

UDC : 676.226 : 681.6-61

10. 高性能インクジェットフォトペーパーの開発 Development of An Advanced Inkjet Photo Paper

藤井 博行*・湯川 裕正*
Hiroyuki Fujii and Yasumasa Yukawa

With the expansion of the ink jet printing application, new functions have been required on ink jet printing photo paper. Re-designing formulations of a base paper, an ink receiving layer, a back coat layer, optimizing a moisture content of photo paper and applying a micro porous top coat layer have been done to satisfy market requirements. An image density, a color gamut and a print gloss which were obtained by using both of dye and pigment based ink, have been improved as compared with a conventional ink jet photo paper. A scratch resistance, an anti-curl and media feeding have been also improved. The advanced ink jet photo paper “ PICTORICO® GPT ” that had the above-improved properties was launched in 2003.

1. 緒 言

1.1 背 景

近年デジタルカメラやインクジェットプリンターの性能向上により、デジタルイメージングが非常に身近な存在になってきており、そのプリント品質も従来の銀塩写真と全く遜色のない画質が得られている。しかしながらインクジェットプリンターによるプリント物は紫外線や酸化性ガスによる退色が課題となっており、その対策としてインク成分中の色材を染料から顔料に変更する試みが行われている。

そこでインクジェット記録メディア（用紙）においても、染料インク高画質化対応に加え、顔料インクでも高画質化対応が要求され、さらに四辺縁なし印刷機能に対応した、高度な寸法安定精度も要求されてきている。当社ではインクジェット記録メディア「ピクトリコ®」を1992年に上市して以来、インクジェットプリントの用途拡大に伴う、様々なニーズに対応すべく、新商品開発を行っている。

1.2 インクの開発動向

以前よりインク色材を染料から顔料に変更することで画像の保存性が飛躍的に向上することは知られていた。しかし、染料は色材が単分子もしくはクラスター状態で発色に関与するが、顔料はインク溶媒

に不溶な色材が粒子を形成して発色に関与している。したがって、吸収スペクトルがブロードになり、反射光、散乱光の混入もあり、染料に比べ鮮明性の劣った発色となってしまう。そこで顔料の粒子径を50～200nmまで分散し、かつ分散状態安定化のため顔料粒子表面を樹脂で被覆するなどの技術進歩により、顔料インクでも染料インクに近い高画質が得られるようになってきている⁽¹⁾。

1.3 インク受容層への要求特性

高画質を達成させるためには、メディアとして、紙やプラスチックフィルムなどの基材にインク受容層を設けたシートが使用される。なかでも、紙基材にインク受容層を設けた構成で、その表面が光沢面であるフォトペーパー（光沢紙とも呼ばれる）の需要の伸びが大きい。光沢化は、基材の高平滑化、コーティング液の配合処方、コーティング方式、カレンダーリング方式などの技術の組み合わせによって達成している。

これまでフォトペーパーは染料インクでの高画質化対応を開発目標にしていたため、顔料インクでの高画質化対応は十分ではなかった。これは染料インクと顔料インクのインク定着メカニズムが異なることによる。

すなわち、染料インクでは、色剤、溶媒ともイン

*化学品カンパニー技術本部開発部

ク受容層内部に浸透して定着するが、顔料インクでは色剤である顔料が受容層表面に留まり、溶媒のみが内部浸透することにより定着する。

そこで、インク受容層に求められる機能は染料インクと顔料インクで**Table 1**のように異なる。

Table 1 Required Properties on the Ink Receiving Layer for Dye and Pigment Based Ink.

染料インク、顔料インク共通
・インク吸収速度
・インク吸収容量
・光沢性
・平滑性
染料インク固有
・透明性（層内に浸透した染料の可視化）
・カチオン性（アニオン基を有する染料の定着化）
顔料インク固有
・インク定着性（顔料粒子とインク受容層の密着性）
・フィルター効果（顔料粒子を表面に留め、溶媒を層内に吸収させるインクの分離機能）

1.4 メディアの寸法安定性

近年のインクジェットプリンターにおいては、四辺縁無し印刷機能を付与した機種が多数上市されている。その場合メディアのカールが大きいと、プリントヘッドとメディアの端部が接触することによる印刷トラブルが発生する可能性が大きくなる。

また、顔料インクジェットプリンターの登場により、画像の保存性が飛躍的に向上したため、インクジェットプリンターの用途が民生用から業務用に展開されてきている。特に業務用ではプリンター1台当たりのメディアの使用量が格段に多くなるため、高度な用紙搬送性（紙詰まりが少ないこと）が必要とされている。そのためにはカールが少ない、すなわち寸法安定精度が高いメディアが求められている。

