

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

藤江 賀彦*, 花木 直幸*, 藤原 淑記**, 田中 成明*, 野呂 正樹*, 立石 桂一*,
宇佐見 研***, 日比野 明***, 和地 直孝****, 田口 敏樹*****, 矢吹 嘉治*

Development of High Durability Cyan and Magenta Dyes for Ink Jet Printing System

Yoshihiko FUJIE*, Naoyuki HANAOKI*, Toshiki FUJIWARA**,
Shigeaki TANAKA*, Masaki NORO*, Keiichi TATEISHI*, Ken USAMI***, Akira HIBINO***,
Naotaka WACHI****, Toshiki TAGUCHI*****, and Yoshiharu YABUKI*

Abstract

Water-soluble novel cyan and magenta dyes, which show high ozone-fastness and light-fastness on porous photo media, have been developed for inkjet printing systems. Control of dye energy levels, removal of groups sensitive towards ozone, and acceleration of copper-phthalocyanine complex (CuPc) aggregation were the dominant factors to significantly improve both ozone-fastness and light-fastness. For the development of the CuPc cyan skeleton, alkyl sulfonyl groups, all of which were located at beta positions on the CuPc skeleton, were effective in improving dye fastness. For the development of the magenta skeleton, a combination of aniline-substituted pyridine coupling component and pyrazole diazonium component was an inherently important skeleton to improve dye fastness. Deprived from the de-aggregation compounds developed for silver halide photography, we succeeded in developing an anti-bronzing ink additive.

1. はじめに

水溶性染料インクを使用したカラーインクジェットプリンターは、今や一般家庭に広く行き渡り、2008年1月からは米国を皮切りに、染料インクを使用したインクジェットミニラボの市場導入も始まっている。このような普及の裏には、プリントヘッド、インク、プリントメディアの技術進歩により、銀塩写真並みの高画質で堅牢なプリントが手軽に得られるようになってきたという背景がある。銀塩写真プリントに近い画質、質感を得るた

めのプリントメディアとしては、多孔質のシリカやアルミナ微粒子がレジコート紙上に塗布された、いわゆる多孔質紙と、高吸水性ポリマーが塗布された膨潤紙とがあるが、即乾性で高速印字適性があり、優れた耐水性と光沢性を有する多孔質紙が主流となってきた¹⁾。当社も、「画彩」ブランドで多孔質タイプの写真専用紙を市場導入し、好評を博している。

しかしながら、最近まで、多孔質タイプの写真専用紙を安心してユーザーに使っていただくためには、解決すべき大きな問題が立ちはだかっていた。それは、プリン

本誌投稿論文 (受理2008年11月26日)

*富士フイルム (株) R&D 統括本部

有機合成化学研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

**Synthetic Organic Chemistry Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

***FUJIFILM Imaging Colorants Limited

P.O. Box42, Hexagon Tower, Blackley,

Manchester, M9 8ZS, UK

****富士フイルム (株) R&D 統括本部

解析技術センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

*****Analysis Technology Center

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

****富士フイルム (株) R&D 統括本部

アドバンスマーケティング研究所

〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

****Advanced Marking Research Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa

258-8577, Japan

*****富士フイルム (株) 産業機材部

〒107-0052 東京都港区赤坂9-7-3

*****Industrial Products Division

FUJIFILM Corporation

Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan

トされた画像が、空気中に微量に存在するオゾンによって予想もつかないほどの短時間で褪色するという問題であり、2000年頃から各種メディアで取り上げられて、その解決が強く望まれていた²⁾。特に、シアン染料とマゼンタ染料の褪色が顕著であり、マゼンタ染料については耐光性にも問題を抱えていた。

本報告では、インクジェット用インクに使用する際に必要とされる諸特性を満足する、特にオゾン褪色を大きく改善した染料の分子設計を中心に、インクジェットカラー画像が今日の銀塩写真に匹敵する高画質と高堅牢性を兼備するにいたる端緒を開いた、マゼンタおよびシアン染料の技術開発について報告する。

2. インクジェット用水溶性染料に求められる要求性能

インクジェット用水溶性染料に求められる特性をTable 1にまとめた。色に関わる性能と画像堅牢性は、染料固有の特性に大きく依存するため、これらを高い次元で達成する染料の開発が重要であることはもちろんであるが、インクジェットメディア上の存在状態が大きく関与する印字濃度、およびインクジェット画像で問題となりやすいブロンズ光沢の抑制、多様なメディアへの対応性（コンパチビリティ）、常に安定して位置精度よくインク滴を飛ばせる吐出信頼性、インクの保存安定性など、多くの要求特性が染料に関連してくる。このほかにも、染料の毒性、環境適合性、製造適性などクリアすべき項目は多い。

Table 1 Demands for Good Image Quality.

