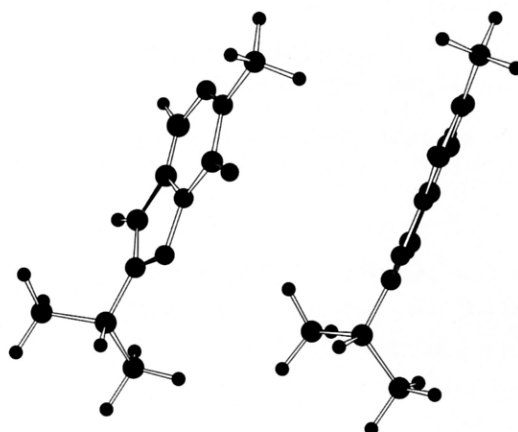


新規シアンカップラーの開発

The Development of New Cyan Couplers

金子 豊
北 弘志
池洲 悟
感材生産本部
第一開発センター



Abstract:

Practically all cyan couplers are either phenols or naphthols which react with oxidized p-phenylenediamines (color developers) to produce indoaniline dyes. However, these dyes generally have undesirable hue and poor heat stability. Although a distinct improvement of heat stability has been achieved in color paper by attaching certain substituents to the phenol, hue has not been significantly improved in any color photographic materials by manipulating phenol or naphthol ring substituents. It has therefore been necessary to investigate and develop new classes of cyan couplers for the improvement of both the hue and heat stability of cyan dyes.

In searching for these new classes of cyan couplers, we first investigated 5,5- and 5,6- fused heterocyclic compounds for uses as cyan couplers in color photographic materials. This first class of experimental compounds produced cyan dyes with both desirable hue and good heat stability. The second class of experimental compounds that we studied were also not naphthols, but did contain naphthalene ring. This second class of experimental compounds, which we studied as cyan couplers for color negative film, did not exceptionally improve hue. However, the compounds produced a distinct improvement in heat stability.

Kaneko, Yutaka
Kita, Hiroshi
Ikesu, Satoru
Development Center Section No.1
Photographic Products
Manufacturing Headquarters

一般にカラーハードコピー用のシアン着色材について、600nm以上の長波長域に強い光吸収を持つ化学構造を有する化合物の選択はきわめて限定されると言われてきた。その理由として、ここまで共役系を延ばし、かつこれより短波吸収に相当する遷移レベル（不正吸収）を作らない条件作りが困難なためであることがあげられている¹⁾。合成済みの着色材を用いる色画像形成プロセス（印刷、感熱転写、電子写真等）に対して、発色現象段階で化学反応を起こして、色画像を形成する銀塩カラー写真感材で用いられる発色剤（カプラー）の構造選択は、さらに大きな制約を受けざるを得ず、特定の構造領域の中での調節と最適化にならざるを得ない。以上の認識は写真有機化学者の一般常識として、長年当然のごとく受け入れられてきた。発色現象用カプラーが、1910年代初期のR.Fischerの発明以来²⁾、骨格構造が大きく変わっていないのを見ても頷ける。シアン発色色素の色調に大きな問題があるとされながらも、前述のような制約があり、シアンカプラーの探索展開は特に難しかったようである。以上の制約と先入概念の枠の中にありながら、当社合成研究グループを中心に、近年色再現の大幅な向上を求めて、新規骨格シアンカプラーの探索によく目を向けるようになってきている。まだ実用化は遠いが、将来に向けた新規骨格シアンカプラーの開発の経緯について解説してみたい。

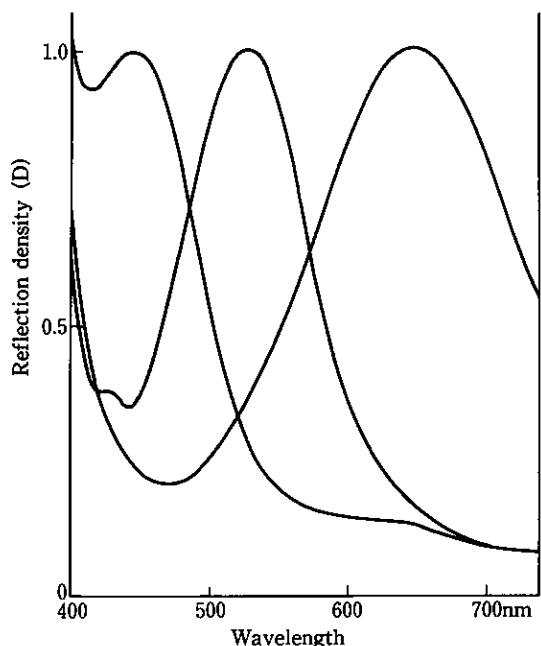
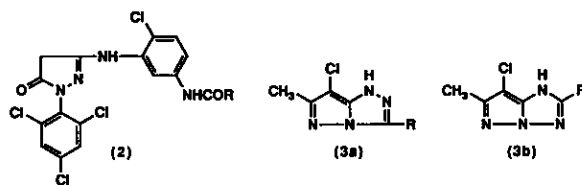


