

# コニカカラー JX-400 に用いられた素材技術

Material technologies for Konica color JX-400

石毛 修\*  
Ishige, Osamu

田中 真理  
Tanaka, Shinri

香川 宣明  
Kagawa, Nobuaki

The Advanced Photo System is developed to enable high quality pictures for anyone, anytime and anywhere. For some benefits such as small sized cameras, the film format of this new system is reduced to 60% of the standard 135 size.

However, the effect of smaller film format directly come out with worse picture quality.

To keep high quality with smaller format, KONICA has achieved JX-coupler, JX-DIR coupler, JX-crystal technology.

In this report, material technologies which supported these achievement are summarized.

## 1 はじめに

アドバンスド・フォト・システム（以下 APS と表す）は誰でも、いつでも、どこでも高画質の写真を楽しむことができることを目的に開発された新しいシステムである。APS ではカメラの小型化等を目的にフィルムの画面サイズが従来の 6 割に縮小されている。画面サイズの縮小は直接画質の劣化に結びつく。小さな画面サイズで高画質を維持するために、コニカカラー JX-400（以下 JX-400 と表す）では JX-カプラー、JX-DIR カプラー、JX-クリスタルテクノロジーを開発した。本稿ではこれらのテクノロジーを支える素材技術について概説する。

## 2 JX-カプラー

本章ではカラーフィルム用マゼンタカプラーとして JX-400 に搭載された JX-カプラーについて述べる。

カプラーは現像主薬酸化体と反応して画像色素を形成する重要な素材である。1 分子の画像形成色素を得るために必要なハロゲン化銀の量によって 2 当量カプラーと 4 当量カプラーに分類される。一般に高感度であること、限りある資源である銀の使用量が少なく済むことや、コストの点で 2 当量カプラーが有利なことから、カラーフィルム、カラーペーパーの多くのカプラーが 2 当量カプラーに置き換えられつつある。

活性点にアリールチオ基を置換した 2 当量ピラゾロンカプラーは現像主薬酸化体との反応速度が速く、感光材料の高感度化に寄与することは知られていた<sup>1) 2)</sup>。しかし、現像主薬の酸化体との反応によってカプラーから脱離したアリールチオ基はハロゲン化銀に吸着し、現像を阻害し易い。この問題はアリールチオ基にバラストと呼ばれる疎水的な基を導入し、脱離したアリールチオ基を油滴内に閉じ込め、ハロゲン化銀に作用させない設計にすることで解決できる。

このように設計したアリールチオ基を従来から使用し

てきた 4 当量カプラー（従来型カプラー-A）に導入したところ、感度は高くなったものの、一定量のカプラーから得られる画像濃度（発色性）は当初期待した従来型カプラー-A の 2 倍には達しなかった。

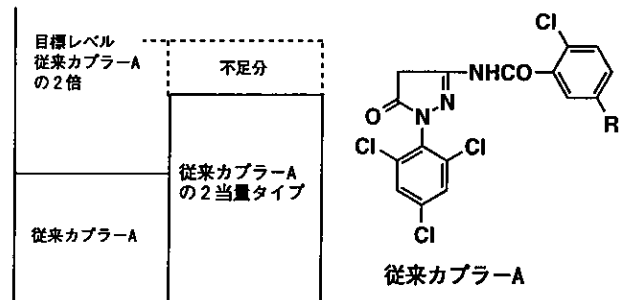
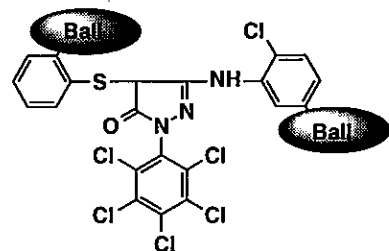


Fig. 1 モル当たりの発色濃度比較

### 発色性の改良

発色性が思ったほど改良されない理由を詳細に解析したところ、カプラーが疎水的過ぎることが原因と推定された。カプラーは現像主薬酸化体と反応して画像色素を形成した後も拡散せずに油滴中に留まるようにバラストを有してはいるが、前記の理由により活性点置換基上にもバラストを有するため、分子内に 2 つのバラストを有することになり、極めて疎水的な状態になっていた。



