

脱クロロホルム適性を有する新規イエローカプラーの開発

Development of New Yellow Couplers with the Ability of Chloroform free

池 洲 悟* 木 村 和 彦* 太 田 勝 次*
Ikesu, Satoru Kimura, Kazuhiko Oota, Katsuji

We have developed new yellow couplers which chloroform is not used for the synthesis of. In general, yellow couplers are synthesized by the halogenation reactions of β -ketoanilide compounds and the following substitution reactions of halogenated compound by the elimination groups. Chloroform is used as the solvent for the halogenation reaction. But chloroform has the toxicity. So we have investigated new type of yellow couplers with the ability of chloroform free. We would like to describe also new technology of the yellow couplers.

1 はじめに

カラー写真感光材料には多くの有機化合物が使用されている。殊に発色現像主薬の酸化体とカップリング反応して色素を形成するカプラーと呼ばれる化合物は、カラー写真感光材料のキーコンポーネントの一つであり、カプラーの反応性、形成する色素の色調および堅牢性等、要求される性能は多岐に渡る。また、最近ではその製造における環境適性も重要な因子となっており、当社でも性能、コストと同時に環境適性を有した素材の開発を志向している。例えば、カプラー等のカラー写真感光材料に使用される有機化合物の合成溶剤についてもその例外ではなく、使用量の削減およびリサイクル化、並びに環境負荷の大きい溶剤の全廃を目指した検討を進めている。

今回、我々はこれらの取り組みの一環として、製造プロセスにおいて毒性の高いクロロホルムを全く使用しない新規なイエローカプラーを開発することに成功した。

本報では、その化合物設計を中心に紹介させて頂きたい。

2 背景

2.1 クロロホルム

ハロゲン化銀カラー写真感光材料のイエローカプラーは、一般に β -ケトアニリド構造を有する化合物が用いられており、Fig. 1で示される合成スキームに従って合成される。

すなわち、 β -ケトアニリド構造を有する活性メチレン化合物（4当量Yカプラー）をクロロ化し、続いてこのクロロ置換化合物を活性点置換基で置換することによって目的とする2当量Yカプラーが合成される。この第一工程のクロロ化の際に、クロロホルムがその優れた溶解性とクロロ化反応に対する安定性のため、長く溶媒として使用されてきた。

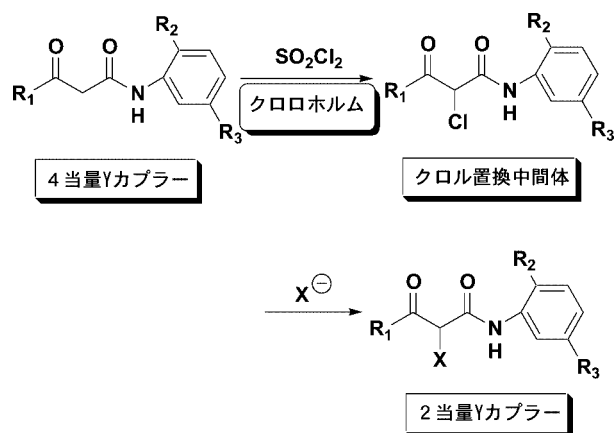


Fig. 1 Synthetic scheme of yellow coupler

当社の従来のYカプラーの場合、4当量カプラーの溶解性が悪く、クロロホルム以外の溶剤でのクロロ化は収率低下および生産性の著しい低下を招き、許容できるものではなく、従って、新規なイエローカプラーの開発が必須であった。

2.2 イエローカプラー

イエローカプラーに要求される項目は、冒頭にも述べたように多岐に渡るが、その主なものを上げると下記の如くである。

- 1) 発色性（発色現像主薬の酸化体との反応性）
- 2) 発色色素の色調
- 3) 発色色素の堅牢性
- 4) 低分子量（感光材料の薄膜化に関与）
- 5) 迅速処理性（処理時間の短縮化に寄与）
- 6) 析出耐性（感光材料製造時において重要）
- 7) 価格

従って、これらを同時に満足し、かつクロロホルムを合成溶剤として使用せずに容易に製造できるイエローカプラーの開発が課題であった。

*CIカンパニー CI技術センター 素材開発グループ

3 検討結果

本研究では、前述の課題を達成するべく、ネガ用とペーパー用イエローカプラーの両方の開発を行った。ここではまず、ペーパー用イエローカプラーを例にとってその化合物設計およびその特性について紹介させて頂き、次いで、ネガ用イエローカプラーの開発結果のみをごく簡単に紹介させて頂きたい。