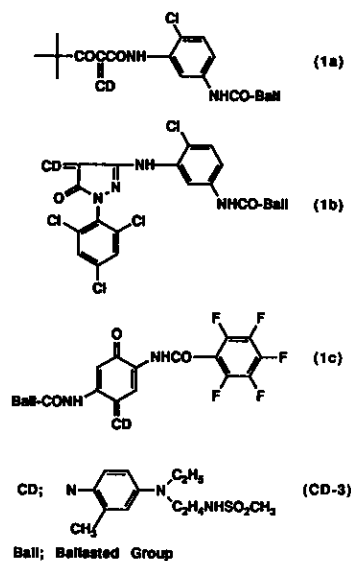
Fig. 1 Spectral absorption of dyes of color paper.

2.1 発色色素の色再現性

Fig.1にカラーペーパーにおける代表的なイエロー、マゼンタ、シアンのそれぞれの発色色素 (1a~1c) の反射支持体上での分光吸収スペクトルを示した。従来マゼンタカプラーとして、3-アニリノピラゾロン系カプラー (2) を用いてきたが、このカプラーから得られる発色色素は430~450nm付近に不正吸収を伴う大きな欠点があった。この欠点はこの吸収領域に吸収極大を持たないピラゾロトリアゾール型マゼンタカプラー (3a, 3b)³⁾が開発、実用化されたことにより解消された。



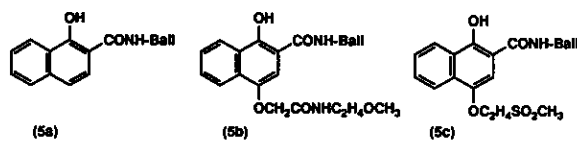
コニカ、富士写真フィルムで最近開発されたカラーペーパーは、このタイプのマゼンタカプラーを実用しており、マゼンタの色再現性は大幅に向上したので、次には依然吸収スペクトル性に劣るシアンの色調改良に焦点が当てられている。現在カラーペーパーではフェノール母核、カラーネガフィルムにおいては主にナフトール母核のシアンカプラーを実用しており、母核構造はカラー写真の歴史誕生以来一貫としており、後記するように置換基変化のみで、処理適性、画像保存性、色再現性等の改良に応じてきた。



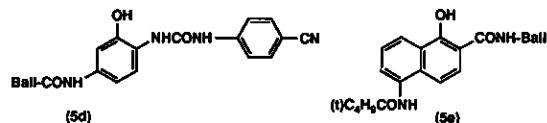
各項目の改良がなされた現在、これらの母核のカプラーでの改良の限界が見極められ、この限界を打破するブレーク・スルー技術創製への期待が高まっている。

2.2 シアンカプラーの変遷

カラープリントのアルバム保存は、光から遮断された状態であるので暗所保存と呼ばれ、この状態での発色色素は還元退色を受け易い⁴⁾。光に曝されるディスプレイ状態では明所保存と呼ばれ、この状態での発色色素は主に酸化退色を受け易い⁵⁾。前者の場合シアン発色色素、後者の場合マゼンタ発色色素が最も被害を受けやすいことが認められている。ここでカラーペーパーで実用されてきたシアンカプラーの構造を振り返ってみる(4a~4c)。現行カラー写真方式が定着して以来、長年4aのカプラーが実用されてきた。これから得られる発色色素の吸収スペクトルはまずまずであるが、還元退色を容易に受ける欠点を持ち、アルバム保存状態で20~30年前後の寿命(30%画像濃度低下)と言われていた。一方、2,5-ジアシルアミノフェノール型シアンカプラーから得られる発色色素の暗退色性はきわめて良好で、100年を越す寿命を持つと推定(現像済みカラープリントを約50~70℃の高温で保存する強制劣化試験で得た結果から、常温24℃での寿命を推定)されていたが、短波長側の吸収が大きく色再現性に問題があり⁶⁾、カラーリバーサル感材には実用されたものの、メイン感材であるカラーペーパーには実用されなかった。100年プリントでは4bに示すフェノールの2位に特殊な置換基を持つ、2,5-ジアシルアミノフェノール型シアンカプラーを用いることにより、ようやく色再現性をクリアすることができた⁷⁾。さらに4c⁸⁾のようなカプラーが他社製品で実用され、暗退色性改良に貢献している。5位の置換基が前者のCH₃に対し、後者はC₂H₅であるが、これだけの違いでシアン発色色素の寿命は予想外なことに数倍に延びる。このタイプなら色再現性は4aと大差なくまずまずであるが、4bに比べると暗退色性でまだかなり劣り、依然として一抹の不安が残る。