2. 設 計

2.1 構 成

従来の当社フォトペーパー（C-IJP）の設計技術をベースに、さらに染料インク、顔料インク両方で高い発色性と光沢性を示し、かつ耐カール性と耐擦傷性の優れたフォトペーパーを開発すべく、下記設計で高機能フォトペーパー（GPT）を開発した。

C-IJP、GPTの層構成を**Fig. 1**に示す。

2.2 ベースペーパー

従来のフォトペーパー用のベースペーパーは、コーティング後の光沢を高めるために、王研式平滑

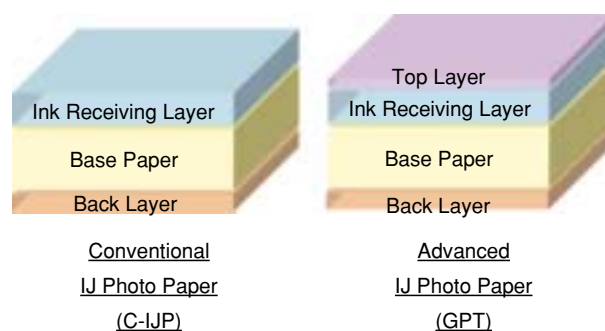


Fig. 1 Structures of IJ photo paper.

度（Japan Tappi No.5）が180秒の高平滑ベースペーパーを使用していた。王研式平滑度とは、紙面に中空のヘッドを置き、内部を減圧にして、ヘッドと紙面の間隙から一定量の空気が流入する時間（秒）によって平滑度を測定する方法であり、平滑度が高くなると時間が長くなる。ベースペーパーの高平滑化は、パルプの叩解度の制御や抄紙機オンラインのカレンダー装置でニップ圧を高めること等により行われており、その結果としてベースペーパーは高密度化（ 1.06g/cm^3 ）されていた。

そこで、本開発においては、寸法変化を低減させるため、湿度変化によるパルプ繊維の膨潤収縮を構造体内部で吸収できる低密度原紙（ 0.81g/cm^3 ）を使用した。この場合ベースペーパーの平滑度は王研式平滑度で24秒と低くなるため、インク受容層コーティング後の光沢は十分なレベルが得られない。そこで光沢の向上は後述するトップ層を設けることで対応した。

2.3 インク受容層

従来品と同様に、無機微粒子としてベーマイト結晶構造からなるアルミナ水和物ゾル、そしてバインダーとして水溶性ポリマーを主成分として多孔質インク受容層を形成した。

本開発では、インク吸収速度および吸収容量を高めるために、バインダー配合量を極限まで下げ、バインダーによる無機微粒子間の空隙低減を抑制した。

2.4 バック層

従来品と同様に、白色顔料とラテックス系バインダーを主成分とするバック層を設けた。バック層付与の目的はフォトペーパー表裏の寸法変化率差によって発生するカール抑制とプリンター内給紙ローラーと裏面の摩擦係数の適性化による用紙搬送性の確立である。

本開発では、バック層中に球状樹脂粒子を配合した。この粒子はフォトペーパーをスタックした際に、フォトペーパーの表面と裏面が密着するのを防止するスペーサーとして機能している⁽²⁾。

2.5 トップ層

本開発では、平滑度の低いベースペーパーを使用しているため、インク受容層コーティング後の光沢は不十分であった。そこで、光沢を向上させるために、トップ層を設けることにした。トップ層には光沢向上機能以外に、耐擦傷性向上機能を付与することも目的とした。そこで両機能発揮に効果的と考えられる球状のコロイダルシリカを主成分とすることとした。

光沢向上効果は、一次粒子の凝集体（二次粒子）からなるアルミナ水和物ゾルよりも単分散のコロイダルシリカの方が分散体の粒子径が小さいため、コーティング面が平滑になるためと考えている。

耐擦傷性向上効果は、板状結晶のアルミナ水和物の場合、摩擦により粒子の配向性が高まり、その部分の光沢が上がることで、傷として認識される。一方、球状粒子のコロイダルシリカは摩擦による配向変化はなく、傷は目立たないと考えている。

しかし、コロイダルシリカはコーティング時の塗布、乾燥、製膜の連続した工程中に、球状粒子の細密充填により、緻密な塗膜となり、下層のインク受容層の空隙を覆ってしまう。これではインク受容層本来のインク吸収性能が劣化することになるので好ましくない。

