

低pH超硬調印刷感材“INTEGRA”システムのための新規造核剤の開発

山田 耕三郎*, 江副 利秀*, 河戸 孝二*

Development of New Nucleating Agents for Fuji “INTEGRA” G/A Films

Kohzaburoh YAMADA* Toshihide EZOE* and Koji KAWATO*

Abstract

Within its “Integra” System launched in 1995, the Fuji photo Film Co., Ltd., has perfected a total graphic arts processing system that provided ultra-high contrast through the use of a low pH (around 10.5), amine-free processing solution. This revolutionary new graphic arts system has realized overwhelmingly high image quality, ultra-high running stability within changing processes and processing environments, and the world’s smallest replenishment quantity requirement. One of the key technologies enabling this new Integra System was the development of two novel nucleating agents.

The authors of this report made a comprehensive study of the relationship between acyl-groups of hydrazide nucleating agents and photographic performance (nucleation activity, running stability) and storage stability characteristics. This study was made using detailed data from a thorough kinetic analysis. It was a difficult problem to satisfy at the same time the requirement for both high nucleation activity and good storage stability. But using the knowledge acquired through our studies, it was possible to design very unique and novel acyl-group structures that finally proved to be good answers to these conflicting demands. As a result, we managed to develop two types of new nucleating agents comprising these acyl-groups. One of these novel agents is suitable for scanner/camera films (projection and output-sensitive material groups), while the other can be used for contact-work films (reverse-sensitive material groups). Both of these new nucleating agents show high nucleation activity in low-pH processing solutions, and both have excellent running stability characteristics and good storage stability. Throughout these studies, a quantitative correlation between nucleation activity and the structural demands for hydrazide nucleating agents was successfully attained.

1. はじめに

ヒドラジン造核伝染現象を利用した超硬調印刷処理システムは、処理安定性と迅速処理性に優れるため、従来のリス現像方式に代わり、製版用感材処理システムとして広く用いられてきている。富士フィルムは、昭和59年に「GSLシステム」、昭和61年に「GRANDEXシステム」、平成3年に「Super GRANDEXシステム」と、高pH域 (11.5~12) での造核伝染現像方式を進化させ、処理液安定性と高画質化の両立を常に追求してきた。

一方、ロンドン条約によって1996年より処理廃液の

海洋投棄が禁止されるなど、処理廃液の低減が環境問題上、強く求められており、処理液の低補充量化システム開発の必要性が高まってきた。このような時代の要請に応えるべく、富士フィルムは1995年に低pH (~10.5) 造核伝染現像方式の「INTEGRAシステム」を開発した。この「INTEGRAシステム」は感材群 (レーザー出力感材 / 撮影感材 / 返し感材) と、オールインワン処理可能な処理液とを組み合わせた製版処理システムであり、超硬調で高画質であるばかりでなく、処理変動に対する安定性がきわめて高く、さらに、世界最少の低補充量化 (感材大全一枚 (0.31m²) あたり現像液50cc、定着液80cc) を達成した新世代のトータルシステムである。この「INTEGRAシステム」開発のキー技術の1つが、ここに報告する新規な高活性造核剤である。われわれは撮影 / 出力感材系、および返し感材系のそれぞれに最も適した新規なアシル基を有する造核剤を開発し、本システムの実現を可能とした¹⁾⁻⁴⁾。

本誌投稿論文 (受理1997年9月29日)

* 富士写真フィルム (株) 足柄研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

* Ashigara Research Laboratories

Fuji Photo Film Co., Ltd.

Minamishigara, Kanagawa 250-0193, Japan

2. 技術課題

従来のヒドラジン造核系ハイブリッドシステム (ex. Super GRANDExシステム) では、現像液pHが11.85と高いために空気酸化を受けやすく、また、現像液に添加された造核促進剤であるアミン化合物の蒸発によっても現像液組成が変動しやすく、このため、低補充量に耐えられるだけの処理安定性に欠ける点が問題であった。また、アミン臭気も問題で、したがって、現像液の低pH化 (~10.5) とアミン化合物の現像液からの除去が、強く望まれていた。これに対しEastman Kodak社は、従来より用いられてきたアシル基にホルミル基 (-CHO) を有するホルミル型造核剤を用い、それまで現像液に添加されていたアミン化合物を耐拡散化してこれを感材に内蔵することで、低pH現像液で超硬調化可能なシステム“RA2000”を開発した。しかしながら、少なくとも当社の研究においては、アミン化合物の内蔵は感材の保存安定性に少なからぬ問題を生じさせること、および、ホルミル型造核剤では本質的に低pH域での造核活性が不十分であり、処理安定性に問題のあることが判っている。したがって、低pH域で真に高い造核活性を有する新規造核剤の開発と、アミンに代わる新規造核促進剤の開発がわれわれの目指すべき技術課題であった。このうち、新規造核剤の開発について以下に報告する。

3. 造核剤開発のポイント

造核剤の反応スキームをFig. 1に示した。造核剤は、イメージワイズにPQ現像で発生したp-ベンゾキノンにより酸化されてアシルジアゼンとなり、これがアルカリで加水分解されて造核活性種と考えられているジアゼンを生成し、さらに、これが未露光のハロゲン化銀に電子注入して造核伝染現象を引き起こすとされている⁵⁾。したがって、造核活性に及ぼす造核剤の要因としては、酸化速度、加水分解速度、電子注入効率の3つが挙げられる。このうち、現像液の低pH化に際して特に考慮すべきは、酸化速度と加水分解速度の2つの素反応過程の速度と考えられた。酸化速度が速くなくては亜硫酸イオンとの競争反応に打ち勝つことができないし、また、加水分解速度が速くなくては、タイムリーに造核活性種を放出することができないからである。

