

色材技術の新たな展開

New Development of Color Materials Technology

大久保 公彦*

Kimihiko OOKUBO

岩本 良平*

Ryouhei IWAMOTO

大福 幸司**

Koji DAIFUKU

安川 裕之***

Hiroyuki YASUKAWA

要旨

近年、RGBワークフローの広まりに伴い、ディスプレイの色を印刷時に再現したいというニーズが高まっている。しかしながら、ディスプレイの色域は印刷の標準の色域とは大きく異なっており、同様の色再現には色相角の変更と、彩度の向上が必要である。

我々は、これらの実現を目指して、コニカミノルタが保有するカラー色材技術を応用し、分子設計を基に、上記特性を向上させた銅キレート型のマゼンタ色材、フタロシアニン型のシアン色材の開発に成功した。

これら色材は、「bizhub PRO C65hc」の高彩度トナー用色材に採用され、従来再現が難しかった作業モニタ上の鮮やかで透明感ある色合いを、今まで以上に紙面に再現することが可能となった。

Abstract

In recent years, along with the spread of RGB workflow, there has been an increasing need when operators want to reproduce displayed colors when printing them. However, a displayed color region differs largely from the standard printing one. Then, in order to reproduce displayed colors, alteration of hue angles and improvement in saturation of colors are required.

Aiming to realize the color reproduction, by applying Konica Minolta's proprietary color toner technologies, and based on a molecular design technology, we have succeeded in developing copper chelate type magenta dyes, and phthalocyanine type cyan dyes.

These dyes have been incorporated in high chroma toners used by bizhub PRO C65hc, and have enabled it to reproduce the hue of the working monitor more brilliantly and clearly on paper, which color was difficult to reproduce so far.

1 はじめに

コニカミノルタが保有する色材技術は当社の重要なコア技術の一つである。銀塩写真に使われていた種々の機能性有機材料開発で培われた材料設計・材料合成の蓄積がそのベースとなっている。

今回、この技術を新たに展開して開発した高彩度トナー用色材について報告する。

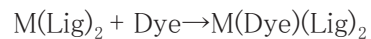
2 コニカミノルタが保有する色材技術

今回報告する色材の検討には、コニカミノルタが保有する種々の色材技術の中で、主にキレート型染料、フタロシアニン化合物についてまず紹介する。

(1) キレート型染料

キレート型染料は、コニカミノルタにおいて染料熱転写材料技術に応用されてきた¹⁾。色素と金属イオン供給化合物（メタルソース、MS）とのキレート錯体形成を利用する技術である。

キレート錯体形成反応の一例を示す (Fig.1)。キレート錯体形成可能な色素、メタルソースのそれぞれの分子構造を最適に設計することにより、分光吸収形状・効率の改善と耐光性をはじめとする堅牢性の改善とを同時に行うことができる。



$M(Lig)_2$: Metal ion source

M: Transition metal

Lig: Metal chelating ligand

Dye: Metallizable dye

Fig.1 General chelating reaction

*コニカミノルタテクノロジーセンター(株)
材料技術研究所 合成技術室
**コニカミノルタケミカル(株) 営業技術部技術1G
***コニカミノルタビジネステクノロジーズ(株)
開発本部 化製品開発センター 第2化製品開発部

(2) フタロシアニン化合物

フタロシアニン化合物はその光電特性が古くから知られており、コニカミノルタにおいてはチタニルフタロシアニン化合物 (Fig.2) を電子写真用有機感光体材料として実用化している²⁾。

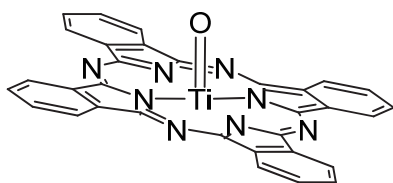


Fig.2 General formula of oxytitanium phthalocyanine

フタロシアニン類は一般的に高い堅牢性を有することが知られており、中心原子の選択、置換基の選択により、シアン～近赤外の範囲での分光吸収形状・効率の改善をすることができる。

3 高彩度トナー用色材への応用

高彩度トナー用色材の開発に際しては、ディスプレイ様な色域の再現をコンセプトに、色材を開発した。

Fig.3 に、Japan ColorおよびsRGBのL*a*b*色空間の比較をL*軸投影図として示す。一般的なプロセスCMYKはJapan Colorに準拠している。このため、印刷物でカラーディスプレイ (CRT) で見た色を再現するためには、1) 色相角をディスプレイの色域に近づける、2) 彩度を大幅に向上させる、必要があることがわかる。