そこで本開発では、コロイダルシリカとガラス転移点が室温以上の合成樹脂エマルジョンの組み合わせにより、樹脂の成膜を不完全な状態に制御することで、多孔質な塗膜を形成させる設計とした。

2.6 フォトペーパー水分率

従来品は、インク受容層コーティング時の乾燥で十分な加熱を与えないと必要とするインク吸収性能が得られなかった。その結果ベースペーパー中の水分も失われフォトペーパー全体としての水分率は4%となっていた。

一般的な環境（相対湿度50%RH）でのフォトペーパーの平衡水分率は7%であるので、本開発では、コーティング時の乾燥条件を調整することで、乾燥後の水分率を7%になるように設定した。インク受容層のバインダー配合量を極限まで下げているため、加熱量を減少させても十分なインク吸収性が得られる設計とした。

3. 実 験

従来フォトペーパー（C-IJP）と高機能フォトペーパー（GPT）の2種を試料として各種プリントメディア特性の比較評価をした。

3.1 基本物性

フォトペーパーの基本物性をそれぞれ下記の測定方法に準じて測定した（Table 2）。

- (1) 坪量：ISO536
- (2) 厚み：ISO534

- (3) 光沢度：TAPPI T480
- (4) ISO白色度：ISO2470
- (5) 不透明度：ISO2471

3.2 発色濃度と発色空間

(1) 染料系プリンター評価

シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルー、ブラックの合計7色の濃度階調パターンを画像ソフト（ロータス社製ロータスフリーランスR2.1J）を使用して評価チャートを作成した。

染料系プリンター（セイコーエプソン社製、カラリオPM-950C）を使用し、プリンタードライバーの用紙設定をPM写真用紙モードに設定し、評価チャートをプリントした。

プリント物の各カラーパッチの発色濃度を測色計（グレッタ社製、GRETAG SPM100-II）を用いて測定し、各色の飽和濃度を記録し、発色濃度を評価した（Table 3）。

各色飽和濃度部の色相（ a^*b^* ）を測色計を用いて測定し、 a^*b^* 座標軸にグラフ化し発色空間を評価した（Fig. 2）。

(2) 顔料系プリンター評価

プリント方法が、顔料系プリンター（セイコーエプソン社製、カラリオPX-V700）を使用し、プリンタードライバーの用紙設定をMC光沢紙モードとしプリントした以外は、3.2（1）と同様に評価した（Table 4、Fig. 3）。

3.3 光 沢 性

(1) 染料系プリンター評価

グレー濃度階調パターンを画像ソフトを使用して評価チャートを作成した。3.2（1）と同様に、染料系プリンターでプリントし、各カラーパッチの発色濃度を測定した。

さらに各カラーパッチの光沢度は光沢度計（日本電色社製VGS-300A）を用いて入射角75°の光沢度を測定し、発色濃度と光沢度の関係をグラフ化した（Fig. 4）。

(2) 顔料系プリンター評価

プリント方法が顔料系プリンターでプリントした以外は、3.3（1）と同様に評価した（Fig. 5）。

3.4 耐 擦 傷 性

染料系インクジェットプリンターを使用し、黒ベタ印刷を行った。摩擦試験機（スガ試験機社製、FR-2）を用い、黒ベタ印刷部とPPC用紙を重ねるようにセットし、5往復擦り、傷発生の程度を目視観察した（Photo 1）。

3.5 耐カール性

各種湿度条件に調整された環境試験室内の網棚に、A4サイズの試料を印刷面が上向きになるように

静置した。4時間後の試料を水平面上に移動し、4隅の水平面からの各距離を測定した。印刷面が内側にカールしている場合のカール値をプラス値とし、裏面が内側にカールしている場合のカール値をマイナス値として表した。4隅の各カール値の最大値（マイナスの場合は最小値）を記録し、相対湿度とカール値の関係をグラフ化した（Fig. 6）、また発生したカールの形状を目視観察した（Photo 2）。

3.6 メディア搬送性

各種湿度条件に調整された環境試験室内で、12時間以上調湿したA4サイズのGPT試料を、顔料系プリンター（セイコーエプソン社製、カラリオPM-4000PX）の用紙カートリッジに20枚セットし、20枚連続の搬送試験を行った。この試験を1環境で5回、計100枚の搬送試験を行った（Table 6）。

試験した環境は、プリンターの動作保証環境（温度、湿度）の上限値および下限値の組み合わせである4環境下で実施した。

4．結果および考察

4.1 基本物性

GPTはTable 2で示すように、トップ層効果で光沢度、平滑度が向上している。また、ベースペーパー中の蛍光増白剤配合増により白色度も向上している。これらの特性は、質感がより写真印画紙に近いことを示している。

Table 2 Typical Properties of IJ Photo Paper.