処理済みのフィルムの暗退色性の劣化に係わると同時に、フィルムの発色現像処理後、特に現像銀を漂白する処理工程において、シアン発色色素が漂液中の還元成分により漂白脱色され、色濃度が低下(シアンダイロス)して、カラーペーパーに正しく焼けない重大問題でもある。この問題に鑑み、フェノールの2位の位置にウレイド基を持つシアンカプラー(5d)¹¹⁾が開発、実用されるに至った。フェノール系シアンカプラーがカラーネガフィルムに実用されたのは、これが最初である。元来2-ウレイドフェノール系シアンカプラーの発色色素のスペクトルは、フェノール系シアンカプラーの発色色素のなかでも短波長の方に属す。溶液中、λ_{max}、約600~640nmのスペクトルであるのに、ある特殊な置換基を有するカプラーから得られる発色色素だけが、感材層中で700nm近い吸収を示す離れ技を演じ、ネガフィルム用シアン発色色素としての資格を有するようになる。このタイプの発色色素はシアンダイロスにきわめて強い。5eの5-アシルアミノ-1-ナフトール系シアンカプラー¹²⁾も実用され、発色色素の還元退色の対策に役立っている。どのシアンカプラーでも基本的にフェノール、ナフトール構造をとるかぎり、依然として短波長領域に不正吸収を持ち、色再現性の問題は解消され得ない。



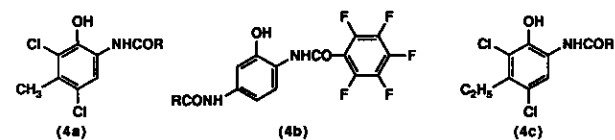
2.3 今後のシアンカプラーの改良

その発色色素の色再現性と暗退色性の両方が同時に改良されたシアンカプラーの開発が、今後の大きな課題である。その際もちろん発色性、明退色性等の点で大きな欠陥を生じるようなことがあってはならないが、我々が望む目的に叶う化合物のシーズ探しにおいて、まずは色再現性、暗退色性に合格する化合物の選択は重要である。

3 新規骨格シアンカプラーの探索

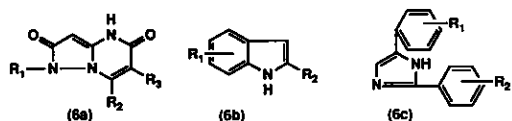
3.1 開発の概要

フェノール、ナフトール以外の骨格のシアンカプラーの検討が全くなされなかったわけではない。ジケトピラゾロピリミジン(6a)¹³⁾、インドール(6b)¹⁴⁾、イミダゾール(6c)¹⁵⁾等が過去に試みられているが、深い検討はされ



カラーネガフィルム用シアンカプラーとして5aに示すナフトール系シアンカプラーが実用され、さらにカップリング速度を増す目的から、5b⁹⁾、5c¹⁰⁾に示す2当量型カプラーが開発、実用されたが、これらのタイプでは依然として還元退色を免れ得ないことから、本格的に母核を変化させる試みがなされた。カラーネガフィルムにおいてシアン発色色素が還元退色を受け易いということは、

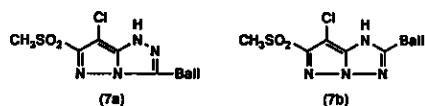
なかったようである。色再現性という切り口から、当社の増川等は前記の化合物の追試を行い、その中からイミダゾール骨格のシアンカプラーの展開に再挑戦している¹⁶⁾。



さらに筆者等は新規な骨格を有する化合物群が、良好な色調のシアン発色色素を形成し得ることを認めたので、それらの化合物について系統的に整理して述べていく。

3.2 ピラゾロトリアゾール型シアンカプラー

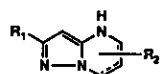
マゼンタ発色色素の色再現向上に大きく貢献したピラゾロトリアゾールの置換基を変えて、その発色色素の吸収スペクトルをマゼンタ領域からシアン領域に大幅にシフトさせることが可能であることを認め、ピラゾロトリアゾール型シアンカプラー(7a, 7b)として、ほぼ同時にコニカ、富士写真フィルムの両社から特許出願された¹⁷⁾。Fig.2に7aから得られる発色色素のメタノール溶液中での吸収スペクトルを示した。短波長側に不正吸収を持たずシ



