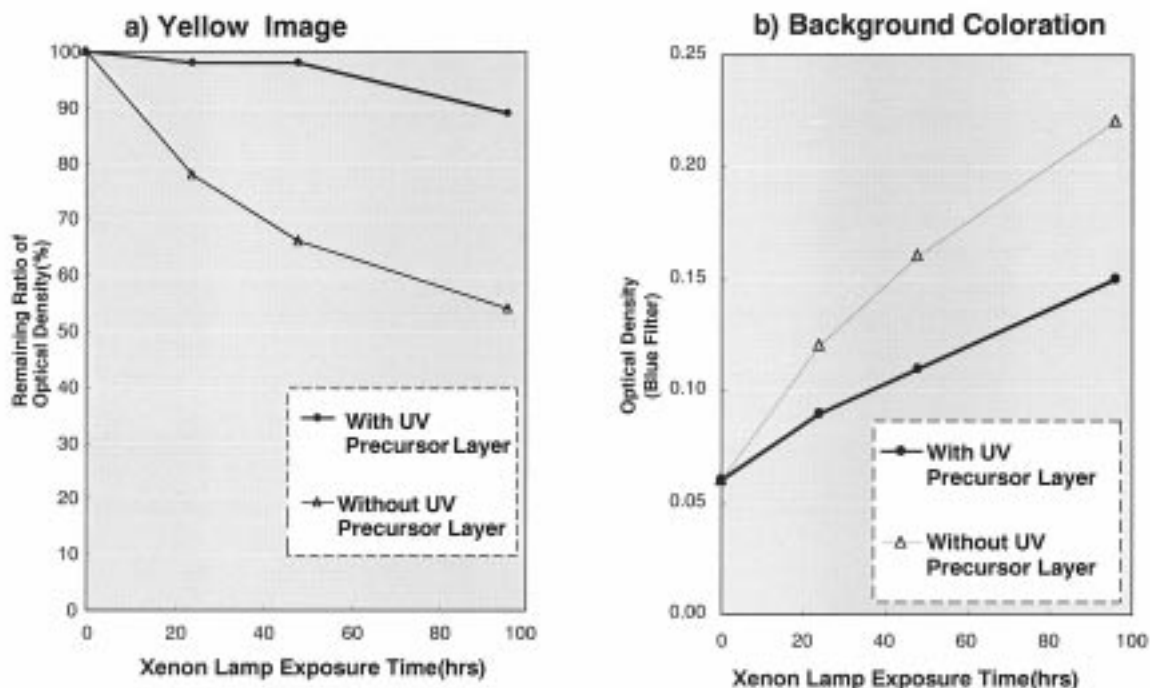


Fig. 9 Improvement of light stability by introducing an UV absorber precursor layer

を示す。光照射前はUVプレカーサーは340nmに吸収をもたないが、ハイドロキノン誘導体を用いたときは光照射と共に340nmの吸収が速い速度で増加する。このことはUVプレカーサーが光照射により迅速にUV吸収剤に変換されていることを示している。一方、水素供与体を用いないときはUVプレカーサーの340nmの吸収の増加速度は遅い。UVプレカーサーと水素供与体はオイルに溶解しマイクロカプセル化されて、UVプレカーサー層用に調整される。

UVプレカーサー層導入による画像および地肌の耐光性向上効果をFig. 9に示す。画像耐光性は十分改良されている。Fig. 9 a)にはイエローの画像耐光性を示すが、キセノンランプ(390W/m<sup>2</sup>)96時間照射(屋外ばっ光40日に相当)後の画像残存率は90%以上である。地肌着色についてはFig. 9 b)に示すように、改良はされているもののまだ不十分なレベルである。地肌着色は、紫外線をほぼ完全にカットしても可視光照射により生ずるのである。

### 3.2 酸素遮断層の導入

可視光による光酸化反応を防止するため、支持体と発色層との間に酸素遮断層を導入することを検討した。酸素透過性が低いことで知られているポリビニルアルコール(PVA)を用いて、酸素遮断層の地肌着色改良効果を確認した。Fig. 10に種々のPVA層を設けた支持体の酸素透過性と地肌着色との関係を示す。酸素透過性は、25、50% R.H.条件下で酸素電極法により測定した。Fig. 10の横軸には酸素透過性の指標としての酸素の還元電圧を用いており、値が大きいほど酸素透過性が大きいことを意味する。Fig. 10は、酸素透過性を低くするほど光照射による地肌着色が少なくなることを示している。その後の検討結果より、酸素遮断層としてはPVAより酸素透過性の低い雲母/ゼラチン層を採用した。