	要求性能	染料に求められる物性、構造など
色特性	色再現性	吸光特性（吸収極大波長、半値幅、吸光係数）
	光源依存性	
	高印字濃度	
	ブロンズ光沢抑制	
画像保存性	耐光性	媒染性、溶解性
	耐オゾン性	高耐光骨格、酸化電位
	耐水性	酸化電位、会合性、低反応性骨格
	耐湿性	媒染性、吸着性、分子量
インク物性	吐出安定性	高純度
	インク保存安定性	溶液安定性、溶解性、防腐性
受像紙依存性	画像の色特性や保存性の差異極小化	ソルバトクロミズム、媒染性
製造適性	原材料供給性	供給安定性の確保
	合成適性	特殊反応や特殊設備が不要
	コスト	安価原料、短い合成ルート、高収率で高生産性の製造プロセス
素材安全性	毒性、生態毒性がないこと	生理活性の高い官能基の排除、吸収・蓄積性の制御

3. インクジェット染料に求められる高耐候性

Fig. 1に、各種プリント材料の構成を模式図として示す。銀塩写真プリントは、UV吸収剤を含む保護層を最

表面に有し、有害な紫外線はここでほとんどカットされる。各感色層中においてイメージワイズに形成された疎水性色素は、ゼラチン媒体中、乳化分散されたオイルドロレット中に光褪色防止剤と共存し、光褪色から守られている。このような層構成では、プリント内部へのオゾンの浸透が遮断されるため、銀塩写真プリントの耐オゾン性が問題になることはほとんどない。昇華感熱転写プリントも同様に、画像表面が熱転写されたUV吸収剤層で覆われ、イメージワイズに転写された疎水性色素はポリマーマトリックス内に存在しているので、オゾンや紫外線から保護された状態となる。これに対し、インク吸収性に優れた多孔質タイプのインクジェット写真専用紙の場合、印字された水溶性染料が、光、湿気、オゾンなどに直接暴露される非常に厳しい環境に置かれることになる。この場合、シリカやアルミナ表面に定着された染料の近傍に褪色防止剤を高濃度で共存させることも困難で、褪色防止能を有効に機能させられないため、染料自身に高い堅牢性を付与しなければならない。特に、莫大な表面積を有する多孔質のシリカやアルミナ粒子表面ではオゾンによる染料の褪色反応が著しく加速されるため、耐オゾン性に優れた染料の開発が最重要課題となる。

一方、染料の光褪色については多様な分解パスの存在が知られているが、多孔質紙上に形成されたインクジェット画像の上述のような環境を考慮すると、特に酸化的雰囲気下で起こる褪色パスの回避が重要であると予想される。

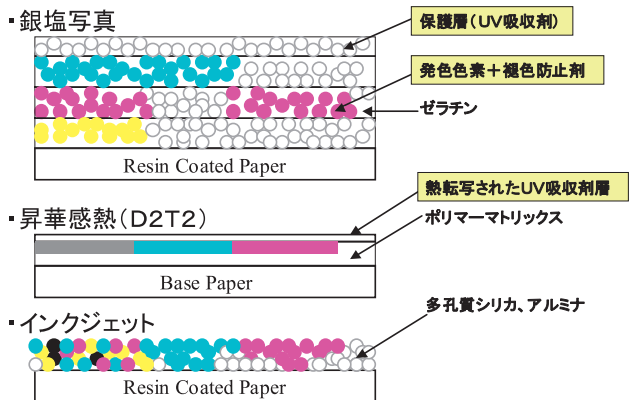


Fig. 1 Cross-section models of various imaging materials.

4. インクジェット用高耐候性水溶性染料の開発

4.1 耐オゾン性、耐光性付与の考え方

オゾンは、Table 2に示すように酸素と比べて電子親和力と酸化電位がかなり高く³⁾、強力な求電子剤として多くの有機化合物と容易に反応することが知られている⁴⁾。

Table 2 Physical Parameters of Ozone and Oxygen.

