

医療用 X 線フィルム及び印刷製版用フィルムにおける機能性素材の開発

The Development of New Materials for Medical X-ray Films and Graphic Imaging Films

三浦紀生*
Miura, Norio

大西明*
Onishi, Akira

駒村大和良*
Komamura, Tawara

In the past few years, we have developed several kinds of new materials which have contributed greatly to the improved performance of medical x-ray films and graphic imaging films. In this paper, we discuss the process and the results of the development of four such new materials: integrated cross-over light cutting dyes for medical orthochromatic x-ray films, dyes for antihalation undercoat, hydrazine nucleators, and amine co-nucleators of graphic imaging films.

1 はじめに

我々は、この3～4年間、医療用 X 線フィルム及び印刷製版用フィルムの性能を飛躍的に向上させる機能性素材の開発に成功し、そのいくつかを実用化してきた。この報告の中では4つの新規な機能性素材を取り上げて開発プロセス及び技術的成果について概説する。

2 開発の概要

COC (クロスオーバーカット) 染料

医療用 X 線オルソフィルムにおいてはクロスオーバー光をカットすることにより鮮鋭性が改良され、画質が飛躍的に向上することが知られている。我々は新規な COC 染料を開発し、鮮鋭性を大幅に改善した。

AHU (下引き層アンチハレーション) 染料

印刷製版用各種フィルムにおいて、支持体やハロゲン化銀によるハレーションは鮮鋭性を著しく劣化させ、網点の再現性を大きく損なう原因となる。我々は新規な AHU 染料を開発し、この問題を解決した。

ヒドラジン造核剤

印刷製版用各種フィルムにおいてはオリジナル原稿の高い再現性が求められる。我々は拡散性、造核現像活性を最適に制御した新規ヒドラジン造核剤を開発し、網点品質の向上及び高感度化に大きく寄与した。

アミン造核促進剤

ヒドラジンの造核現像活性を最大限に引き出すためには最適な造核促進剤が必要である。我々は、新規なアミン造核促進剤を開発し、課題を克服した。

3 COC (クロスオーバーカット) 染料

医療用 X 線オルソフィルムは、支持体の両面に乳剤が塗設されており、蛍光増感紙と組み合わせて使用される。

X 線照射された増感紙は、メインピーク 545nm の蛍光を発光しフィルムを露光する。露光面の入射光が、ペー

* 感材開発統括部 3 G

スを横切って (クロスオーバー) 支持体裏面の乳剤を感光すると画像にボケが生じ鮮鋭性を劣化させる。COC 染料は、乳剤下層に染料層として設けられ、クロスオーバー光を低減させて鮮鋭性を改善し、高画質化に必須な技術である^{1,2)}。

COC 染料には下記(1)、(2)の特性が要求される。

- (1) 染料層に完全に固定化され、545nm 付近に高い吸光度を有して効率的にクロスオーバー光を吸収すること
- (2) 迅速処理時に速やかに消色・流出し、処理後に残色汚染のないこと

染料の固定化には、酸性～中性で水不溶性で、アルカリ領域で可溶性となるように pKa を最適化したカルボキシル基を有する染料を固体微粒子分散体として添加する技術が知られており^{3,4)}、COC 染料の固定化技術に採用することを考えた。

まず我々は、染料の固定化と消色・流出を両立させるために、カルボキシル基を導入した染料で分子量をできるだけ小さくすることを考え、Dye-1 の染料を検討した。

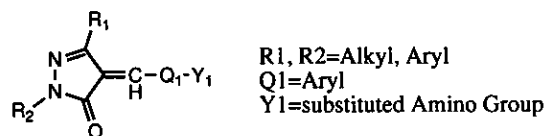


Fig.1 Dye-1 の構造

しかし、染料が固定化されることは確認されたが、フィルム中では 545nm にほとんど吸光度を有さず、短波なスペクトルとなり、また脱色も不完全で、COC 染料として大幅な改良が必要であることがわかった。

我々は、染料の各置換基の機能を分離して捉え、下記の考え方で性能向上をはかった。

(a) 染料の迅速な消去のためには、処理時に流出させ

る以外に処理液成分で消色させることが考えられる。R1基を変更して、現像液に含まれる亜硫酸ナトリウムの求核付加反応で共役鎖を切断して染料を消色する反応を促進する。

- (b) 染料の固定化とアルカリ溶解に必要なカルボキシル基は、染料の共役系に影響の少ないR2基に導入する。
- (c) フィルム中の吸収スペクトルに関しては、アリアル基Q1をより安定な分子間配向を持つと考えられるヘテロ環Q2に変更して長波長化をはかる。
- (d) 染料の固定化と消色・流出のバランスは、置換アミノ基Y1で調節する。