		C-IJP	GPT
Basis Weight	g/m ²	216	205
Caliper	μm	213	210
75 ° Gloss	%	48.1	73.1
20 ° Gloss	%	4.0	17.0
Smoothness sec	210	840	
Brightness	%	92.7	95.3
Opacity	%	97.6	94.8

4.2．発色濃度と発色空間

(1) 染料インク発色性

GPTはTable 3に示すように、各色の発色濃度が向上している。

染料インク発色性は、インク受容層およびトップ層の透明性と表面平滑性に影響される。

透明性は無機微粒子の屈折率と粒子径によって支配されると考えている。インク受容層に使用されているアルミナ水和物は、屈折率が1.56で、一次粒子径が20nm以下であり、平均細孔半径も10nm以下に制御することで、高い透明性を達成している⁽³⁾。トップ層に使用されているコロイダルシリカは平均一次粒子系がアルミナ水和物粒子とほぼ同等であり、屈折率も1.44～1.50と近いこと、そして塗工量が極少量であることから、2種の試料間での透明度の差は優位差ではないと考えている。

よって染料インクでの発色性の差は高い平滑度によって、表面での光散乱が低減した結果得られたと考えている。

Table 3 Optical Densities of Image Area Printed by Dye Based Ink.

	C-IJP	GPT
Cyan	2.18	2.46
Magenta	1.71	1.80
Yellow	1.16	1.21
Red	1.63	1.71
Green	1.67	1.79
Blue	1.99	2.22
Black	2.05	2.30

発色空間はFig. 2で示すように、GPTはわずかではあるが向上している。

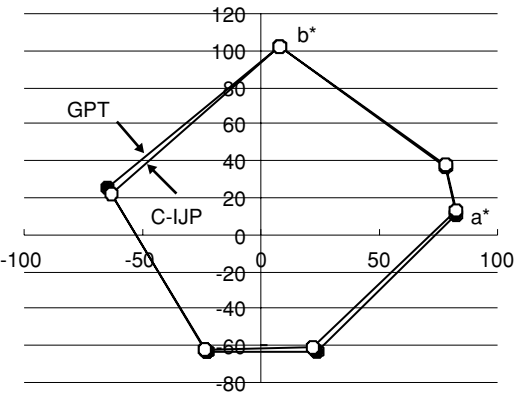


Fig. 2 Color gamut of image area printed by dye based ink.

(2) 顔料インク発色性

顔料インクの定着機構は、色剤である顔料粒子がコーティング層の表面上に留まり、溶媒はコーティ

ング層内部に浸透することによる。高発色化のポイントは、顔料粒子をコーティング層内部に浸透させずに極力表面上に留めることであり、層内の細孔径が顔料粒子径（50～200nm）以下でなければいけない。また、コーティング層形成時にコーティング液配合処方や乾燥条件などにより無数のクラックが発生することがあるが、そのようなコーティング層はクラックから顔料粒子がコート層内部に浸透してしまい発色が低下する。さらにコート層表面に着弾したインクが定着するまでの過程で、コート層の親水成分がインクに溶出し、顔料の分散系を破壊して凝集が発生することを避けなければならず、化学的性質も考慮する必要がある。

Table 4 Optical Densities of Image Area Printed by Pigment Based Ink.

	C-IJP	GPT
Cyan	0.74	0.85
Magenta	0.93	1.04
Yellow	0.80	0.90
Red	1.13	1.25
Green	0.88	0.94
Blue	1.47	1.66
Black	1.73	1.79

Table 4および**Fig. 3**に示した顔料インクでの発色濃度と発色空間の差は、**Table 5**に示したC-IJPとGPTのドット径差によるものと考えている。このドット径差は、顔料インクとコート層表面の接触角差によって発生したものと考えている。

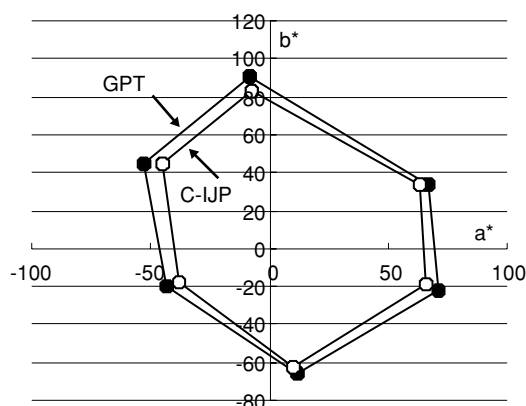


Fig. 3 Color gamut of image area printed by pigment based ink.