	オゾン	酸素
イオン化ポテンシャル eV	12.30	12.07
電子親和力 eV	1.92	0.15
酸化電位 (25°C) V	2.07	1.23

一方、色素の光酸化褪色の主原因の一つである一重項酸素も強力な求電子剤であり、オゾンと類似の反応性を示すことが知られている⁵⁾。このようなオゾンと一重項酸素の反応類似性から、耐オゾン性を向上させるための分子設計が耐光性向上にも有効であると期待される。

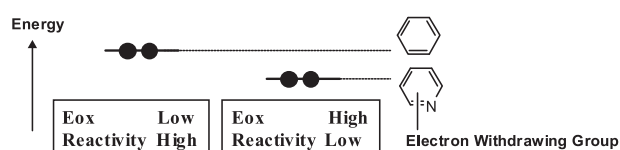
ところで、オゾンと種々の色素との反応については詳細に検討され報告されており⁶⁾、工場廃液の脱色処理など、工業的にも広く利用されている。しかしながら、オゾンの高い反応性に耐えうる染料については知見がまったく無く、高堅牢性染料の分子設計コンセプトの創出が必要であった。われわれは、次の3つの分子設計コンセプトに従い、高堅牢な染料の開発を達成した。

第1のコンセプトは、染料の酸化電位の向上である。具体的には、発色団に電子求引性置換基を導入するか、もしくは含窒素ヘテロ環で発色団を構成するというものである。

第2のコンセプトは、オゾンとの反応性が高い置換基の除去であり、具体的には、アゾ基のアゾ、ヒドラゾン互変異性をアゾ型に固定することや、助色団として一般的なジアルキルアミノ基の除去である。

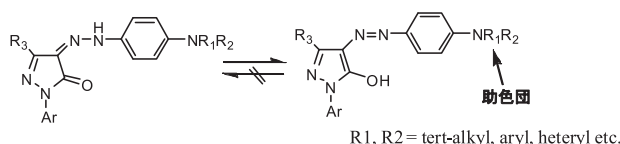
第3のコンセプトは、会合の利用である。すなわち、平面性が高い有機染料の会合性を利用して、オゾンに対する反応性を物理的に低下させる考え方である。

1. 酸化電位の向上



2. オゾン反応性が高い置換基の除去

- ・アゾ型互変異性体への固定化
- ・ α 水素を持たない助色団設計



3. 会合促進

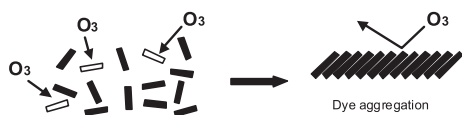


Fig. 2 Molecular design concepts of ozone-fast dyes.

4.2 染料骨格の選択

代表的な染料骨格の中から、上記の分子設計コンセプトを盛り込むことが可能な染料骨格として、シアンは銅

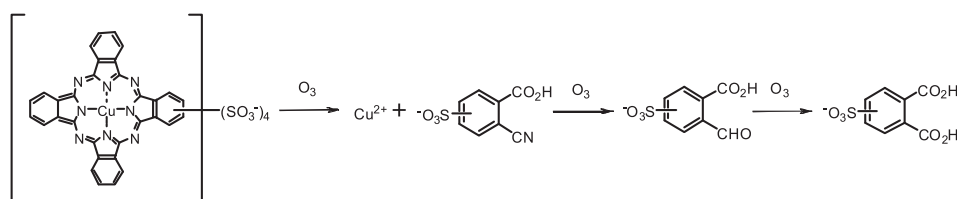
フタロシアニン (CuPc) 染料を、マゼンタはアゾ染料を選択した。銅フタロシアニン染料を選んだ理由は、耐光性が非常に高く、色相や着色力に優れているためである。耐オゾン性の改良では、先に述べたコンセプトのうち、銅フタロシアニンが元々有している会合しやすい性質と、酸化電位の向上を利用した分子設計を施した。

マゼンタ染料としては、当初からC.I. Acid Red 52などのアゾ染料を中心に、さまざまな骨格の染料が用いられていたが、いずれも耐オゾン性、耐光性とも非常に不満足なものであった⁷⁾。それでも、われわれがアゾ染料を選んだ理由は、基本的な色特性の高さ、分子設計の自由度の高さからである。マゼンタ染料の耐オゾン性改良方針として、会合の利用は採用しなかった。それは、人間の目はマゼンタ領域の色相に非常に敏感で、仮に印字する受像紙によって会合状態が少しでも変化すると、印字された受像紙によって色相の違いがはっきりと認識されてしまう懸念があるためである。それ故、先に述べた3つの分子設計コンセプトのうち、酸化電位の向上と、オゾンとの反応性が高い置換基の除去の二つを利用して新規染料骨格を開発する方針をとった。

