

ピクトロカラーシステムの光堅牢性改良技術

田口 慶一* , 渡辺 裕幸* , 瀬岡 良雄*

Improvement in Light Stability of PictroColor System

Keiichi TAGUCHI*, Hiroyuki WATANABE* and Yoshio SEOKA*

Abstract

The light stability characteristics of photo-thermographic color images within the PictroColor System were improved by: (1) designing the layer arrangement; (2) introducing denatured PVA into the mordant layer; and (3) introducing styrene-butadiene latex into the mordant layer. Further, an analysis was made of light-fading mechanisms.

1. はじめに

通常の銀塩カラー写真の画像形成プロセスは、露光、カラー現像、脱銀・定着から成っている。のカラー現像には塩基と現像主薬（還元剤）が必要であり、これらを調合した薬液を用いる。のプロセスでも同様に薬液を用いるが、いずれの薬液もpH・温度・液補充などの厳密な管理を要し、また、特別な廃液処理も必要で煩雑なものである。これに対し、ピクトロカラーシステム¹⁾²⁾は、以下の特徴を有している。

- 処理液不要
- 簡易・迅速でかつ安定な処理
- 通常の銀塩カラー写真と同様の高画質

この方式は、ピクトログラフィー・シリーズとピクトロスタット・シリーズに用いられており、その特徴を活かし市場に幅広く受け入れられてきた。特に、1997年春に発売されたピクトログラフィー4000は、葉書サイズからA3までの出力が可能であり好評を博している。これに伴い、画像保存性、特に光堅牢性の関心が高まってきた。今回は、受像材料の改良により、光堅牢性を高めることができたのでその概要を報告する。

2. 内容

2.1 受像材料の役割と構成

ピクトロカラーシステムは、感光性のドナーフィルムから受像材料への色素の転写により画像形成を行

うシステムである。そのプロセスは、ドナーへの露光、微量の水供給、貼り合わせ、熱現像・色素転写、剥離である。

受像材料は、ピクトログラフィー・ピクトロスタットシリーズに共通で、ともにドナーから拡散してくるアゾ色素を媒染固定化する役割を持っている。受像材料は、Fig. 1に示すとおり、上層から、保護層・硬膜剤供給層・媒染層・塗り付け層の4層から構成されており、光堅牢性には媒染層が関与している。従来の媒染層を構成している主要素材とその目的は、以下のとおりである。

1. イミダゾール媒染ポリマー (色素の媒染固定化)
2. ゼラチン (バインダー)
3. アクリレート系ラテックス (カーリング防止)
4. ベンゾオキサゾールチオフェン系蛍光増白剤 (白地改良)
5. ピコリン酸グアニジン (アルカリ発生剤)³⁾

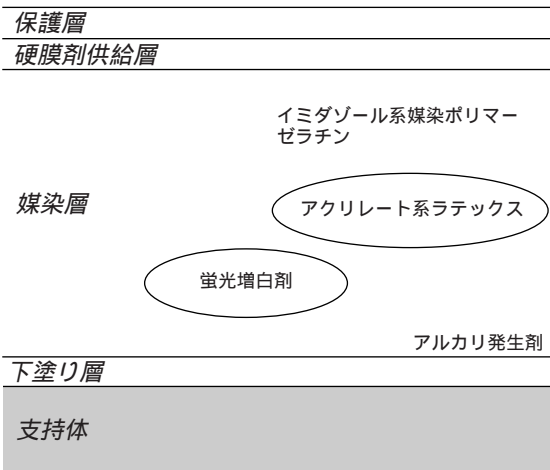


Fig. 1 Layer arrangement of the previous receiver

本誌投稿論文 (受理1997年9月1日)

* 富士写真フイルム (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.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

2.2 マゼンタアゾ色素の光褪色機構解析

2.2.1 実験

われわれは、受像材料膜中で「媒染」されたアゾ色素がどのようなプロセスを経て光分解するかを知るために、まず、マゼンタアゾ色素の希薄溶液中における光反応を解析した。解析に用いた試料は、当システムで用いているナフトールアゾ系マゼンタ色素を、炭酸グアニジン・塩酸にpH9.5濃度20 μmol/ となるように溶解調液したものをを用いた。