3.1 化合物設計

ペーパー用イエローカプラーの一般式は、Fig. 2 の如くである。

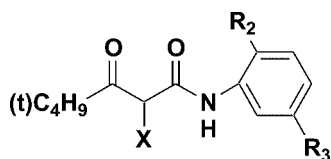


Fig. 2 General structure of yellow coupler for color paper

Fig. 2 以外の構造を有するイエローカプラーについても種々検討がなされているが、主に色素の堅牢性、殊に耐光性の観点から、Fig. 2 以外の可能性は極めて少ないと考えざるを得ない。そこで、R₂、R₃およびXを種々変化させて検討を行った。

3.2 合成

Fig. 3 に今回合成したイエローカプラーの構造を示す。Cp10 および 11 が今回新規に合成した化合物である。従来より、R₂がクロロ原子、メトキシ基のものについては広く研究されてきたが、Cp10 および 11 のように R₂ にバラスト基を有する化合物については、あまり検討させていなかったようである。

Cp	R ₁	R ₂	X
1	-OCH ₃	-CO ₂ C ₁₈ H ₃₃	A
2	-OCH ₃	-CO ₂ C ₁₈ H ₃₃	B
3	-OCH ₃	-CO ₂ C ₁₈ H ₃₃	C
4	-OCH ₃	-NHCOC ₁₇ H ₃₅	A
5	-OCH ₃	-NHCOC ₁₇ H ₃₅	B
6	-OCH ₃	-NHCOC ₁₇ H ₃₅	C
7	-OCH ₃	-NHCOC ₁₁ H ₂₃	A
8	-OCH ₃	-NHCOC ₁₁ H ₂₃	B
9	-OCH ₃	-NHCOC ₁₁ H ₂₃	C
10	-OC ₁₈ H ₃₇	-Cl	A
11	-OC ₁₈ H ₃₇	-Cl	B

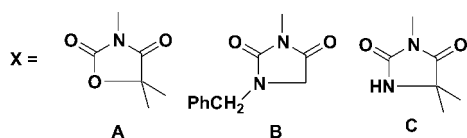
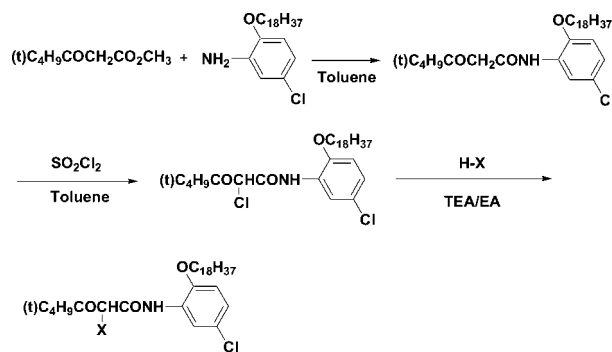


Fig. 3 Chemical structures of yellow couplers

また、新規に合成した Cp10 および 11 の合成ルートを Scheme 1 に示す。



Scheme 1 Synthetic pathway of yellow couplers

3.3 カップリング速度

今回合成したカプラーの発色性をカップリング速度 (logk) を測定して評価した。測定は、Tong らの方法に準じて¹⁾、Fig. 3 に示すカプラーを高沸点溶媒としてジオクチルフタレートを用いてゼラチンを含む水溶液に超音波分散させ、発色現象主薬として4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン (CD-3) を用いて行った。また、これらのカプラーの酸解離定数 (pKa) を測定し、logk との相関関係を調べた。結果を Fig. 4 に示す。

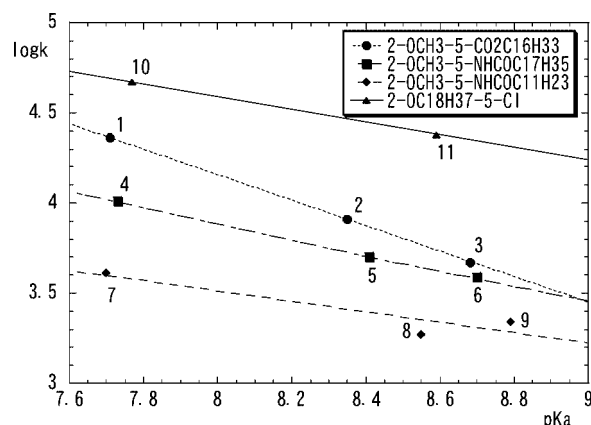


Fig. 4 Relationship between logk and pKa

これらのイエローカプラーは、pKa が低い程、logk が高くなり、興味深いことに、アニライド部の構造によって、そのラインが異なっていることが判る。

今回新規に合成した2-アルコキシ-5-クロロアニライド構造を有するイエローカプラー (Cp10,11) が高いカップリング速度定数を有し、優れた発色性を有していることが判る。