4.3 シアン染料の開発

初期のインクジェットプリンターに搭載されていたシアン染料は、ほとんどがC.I. Direct Blue 87, 199に代表されるCuPc染料であった。これらのCuPc染料の耐オゾン性はきわめて弱い。スルホン化銅フタロシアニンとオゾンとの反応について解析したところ、大環状 π 電子系を構成する炭素、窒素間の二重結合が切断され、フタル酸誘導体を与えることがわかった。また、W.E. Hillsらにより、Scheme 1に示すような同様な結果が報告されている⁸⁾。

上記反応の考察から、強い電子求引性基の導入による酸化電位の向上と、オゾンからの攻撃を強い会合形成により物理的に保護することが耐オゾン性向上に有効と考えた。汎用されていたC.I. Direct Blue 87や199は、無置換のCuPc顔料のスルホン化により合成されるが、反応の位置選択性が乏しいため、ベンゼン環に対して無作為にスルホ基が導入された複雑な染料混合物となる。会合を促進するためには、染料混合物の均一性と分子の対称性を上げる必要がある、導入する置換基の位置制御が重要である。CuPc染料の各ベンゼン環の α 位のみ、および β 位のみが同一の基でそれぞれ置換された染料を合成し、その会合性を比較したところ、 β 位置換型染料がはるかに会合性に富むことが明らかとなった。さらには、種々の β 位置換型CuPc染料の耐オゾン性を比較したところ、CuPcのベンゼン環上の置換基の電子求引性と耐オゾン性には、比較的良好な相関関係があることがわかり、 β 位にできる限り強力な電子求引性基を導入して酸化電位を向上させることで、耐オゾン性を大きく



Scheme 1

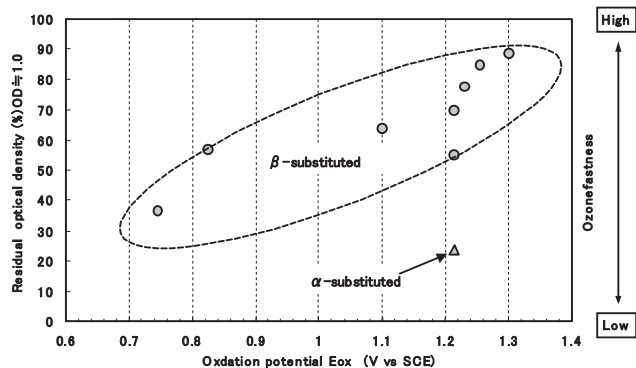


Fig. 3 Correlation between ozone-fastness and oxidation potential.

改良できることがわかった (Fig. 3)⁹⁾。

導入する電子求引性基の選択に関しては、染料に水溶性基を導入する必要性から、スルホン基もしくはスルファモイル基が候補にあげられる。電子求引性の低いスルファモイル基でスルホニル基と同等の耐オゾン性を達成するためには、スルホニル基よりも会合性を上げる必要があるが、後述するように会合促進の弊害であるブロンズ光沢の問題が大きくなるため、スルホニル基を選択した。一方、インクジェット用インクの設計の自由度や製造および保管時の安定性確保を考慮すると、どのような使用条件でも析出することのない溶解性を保証する必要があり、水溶性をできる限り高くしたい。これは、会合性を上げることと相反する。これらの要求性能と検討結果を考え合わせた結果、4つあるベンゼン環のβ位に1つずつアルキルスルホニル基を導入して酸化電位の向上と会合促進を図るとともに、アルキルスルホニル基上の置換基を最適化してシアン染料C-1に到達した。C-1では、さらなる会合促進のために側鎖に水酸基を導入する一方、スルホ基にて水溶性を付与したうえで、不斉炭素を導入しラセミ体混合物とすることで、インクジェット用染料として実用するのに問題のない十分な溶解性を確保している。Fig. 4に、開発したCuPc染料C-1の分子構造と分子設計の考え方をまとめておく。

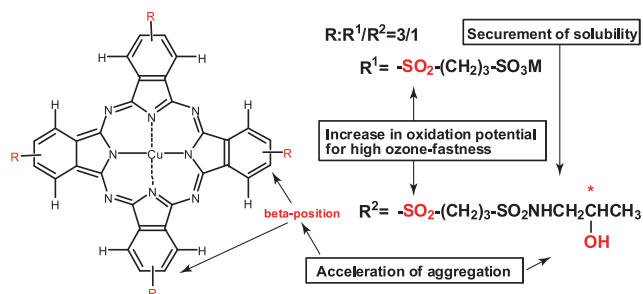


Fig. 4 Molecular design of high durability cyan dye C-1.

