

染料熱転写材料におけるキレート形成の効果

Chelating Effects of Azo Dyes on Thermal Dye Transfer Printing System

朝 武 敦*
Tomotake, Atsushi

In thermal dye transfer printing systems, there have been two major problems on image stability. One has been the poor dye-stability against light exposure, and the other has been the heat induced degradation of image edges. To counteract these problems, we have developed a new system utilizing chelating reaction of certain azo dyes with metal cation providing compounds to form dye-metal complexes. The complexes make dyes stronger against the light and give high molecular weight. As a result, the image stability is improved by the enhancement of the light stability and the inhibition of the colorant movement.

1 序

長年にわたり連続階調のカラー画像を形成する方法はハロゲン化銀を用いた写真のみであった。近年いわゆるデジタルカラーハードコピーの発展に伴い、種々の画像形成方法が提案・実用化されている。中でも染料熱転写方式は優れた色再現性と滑らかな階調再現性において、最も「フォトライク」な画像形成方法となりうるものと期待されている。しかしながらこの染料熱転写方式には、劣悪な光照射に対する保存性（耐光性）と、熱による画像のにじみという大きな問題点が指摘され、その画像保存性はハロゲン化銀写真に大きく劣るものであった。

我々はこの問題を解決すべく種々検討した結果、ある種の部分構造を有するアゾ色素と金属カチオン供給化合物を用いるキレート形成反応を利用することにより、銀塩写真に匹敵する画像耐久性を有する「キレート型染料熱転写方式」を開発することに成功した。この方式は「コニカフォトキレート」染料熱転写材料に実用化されている。

本報ではキレート型染料熱転写方式におけるキレート形成の効果について報告する。^{1) 2)}

2 画像形成原理

Fig.1にキレート型染料熱転写方式の画像形成原理を示す。本方式は次の三つのステップを経由し、キレート化色素による画像を形成する：

- 熱エネルギーによりインクシートから受像シートへ色素が転写・移動する
- 色素と金属カチオン供給化合物が受像シート中でキレート交換反応を起こす
- 色素-金属錯体が受像シート中に形成される

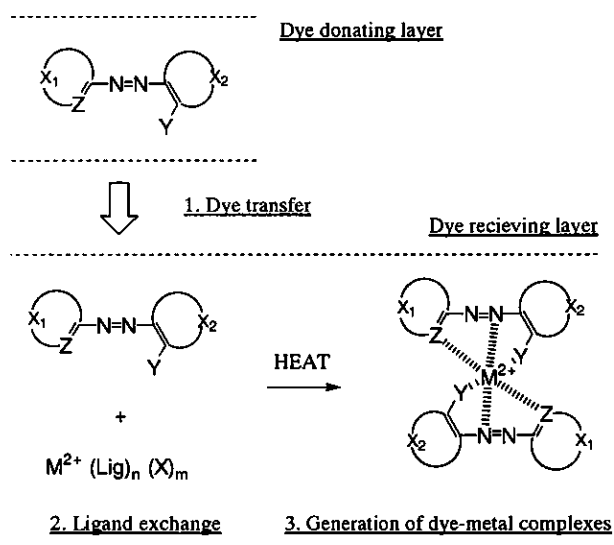


Fig.1 Principle of the chelating reaction

この第二・第三ステップがキレート方式を特徴づけるものであり、以下に示す効果を生みだす：

- 分光吸収形状・効率の向上
- 耐光性の改善
- にじみの抑制

(a)ではキレート化により極大吸収の長波化、光吸収効率(ϵ)の向上、分光吸収形状のシャープ化が達成される。染料熱転写方式においては光吸収効率の向上は直接感度の上昇につながり、キレート方式の大きな長所の一つとなっている。³⁾

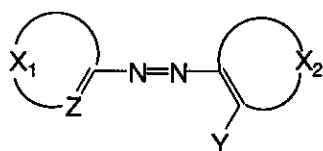
(b)については通常の染料熱転写方式よりも大幅に改善され、銀塩感材並の耐光性を実現している。