色再現性を向上させるために必要な分光吸収特性について最適化を進めながら色材の設計を行った。さらにシアン色材については、合成生産性を大幅に向上させるため、合成検討も実施した。

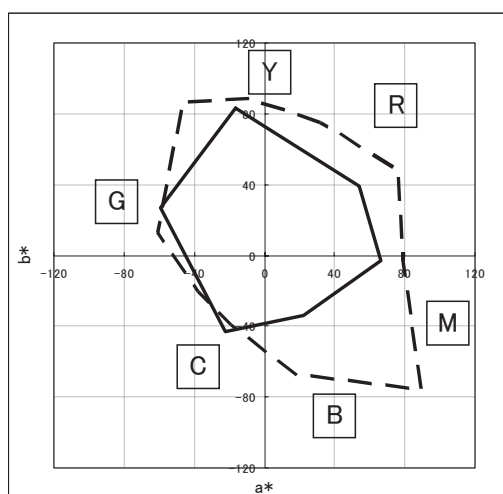


Fig.3 Color gamut of Japan Color (solid line) and sRGB (dashed line)

3.1 マゼンタ色材の開発

キレート型染料の技術を応用して銅キレート型のマゼンタ色材を開発した。Fig.4 に色素ならびに金属イオン供給化合物 (MS-1) の構造を示す。

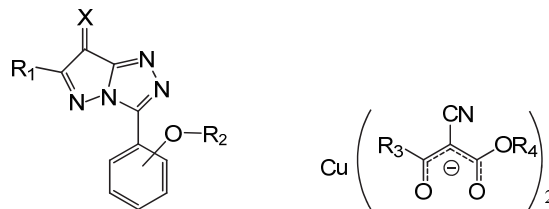


Fig.4 General formula of metallizable dye and metal ion source (MS-1); R₁, R₂, R₄: alkyl, R₃: haloalkyl

また、Table 1 に溶液中での色素のスペクトルの吸収極大波長と半値幅を示す。

Table 1 Spectral characteristics of new magenta dyes

Dye	X	λ_{max} /nm	$\lambda_{1/2}$ /nm
Dye-1	dimethine hetero cyclic	529	52
Dye-2	methine aryl	535	51
Dye-3	methine hetero aromatic	553	27

色相角の変更には吸収極大 (λ_{max}) の長波化、彩度の向上には半値幅 ($\lambda_{1/2}$) を狭めることが必要である。X部をジメチンからメチンへ変更し、さらに芳香族炭化水素を複素芳香族とすることで、吸収極大の長波化と、半値幅を狭めることの両方が達成できた。この結果を受けて、良好な吸収スペクトルを有し、色相角変更・彩度向上に最適のDye-3を選択した (Fig.5)。

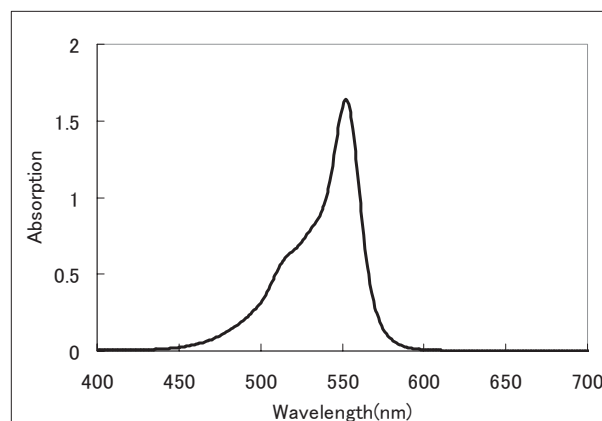


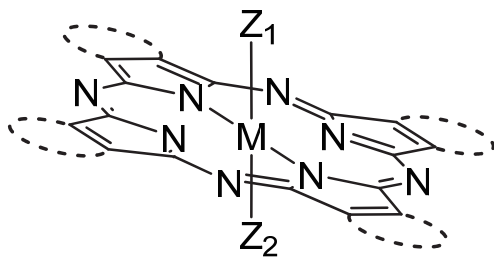
Fig.5 Absorption spectrum of Dye-3 with MS-1

3.2 シアン色材の開発

3.2.1 シアン色材の開発

フタロシアニン型のシアン色材としては、銅フタロシアニンが一般的に広く用いられている。

そこで、銅フタロシアニンの中心原子を、軸配位子を有する原子に変更した。Fig.6 に検討した色素の構造を、Table 2 に溶液中の色素のスペクトルの吸収極大波長と半値幅を示す。マゼンタ染料開発時と同じく、色相角変更は吸収極大 (λ_{max})、また、彩度向上は半値幅 ($\lambda_{1/2}$) がポイントであり、色相角変更・彩度向上に最適だった Dye-6 を選択した (Fig.7)。