Fig. 5に、われわれが開発した高耐候性CuPc染料C-1の堅牢性データを示す。耐オゾン性は、オゾン濃度0.5ppmの条件下で当時の市販インクAと比較して約30倍、耐光性についても期待通り約5倍改良させることができた¹⁰⁾。

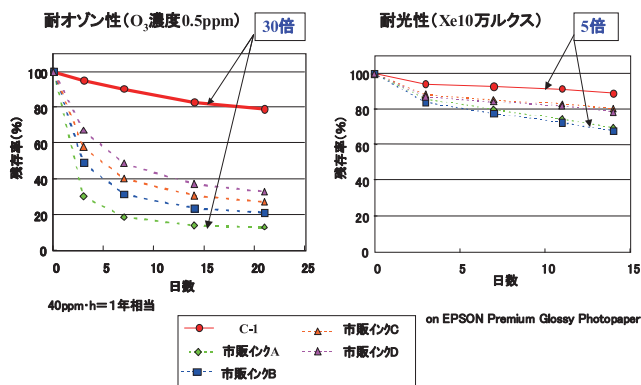


Fig. 5 Comparison of ozone-fastness and light-fastness of cyan dye C-1 with conventional dyes.

4.4 マゼンタ染料の開発

アゾ染料では、Scheme 2に示すようにアゾ、ヒドラゾンの互変異性が存在することが良く知られている。そして、主にヒドラゾン体がオゾンと反応して分解すること⁶⁾、また、助色団であるアミノ基の窒素原子に隣接する炭素原子上に水素原子(α水素)が存在する場合には、オゾンが窒素原子上の孤立電子対へ求電子付加し、それに続いてα水素の分子内引き抜き反応によって染料の分解が進行することがわかっていたので、われわれは、互変異性体としてアゾフォームのみが存在する分子設計をほどこすこと、およびα水素を持たない助色団を利用することをマゼンタ染料の開発方針とした。

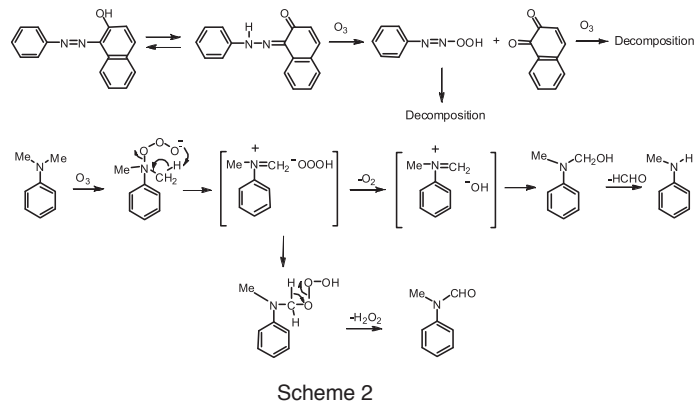


Fig. 6に、われわれが開発した高耐久性マゼンタ染料の分子構造と分子設計の考え方をまとめた。

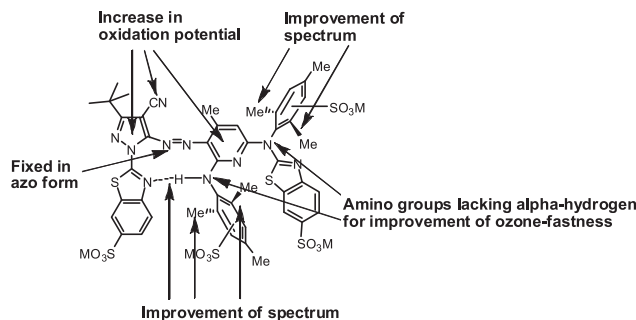


Fig. 6 Molecular design of high durability magenta dye M-1.