ところで、フェニルヒドラジドの連結基としては、スルホンアミド連結基⁶⁾が高い造核活性を示すことが知られているが、この場合、p-ベンゾキノンによって酸化される酸化活性種は、スルホンアミド基とヒドラジド基の2つのプロトンが解離した2解離体である。低pH現像液で高い酸化速度を獲得するには、この2解離体濃度を十分に高めてやる必要があり、このためには現像液pHに合わせて、これらの基のpKaを調節してやる必要があると考えられた。造核剤のアシル基構造に着目すれば、従来使われてきたホルミル基に対して、より強い電子吸引性基を導入することでこれらpKaを低下するこ

とができ、2解離体濃度向上による酸化速度の向上が期待できた。このようなpKaの調節はまた、酸化速度のpH依存性を改善し、引いては造核活性の処理pH依存性を改善し、高い処理安定性の獲得につながるものと考えられた。さらにまた、強い電子吸引性基をアシル基とすることで加水分解速度の向上が期待された。これは、現像液の低pH化が必然的にもたらす加水分解速度の低下を補償する重要なポイントと考えられた。

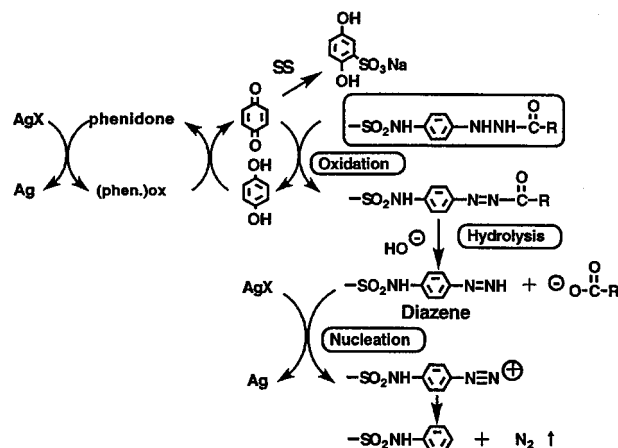


Fig. 1 The reaction scheme of an acylhydrazide nucleator

4. ホルミル型とトリフルオロアセチル型の比較

われわれはまず、強い電子吸引性基として知られているトリフルオロアセチル基 (-COCF₃) をアシル基とする造核剤について検討を行った。その結果、トリフルオロアセチル型は低pH現像液で、ホルミル型に比較して、ねらい通り高い造核活性を発揮すると共に、優れた処理安定性を示すことが明かとなった。

ホルミル型の場合、スルホンアミド基のpKa (以後、pKa2と呼ぶ) が第一解離で、ヒドラジド基のpKa (以後、pKa1と呼ぶ) は第2解離となり、高い値 (~12) を示すのに対して、トリフルオロアセチル型では順序が逆転し、pKa1: 7.71, pKa2: 10.55とねらい通りのpKa低下が観測できた。この結果、酸化速度が向上し、また、トリフルオロアセチル基による加水分解速度の向上もあって、高い造核活性と処理安定性が得られたものと理解できる。しかしながらトリフルオロアセチル型は、強制サーモ条件における保存安定性試験の結果、造核剤自体の保存性に問題のあることが判明した (Table 1 造核剤残存率42%)。これは、pKa1が低すぎたために、生感材

Table 1 pKa Values, Nucleation Activity, and Storage Stability of the -COCF₃ Type Hydrazide

-COR	pKa1*	pKa2*	Nucleation Activity at pH10.5	Storage Stability**
-CHO	12.0	9.8	Low	Good (95%)
-COCF ₃	7.71	10.55	High	Poor (42%)

* Acetonitrile : H₂O=1 : 1

** Residual amounts of hydrazides (60, 65%, 3 days)

の保存時にヒドラジド・プロトンが一部解離し、空気酸化されて分解してしまうためと判った。トリフルオロアセチル基は、造核剤のアシル基としてはその電子吸引性が強すぎるのである。

5. 適度な電子吸引性を持つアシル基の探索

ここにおいてわれわれは、ホルミル基とトリフルオロアセチル基との間で、造核活性と保存性を両立しうる適度な電子吸引性を有するアシル基の探索を開始した。Fig. 2に例示したような、種々の電子吸引性の異なるアシル基を有する耐拡散型の造核剤を合成し、その造核活性および保存性を撮影/出力感材系にて評価した。その結果、保存性は造核剤のpKa1の上昇と共に改善され、おおむねある一定値以上で実用レベルに達することが判った (Fig. 3)。しかしながら、実際に見い出された、そのように高い保存安定性を有するものの中で、造核活性が満足できるレベルにあるものはまったく見い出せなかった。検討した範疇のアシル基においてはpKa1がpKa2より低く、したがって、同様のpKa2を有するトリフルオロアセチル型造核剤に比べて、酸化速度が低下する理由はない。よって、これはアシル基の電子吸引性低下に伴う加水分解速度の低下が原因と推察された。すなわち、造核活性のためには、やはり強い電子吸引性基が必要で、単にアシル基の電子吸引性を最適化するだけでは造核活性と保存性を両立することができないと考えられた。