ャープなスペクトルであることが一目でわかる。これらのカプラーの欠点は、発色色素としてのシアン色調を維持させるがため、その構造中に電子吸引性の強い基を導入せざるを得ず、これが原因でカップリング活性が著しく低下してしまうことにある。

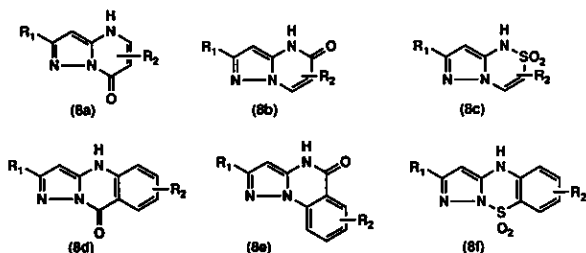
3.3 ピラゾロピリミジン型シアンカプラー

5,5複素縮合環を5,6複素縮合環に拡大すれば、ピラゾロトリアゾールのように強烈な電子吸引性基を母核に導入する必要がなくなるとの仮説を立て、筆者等は5,6複素縮合環の探索に取り組んだ。左図に示すような基本骨格



(ピラゾロピリミジン骨格)を持てばピラゾロトリアゾールと同様に発色現象主薬とのカップリングが可能であろうとの予測から、8a~8fの骨格を抽出、合成した¹⁸⁾。合成方法は省略するが、文献記載の方法に準じて合成できた。共役系維持のため環内へのカルボニル基、スルホニル基の導入が避けられず、これが発色色素の吸収スペクトルに悪影響を及ぼすことが懸念された。Fig.2にこれらから得られる発色色素の吸収

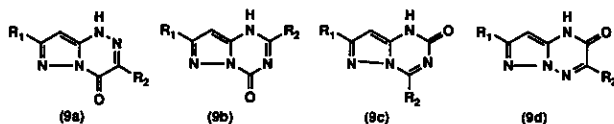
スペクトルの代表例を示す。従来のフェノール系シアン



カプラーから得られるシアン発色色素より、吸収スペクトルがかなりシャープだが、まだ短波長側に不正吸収があることも事実である。共役系の拡大でアルキル、アール基のような置換基でも吸収スペクトルを長波長側へシフトできることが確認された。

3.4 ピラゾロトリアジン型シアンカプラー

5,6複素縮合環のさらなる展開として、ピラゾロトリアジン型シアンカプラー(9a~9d)¹⁹⁾を検討してみた。この骨格は5,5縮合環のピラゾロトリアゾールの環内にカルボニル基を1つ導入して、5,6縮合環に拡大したものである。それらの骨格の類似性から発色色素の吸収スペクトルの類似性にも興味を持たれた。面白いことに両タ



イプの発色色素は、非常に近似した吸収スペクトルを示した(Fig.2)。ピラゾロトリアジン骨格であれば置換基の選択幅が広がる点、今後の合成展開が有利になる可能性が十分ある。

3.5 暗退色性について

色再現性の点から新規シアンカプラーの展開を解説してきたが、ここで暗退色性の点から説明をする。シアン

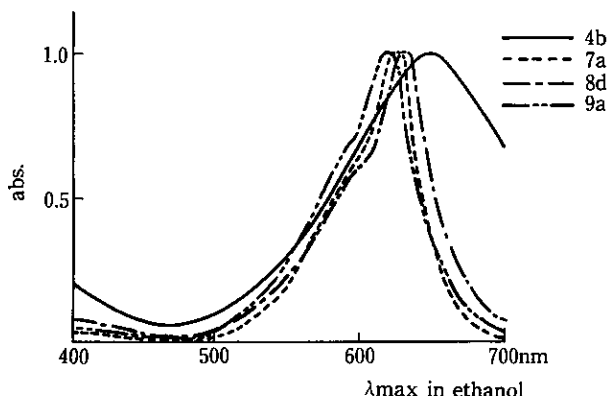


Fig.2 Visible spectra of dyes derived from cyan couplers and CD-3.

発色色素の還元され易さが暗退色性に関与しているので、シアン発色色素の還元電位から暗退色の性能の予測がつけられる。Table.1にpH.7、DMF/H₂Oバッファー溶液中、ポーログラフィーにより測定した還元電位をまとめた

Table 1 Half-wave reduction potentials, E^{1/2}red, for azomethine dyes derived from CD-3 and cyan couplers.