まず、染料の酸化電位を向上させるため、ヘテロ環とヘテロ環からなるアゾ染料骨格に着目し検討を行なった。その結果、カップリング成分としてピリジン誘導体、ジアゾ成分として4位がシアノ基で置換されたピラゾール環を用いたアゾ染料が、高い耐オゾン性と耐光性を示すことを見出した。さらには、 α 位に水素原子を持たないアニリノ基をカップリング成分に導入して助色団とすること、ベンズチアゾール環をジアゾ成分とカップリング成分におおの導入することが、染料の長波化と耐オゾン性の両立に有効な分子設計であることも見出した。しかし、それだけでは、スペクトルの半値幅が狭い鮮やかなマゼンタ色相を得ることができなかった。色相の改良については、カップリング成分側に導入した2つのアニリノ基のベンゼン環を色素共役系平面に対して垂直に立たせ、さらにその回転を抑制させることが有効ではないかと考え、ベンゼン環の2位と6位の両オルト位にメチル基を導入したところ、当時の代表的なマゼンタ染料M-2とほぼ同等な色相を有するマゼンタ染料M-1に到達することができた¹¹⁾。なお、M-1においては、インク中での溶解性に関して水溶性基の種類と数を検討し、スルホ基を4つ導入することで、インクジェット用染料として実用するのに問題のない十分な溶解性を確保している。染料M-2の酸化電位が0.61V (対SCE) であるのに対し、M-1は1.38Vという非常に高い酸化電位を示すことも確認した。

開発した高耐久性マゼンタ染料M-1の耐候性評価結果をFig. 7に示す。当時、汎用されていた染料M-2、M-3と比較して、耐オゾン性は約10倍、耐光性は約6倍改良することができた。

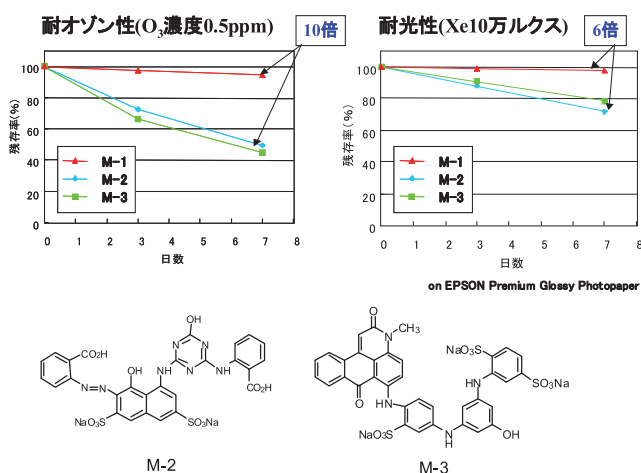


Fig. 7 Comparison of ozone-fastness and light-fastness of magenta dye M-1 with conventional dyes.

5. ブロンズ改良技術の開発

4章で述べた分子設計により、耐光性、耐オゾン性に優れた染料を開発することができたが、シアン染料の実用に際しては、会合性を強めるにしたがって画像上のシアン高濃度部においてブロンズ光沢が発生しやすいという相反する問題が顕在化してきた。ブロンズ光沢とは、

特に顔料インクを用いた場合に良く知られた現象であるが、本来吸収すべき波長の光が反射光として見える現象で、シアン染料では赤紫の反射光が認められる。ブロンズ光沢の発生メカニズムについては、顔料の結晶構造や屈折率が関与しているとの説や、表面に形成された不規則な大きさの粒子層による選択的反射など諸説が発表されているが、いまだに解明されていないようである¹²⁾。染料では、会合性が高いほど、あるいは溶解性が低いほどブロンズ光沢が発生しやすい傾向が認められるが、受像紙の依存性も大きい。

Fig. 8の左側は、ブロンズ光沢を観察した顕微鏡写真である。左下の切片写真から、染料がほとんど浸透せず、メディアの極表面に集中して存在することがわかった。おそらくは大きな染料会合が形成されたために浸透が抑制され、メディア表面への局在化が進んだと考えられたので、会合体の大きさを添加剤で制御できないか検討した。銀塩写真の技術で開発されていた、増感色素の会合制御剤をインクに添加したところ、Fig. 8右側の写真に示すように、ブロンズ光沢の顕著な改善効果が認められた。右下の写真に示すように、会合制御剤の効果で、染料の浸透が促進されたことがわかる。また、インク粘度も低下した。適用した会合制御技術は、ハロゲン化銀上に存在するJ会合状態の増感色素に由来した現像処理後の残色を改善する目的で、増感色素との相互作用が強い添加剤により増感色素の脱会合を促進させる技術である。会合を抑制することで、耐オゾン性の低下が懸念されたが、実際には逆に向上した。耐オゾン性が向上する理由は解明されていないが、染料の会合数をある程度にまで抑制するものの、会合体の堅牢性にあまり影響を与えない程度ではないこと、および添加剤が染料の身代わりにオゾンと反応していることなどを推定している。

