

インクジェットペーパー Photolike QP の開発(2)

Development of Konica Inkjet Paper Photolike QP (2)

波多野 治* 土屋 勝* 加藤 栄作*
 Hatano, Osamu Tsuchiya, Masaru Katoh, Eisaku

Since the introduction of Konica Inkjet Paper Photolike QP in 1997, we have discovered chemical agents that improve image stability by strengthening light fastness and indoor fastness while reducing color bleeding. In addition to the original QP paper, a host of new products now enjoy these advances in image stability, products such as silky surface media, wide format media, and double sided media. Presented here is the technology that brings these benefits to the Konica Inkjet Paper Photolike QP lineup.

1 はじめに

パソコンやデジタルカメラを始めとする各種入力機器の性能の向上と普及に伴い、その出力手段としてのインクジェット記録 (IJ 記録) の性能が急速に向上する中、コニカでは 1997 年に写真用のレジコート紙 (RC ペーパー) 支持体上に多孔質インク受容層を設けて高インク吸収・高乾燥・高画質を実現したインクジェット光沢紙「コニカインクジェットペーパー Photolike QP」を世界に先駆けて商品化した。¹⁾

インクジェット記録の技術改良のポイントは、高画質化、プリントの高耐久化、高速化であるが記録用紙の観点からすれば、以下の特性が重要である。

高画質化：高い発色 (透明な皮膜)、シャープな色調、高平滑・高光沢の質感、好ましい白さ

高耐久化：染料インクに対する高耐光性・酸化性ガス耐性、低いしみ、耐水性

高速化：高インク吸収速度、高乾燥性 (多孔質皮膜)

「コニカインクジェットペーパー Photolike QP」は発売開始以来約 3 年を経過したが、この間に上記観点から種々の性能改良の検討を行い、また市場の要望に応え

て幾つかの商品のラインナップを行ってきている。本報では、これらの性能改良の検討結果と商品ラインナップに関する技術内容を報告する。

2 Photolike QP の特徴と課題

現在の市場におけるフォトグレード IJ 記録用紙は種々のものが知られているが、支持体とインク受容層のタイプによりその特性は大きく異なる (Table 1)。

Photolike QP は非吸水性支持体 (RC ペーパー) 上に多孔質のインク受容層 (超微粒子シリカ、PVA、カチオン性ポリマーなどで構成) を設けて、高インク吸収性、高乾燥性、高発色性、高耐水性を実現した。また銀塩写真の生産技術を最大限活用して多層同時塗布を行い、層間で異なる機能を持たせた多層構成の IJ 記録用紙である。^{1) 2)}

Photolike QP は各社のインクジェットプリンターに適合すべくいわゆるユニバーサル型の IJ 記録用紙として商品化したものであるが、近年の IJ プリンターの変化の中で新たな課題も生じてきている。中でも耐光性、室内における退色、プリント保存中のしみなどは IJ プリンターの種類に大きく依存し、銀塩写真カラーペーパーに比較して重要な劣位点となる場合がある。

Table 1 Photo grade inkjet media

		支持体	紙(吸水性)	白色フィルム	RCペーパー
			低耐水性 低価格	高平滑、高耐水性 高価格	高平滑、高耐水性 比較的 low 価格
インク受容層	膨潤型	低インク吸収速度 低乾燥性		多数	多数
	空隙型				

* IJT 事業推進センター

3 耐光性

耐光性は各社の IJ プリンターでそのレベルは大きく異なり、一般的にはマゼンタが律速となっている。

光退色の機構の一つとして、光による色素の励起が活性酸素（一重項酸素）を生成し、これが種々の活性種（ラジカルや過氧化物等）を形成して色素を分解するものが考えられている。³⁾

この光退色プロセスは IJ プリントでも同様と考えられ、耐光性の優劣は主に染料の構造にまずは依存するが、一重項酸素クエンチャーやラジカルスカベンジャー等も比較的有効に作用する。これらの光退色防止剤は、一般的に酸化防止剤と称されるものが多く、Fig. 1 にその一例を示す。この化合物は疎水性であるが、銀塩写真で使用すると同様に高沸点有機溶媒と共に乳化分散し微細油滴として空隙型インク受容層中に含有させることができる。この疎水性の光退色防止剤は、それ自身はインク受容層内に局在化して存在するが、IJ 記録後にインクが含有する有機溶媒により溶解して色素の周辺に存在するようになり、退色防止効果を発現すると考えられる。

