

# キレート型染料熱転写材料用の新規シアン色素の開発

The Development of a New Cyan Dyes in a Chelating Thermal Dye Transfer Printing System

朝 武 敦\* 杉 野 元 昭\*\* 中 村 正 樹\*  
Tomotake, Atsushi Sugino, Motoaki Nakamura, Masaki

Thermal dye transfer printing systems had two major problems on image stability, i.e., poor light stability and heat-induced degradation of image edges. To counteract these problems, we developed a new system called "chelating thermal dye transfer printing system." We accomplished to overcome the problems by utilizing chelating reaction of certain azo dyes with metal cation providing compounds.

To improve color reproduction of the system, we have developed a new heterocyclic azomethine cyan dye. The dye showed a sharp absorption spectrum without absorption in the blue-region and therefore it improved the color reproduction. It had a good coordinatable ability to form strong dye-metal complexes, and consequently the system retained excellent dye stability against light and heat.

## 1 はじめに

染料熱転写方式は優れた階調性を有し、銀塩写真と同等あるいはそれ以上の画質を与えうる可能性を有している。しかし、該材料は劣悪な耐光性と長期保存中の画像のにじみという難点を有し、その改良に種々の研究が行われてきた。キレート型染料熱転写材料（コニカフォトキレート）は、色素と金属イオンとのキレート錯体形成を耐光性の改良と画像の不動化に用いるユニークなプリント材料であり、銀塩写真に匹敵する画像保存性と、高い画像濃度がその特徴である。<sup>1)</sup>

筆者等はその色再現域を拡大するため、含窒素複素環母核を有する色素のキレート型染料熱転写材料への適用を検討している。<sup>2)</sup> 今回、含窒素複素環母核を有するピラゾロピリミジン-7-オン母核（以下PPO母核と略す）に着目し、そのアゾメチン色素の応用を検討した。検討の結果、置換基の構造を最適化することで、同母核アゾメチン色素の有するシャープな分光吸収スペクトル形状を維持したまま、安定なキレート化色素（色素-金属錯体）を形成できることを見いだした。その結果、キレート型染料熱転写材料の優れた画像保存性と高い画像濃度を劣化させることなく、色再現性を大幅に向上することができた。<sup>3)</sup>

## 2・3 結果と考察

まず色再現性における問題を明確にする目的で、色再現性を支配する色素の分光吸収スペクトル形状について、キレート型染料熱転写材料と銀塩写真で用いられている色素の溶液吸収を比較した（Fig. 1）。ここでキレート型染料熱転写材料に用いられているシアン色素の吸収ス

ペクトルは、銀塩写真で用いられている色素のそれと比較して、約600nmより短波側の吸光度が大きく、いわゆる不整吸収が大きい特徴を有する。そのため人間の視感度の高い、青～緑色の再現において銀塩写真に大きく劣っている。今回はこの部分を問題と捉え、その不要な吸収の低減を目的に検討を行った。

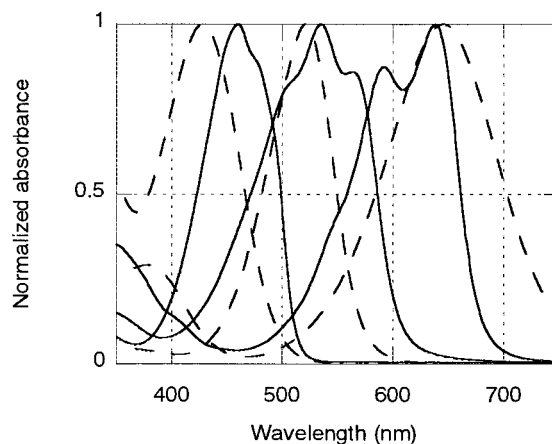
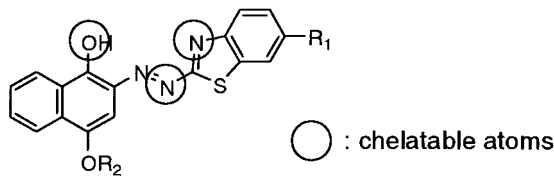


Fig. 1 Comparison of absorption spectra of the chelating thermal dye transfer print (solid line) and a silver halide photographic color print (broken line).

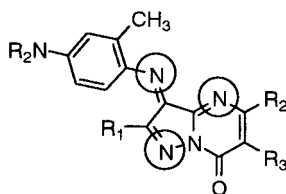
銀塩写真ではシアン色素の分光吸収スペクトルにおいて、短波側の不整吸収の低減を目的に種々検討が行われている。<sup>4)</sup> その中から分光吸収スペクトル特性と色素合成の容易性に着目し、PPO母核のアゾメチン色素を選択した。<sup>5)</sup>

\* IJT事業推進センター

\*\* コーポレートラボラトリーG 中央研究所



Current cyan dye



New PPO dye

No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	t-Bu	Me	Me
2	i-Pr	i-Pr	Me
3		Me	Me

Fig. 2 Structures of the current and new PPO dyes.