2.2.2 結果

通常のアゾ色素の光褪色反応⁴⁾は、以下に示す自己増感一重項酸素酸化反応であると言われている。

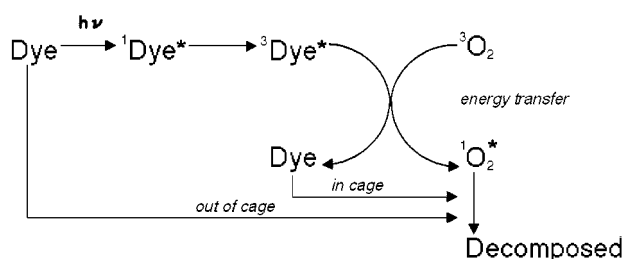


Fig. 2 Light fading reaction scheme of magenta azo-dye in dilute solution

しかし、Xeランプを用いた分光照射実験では、光分解は色素の吸収には対応せず、むしろ吸収の少ない400nm付近での分解が促進されていること、光分解に伴い400nm付近の吸収が増加してくることがわかった。われわれは、光反応によって生じる分解生成物によって色素

の光分解を促進すると推定し、検証を行った。まず、分解生成物の解析を行った結果、分解生成物X, Xからさらに分解して生ずるYおよびZの3種類あることがわかった。さらに、この分解生成物を上記マゼンタアゾ色素試料に添加して、光褪色挙動を観察した。結果をFig. 3に示す。

空気下では、分解生成物を添加すると、マゼンタアゾ色素の光分解は大幅に加速されることが確認できた。一方、窒素置換雰囲気下では、空気下に比較して光分解は抑制されることから、色素の光分解には酸素が関与していることが確認できた。したがって、分解生成物X, Y, Zが酸素を介して光褪色を促進していることが確認できた。

以上の反応生成物の解析により、本システムにおいては、さらに以下のような2つの褪色反応 (Step1とStep2) があることがわかった。

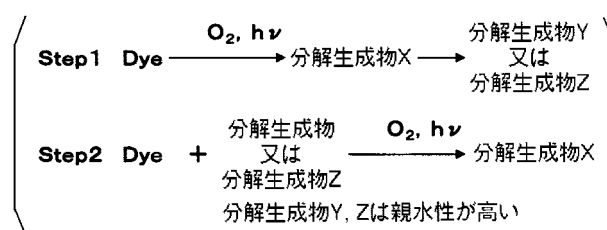


Fig. 4 Magenta azo-dye light fading reaction scheme (Step1, Step2)

さらに、分解生成物の一重項酸素発生能を以下の方法で調べた。従来、一重項酸素の発生能の測定には、一重項酸素によりルブレンが分解する量を測定することにより評価する方法がある。ルブレンは、対象物質である分解生成物と光吸収波長が重なるため、今回はトリフェニルイミダゾールを用いた。具体的には、トリフェニルイミダゾールを本系の色素分解生成物と共存させ、分解生成物のみが光励起するように波長を選んで照射し、生成する一重項酸素によってトリフェニルイミダゾールが分解する速度を調べることにより、一重項酸素の定量を行った。また、マゼンタアゾ色素とメチレンブルーについても同様に調べた。測定の都合で分解生成物XとZの一重項酸素発生能は解析できなかったが、分解生成物Yの一重項酸素発生能は、色素の100倍であり、メチレンブルーと同程度の発生能をもっていることがわかった。したがって、Step2の褪色反応が支配的であることがわかった。さらに、分解生成物Y, Zは、色素に比べ親水性が高いこともわかった。

2.3 光褪色に及ぼす媒染ポリマーの影響

2.3.1 実験

次に、この二段階からなる色素の光褪色反応に与えるイミダゾール媒染ポリマーの影響を解析するために、マゼンタアゾ色素をイミダゾール系媒染ポリマーに共存させた水溶液における光褪色挙動を調べた。試料は、先ほどのナフトールアゾ系マゼンタ色素試料に色素の

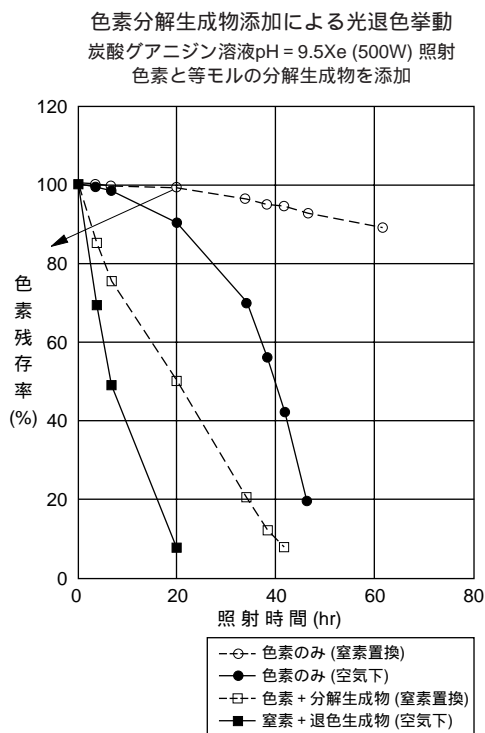


Fig. 3 Magenta azo-dye light fading reaction under the presence of decomposed dye