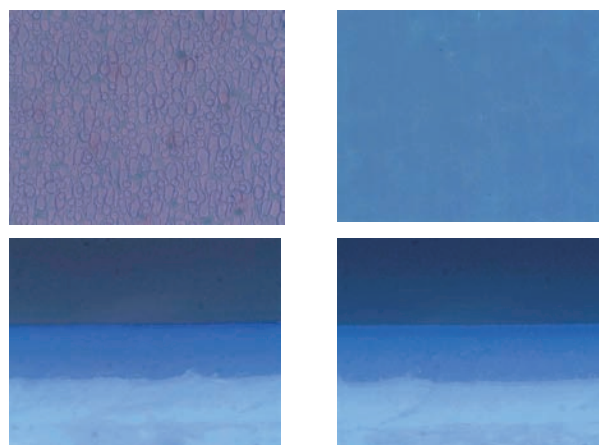


Fig. 8 Effect of anti-bronzing ink additive.

6. インク適性のある高純度染料製造法の確立

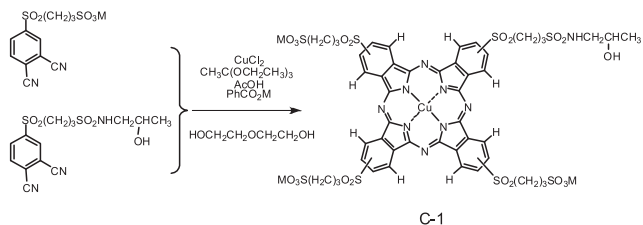
上述のように、大幅な堅牢性向上を達成した染料を開発できたが、これを製品とするまでには、インクジェット特有の染料の品質に関する課題があったので最後に少

し触れておきたい。なお、染料の合成技術に関しては、有機合成化学協会誌第67巻第1号に総合論文が掲載されたので参照されたい。

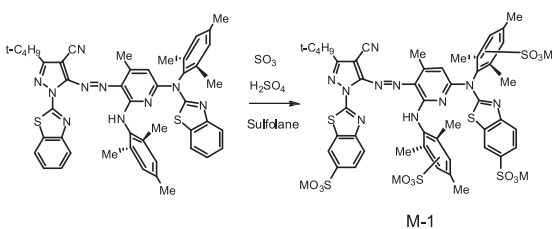
プリントヘッドから吐出されるインクの微小液滴の吐出安定性やインクの保存安定性を保証するために、インクジェット用染料には高い純度と安定した品質が要求される。このため、高い純度と繰り返し再現性を確保した合成技術の確立が品質安定化のポイントとなる。特に注意する必要があるのは、不溶成分を析出させ、インクヘッドの目詰まりの原因となると言われている多価金属イオンや塩類である。

シアン染料は、CuPc骨格の各ベンゼン環に導入されるすべての置換基がβ位でなければならない。そのため、予め必要な置換基を導入したフタロニトリル誘導体を合成し、最終工程で、銅イオンの存在下、これを環化反応させてCuPc染料に誘導する製造法 (Scheme 3) をとることになるため、最終製品である染料中の遊離銅イオンの含量を極少に抑えることが重要となる。これについては、環化反応を詳細に検討して定量的に反応が進行する条件を見出すことができたこと、染料の単離条件の最適化、さらには厳重なる品質管理を行なうことで、安定製造を確保できている。

マゼンタ染料M-1は、4つの含窒素ヘテロ環と2つのベンゼン環からなる基本骨格を構築後、最終工程でスルホン化を行なう。スルホン化工程では、所望の色相と高耐久性を一定品質で維持させるために、2つのベンゼン環と、2つのベンゾチアゾール環の合計4箇所の一つずつスルホ基を位置制御よく導入しなければならない (Scheme 4)。また、大過剰の硫酸塩が共存する反応処理液から染料を単離し、高純度の最終製品として品質安定化を図る必要がある。種々のスルホン化条件を検討した結果、無水スルホランを溶媒に用い、スルホン化剤としてサルファンを選択することで、温和な条件下での高選択的スルホン化が可能になった。サルファンを用いることで、反応で生成する硫酸塩を最少量にできる。次いで、染料の単離方法の検討、分離膜を用いた精製方法の確立によって、残存する硫酸イオンを極少化した工業的製造が可能となった。