キレート型染料熱転写材料に応用する場合、分光吸収スペクトル形状の他に、金属イオンと安定な錯体を形成しうることが重要な要素となる。これは錯体形成により色素の物性が変化し、保存性が向上するからである。<sup>1)</sup> そのため、PPO母核色素の優れた分光吸収スペクトル形状を損ねることなく、いかに錯体形成能力を付与できるかが、開発のポイントとなる。該母核色素にはイミノ窒素原子が存在することから、これを利用してキレート化可能な部分構造を形成させることで、安定な色素-金属錯体の形成を試みた (Fig. 2)。

色素(1)および(2)ではアゾメチン部分の窒素原子と、ピリジン環の窒素原子がキレート化可能な部分構造を形成している。また色素(3)では2-位に置換するピリジン環の窒素原子と、ピラゾール環の窒素原子がキレート化可能な部分構造を形成している。これらの色素の分光吸収スペクトル特性と、色素-金属錯体の安定性を表す錯安定度定数 (log ) をTable 1 に示す。

Table 1 Spectral characteristics of new dyes and their metal complexes.

Dye	max <sup>EA</sup> ( )	max <sup>EA</sup> (Ni <sup>2+</sup> ) ( )	log
(1)	606nm (44,200)	606nm (44,300)	-
(2)	615 (44,900)	623 (73,900)	10.1
(3)	626 (61,600)	632 (63,100)	10.1
Current cyan dye	517 (23,000)	600 (28,500) 645 (32,700)	10.7

色素(1)ではNiカチオンを添加しても全く分光吸収に変化がなかった。また色素(3)ではNiカチオン添加により分光吸収スペクトルの変化は確認されたものの、非常にブロードな形状となってしまう、しかも青色領域における二次吸収も増大してしまった。一方、色素(2)においてはNiカチオンを添加することで、もともと有する優れた分光吸収スペクトル形状を維持したまま、極大吸収波長の長波化とモル吸光係数( )の増大が見られ、期待通りの色素-金属錯体形成が確認された。

色素-金属錯体形成に関する、色素(1)と(2)の挙動差を明らかにするため、両者の立体エネルギーをMM2法を用いた分子力場計算により算出した。結果をTable 2 に示す。R<sub>1</sub>がt-ブチル基である色素(1)の場合、アゾメチン部分のベンゼン環とt-ブチル基との立体反発が大きく、コンフォメーション(B)が不安定となり、コンフォメーション(A)が安定に存在しうることが判った。このコンフォメーション(A)ではベンゼン環がキレート化部位を遮蔽してしまうため、色素(1)では色素-金属錯体が形成されなかったものと考えられる。一方色素(2)においても、コンフォメーション(A)の方が安定であるものの、コンフォメーション(B)とのエネルギー差は小さい。そのためコンフォメーション(B)を経由した色素-金属錯体の形成が進行するものと考えられる (Fig. 3)。

Table 2 Comparison of steric energies of the conformation (A) and (B) of PPO dyes.

Steric energy(kJ/mol)	A	B	E
R <sub>1</sub> = t-Bu, R <sub>2</sub> = Me	98.66	134.40	-35.74
R <sub>1</sub> = i-Pr, R <sub>2</sub> = Et	97.99	112.81	-14.82

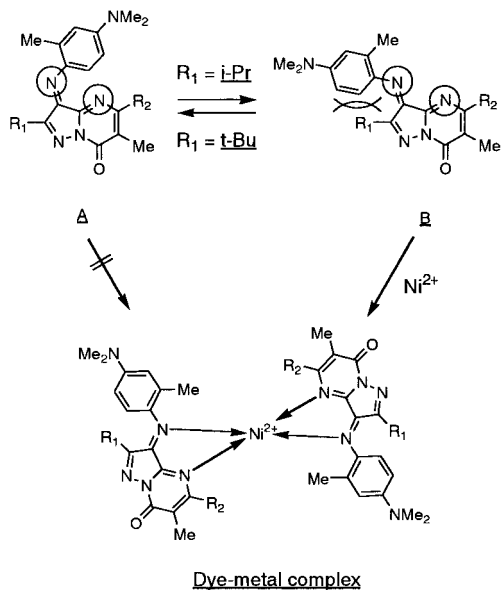


Fig. 3 Effects of the 2-substituent to the dye-conformation; obstruction of the azometine benzene ring to the dye-metal complex formation.

上記の結果より、PPO母核色素でもNiカチオンと反応して色素-金属錯体を形成することが判ったので、さらに置換基の最適化を行った。色素最適化の概念をFig. 4に示す。

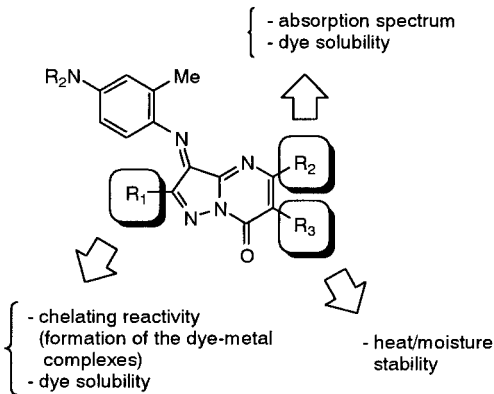


Fig. 4 Effects of substituents of PPO dyes for their performances in the chelating thermal dye transfer print.