このような疎水的なカプラーは水溶性の現像主薬を油滴内に取り込んで反応するためには不利であるように思われた。そこで、バラスト機能を損なわない範囲でバラストを親水化した。

従来知られているバラストの数分の一しかない小さな(親水的な)バラストを用いた所、期待通り発色性が改良された。疎水性パラメータ logP をコントロールすることによってカプラーおよび画像色素の拡散を防ぎつつ、発色性を改良することに成功した。一方で新たな問題が生じた。画像色素の色相が濃度によって変動する現象(本報では二色性と呼ぶ)が起こったのである。二色性は色再現性を劣化させるため、カプラーの致命的な欠点となる。

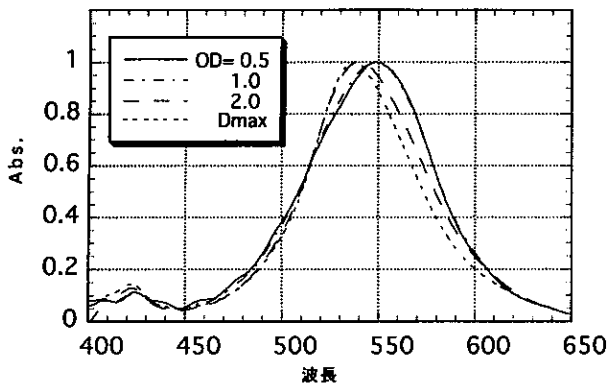


Fig. 2 濃度による色相変化(二色性)

### 二色性の改良

二色性を改良するためには分子内に嵩高い置換基を導入し、画像色素の会合を立体的に阻害すればよいことが判っていた。実際、R<sub>1</sub>が2級炭素から3級、4級となり、立体的に嵩高くなるに従って二色性は減少したが、4級炭素を導入しても尚、充分なレベルまでは改良できなかった。そこで、より大きな立体効果を狙ってRに2,6-置換フェニル基を導入した所、二色性を解消することができ、目標性能を満たすカプラーを開発する事ができた。

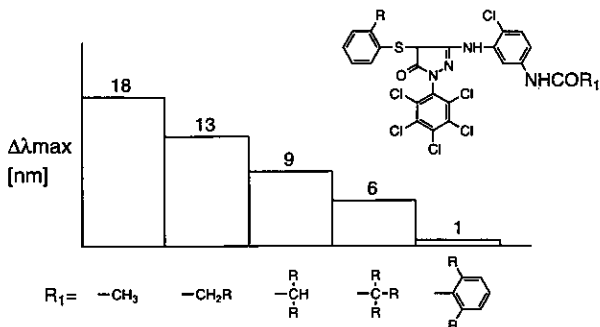


Fig. 3 濃度による色相の変化(二色性)  
 $\Delta \lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{OD}=0.5) - \lambda_{\max}(\text{OD}=2.0)$

### JX-カプラーの性能

次にJX-カプラーの性能を紹介する。

JX-カプラーは従来型カプラーAに比べて感度が約2倍に向上した。高感度化はハロゲン化銀粒子の小粒径化を通して粒状性の改良に寄与した。

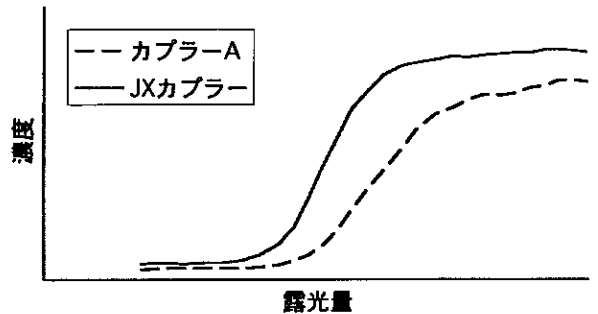


Fig. 4 従来カプラーとJXカプラーの感度比較

JX-カプラーは従来型カプラーAに比べてモル当たりの発色性が2.2倍であり、同じ濃度を得るための必要量は1/2.2である。モル当たり発色性の改良によってカプラーの必要量が減少し、膜厚の大幅な減少を通して鮮鋭性の改良に寄与すると共に、コストの低減に寄与している。