*中央研究所

(c)についても通常の染料熱転写方式よりも大幅に改善され、まったく発生しないレベルにまで改善される。

3 色素の構造とキレート形成との相関

まず本方式において用いる色素構造とキレート形成との関係を説明する。色素の一般的な構造を Fig.2 に示す。



Z, Y : chelating site (hetero atoms; N, O, S)
X₁, X₂ : aromatic carbocyclic or heterocyclic nuclei

Fig.2 General structure of the metallizable dyes

これらの色素は、金属カチオンとキレート形成可能な部位に三つのヘテロ原子（群）を有し、いわゆる三座配位子の部分構造を有する特徴を持つ。この部分構造により色素と金属カチオン供給化合物より供給される金属カチオンとが安定な色素-金属錯体を形成することが可能となる。

この三座配位子構造の必要性について、以下に説明する。Table 1 に三座配位子の部分構造を有する色素 M-1、M-2 と、キレート形成部位を二つしか有さない二座配位子の部分構造を有する色素 M-3、M-4 について、極大吸収波長、モル吸光係数(ε)、および錯安定度定数 (log β) の比較を金属カチオンが存在する場合と存在しない場合について行った結果を示す。

Table 1 Spectral characteristics of dye-metal complexes

Dye	λ_{\max}^{*1} (nm) (ε) (without metal)	λ_{\max}^{*1} (nm) (ε) (with metal)	log β
M-1	456 (41,700)	536 (43,200)	10.7
		564 (38,300)	
M-2	477 (19,700)	527 (23,300)	~ ^{**}
		564 (28,200)	
M-3	457 (42,100)	450 (26,800)	8.7
M-4	395 (14,200)	474 (16,400)	7.9
		474 (8,400)	

*1: values were obtained in acetone solution.
**: not determined

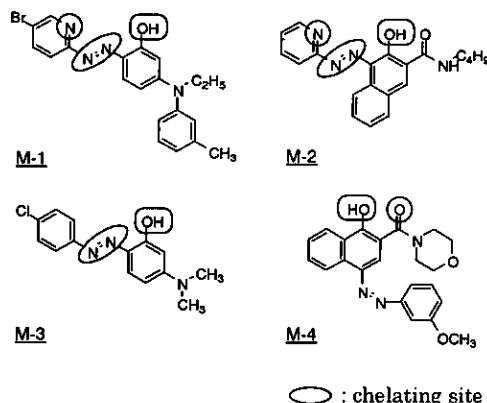
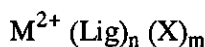


Fig.3 Structures of azo dyes

この表より明らかな通り、三座配位子の部分構造を有する M-1、M-2 は金属カチオンの存在により極大吸収波長は大きく長波化シフトしている。また吸光係数も増大しており、吸光効率も向上していることがわかる。一方キレート形成部位を二つしか持たない M-3 と M-4 においては極大吸収波長の変化はほとんどなく、吸光係数も同等あるいは大きく低下している。またこれらの色素の錯形成定数を測定したところ、三座配位子構造を有する M-1 が二座配位子構造の M-3 および M-4 に比べ二~三桁も大きな値を示していることを見出した。これらの結果より三座配位子構造が必須であることがわかる。

次に Fig.4 に金属カチオン供給化合物の一般的な構造を示す。この化合物は本キレート型画像形成方法の特徴づけるものであり、遷移金属カチオンとリガンド化合物とから形成される。

遷移金属カチオンは形成される色素-金属錯体の耐久性と色調を制御する。またリガンド化合物は金属カチオン供給化合物自身の色、および色素と金属カチオン供給化合物とのリガンド交換反応速度等を制御する。⁴⁾



M: Transition metal
Lig: Metal chelating ligand
X: Counter anion
n: 2 or 3
m: 0 or 2

Fig.4 General structure of metal-cation providing compounds

4 反応速度

これら三座配位子構造を有する色素の反応速度について次に検証した。Table 2 に溶液中での色素 (M-1、M-2) と金属カチオン供給化合物との反応速度定数を示す。反応はアセトン溶媒として擬一次条件下で行った。