500倍当量のイミダゾール系媒染ポリマーを添加したものをを用いた。この溶液に分解生成物を添加して可視光照射を行い、その初期速度からStep2の光退色反応を評価した。このとき、Step1の影響を取り除くために、分解生成物添加系と未添加系での退色率の差をデータとして用いた。

2.3.2 結果

結果をFig. 5に示す。

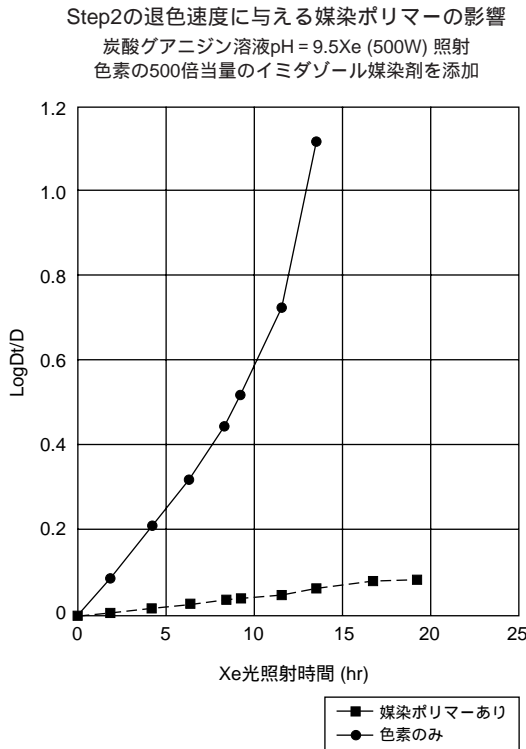


Fig. 5 Effects of the mordant polymer on magenta azo-dye light fading reaction

Fig. 5より、イミダゾール媒染ポリマーは、色素単独に比べ、退色反応を1/10以下に抑制していることがわかる。したがって、イミダゾール媒染ポリマーは、Step2の光反応を著しく抑制し(色素単独の約1/10)、色素の光堅牢性向上に寄与していることがわかった。

2.4 光褪色に及ぼす受像層素材の影響

2.4.1 実験

次に、受像層中での色素光堅牢性挙動を調べるために、実際転写系にて、媒染層の主要素材と光堅牢性の関係を調べた。主要素材を抜き差ししたモデル受像材料を用い、マゼンタ単色の画像を作り、Xe光を照射して画像の退色挙動を評価した。

2.4.2 結果

結果をFig. 6に示す。

Fig. 6より、媒染剤が存在することにより、大幅に光堅牢性が改良される。しかし、蛍光増白剤が存在する場合、特にアクリレートラテックスが共存する場合には悪化することがわかった。窒素雰囲気下では光堅牢