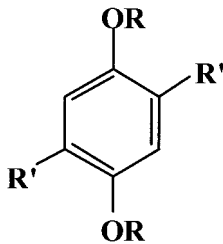


Fig. 1 Antioxidant

Fig. 2 に、代表的な染料インクの IJ プリンターでプリントした時の Fig. 1 に示す化合物による耐光性改良効果を示す (Xe フェードメーター)。銀塩写真カラーペーパーではこの強制劣化条件で得られるデータは比較的実技上の結果と対応することが多いが、IJ プリントでは必ずしも対応せず、次に述べる室内における退色が存在し、むしろこの問題の方が現状は大きいと考えられる。

4 室内退色性

IJ プリントを室内の壁などに貼っておくと、耐光性試験の強制劣化から予測されるよりはるかに速い速度で退色が起こる場合がある。⁴⁾ 特に典型的なシアン色素である銅フタロシアン系染料でこの問題は大きいようである。

この退色は主としてオゾン、SO_x、NO_x 等の酸化性ガスが引き金になると考えられ、ガスがインク受容層に浸透しやすい空隙型インク受容層を持つ IJ 記録用紙には比較的共通した課題であり、インク受容層が膨潤型の IJ 記録用紙では小さい。膨潤型 IJ 記録用紙はこの点で唯一空隙型 IJ 記録用紙に対する優位性を持っているが、前述のごとく高速化・高画質化の観点で劣位にあり、空隙型 IJ 記録用紙で室内退色性の改良が望まれている。

この退色を抑制または防止する最も有効な方法はプリント後にインク受容層表面をガス非浸透性にするのであり、表面をラミネートフィルムやスプレー剤により保護することは特に有効な手段である。しかしながらこうした煩わしさを少しでも避けるために我々は記録用紙側から改良を検討しており、酸化防止剤の添加である程度改善することができる。

Fig. 3 に有効な酸化防止剤の一例を示す。また、これを用いた室内退色の改良効果を Fig. 4 に示す。この評価は外気を連続的に表面に強制的に吹き付ける方法で行っているが温度や湿度も影響していそうである。

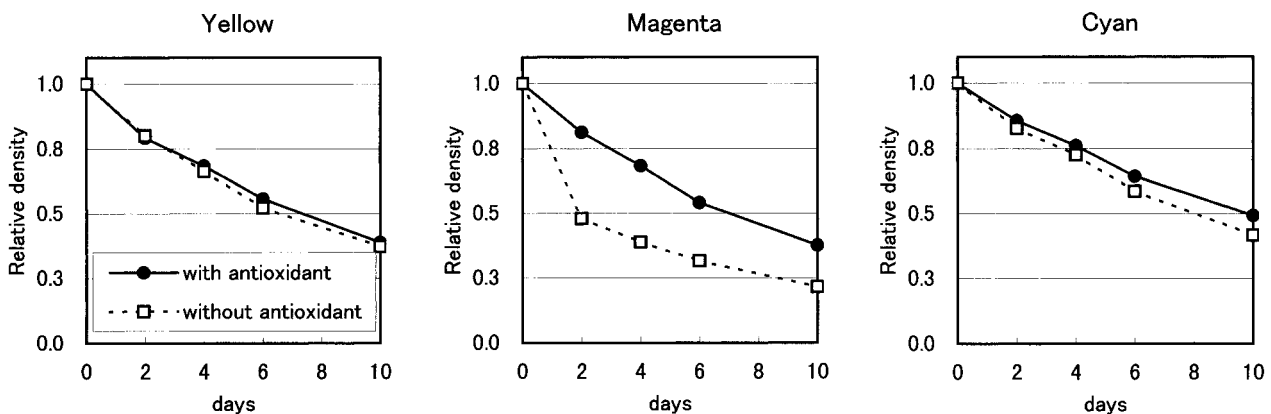


Fig. 2 Effect of antioxidant on light fading under a Xenon lamp (70,000 lux). Initial density = 1.0

この問題に対し我々は現在も更なる改良を検討中であるが、染料インクであってもほとんど退色しない染料もあり、インク側での改善も期待したい。また銅フタロシアニン系色材であっても顔料インク化することで大きく改善され、退色性を特に重視する際には後述の顔料インクに適した記録用紙にプリントすることを現状は勧める。