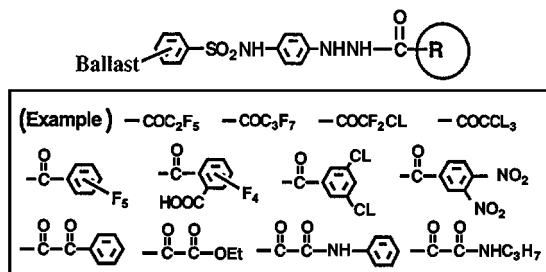


Fig. 2 Example of acyl-groups

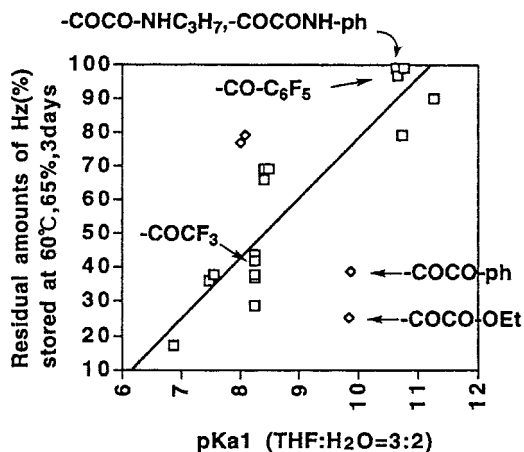


Fig. 3 Relationship between pKa1 and storage stability

6. 新規アシル基の分子設計と写真性能

われわれはそこで、強い電子吸引性を維持しながら、なおかつpKa1を高める手法として分子内水素結合を利用することを考えた。すなわち、Fig. 4に示したアシル基はいずれも強い電子吸引性基を有すると共にカルボキシラート基を有し、ヒドラジド基と分子内水素結合してpKa1を上昇させる可能性があると考えた。分子内水素結合しなくとも、アニオンの近接効果によるpKa1 upが期待できた。実際には、原料の入手可能な2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル基 (1b)、および、3-カルボキシヘキサフルオロプロパノイル基 (1c) をアシル基とする耐拡散型造核剤を合成し評価した (ジフルオロカルボキシアセチル基 (1a) の場合、脱炭酸して分解する可能性もあり、好ましくない)。pKaと保存性の評価結果をFig. 5とTable 2に、また、写真性評価結果をFig. 6に示した。

これらは強い電子吸引性基を有するにもかかわらず、ねらい通りpKa1が向上し、これに伴って保存性が劇的に改善され、2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル型 (1b) ではまったく問題のないレベルにまで到達した。pKa1 upの効果はこの場合、7員環水素結合を取りうる2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル基 (1b) の方が優れていた。そして、造核活性も、2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル型 (1b) ではトリフルオロアセチル型と同等、もしくはそれ以上となることが判った。また、トリフルオロアセチル型と同様の優れた処理安定性を示すことも判った。これは言うまでもなく、現像液pH (~10.5) に合わせてpKaを調節した結果である。「2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル基」は、撮影/出力感材で用いられる耐拡散型ヒドラジド系造核剤において、高い造核活性と優れた保存性を両立しうる唯一のアシル基であることが判った。

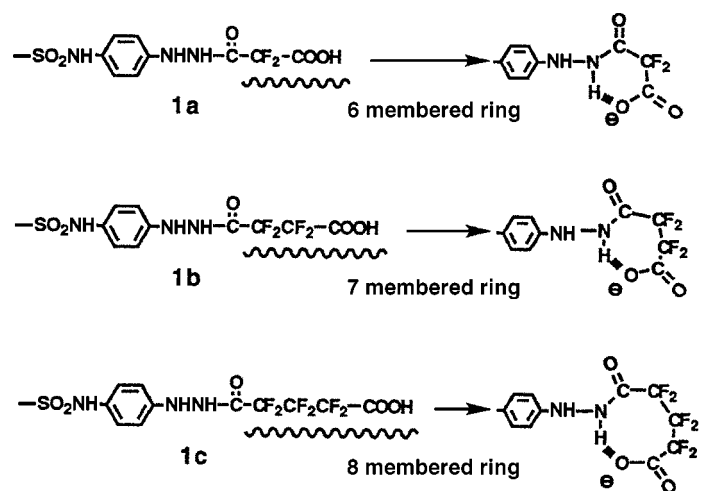


Fig. 4 Molecular designs

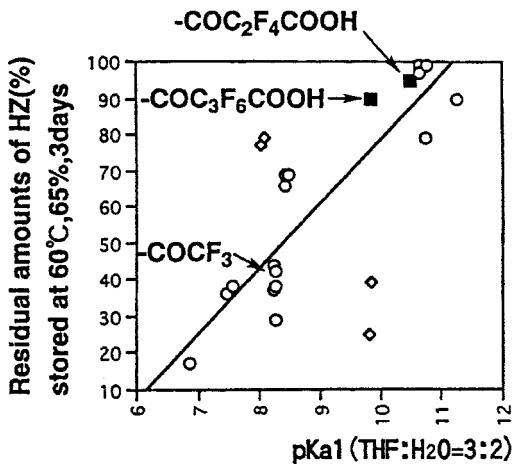


Fig. 5 Relationship between pKa1 and storage stability

Table 2 pKa1 and Storage Stability of Some Acylhydrazides

Acyl Group	pKa1 (THF/H ₂ O)	Storage Stability (60°C, 65%, 3days)
- COCF ₃	8.26	42%
- COC ₂ F ₅	8.02	77%
- COC ₃ F ₇	8.09	79%
- COC ₂ F ₄ - COOH	10.48	95%
- COC ₃ F ₆ - COOH	9.85	90%
	10.66	97%
- COCO - NHph	10.77	99%
- COCO - NHC ₃ H ₇	10.64	99%