Table 2 Rate constants of chelating reaction

Dye	k (sec-1)
M-1	16.4
M-2	15.4

いずれの色素も反応が速く、瞬時に反応が進行することがわかる。

またこれらの色素は固相である受像シート中でも非常に速やかに金属カチオン供給化合物と反応し色素-金属錯体を形成する。Fig.5にM-2を例にその様子を示す。これは金属カチオン供給化合物を含有していない受像シートと含有した受像シートを用いて色素M-2を含むインクシートと画像形成させた時の受像層の分光吸収スペクトル変化を示したものである。ここで点線、破線、実線はそれぞれ金属カチオン供給化合物を含有していない受像シートで画像形成した場合の分光吸収スペクトル、金属カチオン供給化合物を含有している受像シートで画像形成した直後の分光吸収スペクトル、および金属カチオン供給化合物を含有している受像シートで画像形成しさらに加熱した後の分光吸収スペクトルを示す（実線のケースは分光吸収スペクトルの変化がなくなるまで加熱している）。

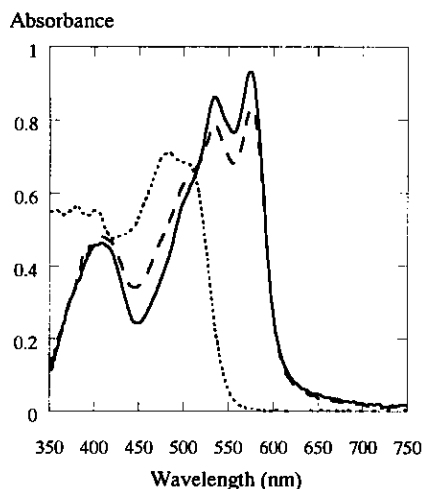


Fig.5 Fast chelating reaction of M-2 in dye receiving sheet

破線の曲線は実線にかなり近づいており、色素は転写直後でもかなりの割合で色素-金属錯体を形成していることがわかる。これは色素と金属カチオン供給化合物とが移動性の非常に低い固相状態にある受像シート中でも、わずかな熱エネルギーにより速やかにリガンド交換反応を起こし色素-金属錯体を形成することを示している。

5 耐光性

Fig.6に一般の染料熱転写材料とキレート型染料熱転写材料の、光照射に対する耐久性（耐光性）を示す。これは横軸に70,000 luxのXe光の照射時間を、縦軸に色素の残存率をとりプロットしたものである。

序論でも述べた通り、一般の染料熱転写材料は耐光性が低く、この結果にも現れている。一方キレート型染料熱転写材料ではその耐光性が著しく改善されており、一般の染料熱転写材料でほとんど画像が確認できないレベルまで光照射しても、まだ十分に鑑賞に堪えうる濃度が残存していることを示している。

キレート方式でここまで耐光性が改善される理由は未だ詳細について検討中であるが、色素から金属への配位による酸化電位の変化と、中心金属の抗酸化活性によるところが大きいと考えている。

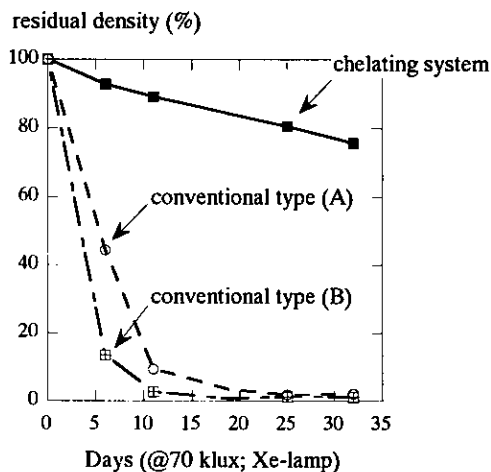


Fig.6 Light stability of thermal dye transfer materials

6 にじみの抑制

染料熱転写材料のもう一つの問題点である保存中のにじみについて、一般の染料熱転写材料とキレート型染料熱転写材料について比較した結果をFig.7に示す。ここで実線、点線、破線はそれぞれ保存前のエッジ部の濃度状態、77°Cで七日間保存した後の濃度状態、14日間保存した後の濃度状態を示す。