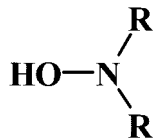


Fig.3 Antioxidant

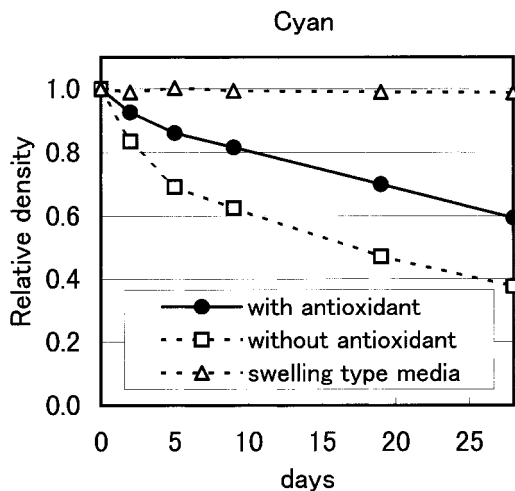


Fig. 4 Indoor fading reduced by antioxidant

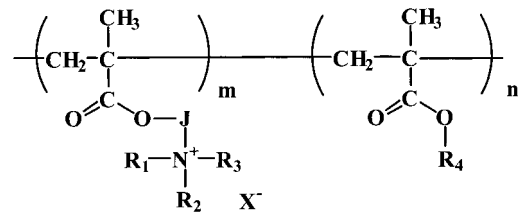
5 滲み耐性

IJ 記録後のプリントをアルバム等に保管するとインクの種類によっては画像滲みが生じることがある。この滲みは染料の拡散に起因し、この拡散防止のためインク受容層内に染料を固定化するカチオン性ポリマーが含まれている。カチオン性ポリマーの染料に対する染着力で滲み耐性は概ね決まるが、インクに通常 20 ~ 40% 含まれるグリセリン等の低蒸発性の有機溶媒は滲みを加速する。このような低蒸発性有機溶媒は一般に吸湿性が高く、インク受容層内の含水量を高く維持する。滲みを抑制するためにはより高い染着力のあるカチオン性ポリマーの使用と、インク受容層内からの有機溶媒の除去が有効である。後者は吸水性支持体では大きく軽減されるが画像品位はコックリングの発生により劣化する。

支持体为非吸水性である Photolike QP ではカチオン性ポリマー CP-1 と、より媒染力の強いカチオン性ポリマー CP-2 を併用している。CP-2 は主に上層に添加し、

染料は主に上層に固定されるように設計している。またこの層構成を採用することでより高発色性の記録用紙が得られる。

CP-1



CP-2

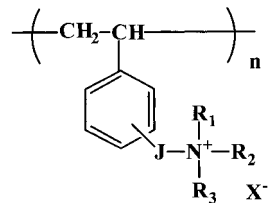


Fig. 5 Cationic polymers

しかし滲みはカチオン性ポリマーと染料との組み合わせにも依存し、市販のプリンターに用いられる染料の一部に対しては必ずしも充分ではない。この課題に関して検討した結果、我々は特定のインクに対してある種の添加剤（架橋剤等）が特異的に滲み抑制作用があることを見いだした。Fig. 6 に特定の架橋剤の滲み抑制効果を示す。ここでは滲みの起こりやすいインクを用いて、マゼンタインク上の黒インクの滲みを 50 / 80% R.H. の環境下でアルバム中に保存して評価した。この滲み防止効果はバインダー（PVA）の架橋による染料の拡散抑制と考えられるが、特定の染料に対してのみ作用することから今の所機構は明確ではない。

なお、滲みを防止する汎用的な手段として、プリント後の表面に普通紙などの間紙を 2 ~ 3 日以上重ねてインク受容層内の吸湿性有機溶媒を吸い取ってしまうのは非常に有効な手段である。