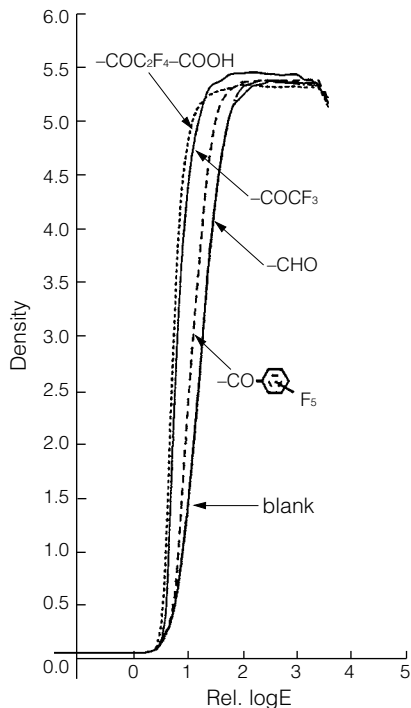


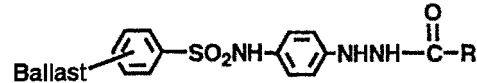
Fig. 6 Sensitometric curves of some acylhydrazides

7. 速度論的解析

2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル型がトリフルオロアセチル型と同等、もしくはそれ以上の造核活性を有する点について、その理由の解析に着手した。すなわち、その酸化速度および加水分解速度を今回検討した一連のアシル基を有する造核剤と共に測定して比較した。結果の一部をTable 3に示す。

スルホンアミド連結基を有する造核剤の酸化速度は、一義的にはpKa2によって大きく左右されると考えられるが、ここで測定した一連のアシル基の場合、パラスト構造を同一にしていることもあってpKa2はほぼ同等である。この場合、pKa2より低いpKa1が高いほど、酸化速度は増大することが判った。2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル型の場合、この測定条件下で酸化速度はトリフルオロアセチル型より数倍速い。しかしながら、当初のねらいとは裏腹に、きわめて意外なことに、2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル型の加水分解速度はトリフルオロアセチル型の約1/10程度しかないことが判明した。強い電子吸引性基を有するにもかかわらず加水分解速度が遅いのは、同じく -COCF₃基よりも立体的に大きい -COC₂F₅、-COC₃F₇、-COC₆F₅などとの比較から考えて、立体障害によるものと推察される。

Table 3 pKa Values, Relative Kinetic Rates, Nucleation Activity, and Storage Stability of Some Acylhydrazides



Acyl Group	pKa1*	pKa2*	Rel.Oxid. Rate**	Rel.Hydrolysis Rate**	Storage Stability
- COCF ₃	7.71	10.55	1.00	1.000	17.1 42%
- COC ₂ F ₄ COOH	9.14	10.57	2.73	0.092	18.3 95%
- COC ₂ F ₅	7.71	10.57	1.21	0.169	9.2 77%
- COC ₃ F ₇	7.70	10.09	0.98	0.080	8.3 79%
- COC ₆ F ₅	9.80	10.90	3.39	0.001	7.4 97%
- CHCO	12.0	9.08	0.92	0.005	Low 95%

* Acetonitrile : H₂O=1 : 1

** Acetonitrile : B. R. Buffer=1 : 1 (pH10.5)

8. 造核活性の支配要因

以上の結果からでは、2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル型の高活性の理由は依然不明のままである。そこでわれわれは、一連のアシル基が異なる造核剤について、その造核活性がどのような要因によって支配されているのか、さらに解析を進めることにした。

今の場合、造核剤から放出される造核活性種：ジアゼンは同一構造であり、電子注入効率に関わる要因は考慮する必要がない。したがって、この場合、造核活性は「現像時間内に放出されるジアゼンのトータル量」に相関するのではないかと、初めに考えた。この「現

像時間内に放出されるジアゼンのトータル量」は、以下の手順で容易に算出できる。

ジアゼンの生成速度 = $k_{ox} \times k_{OH}$
 (k_{ox} は造核剤の酸化速度, k_{OH} は加水分解速度)
 ジアゼンの最終到達濃度
 = p-Benzoquinoneの初期濃度 $\times \{k_{ox} / (k_{ox} + k_{ss})\}$
 (k_{ss} はp-Benzoquinoneと Na_2SO_3 との反応速度)
 ジアゼンの放出プロフィールを、上記の、より計算で求めた (Fig. 7)。
 上記プロフィールより、「現像時間内に放出されるジアゼンのトータル量」に相当する「現像時間30秒の時点でのジアゼン濃度」を求めた。