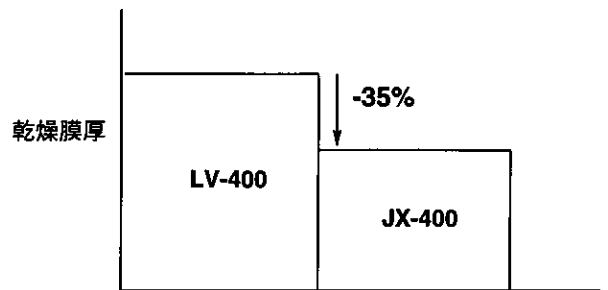


Fig. 5 ISO 400 感材の緑感光性層の乾燥膜厚

また、二当量化によって理論上必要なハロゲン化銀の量が従来の半分になることから省銀を通してコスト低減に寄与できた。同時にホルマリン等の有害ガスに曝されても画質が劣化することがなく、安定した画質を得ることができるようになった。

JX-カプラーの採用によって、画面サイズが縮小されたAPS感材に於いてもユーザーの要求を十分に満たすことができる高画質なカラーフィルムを開発することができた。

### 3 JX-DIR カプラー

画質を向上する為の素材技術として、DIRカプラーの果たす役割は大きい。DIRカプラーとは、現像時に露光量に応じて生成したキノンジイミン(QDI)と反応して、

現像抑制剤を放出する化合物である。DIR カプラーから放出された抑制剤は、フィルム中を水平方向及び垂直方向に拡散し、現像を抑制する。抑制剤の水平方向の移動によって、エッジ効果が生じ、鮮鋭性が改良される。

一方、抑制剤が垂直方向に拡散した場合、DIR カプラーが添加された層とは別の感色性層の現像を抑制する結果、重層効果が生じ、色再現性を改良する事が出来る。

従って画質を改良するためには、抑制剤の移動距離を更に大きくすることが求められていた。この様な要望を満たすため JX400 には、新規 DIR カプラー（JX-DIR カプラー）が採用されている。従来当社で用いられていた DIR カプラーと合わせて、その構造を Fig. 6 に示す。

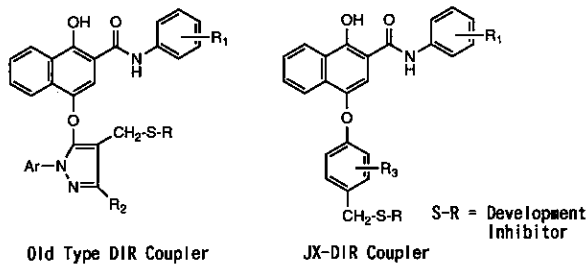


Fig. 6 Structures of DIR Couplers

JX-DIR カプラーから抑制剤が放出される機構を Fig. 7 に示す。まず初めに、露光量に応じて生成した QDI とカップリングして、抑制剤プレカーサー（TIME-INH）を放出する。次いで、放出された TIME-INH がフィルム中を拡散すると同時に、キノンメチドの生成を伴って抑制剤を放出する。

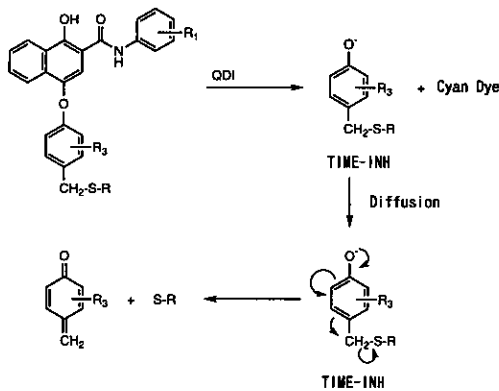


Fig. 7 Reaction scheme of the Timing DIR Coupler

画質を向上させる上で重要なのは、TIME-INH の状態での拡散距離を大きくする事である。Fig. 7 に示したように、TIME-INH で示される抑制剤プレカーサーはハロゲン化銀に対する吸着性の大きい抑制剤のメルカプト基を、スルフィドの形で保護している。このため TIME-INH はハロゲン化銀に対する吸着性が無く、抑制剤自身よりもフィ