キレート型染料熱転写材料においては、今回検討している分光吸収スペクトル特性の他、色素-金属錯体形成反応（キレート化反応）の反応性、色素の溶解性・結晶性、安定性（画像保存性）が重要なパラメータとなる。そこでR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>それぞれの置換基についてこれらの性能に対する寄与を求めたところ、R<sub>1</sub>は上記の色素-金属錯体形成の反応性の他、色素の溶解性・結晶性を、R<sub>2</sub>は分光吸収スペクトル特性と色素の溶解性・結晶性を、R<sub>3</sub>は色素の安定性（熱安定性）を制御しうること

が判った。これらの性能が最大限発揮できるよう、各置換基を最適化し、目標性能を満足する色素を開発した。

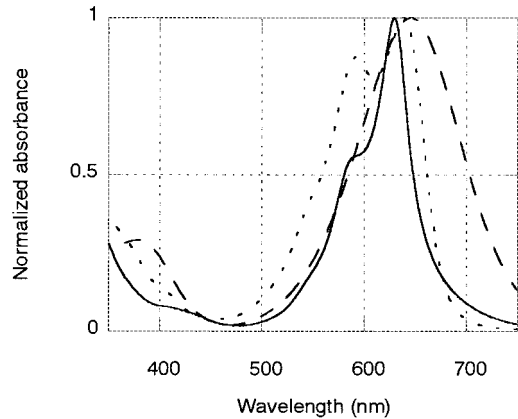


Fig. 5 Comparison of absorption spectra of dyes; this study (solid line), a silver halide photographic color print (broken line), and the current chelating dye (dotted line).

その色素の分光吸収スペクトル形状をFig. 5に、その色素を用いた染料熱転写材料を用いてカラーチャートを出し、色再現性を表すCIEのL\*a\*b\*を測定した結果をFig. 6に示す。

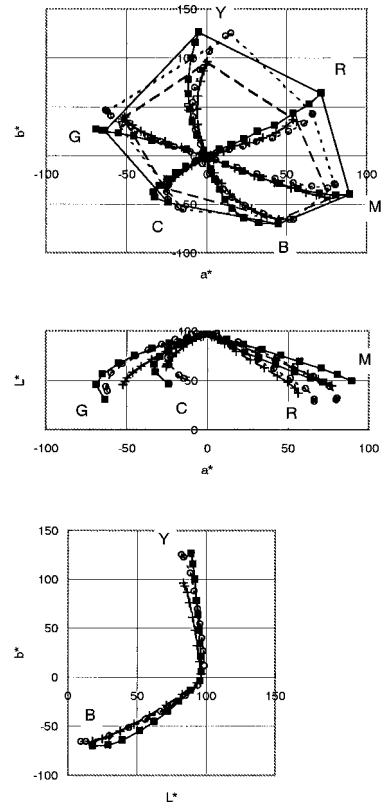


Fig. 6 Comparison of color reproduction performances; this study (○), a conventional thermal dye transfer (TDT) print (□), and a silver halide photographic color print (+). The performances were drawn in the a\*-b\* plane (top), the a\*-L\* plane (middle), and the L\*-b\* plane (bottom).

分光吸収スペクトルの比較により、今回見いだした色素はシャープな吸収形状を有しており、特に短波側の不要な吸収が大幅に低減されていることがわかる。これは色再現性に反映されており、課題であった緑～シアン～青色領域において同じL\*値で比較すると、いずれも今回の色素を用いた試料で大きなa\*あるいはb\*を示し、期待通り彩度が向上された結果となった。

紙面の都合上割愛したが、今回見いだした色素を用いたキレート型染料熱転写材料でも、銀塩写真同等の優れた画像保存性と高い画像濃度を維持していることが確認された。これは今回の色素が十分な錯安定度定数を有する、安定な色素-金属錯体を形成することによるものと考えている。

#### 参考文献

- 1) Takao Abe, Shigeru Mano, Yorihiro Yamaya, and Atsushi Tomotake, J. Imaging Sci & Technol., 43, 339 ('99);  
朝武 敦、木田修二、渡辺 洋、間野 茂、阿部隆夫、  
日本写真学会誌、62、228 ('99)
- 2) 朝武 敦、中村正樹、杉野元昭、木田修二、阿部隆夫、  
日本写真学会誌、62、377 ('99)
- 3) 朝武 敦、中村正樹、杉野元昭、木田修二、阿部隆夫、  
"Japan Hardcopy'99" 論文集、p. 355
- 4) 特公平2-517334号広報；同7-122742号広報；  
特開昭63-226653号広報；金子 豊、立花喜美江、北 弘志、  
平成元年度日本写真学会秋季年次大会講演要旨、  
p. 287；同、p.98
- 5) 特開平11-78258号広報