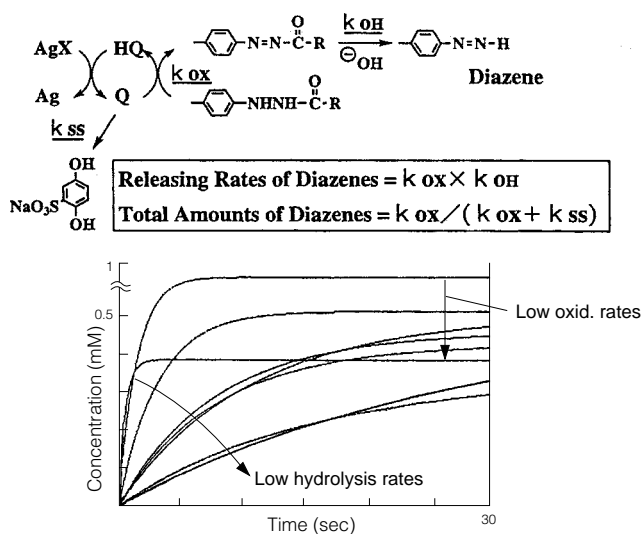


Fig. 7 Generation profiles of diazenes

各種アシル基のジアゼン放出プロフィールを比較すると、加水分解速度が速いほどカーブの立ち上がりが速く、酸化速度が速いほど最終到達濃度が高くなることが判った。酸化速度が速くても加水分解速度が遅いと、現像時間内に有効なジアゼン濃度が獲得できないことが判った。すなわち、「現像時間内に放出されるジアゼンのトータル量」を高めるには、酸化速度も加水分解速度も共に重要であることが理解できた。この「現像時間30秒の時点でのジアゼン濃度」と、造核活性(特性曲線におけるコントラスト: γ)とをFig. 8にプロットした。予想に反し、これらの間に高い相関性は見られなかった。この結果は、感光材料として製膜された中にある造核剤が、現像時に実際に見せる反応活性を予測するには、純粋なモデル溶液系で測定したデータから予測できる反応活性だけでは不十分で、さらに何か別の要因を考慮しなくてはならないことを強く示唆していると考えられた。これは、造核剤が溶液中にあるか膜中にあるかの差であり、造核剤の存在状態の差に深く関わる要因と考えられた。

そこでわれわれは次に、造核剤の構造要因の一つである親疎水性のパラメーターを考慮した。ここでは親疎水性のパラメーターとして、ある強制条件下、造核

剤の感材での移動度を測定してこれを用いた。より現実的な系における親疎水性の評価が可能だからである。造核活性 (γ) に対して、これを「現像時間30秒の時点でのジアゼン濃度」および親疎水性のパラメーターで重回帰分析した結果をFig. 9に示す。今度は、これらの間にかなり高い相関性を見出すことができた。これによって、造核活性は「現像時間内に放出されるジアゼンのトータル量」と、造核剤の、正確にはアシル基の親疎水性とによって、ほぼ定量的に説明できることが判った。そしてまた、2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル型造核剤の高い造核活性が、その化学的反応特性と共にカルボキシラート基の親水性基の効果で説明できることが判った。造核剤の親疎水性の要因は、造核剤の膜中での存在状態を左右する因子と考えられ、具体的には造核剤の膜中でのアルカリ現像液への溶解性、造核剤の膜中での実効 pK_a などを変化させているものと推察している。

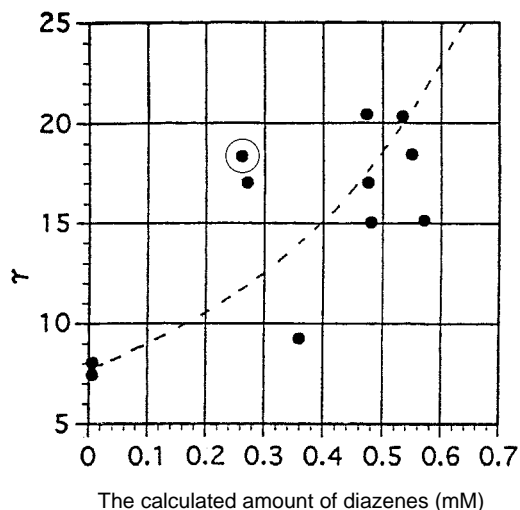


Fig. 8 Relationship between nucleation activity and calculated amounts of diazenes

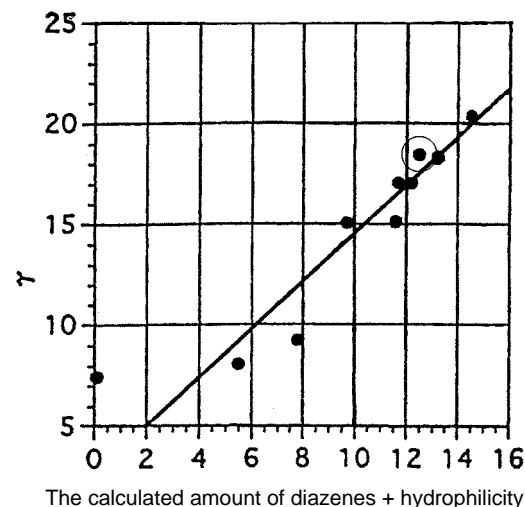


Fig. 9 Relationship between nucleation activity, calculated amounts of diazenes, and hydrophilicity of acylhydrazides

9. 明室返し感材用新規造核剤の開発 (開発のポイント)

返し感材は、明室での取り扱いを可能とした明室感材であり、光に被りにくい低感度の乳剤を使っているため、造核剤で被らせるのもまた容易ではない。この点を補うべく、当社では従来よりハロゲン化銀への吸着性基を有する造核剤を明室返し感材に用いてきた。吸着性基としては具体的に、Fig. 10に示した5-メルカプト-1-テトラゾリル基などが挙げられる⁷⁾。これは電子注入効率up (造核効率up) の点できわめて有効な手段ではあるが、しかし、今回はさらに現像液pHを下げる必要上、従来のホルミル型造核剤 (2a) では吸着性基を導入してもなお造核活性不足であった。