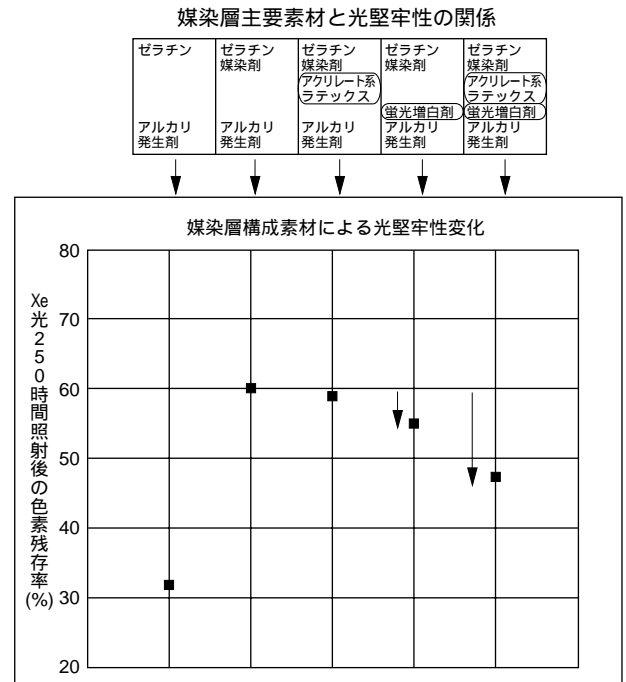


Fig. 6 Effects of other compounds on magenta azo-dye light fading reaction

性が悪化しないことから、蛍光増白剤の一重項酸素発生能を前述の実験方法にて調べた結果、マゼンタ色素に比べ約100倍の発生能を有していることがわかった。また、蛍光増白剤とアクリレート系ラテックスが共存すると蛍光増白強度が増大することも確認された。したがって、蛍光増白剤は一重項酸素の発生源になっており、退色を促進していることがわかった。

3. 考察

光堅牢性を改良するためには、以下の2点が重要であると考えられる。

一重項酸素の発生を抑制する。

分解生成物の色素分解反応 (Step2) を抑制する。

具体的には、 について、以下の手段が挙げられる。

- 蛍光増白剤とアクリレート系ラテックスを共存させないこと。
- 蛍光増白剤と色素を共存させないこと。

について、イミダゾール媒染ポリマーがStep2の反応を抑制していることから、以下の推測をした。

- イミダゾール媒染ポリマーは、Fig. 7に示すように、膜中でマイクロな疎水性場を形成し、この中に色素を取り込むことにより色素を媒染していると考えられる。このため、親水的な分解生成物Y、Zは、色素が存在する疎水性場から放出され、色素と物理的に隔離されることにより、Step2反応が抑制されると考えている。したがって、媒染ポリマーが形成する疎水性場のまわりに、親水性の高い場を形成させれば、分解生成物の放出を促進させることができ、Step2の反応を抑制することが可能であると推測できる。

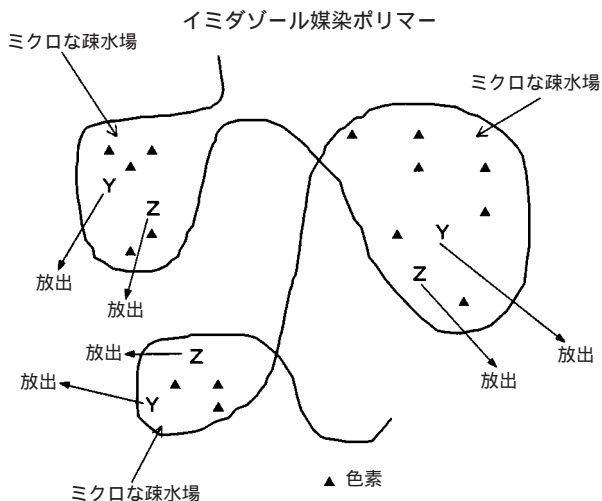


Fig.7 Configuration of dye and mordant polymer

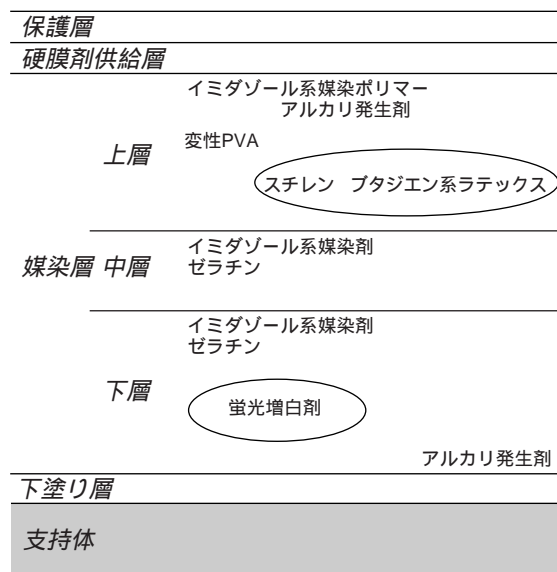


Fig.8 Layer arrangement of new receiver

4. 結論

4.1 受像材料改良の内容

これらの知見をもとに、以下の観点で受像材料の改良を行った。

- 層構成検討... 蛍光増白剤の悪影響を防止するために、ラテックスと蛍光増白剤を分離し、蛍光増白剤を下層に配置する。
- 変性PVA導入... 親水的なPVAと媒染ポリマーをブレンドすることにより、媒染ポリマーが形成する疎水性場のまわりに、親水性の高い場を形成させる。親水的な分解生成物Y, Zは、色素が存在する疎水性場からPVAが形成する親水性場に積極的に放