ルム中で拡散しやすく成っている。その結果、抑制剤をより遠くまで拡散させる事が可能と成っている。

TIME-INH の状態での拡散距離を大きくする上で重要な事は、抑制剤の放出速度をコントロールする事である。放出速度が速すぎる場合には、TIME-INH の寿命が短すぎる事になり拡散距離を大きくする事が出来ない。一方放出速度が遅すぎる場合には、現像が進行してしまった後で抑制剤が放出されることになり十分なエッジ効果及び重層効果が得られない。

従って画質を向上する為には、適度な放出速度の抑制剤プレカーサーを分子設計する必要があった。JX-DIR カプラーにはキノンメチド型のプレカーサーが用いられているが、これと同様の反応機構で抑制剤を放出するプレカーサーとしてウラシルメチド型がある。このタイプのプレカーサーの放出速度 ( $k$ ) は Bartels-Keith らが報告している<sup>3)</sup>。このデータを基に検討した結果、AM-1 分子軌道計算から求めたエンタルピー変化 ( $\Delta E$ ) が、反応速度定数の対数 ( $\ln k$ ) と良く相関する事が分かった<sup>4)</sup>。

次にキノンメチド型のプレカーサーについて、この手法を適用したところ、データ数は少ないものの、ウラシルメチド同様に  $\Delta E$  と  $\ln k$  との間に相関関係が認められた。結果を Fig. 8 に示す<sup>4)</sup>。

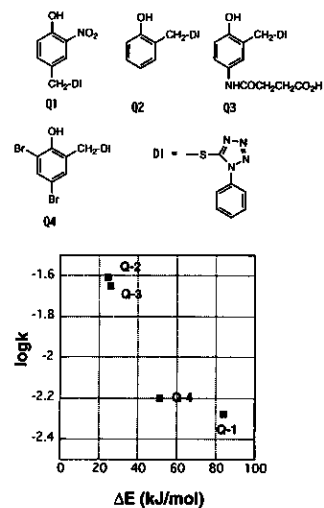


Fig. 8 Relationship with the Rate Constants

このような手法によって、最適な放出速度を有するキノンメチド型プレカーサーを見出す事が出来た。この最適化されたキノンメチド型プレカーサーを分子内に組み込んだ JX-DIR カプラーは、従来の DIR-カプラーと比較して期待通りエッジ効果及び重層効果共に大きくなっており、画質向上に寄与している。

#### 4 分光増感色素

ハロゲン化銀表面に吸着して作用する感光色素は担体

のハロゲン組成や晶癖によって吸着の強さや凝集体形状が変化することが知られている<sup>5)</sup>。

JX-400用に開発されたJX-Crystalは分光増感能に優れている対称色素二種と該色素に部分構造が共通な非対称色素(モザイク色素)の組み合わせ<sup>6)</sup>(Fig. 9)を適用