Table 5 Dot Sizes (μm) by Pigment Based Ink.

	C-IJP	GPT
Cyan	24.7	29.3
Magenta	25.9	28.6
Yellow	28.5	29.3

4.3 光 沢 性

(1) 染料インクプリント光沢

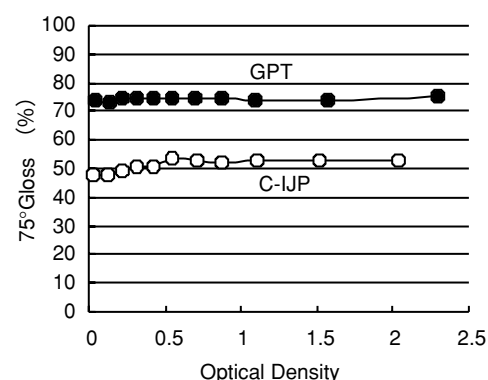


Fig. 4 Gloss of image area printed by dye based ink.

染料インクプリントの場合、**Fig. 4**に示すように、未発色部から高発色部にかけて光沢度の変動はほとんどない。これは染料インクの場合、基本的にすべてのインク成分はコート層内部に浸透するため、プリント後の表面平滑性が変化しないことによると考えている。

(2) 顔料インクプリント光沢

顔料インクプリントの場合、**Fig. 5**に示すように、未発色部から高発色部にかけて徐々に光沢度が低下する。これは顔料インクの場合、顔料粒子は表面に留まるため、インクの打ち込み量が増えるに従い、ドット形成部と非形成部間の凹凸差が拡大され、その結果表面平滑性が低下したためと考えている。ただし、最高濃度部で光沢度が上がっているのは、表面すべてがインクに完全にカバーされ凹凸差が縮小し、表面平滑度が向上したことによると考えている。

顔料インクプリントは、インクの打ち込み量により、上記のように光沢度が変化する。この光沢度変化量が大きいとプリント物は不自然な画像となり好ましくない。そこでメディアの平滑度をインク打ち込み後の平滑度と大きく変わらないように設計する必要がある。C-IJPとGPTは光沢度変化量を最小限化するために、メディア表面の平滑度を、王研式平滑度で50～2000秒⁽⁴⁾、JIS B 0601で定義されている算術平均粗さ（Ra）で0.2～2.0 μm ⁽⁵⁾に調整している。

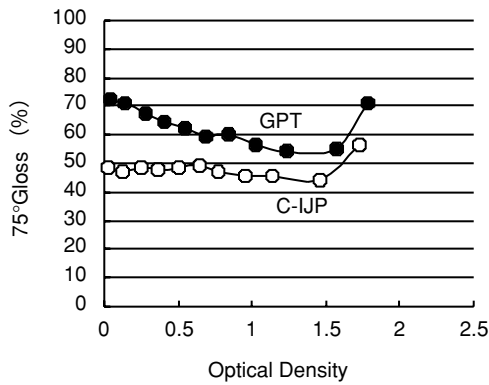


Fig. 5 Gloss of image area printed by pigment based ink.

4.4 耐擦傷性

C-IJPは表面材料が板状であるため、擦られた部分の粒子の配向性が高まることで、局所的な配向度合いの差が、光沢差として現れ、それが傷として視認される。GPTは表面材料が球状であるため、局所的な光沢差が少なく、傷としての視認度が低いとされている (Photo 1)。



Photo 1 Scratch observations.

4.5 耐カール性

ベースペーパーの密度、フォトペーパーの水分率を調整することにより、Fig. 6に示すように、広範囲の相対湿度領域 (20%RH~80%RH) で実用上問題のないカールレベルといわれている範囲内 (-10mm~+10mm) を達成した。

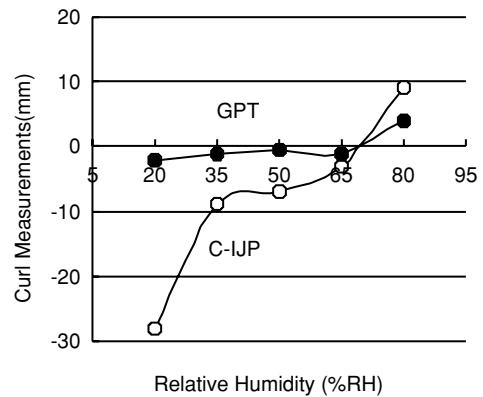


Fig. 6 Curl measurements in the different relative humidity.