Fig. 11にUVプレカーサー層と酸素遮断層とを導入した新タイプTAペーパーの地肌着色を示す。新タイプ

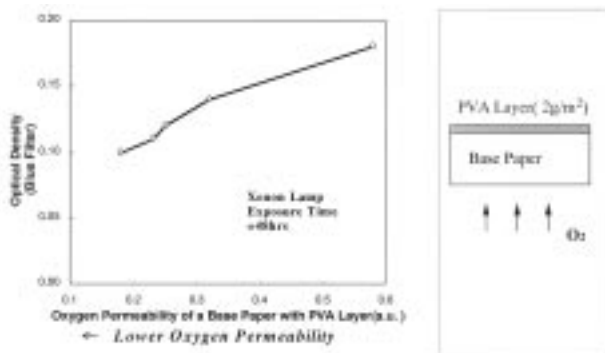


Fig. 10 Relationship between background coloration and oxygen permeability of base paper

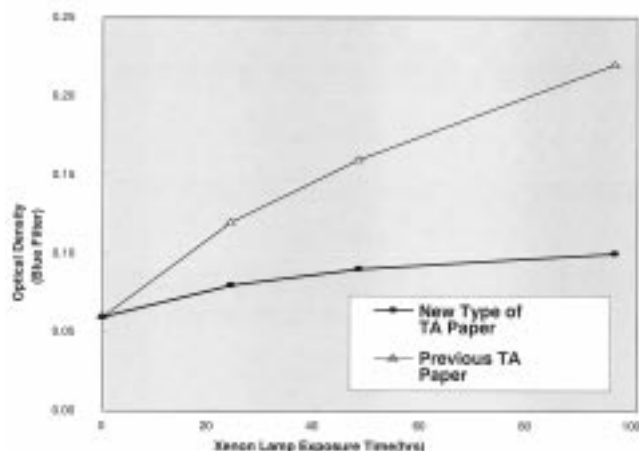


Fig. 11 Background coloration of the new type of TA paper

TAペーパーの地肌着色は旧タイプより大幅に改良され、長時間ばっ光されても問題ないレベルである。Fig. 12に新タイプTAペーパーの層構成を示す。

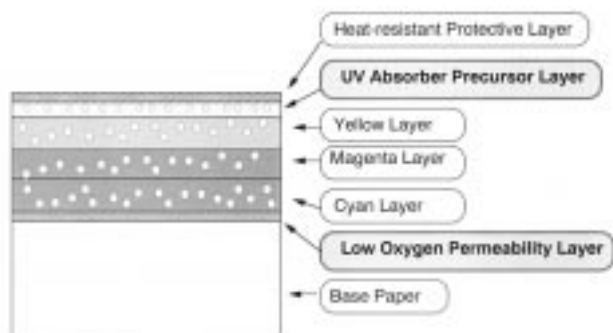


Fig. 12 Simplified cross-sectional view of the new type of TA paper

#### 4. おわりに

二つの技術，UVプレカーサー層の導入および酸素遮断層の導入により，TAペーパーの弱点であった耐光性を飛躍的に向上させることができた。この耐光性を向上させたタイプは1997年5月に市場導入され，好評を得ている。従来のフルカラープリントシステムに対す

るTAペーパー本来の特徴，簡易，安価，無廃棄物であることに加えて，転写方式に比較して溶剤や薬品に対して画像が堅牢である点も評価されている。これらの特徴を生かし，フルカラープリント市場でTAペーパーの用途が今後ますます広がることが期待されるが，そのためにもさらに高い画像保存性技術を開発していきたい。

#### 参考文献

- 1) T. Usami and T. Tanaka, UV-Fixable Diazo Type Thermal Recording Material, SPSE 3rd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Aug. 24-28, 1986, 180-185.
- 2) S. Yoshida and S. Tatsuta, The Mechanism of Color Development for UV-Fixable Thermal Recording Material, SPSE 3rd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Aug. 24-28, 1986, 186-194.
- 3) T. Usami and A. Shimomura, Transparent Thermal Film, Journal of Imaging Technology, 16, 234-237 (1986).
- 4) T. Usami and A. Igarashi, The Development of Direct Thermal Full Color Recording Material, Journal of Inf. Recording, 22, 347-357 (1996).

(本報告中にある“TA”，“Thermo Autochrome”は富士写真フイルム(株)の商標です。)