次に、Cp1,4,7 および 10 の分配係数を分子軌道計算によって算出 (clogP) し、logk との相関関係を調べた。

結果を Fig. 5 に示す。

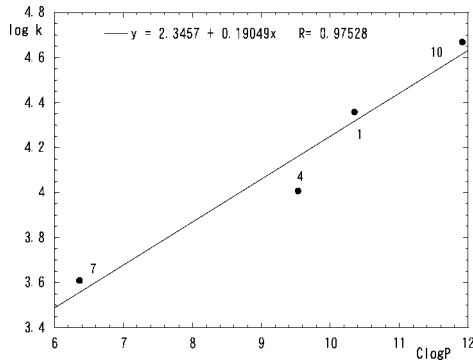


Fig. 5 Relationship between cLogP and logk

Fig. 5より、clogP が高く、即ち疎水的な方が、logk の値が高くなっていることが判る。詳細については、今後の検討が必要であるが、発色現象主薬のオイル中への分配が関与しているものと考察している。

3. 4 分光吸収特性

上記カプラー1, 4, 10および比較カプラー12をCD-3とカップリング反応させ、アゾメチン色素(1-Dye, 4-Dye, 10-Dye, 12-Dye)に誘導して、酢酸エチル溶液中での分光吸収スペクトルを測定した。

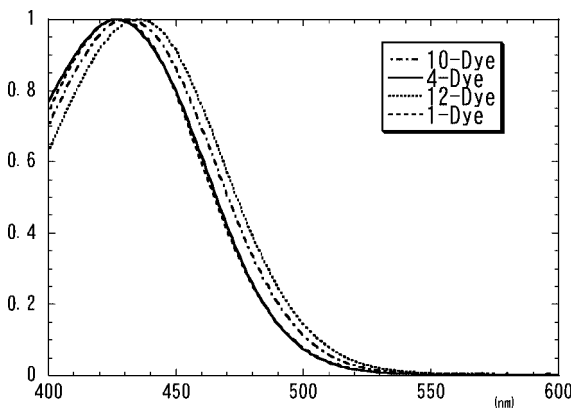


Fig. 6 Absorption spectra of yellow dyes

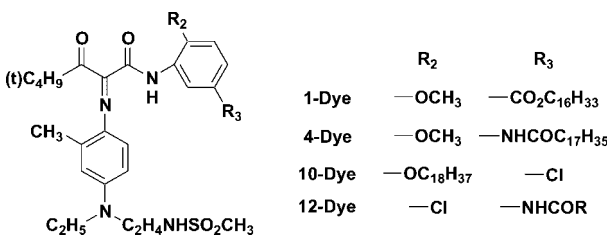


Fig. 7 Chemical structures of yellow dyes

Fig. 6 に示したように、10-Dye は、1-Dye および 4-Dye に比べて若干長波なもの、12-Dye に比べて短波であり、イエロー、殊にレモンイエローの色再現性に優れており、良好な分光吸収特性を有していることが判る。

3. 5 脱クロロホルム適性

次に今回検討したカプラーの脱クロロホルム適性について述べる。脱クロロホルム適性は、対応する4当量 Y カプラーの溶解度を指標とすることができるので、4当量カプラーの溶解度を評価した。

当社の従来の4当量 Y カプラーである 4H はクロロホルムに対してはある程度の溶解性を有するものの、酢酸エチル (EA) に対しては溶解度が極めて低いことが判る。これに対して、今回新たに検討した4当量 Y カプラーの 10H は極めて高い溶解度を有している。