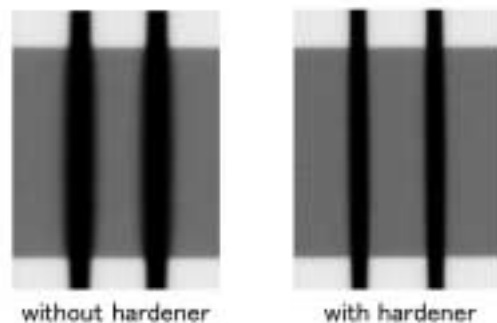


Fig. 6 Reduced color bleeding

6 顔料インクへの対応

滲みや退色性を飛躍的に改善する顔料インクは、近年分散安定性や色相が大きく改良されてきた。しかし光沢紙を用いた顔料インクのプリントは、一般に画像部と非画像部との間で光沢に大きな差があり、写真として見たときに違和感を与える。これは顔料粒子が記録用紙表面に固定されて表面に凹凸差が生じるという顔料インク固有の課題である。

Photolike QP の「フォトシルキー」は絹目状の面質を有した IJ 記録用紙として発売したが、表面の微妙な凹凸が顔料インクでプリントしたものの光沢の違和感を大きく軽減し自然な仕上がり感のプリントを与える。

「フォトシルキー」は、ポリエチレン層に数 μm の高さの微粒面質の型付け処理を施した RC ペーパーを支持体として使用し、インク受容層は染料インク用のものと同様の構成をとっており、染料インクと顔料インクの両者に対して適性がある。

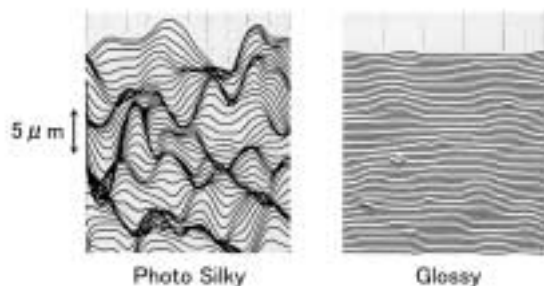


Fig. 7 Surface roughness. Measurement area = 1mm x 1mm

7 多様化する市場ニーズへの対応

Photolike QP は 1997 年の厚手光沢シートの発売以降、多様化する市場ニーズに合わせて各種製品を商品化してきた。主な製品について以下に説明する。

7.1 QP-PRO

ワイドフォーマットプリンター用のロール品の QP であり、一般シート品より高インク吐出量に対応して設計した。QP の支持体はインク非吸収性でありインク受容層が全てのインクを保持しなければならないため、シート用よりインク受容層が約 30% 厚い。厚い湿潤膜厚の塗工層を RC ペーパーの耐熱温度以下で迅速かつ安定に乾燥するために、塗布乾燥条件を最適化しより厳密にコントロールすることがポイントである。

7.2 QP-PRO G-type

より高インク吐出量のワイドフォーマット顔料プリンターに適した IJ 記録用紙として開発した。インク吸収

性をより高めるために、空隙形成に携わる無機微粒子、カチオン性ポリマーを変更し、一部のプリンターでは染料インクに対しても十分な適性がある。

7.3 両面光沢紙

両面に空隙層を塗布可能な新しい RC ペーパーを支持体として使用し、表裏に同じ IJ 受容層を塗布している。この用紙は両面はがきにも適用している。

7.4 フォト光沢厚手 DX

支持体に従来より 40 μm 厚い 260 μm 厚の RC ペーパーを採用し、より高級感ある記録用紙である。

8 まとめ

- (1) RC ペーパー支持体上に空隙型インク受容層を持つインクジェット記録用紙の耐光性と室内退色性が特定の酸化防止剤により改良できることを見いだした。また、一部のプリンターで起こりやすい画像滲みが特定の架橋剤で改良できることを見いだした。
- (2) 画像保存性を飛躍的に向上させる顔料インクに適合性の高い「フォトシルキー」を始め、ワイドフォーマット用の光沢紙、両面光沢紙、超厚手光沢紙などを製品化し、多様化する市場ニーズに対応した製品ラインナップを充実させた。

参考文献

- 1) 斎藤洋一、"コニカ・テクニカルレポート"、11、33 (1998) .
- 2) "インクジェット記録におけるインク・メディア・プリンターの開発技術"、技術情報協会、東京、2000、p61 .
- 3) "写真の保存・展示・修復"、日本写真学会画像保存研究会編、武蔵野クリエイイト、東京、1996、p48 .
- 4) P.Wight, Proc.IS&T's NIP16th:International Conference on Digital Printing Technologies, 86 (2000).