Z_1, Z_2 : substitution group
M: central atom

Fig.6 General formula of phthalocyanine

Table 2 Spectral characteristics of new cyan dyes

Dye	Z_1, Z_2	λ_{max} /nm	$\lambda_{1/2}$ /nm
Dye-4	alkoxycarbonyl	680	19
Dye-5	aryloxy	676	20
Dye-6	organosiloxy	668	13

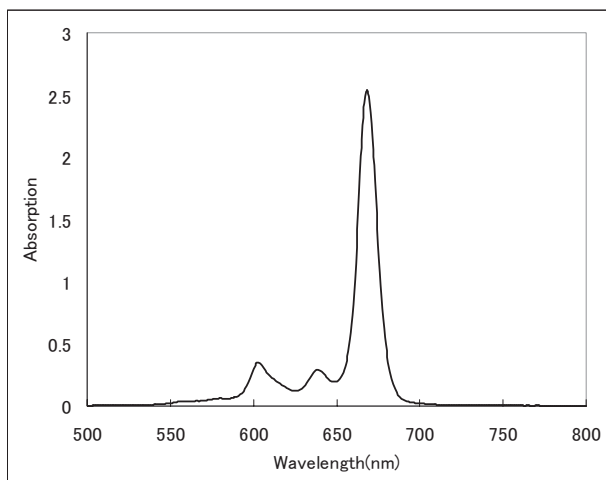


Fig.7 Absorption spectrum of Dye-6

3.2.2 フタロシアニンの合成処方開発

Dye-6 で表わされるフタロシアニン化合物は Fig.8 に示すルートで合成を行っていた。しかしながら、フタロシアニン中間体の収率、純度、安定性が低いこと、水素化ナトリウムのような強力な塩基が必要であること、反応時に大量の溶媒が必要であることから、ラボレベルでの探索合成には用いることが出来ても、実際の生産には不向きな点が多く、生産技術開発が必要となった。

そこで従来採られている合成ルート・合成原料・反応条件の見直しを行い、中間体 CL から直接最終目的物を製造する方法を開発した。合成ルートを Fig.9 に示す。この際、中間体 CL の収率ならびに純度向上が課題となった。

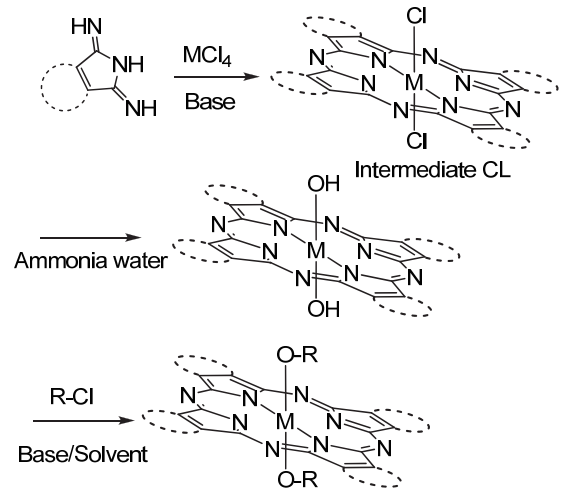


Fig.8 Laboratory synthetic route of phthalocyanine

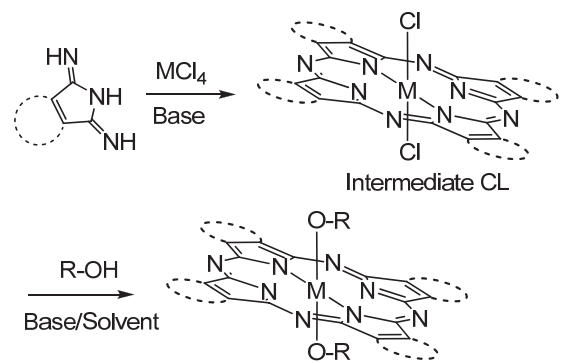


Fig.9 Synthetic route of phthalocyanine after improvement

検討の結果、収率と純度向上の両立には原材料のジイミノピロール誘導体と MCl_4 (中心原子 M の四塩化物) の添加モル比の最適化が必要であることがわかった。 MCl_4 (中心原子 M の四塩化物) の添加モル比と中間体 CL の収率を Fig.10 に、純度を Fig.11 にそれぞれ示す。それぞれの図から、収率については、添加モル比約 0.95 以上で頭打ちの傾向を示し、また、純度については添加モル比の増加に従い漸減の傾向を示した。