これは、ベースペーパーの主成分である親水性のパルプ繊維が湿度変化により膨潤収縮するが、ベースペーパーの低密度化により、パルプ繊維の寸法変化を構造体内部で吸収するための空隙量が多いこと、さらにフォトペーパーの水分率を7%に高めたことで、パルプ繊維水酸基間の水素結合中に水分子が入り込み、パルプ繊維間結合力を弱め、パルプ繊維の寸法変化を構造体としてのベースペーパーに反映させない効果をもたらしたと考えている。

また、フォトペーパーの水分率を平衡水分率と同等に調整したことで、製品開封後の急激な吸湿によるカールも抑制出来た。

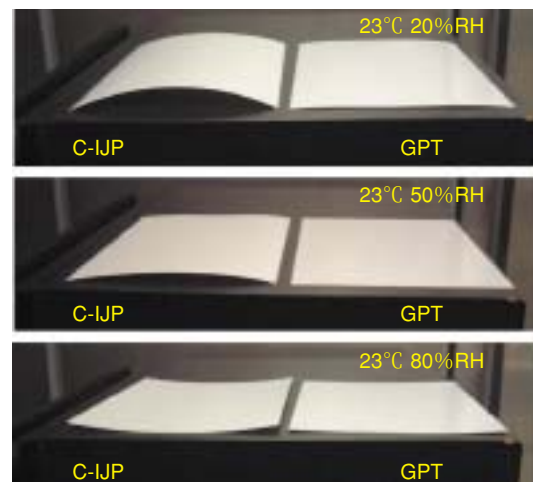


Photo 2 Curl observations in the different relative humidity.

4.6 メディア搬送性

Table 6に示すように、GPTはプリンターの動作保証環境の上限値および下限値の組み合わせである4環境下すべてにおいて、100枚の搬送試験で搬送不良はゼロであった。

Table 6 GPT's Feeding Ability in the Different Temperature and Relative Humidity.

Temperature (°C)	Relative humidity(%RH)	Number of tested paper	Number of failed paper
13	35	100	0
13	65	100	0
27	35	100	0
27	65	100	0

これは、環境変動により発生するカール値が小さいこと、さらにバック層への球状粒子配合によるフォトペーパースタック時の密着抑制の効果であると考えている。

5. 総 括

本稿では、インクジェットメディアの基本性能である発色濃度、発色空間、光沢性を向上させ、かつ耐擦傷性、耐カール性、メディア搬送性といった取り扱い性も向上させた高機能インクジェットフォトペーパー「ピクトリコ® GPT」の開発について概説した。トップ層として、コロイダルシリカとガラス転移点が室温以上の合成樹脂エマルジョンの組み合わせにより、樹脂の成膜を不完全な状態に制御することで、多孔質な塗膜を形成させた。その結果、アルミナ水和物層のインク吸収性を維持したまま、染料インクプリント、顔料インクプリントのそれぞれにおいて発色性、光沢性が向上した。さらにコロイダルシリカの球状粒子効果により耐擦傷性も向上した。また、ベースペーパーの密度、フォトペーパーの水分率を調整することにより、湿度変化によるパルプ繊維の寸法変化を構造体内部で吸収することで、広範囲の相対湿度領域で優れた耐カール性と高度なメディア搬送性を達成した。

この高機能フォトペーパーを2003年にカットシート製品として市場投入した。それと並行して、応用製品として宛名面プレ印刷を施したはがき用紙、大判プリンターでのメディア搬送性を付与したロール製品、オフセットやグラビア印刷等に使用される印刷用紙に質感（光沢、色相、蛍光強度、厚み）を近似させた印刷校正用紙（プルーフ用紙）⁽⁶⁾への展開も行った。

－参考文献－

- (1) 田中正夫, 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, p.23-28 (2000).
- (2) 旭硝子, 特開2001-301321.
- (3) 松原俊哉, インクジェットプリンター技術と材料, シーエムシー, p.283-289 (1998).
- (4) 旭硝子, 特開2002-079745.
- (5) 旭硝子, 特開2002-307810.
- (6) 藤井博行, コンバーティングプロダクツ総覧, 加工技術研究会, p.301-304 (2002).