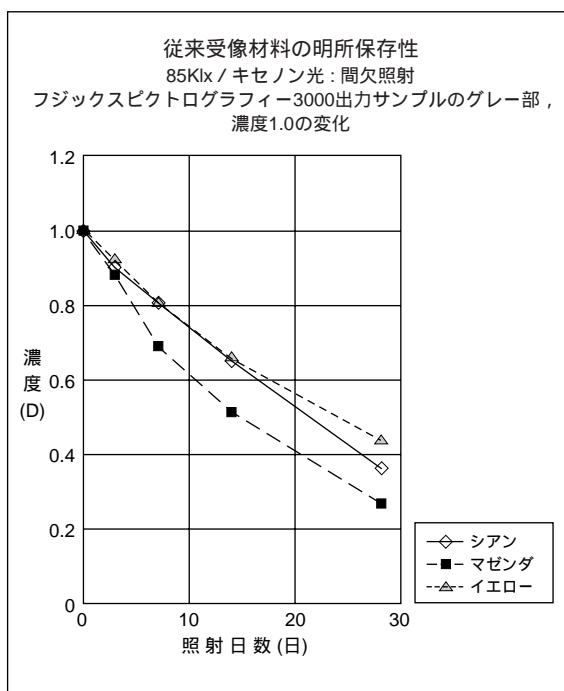
出され、Step2の反応が抑制される。

- スチレン プタジエンラテックス導入... アクリレート系ラテックスに比べ、蛍光増白剤と相互作用しにくく、光堅牢性に悪影響を及ぼさない。

改良後の受像材料の構成をFig. 8に示す。

4.2 光堅牢性改良の効果

ピクトログラフィー3000を用いて、改良前後の受像材料に反射濃度1.0のグレー画像を作成し、Xe光を照射した結果をFig. 9に示す。Fig. 9より、シアン・マゼンダ・イエロー共に光堅牢性が約2倍向上したことがわかる。



改良

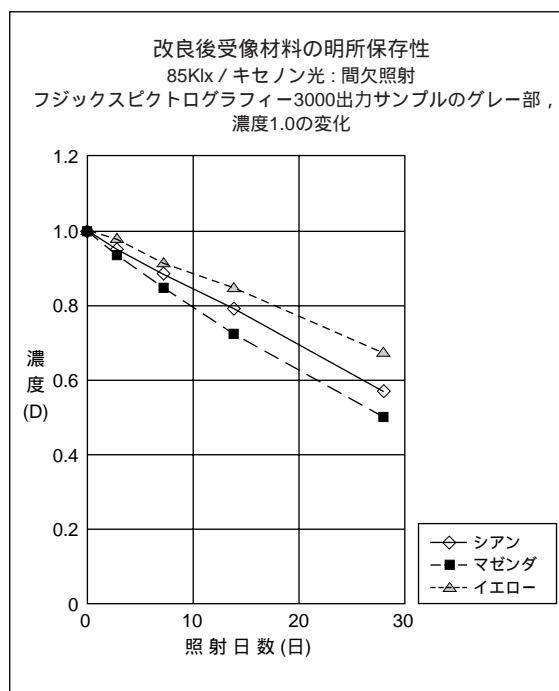


Fig. 9 Improvement in light stability of PictroColor System with new receiver

5. まとめ

本システムのような色素拡散転写画像形成システムでの光堅牢性改良技術は、従来色素の改良に頼らざるを得なかった。本報告のように、受像材料の構成・素材を検討することによる光堅牢性改良技術は新しいものだと思う。今後は、この技術を他の商品に応用していきたいと考えている。

なお、本報告にある受像材料は、1995年1月からPS3-SG, LG, SM, LMの商品名で従来品に切り替わって出荷が始まっており、グロッシー面・マット面・厚手・薄手の各種がラインナップされている。

参考文献

- 1) 横川拓哉, 中村剛希, 松本伸雄, 富士写真フイルム研究報告 No.37, 49 (1992)
- 2) 澤田悟, 柴田剛, 第2回ポリマー材料フォーラム, (1993. 12. 2)
- 3) 柴田剛, 日経ニューマテリアル (昭和62年5月号)
- 4) P. B. Merkel and W. F. Smith, Jr., J.Phys. Chem., No. 22, 2834 (1979)

(本報告中にある, “ピクトログラフィー”, “ピクトロスタット” は富士写真フイルム (株) の商標です。)