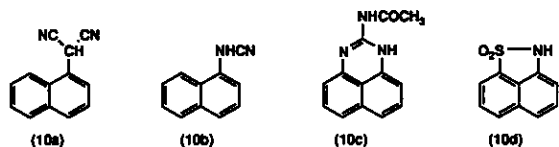
Cyan couplers	Substituents	E ^{1/2} Red vs SCE ^a (mV)
4a		-95
4b		-190
8a	R ₁ = (t)Bu, R ₂ = H, CH ₃ R ₁ = (t)Bu, R ₂ = H, Ph	-320 -350
8d	R ₁ = (t)Bu, R ₂ = H	-420
9a	R ₁ = (i)Pr, R ₂ = CH ₃	-220

^aThese were measured at PH.7 in DMF/H₂O buffer solution.

が、これらの新規骨格シアンカプラーの発色色素の還元電位は、2,5-ジアシルアミノフェノール型シアンカプラーの発色色素の還元電位よりも卑であり、暗退色性は問題ないものと推定される。

3.6 その他の新規シアンカプラー骨格の探索

以上の新規シアンカプラーから得られる発色色素の吸収スペクトルは、λ_{max}が650nm以下なのでカラーペーパー適用を考慮せざるを得ない。カラーペーパーへ焼く際のスペクトル的なマッチングの観点からその吸収極大が、700nm近い発色色素を形成できるシアンカプラーがカラーネガフィルム系では望まれるため、実用されているのは一部の2-ウレイド置換フェノール及びナフトール系シアンカプラーに限られているが、それらの発色色素の吸収スペクトルまたはシアングイロスと言った性能面ではまだまだ不十分なところもある。我々はこの問題に対しても新しい観点から取り組んできた結果、次の10a~10d²⁰⁾に示す基本骨格を持つ化合物が、発色現像主薬とカップリング可能であり、その吸収スペクトルがλ_{max}、700nm前後を示すことを認めた。この中でシアングイロスに強い発色色素を形成するものも見いだされている。



4

まとめ

色調および還元耐性の両方に優れたシアン発色色素を

形成し得る、新規な骨格を有するシアンカプラーを紹介してきた。これらは実用化されれば他社製品を明かに差別化できる大型要素技術になり得ると思われるが、実用化シアンカプラーの諸性能を凌駕し、駆逐する素材に育て上げるには、さらなる探求と使用技術上のブレイク・スルー技術の創製等、今後幾多の困難な道を歩み続けて行かねばならない。成熟したと言われているカラー写真感光材料分野において、まだまだ有機化学者が新鮮な感覚で挑戦できる、魅力あるシーズが存在していることは、大変な驚きであると同時に、多に挑戦意欲をかきたたせてくれるものである。

5

謝辞

新規シアン発色システム探索のためのアイデアとサンプル提供をして下さった、高知大学(理)、久保助手、本研究の初期の頃の共同研究者として尽力された、第一開発センター長付きの立花さんに心より感謝致します。

●参考文献

- 1) 大石恭史：日本写真学会誌,51(2),103(1988)
- 2) Ger.253,335
R.Fischer et al., Photogr. Korresp.,51,18(1914)
- 3) US3,725,067, US4,540,654
- 4) 金子 豊：日本写真学会,写真保存セミナー(1988)講演要旨p.23
- 5) 古館信夫：日本写真学会,写真保存セミナー(1988)講演要旨p.15
- 6) 金子 豊：日本写真学会昭和61年度年会講演要旨p.15
- 7) 特開昭 59-31,953
- 8) 特公昭 49-11,572
- 9) 特開昭 50-117,422
- 10) 特開昭 55-32,071
- 11) 特開昭 56-65,135
- 12) 特開昭 61-53,643
- 13) US2,481,446
- 14) BP478,983
- 15) BP1,545,507
- 16) 特開昭 63-226,653
- 17) 特開昭 63-264,753、特開昭 64-544
- 18) 北 弘志,金子 豊,立花 喜美江：
日本写真学会昭和63年度秋季大会講演要旨p.48
同昭和64年度年会講演要旨P.287
同平成元年度秋季大会講演要旨P.99
同平成2年度秋季大会講演要旨P.66
- 19) 池洲 悟,金子 豊,北 弘志：
日本写真学会平成元年度秋季大会講演要旨P.69
- 20) 久保由治等：
日本化学会昭和62年度春期大会講演要旨p.1520
同平成2年度春期大会講演要旨p.2005
北 弘志,金子 豊,池洲 悟：
日本化学会平成3年度春期大会講演要旨p.2100