これに対し、トリフルオロアセチル基をアシル基とした吸着型造核剤 (2b) は、造核活性自体はそこそこであるものの、先の撮影/出力感材で検討したのと同様に、造核剤の保存安定性に問題があった。そこで、われわれはまず、上述の2-カルボキシテトラフルオロエチル基をアシル基とする吸着型造核剤 (2c) を検討したが、これは意外にも造核活性が低く、トリフルオロアセチル型よりも低活性であった。この理由は、吸着型造核剤の場合には造核剤がハロゲン化銀に吸着している、もともと親水的な存在場にいるために、撮影/出力感材に用いられるバラストの付いた造核剤の場合とは違って、カルボキシラート基の親水性基の効果が、もはや造核活性向上に有効に働かないためと考えられた。したがって、この系で造核活性を高めるには、「ジアゼン放出量」の向上が必須で、したがって酸化速度および加水分解速度の向上が必要である。

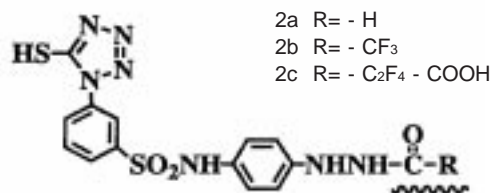


Fig. 10 Structures of some nucleators including adsorption accelerating groups onto silver halide grains

10. 分子設計のねらいとその結果

造核剤のアシル基構造が酸化速度および加水分解速度に及ぼす影響について、再度見直す必要に迫られた。そこで、アシル基の電子的效果とこれらの速度との間にどのような関係があるのかを定性的に理解すべく、便宜的に、アシル部の置換アルキル基もしくは置換アリール基自体のハメット置換基定数と、これら速度との関係をプロットした (Fig. 11)。

トリフルオロアセチル型を起点に、保存安定性を付与することを考えれば、pKa₁ upの要請は避けることができない。先述の通り、pKa₁ < pKa₂の範囲内でアシル基の電子吸引性 (ρ) を下げてpKa₁ upすれば、酸化速

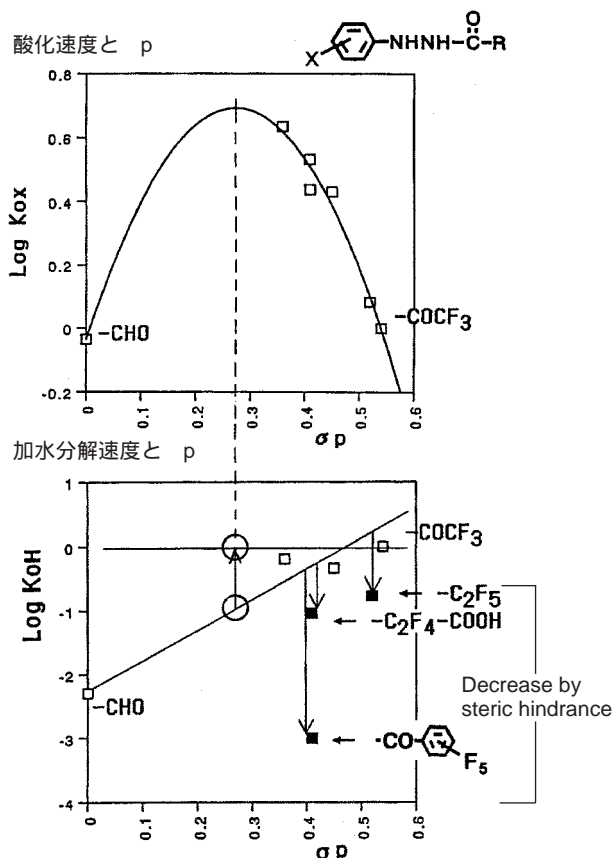


Fig. 11 Oxidation rates and hydrolysis rates as function of ρ in acyl-Groups

度は増大する。しかし、その一方で、加水分解速度は電子吸引性 (ρ) の低下により確実に減少するため、単純に電子吸引性 (ρ) を変化させただけでは高い造核活性を望むことができない。しかし、加水分解速度についてわれわれは、基本的には強い電子吸引性基の導入が有利であるものの、立体障害もまた大きな支配要因となっていることを、2-カルボキシテトラフルオロエチル型などの解析からすでに把握している。そこで、立体障害の低減を分子設計の1つの重要な指針として、比較的強い電子吸引性のアシル基をさらに徹底して探索した結果、この路線において、(構造を明示することはできないが) ある種の優れたアシル基構造 (2d) を見い出すことができた。写真性能をFig. 12に、また、pKa、酸化速度、および加水分解速度の解析結果をTable 4に示した。

Table 4 pKa Values, Nucleation Activity, Storage Stability, and Relative Kinetic Rates of Some Hydrazides

No.	pKa ₁ *	pKa ₂ *		Storage Stability	Relative Oxid. Rate	Relative Hydro. Rate**
2b	7.8	10.4	20.2	71%	1.00	1.00
2d	9.3	10.7	26.4	93%	1.64	2.29
2c	9.2	10.6	16.9	99%	1.24	0.11