一般の染料熱転写材料では保存中に色材が移動してしまい、画像のエッジ部があいまいとなり鮮鋭性が大幅に劣化している。これは耐光性等の保存性向上に効果があるといわれている保護層（OP）をつけた試料でも全く改善されていない。

一方キレート方式により画像形成した試料では保存後もまったく色材が移動しておらず、にじみが完全に抑制されていることがわかる。色素-金属錯体は色素二分子と金属カチオン一つとで形成されるため分子量が大幅に

増加し、これにより色材の移動が抑制されているものと考えられる。

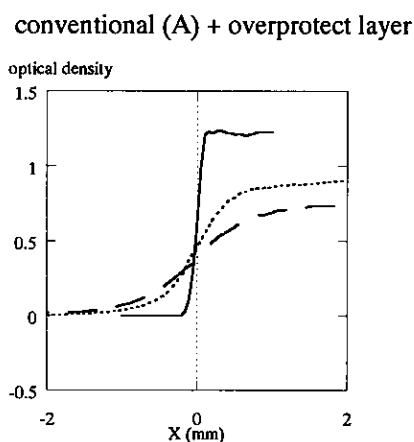
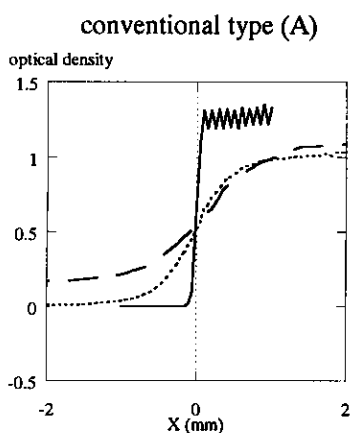
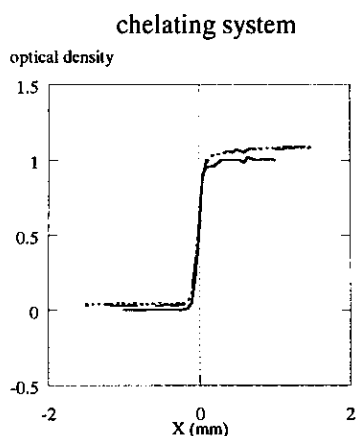


Fig.7 Inhibition of colorant movement in the chelating system

7 結 論

上述の通り分子内に三座配位子部分構造を有するアゾ色素は金属カチオン供給化合物と（固相である）受像層中でも速やかに反応し、色素-金属錯体を生成する。こ

の錯体形成により酸化されにくくなり、光照射下での耐久性が大幅に改善できることを見出した。

また錯体形成により保存中のにじみの発生が大幅に抑制され、暗所保存条件下での画像の耐久性も大幅に改善できることを見出した。

本方式は「コニカフォトキレート」として実用化され、銀塩写真に替りうる画像形成方法として認知されつつある。

●参考文献

- 1) T. Abe, S. Mano, Y. Yamaya, K. Fukumuro, Proceeding of Pan-Pacific Imaging Conference/Japan Hardcopy '98, 87 (1998).
- 2) A. Tomotake, S. Kida, S. Mano, T. Abe, Proceeding of Pan-Pacific Imaging Conference/Japan Hardcopy '98, 334 (1998); A. Tomotake, S. Kida, S. Mano, T. Abe, Proceeding of NIP 14: International Conference on Digital Printing Technology, 269 (1998).
- 3) T. Abe, S. Mano, Y. Yamaya, A. Tomotake, J. Imaging Sci. & Tech., in press.
- 4) N. Miura, T. Komamura, T. Abe, Proceeding of The 9th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies/Japan Hardcopy '93, 314 (1993); 腰塚国博、三浦紀生、駒村大和良、KONICA TECHNICAL REPORT, 8, 49 (1995).