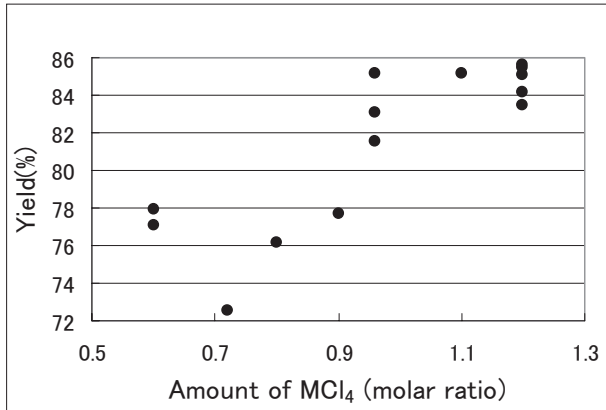


Fig.10 Relationship between yield of an intermediate CL and amount of MCl₄

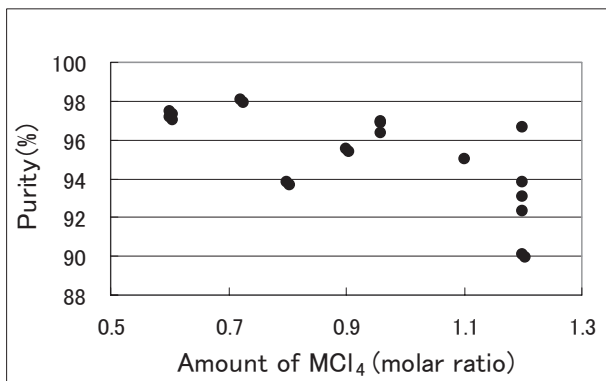


Fig.11 Relationship between purity of an intermediate CL and amount of MCl₄

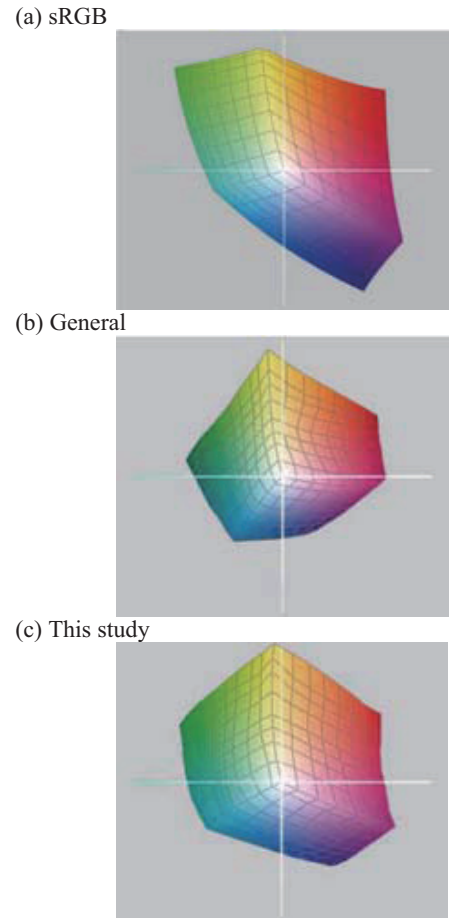


Fig.12 Comparison of color gamut

4 トナーの色空間比較

本論分の色材は高彩度トナーとして実用化され、「bizhub PRO C65hc」に搭載されている。

Fig.12 にL*a*b*色空間による比較を示す。高彩度トナー(c)は、マゼンタトナー、シアントナーの色材変更により、Japan Colorに準拠した一般的なプロセスCMYK(b)よりも青、緑の色空間が拡大し、より一層sRGB(a)に近い色再現領域を有していることがわかる。

5 まとめ

コニカミノルタが保有する色材技術を応用し、最適な分光吸収特性を有する銅キレート型のマゼンタ色材、フタロシアニン型のシアン色材を開発した。さらにフタロシアニン型のシアン色材については生産性の飛躍的な向上も達成した。

開発した色材は高彩度トナー用色材として、「bizhub PRO C65hc」に搭載された。この結果、従来、再現の難しかった作業モニタ上の鮮やかで透明感ある色合いを、より忠実に紙面に反映することが可能となった。

●参考文献

- 1) 朝武 敦, 木田 修二, 渡辺 洋, 間野 茂, 阿部 隆夫, 日本写真学会誌, **62**, 228-234 (1999)
- 2) 渡辺 一雅, 木下 昭, 広瀬 尚弘, 伊丹 明彦, KONICA TECHNICAL REPORT, **3**, 108-114 (1990)