* Acetonitrile : H₂O=1 : 1

** Acetonitrile : B. R. Buffer=1 : 1 (pH10.5)

トリフルオロアセチル基よりもアシル基の電子吸引力を下げ、pKa1をupさせたにもかかわらず、加水分解速度が数倍高くなっている点が高活性の最も重要な要因と考えられる。この結果、先の「現像時間内に放出されるジアゼンのトータル量」が、これまでに検討したすべてのアシル基の中で最も高い値を示すことが確認できている。

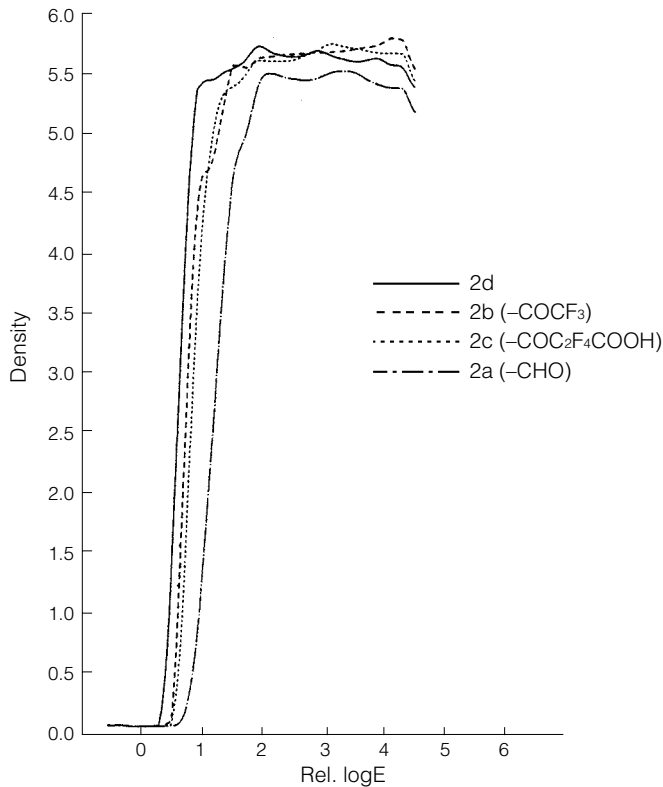


Fig. 12 Sensitometric curves of some adsorptive nucleators

11. 吸着性基の保存安定性に及ぼす効果

以上の新規吸着型造核剤の開発研究において、われわれは吸着性基が造核剤の保存安定性を向上させる効果を新たに発見した。Fig. 13に示したように、撮影/出力感材系で用いられるバラスト型の造核剤に対して、同じアシル基を有する吸着型造核剤はその保存安定性が大幅に向上していることが明らかとなった。逆に、(2d)のアシル基をバラスト型造核剤に用いた場合には、保存性は十分なレベルとはならないことが判った。

この保存性向上効果は、次のようにして説明できると考えている。すなわち、吸着型造核剤がハロゲン化銀の微結晶固体表面に吸着された状態は、全体としてこれまた一種の微結晶固体が分散された状態である。したがって、造核剤の存在状態としては、単独で微結晶固体分散された状態と同様で、解離が抑制され、酸素との反応性(分子のモビリティ)が大幅に低下する結果、保存性が改善されるものと考えられる。結果的に、新規吸着型造核剤(2d)の開発の成功は、この効果に助けられてアシル基の選択の余地が広がった点に立脚していると言っても過言ではない。

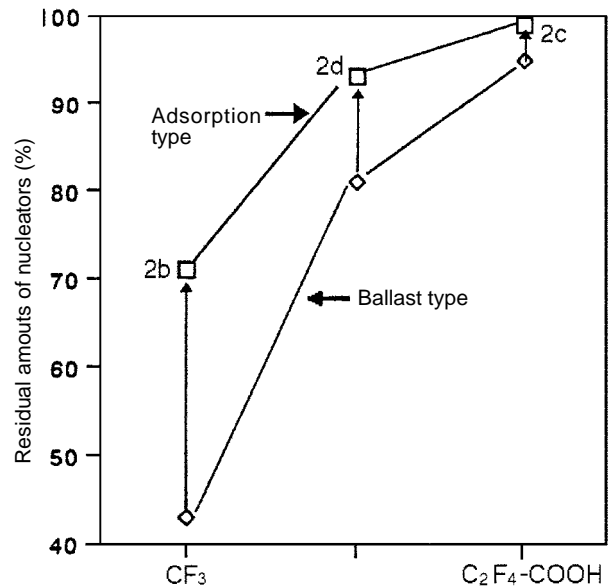


Fig. 13 The effect of adsorptive groups on storage stability

12. まとめ

低pH現像系における超硬調化技術の要であるヒドラジン系造核剤について、主としてアシル基構造が写真性能(造核活性、処理安定性)や保存安定性にどのような影響を及ぼすかを網羅的に研究した。撮影/出力感材系で用いられる耐拡散型造核剤においては、造核活性と保存性との両立が難問であったが、検討を通じて得た知見を基に、巧みな分子設計を考案し、高い造核活性と優れた保存安定性を両立しうるアシル基;「2-カルボキシテトラフルオロプロパノイル基」を見出すことができた。また、速度論的な解析を通じて、造核活性に及ぼす造核剤の構造要因を定量的に把握することができた。