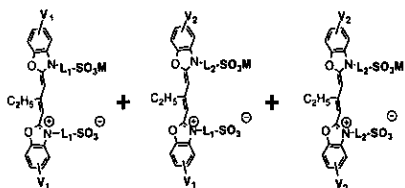


Fig. 9 Combination of Symmetry Dyes and Mosaic Dye

したのでは短波側が抉れ、長波側が切れた色再現上好ましくない感色スペクトル波形(Fig. 10)を形成した。

同時に処理後の色素汚染も著しく増大し(Fig. 11)、要求特性に合わせる事が困難であった。

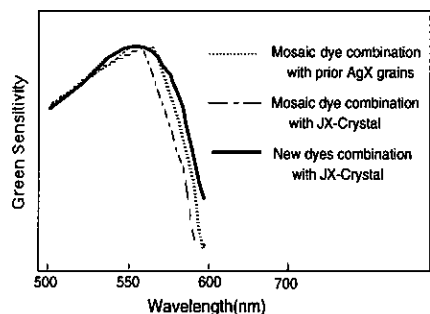


Fig. 10 Spectral sensitivity

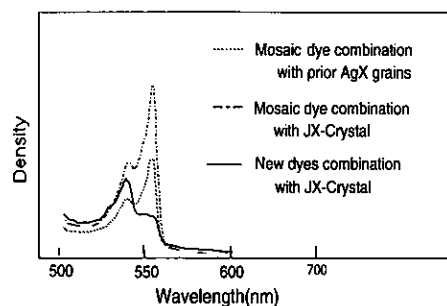


Fig. 11 Absorption spectrum of residual dye stain

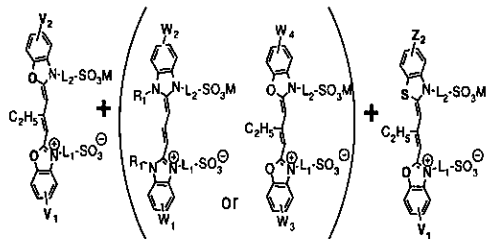


Fig. 12 Combination of New Asymmetry Dyes

これに対して、単独では色増感性能が劣るものの残色性能に優れる特徴のあった非対称色素を中心とした幾つかの色素の組み合わせ(Fig. 12)は高い分光感度と好ましい感色スペクトル波形を与え、残色汚染も比較的低い水準に維持できた。

ところで、感材を長期間保存させた際に生じる写真性能が変化する現象は様々な要因で起こるが、感光色素が変化する事も原因の一つと考えられている。それ故、感光色素は最低限度の保存安定性が要求される。色素の安定性の尺度として分散水溶液に於ける経時安定性を比較した結果、イミドカルボシアニン色素に比べてベンゾオキサゾール核を有する色素(オキサカルボシアニン及びオキサチアカルボシアニン)が安定であることが示された(Fig. 13)。

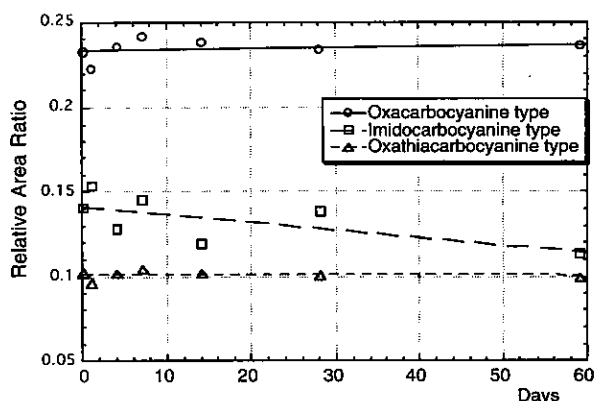


Fig. 13 Stability of Dyes in the dispersion solution

このようにして選択された色素を組み合わせることによって、長波側と短波側に膨らんだ感色スペクトル(Fig. 10)を与え、残色汚染が小さく(Fig. 11)、保存時にも安定な分光増感技術が実現できた。

## 5. まとめ

コニカカラーJX-400に導入したJX-カプラー、JX-DIRカプラー、JX-クリスタルテクノロジーを支える素材技術のうち、カプラー、DIRカプラー、分光増感色素について概説した。

素材の開発に際しては、多くの技術課題の解決に関係部門のご協力を頂いた。関係部門の方々の協力に感謝する次第である。

### ●参考文献

- 1) 特開昭57-35858、青木、瀬戸、矢吹、森垣、古館、中村
- 2) WO 88/4795、Krishnamurthy et al.
- 3) J. R. Bartels-Keith, J. B. Mahoney, and A. J. Puttick, J. Org. Chem, **50**, 980 (1985)
- 4) 押山智寛、台場信一、飯塚宏之、石井文雄、日本写真学会誌、**58**, 462 (1995)
- 5) W.L. Cardner et al Phot. Sci. Eng, **21**(6), 325-330 (1977)
- 6) 特開平 2-162342、同 2-16233