Scheme 3



Scheme 4

7. 結び

近年、多孔質タイプのインクジェット用写真専用紙に印字した場合に問題になっていた、インクジェットカラープリントのオゾンガスによる褪色を飛躍的に改善するとともに、耐光性、およびインクの吐出安定性と保存安定性にも優れた、シアン染料およびマゼンタ染料を開発した。Fig. 9は、シアン染料C-1、マゼンタ染料M-1を使用したインクを用いて印画したサンプルと、従来のインクで印画したサンプルの耐オゾン性を比較したものである (耐オゾン性強制試験3ヶ月相当)。併せて、ブロンズ光沢を抑制できる添加剤の技術も開発した。

開発のポイントは、以下のものである。

- 1) 染料のオゾン褪色の機構を解析し、オゾンとの反応性を低減させる3つのコンセプト、すなわち、酸化電位の向上、オゾン反応性の高い置換基の除去、会合促進を導き出し、それに従った分子設計で、従来のものに比べ、シアン染料で30倍の耐オゾン性向上と5倍の耐光性向上、マゼンタ染料で10倍の耐オゾン性向上と6倍の耐光性向上を達成したこと
- 2) 染料の会合性を利用することの弊害であるブロンズ光沢を、銀塩写真で培われた会合制御技術で抑制できたこと
- 3) インクジェットヘッドの目詰まりの原因となる多価金属イオンの含有量を極少化できる、繰り返し再現性に優れた合成法と精製方法を実現したこと

Conventional ink



3 months later



High durability ink



3 months later



Fig. 9 Ozone-fastness comparison between conventional ink and high-durability ink comprising cyan dye C-1 and magenta dye M-1.

上記の分子設計コンセプトは汎用性の高いものであるため、高い耐候性を有するイエロー染料やブラック染料の開発にも適用された結果、今日の銀塩写真に匹敵する

高画質と高堅牢性を兼備するインクジェットカラー画像が得られるようになった。今後は、種々の用途の高堅牢性色素開発への展開が期待される。

謝辞

本開発は、筆者らのほか、富士フイルム株式会社の合成研究者、解析研究者、およびインク開発、評価の各部門との協働で生まれた、多くの新しい技術開発の上に成し遂げられたものです。また、高純度染料の安定製造化に関しては、小田原工場化成品生産部(現化成品事業部)、および関係企業の方々の努力の賜物です。ここに厚く御礼申し上げます。

本文中のFig. 3およびFig. 9は、有機合成化学協会からの許可を受け、有機合成化学協会誌第67巻第1号から転載したものである。

参考文献

- 1) 小池直正, 加藤真. 日本画像学会誌. **43** (4), 246 (2004).
- 2) a) P.Wight. IS&T's NIP16, International Conference on Digital Printing Technologies. 86-89 (2000).
b) D.Sid. IS&T's NIP17, International Conference on Digital Printing Technologies. 171-174 (2001).
c) M.Oakland; D.Bugner; R.Levesque; R.Vanhanchem. IS&T's NIP17, International Conference on Digital Printing Technologies. 175-178 (2001).
- 3) 杉光英俊. オゾンの基礎と応用. (株) 光琳, 2000.
- 4) 山田春美. 新版 オゾン利用の新技术. サンユースタッフ, 1993, 第3章.
- 5) a) H.H.Wasserman; W.R.Murray. Singlet Oxygen. New York, Academic Press, 1979.
b) A.A.Frimer. Singlet Oxygen, Vol.1-4. Boca Raton, CRC Press, 1985.
c) P.S.Bailey. Ozonation in Organic Chemistry Vol.1-2. New York, Academic Press, 1978.
- 6) a) 松井正樹. 色材. **64** (1), 29 (1991).
b) G.H.Keer; O.Meth-Cohn. J. Chem. Soc.. (C). 1369 (1971).
- 7) 林広子. 色材協会誌. **80** (12), 537 (2007).
- 8) a) W.E.Hills et al.. Int.Conf.Exhib. AATCC, 390 (1995).
b) W.E.Hills et al.. Tex.Chem.Col.. 25, 26 (1993).
- 9) 立石桂一, 野呂正樹, 矢吹嘉治. 特開2002-309118. 2002-10-23.
- 10) 立石桂一, 田中成明, 矢吹嘉治. WO2003-62324. 2003-7-31.
- 11) 藤原淑記, 花木直幸, 田中成明, 大松禎, 矢吹嘉治, 市嶋靖司, 荻山勝志. 特開2002-371214. 2002-12-26.
- 12) 色材協会ホームページ <http://www.shikizai.org/topmain.html>

(本報告中にある“画彩”は富士フイルム(株)の登録商標です。)