一方、返し感材系で用いられる吸着型造核剤においては、吸着性基が持つ本来の造核活性向上効果に加えて、その保存性向上効果を新たに発見し、これによって選択の余地が広がったアシル基の中から、適度な電子吸引力と立体障害の緩和を指針とした分子設計により、最もジアゼン放出効率の高いアシル基構造を見出すことができた。その結果、造核技術としては最も難易度の高い明室返し感材の低pH超硬調化の実現を可能とした。これらの技術は別途われわれが開発した、アミン系に代わる「オニウム塩系造核促進剤」(Fig. 14)⁴⁾と共に、当社の「INTEGRAシステム」に導入され、高品質/高画質、処理変動に対する超安定性、そして世界最少の低補充量化の実現に貢献している。

最後に、「INTEGRAシステム」の性能の一端をFig. 15およびFig. 16に示した。非造核系のRASシステムに比べ、優れた網点画質が得られるだけでなく、他社の低pH処理システムと比較して、本システムが低補充量でも高画質で(超硬調で)、優れた処理安定性を示すことが判る。

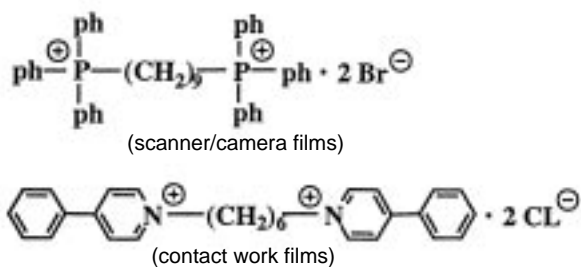
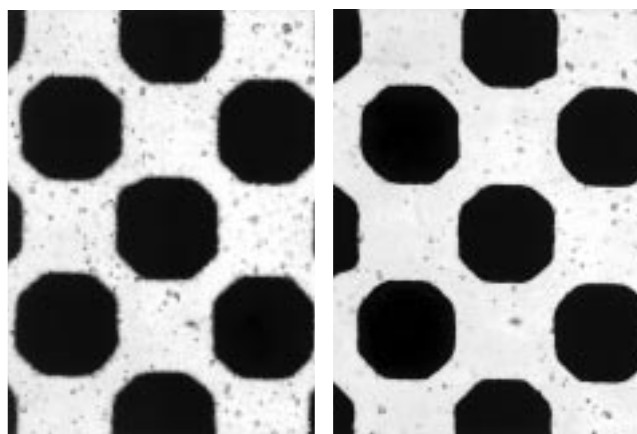


Fig. 14
The new onium-type nucleation accelerators



(a) "RAS" system, (b) "INTEGRA" system

Fig. 15 Dot image quality

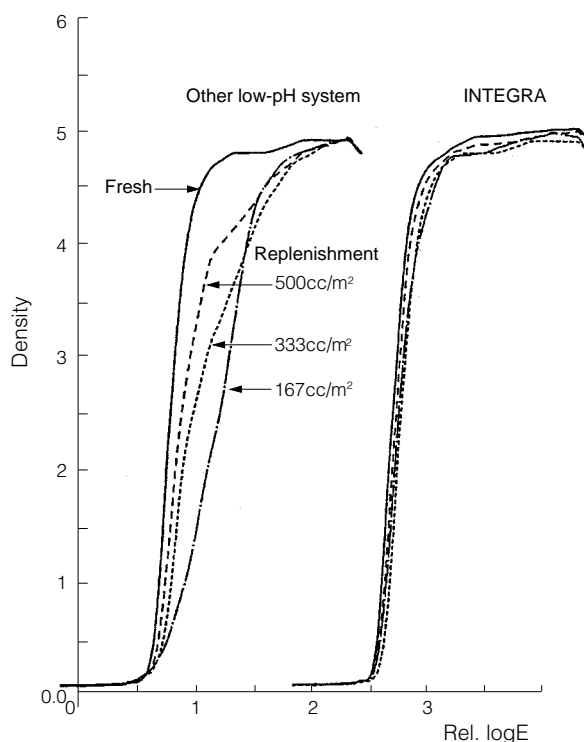


Fig. 16 Running stability of "INTEGRA" films

参考文献

- 1) 山田耕三郎, 竹内寛, 江副利秀, 河戸孝二, 日本写真学会秋季年会要旨集, 152 (1996)
- 2) 山田耕三郎, 江副利秀, 河戸孝二, 日本写真学会春季年会「G/A賞受賞講演」(1997)
- 3) 山田耕三郎, 竹内寛, 星宮隆, 江副利秀, 平野茂夫, 富士写真フィルム, 特開平8-194279, 特開平8-278585, EP-713131A, EP-736798A, US-5688630, 他
- 4) (a) 加藤和信, 日本化学会誌 No. 7, 467-478 (1997)
(b) 伊藤 忠, 後藤孝治, 久保利昭, Fujifilm Research & Development, No. 42, 20-27 (1997)
- 5) (a) Simson, J. M., SPSE 25th Fall Symposium, 48 (1985)
(b) 岡村 寿, 日本写真学会誌, 55 (3), 211 (1992)
- 6) (a) 富士写真フィルム, 特公平7-122731, 特公平7-34106, 特公平7-86664
(b) Kerr, D. L., IS&T 46th Annual Conference, 269 (1993)
- 7) 富士写真フィルム, 特公平5-11299, 特公平7-3561, 特公平6-68614

(本報告中にある "INTEGRA", "Integra", "GRANDEX" は富士写真フィルム(株)の商標です。)