尚、1H, 4H および 10H はそれぞれ Cp1, 4 および 10 の対応する4当量 Y カプラーを表す。

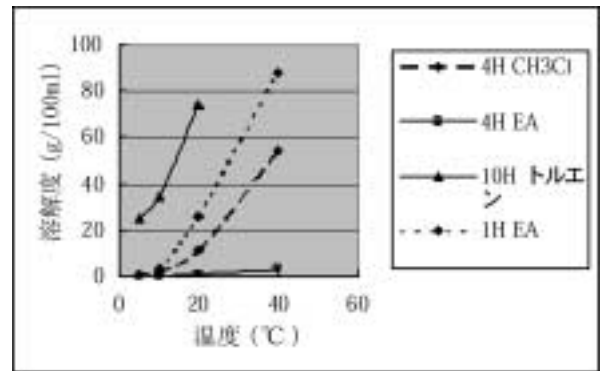


Fig. 8 Solubilities of 4-equivalents of yellow couplers

3. 6 構造の最適化

さて、ここまで今回新たに合成した Cp10 および 11 のカップリング速度、分光吸収特性、脱クロロホルム適性等の基本特性について、述べてきた。今回検討した2-アルコキシ-5-クロロアニライドタイプの Y カプラー (Cp10 および 11) が、これらの点で高いポテンシャルを有していることが、理解頂けたと思う。しかしながら、前述したようにイエローカプラーに要求される項目は多岐に渡っており、これらを総合的に満足する必要がある。Cp10 および 11 の場合、カプラーの低分子量化および析出耐性の点でさらに改良が必要であった。

そこで、2-アルコキシ-5-クロロアニライドタイプの Y カプラーについて、これらの観点を盛り込み最適化を行った。最適化を行った構造を、これまでの当社のイエローカプラーと共に、Fig. 9 に示す。

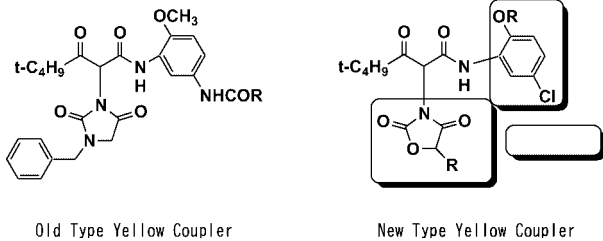


Fig. 9 Chemical structure of new type yellow coupler

分子量は、従来から約 20%の低減が図られ、また Cp10 では課題であった析出耐性についても大きく改善された。

3.7 ネガ用カプラー

今回検討した 2-アルコキシ-5-クロロアニリドタイプの Y カプラーをネガ用カプラーに展開する際、最も課題となるのは、分光吸収特性であった。

即ち、従来のネガ用イエローカプラーに本タイプを適用した場合に、色調が短波すぎるという課題があった。

そこで、Fig. 9 に示すように p-メトキシベンゾイル基を無置換ベンゾイル基に構造を変化させることによって、吸収を長波化させ課題を克服した。

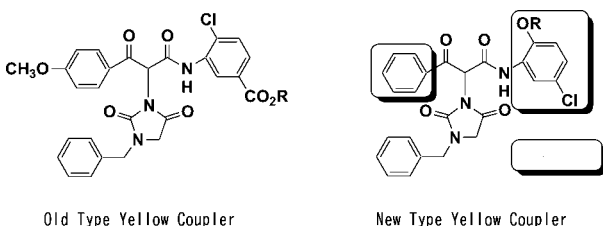


Fig.10 Chemical structure of new type yellow coupler

4 まとめ

以上のように、今回我々は、製造プロセスにおいてクロホルムを全く使用しない新規なイエローカプラーを開発することに成功した。本イエローカプラーの特徴は、2-アルコキシ-5-クロロアニリドをその部分構造に有し、高いカップリング活性および対応する 4 当量カプラーが高い溶解性を有することである。

この高い溶解性は、従来の当社の 4 当量イエローカプラーのそれを大きく凌駕するものであったため、結果的には、イエローカプラーの生産性を大きく向上することも可能となり、大きなコストダウンを併せて達成することができた。

今回開発した技術は、コニカカラー QA ペーパータイプ A7、コニカカラーリバーサルフィルム SINBI シリーズ、およびコニカカラーネガフィルム New Centria 400,800 に搭載され、これらの品質向上に貢献すると同

時に、コストダウンおよび環境にやさしい製品づくりの一役を担うことができた。

最後に、これらの開発に際して、ご協力頂いた、CI カンパニー IC 事業部 CM 開発 C、同 PM 事業部 PM 開発 C ならびに(株)コニカケミカル静岡事業場技術部の皆様にこの場をお借りして、深く御礼申し上げます。

●参考文献

- 1) J.K.Tong et.al.,J.Am.Chem.Soc.,p583,79(1957)
- 2) Konica technical report p13,14(2001)
- 3) Konica technical report p9,14(2001)