この方針から、まずFig. 2に示すDye-2のR1に電子吸引性基(EWG)を導入することにより迅速な消色が達成された。

次に、Q2で示すヘテロ環(Het1、Het2、Het3)を導入した各染料は、メタノール溶液中ではDye-1(Q1=Aryl)よりもむしろ短波長側の吸収極大を有するが、固体分散添加したフィルム中では著しく長波長シフトしてシャープな吸収を示した。溶液中の λ_{max} とフィルム中の λ_{max} の関係をFig. 3に示す。Het1を導入した染料は、望ましい領域の吸収特性を有することがわかった。

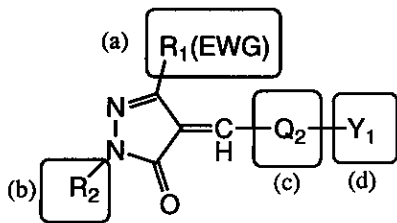


Fig. 2 Dye-2の構造

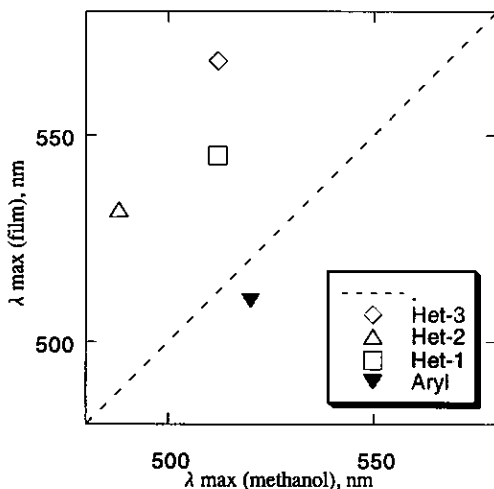


Fig. 3 Dye-2のスペクトル特性

さらに、ヘテロ環(Het1)上の置換アミノ基Y1で、染料の親水性を劣化させずに分子量を増加させ、染料層での固定化と処理時のフィルムからの流出のバランスを確保して最適化することにより、増感紙メインピークにマッチした吸収特性を有するDye-3に到達した⁵⁾。Fig. 4にフィルム中の吸収スペクトルを示す。Dye-3により目標をすべて満足するCOC染料を開発することができた。

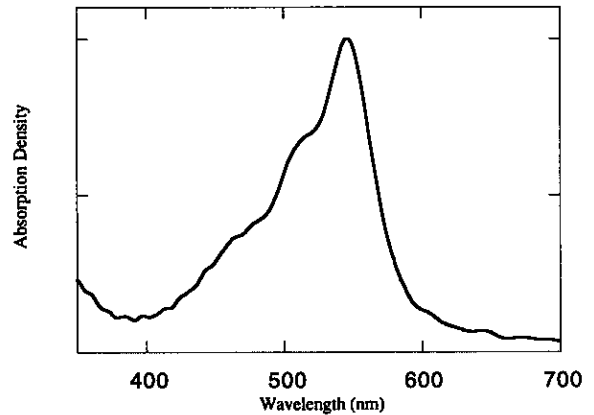
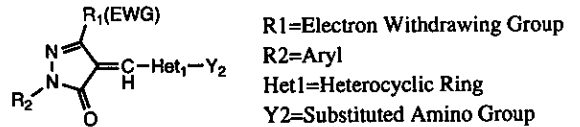


Fig. 4 Dye-3の構造とスペクトル特性

4 AHU (下引き層アンチハレーション) 染料

印刷製版に用いられるスキャナーフィルムは、レーザー光で露光され、プリプレス工程に用いられるデジタル対応化した超硬調感材である。AHU染料は、乳剤下層に位置して、ベース界面で生じるハレーションを防止することにより網点再現性を改善する素材である。スキャナーフィルムはレーザー光源波長に対応した各種の感材があるが、我々は今回633nm、670nmの2波長の光源で使用されるスキャナーフィルム用の染料の開発を行った。

AHU染料には、2つの光源に対応するように2山でブロードな吸収特性が要求され、また処理後に残色汚染のない迅速処理適性も必須である。

我々は、前項で述べた染料(Dye-2: Q2 = Het3)の大きな長波長シフトに注目した。この染料の特性を生かしてシアン領域までの長波長化の検討を行った。

Dye-2(Q2 = Het3)からメチン鎖を延長したトリメチン染料を考えたが、約100nmの長波長化には不足であると思われた。このトリメチン染料をドナー/アクセプター型と捉えると、アクセプター性を強めることで長波長化が可能であると考えられた。そこで、R1に電子吸引性基(EWG)を有するピラズロン母核の α 位メチン基

にさらに電子吸引性基 (EWG) を導入して、染料母核のアクセター性を強め分子内の局在化をはかった。

その結果、Fig. 5 に示した Dye-4 で、600-700nm の波長領域をカバーする固体分散染料を見出すことができた。

Fig. 5 にフィルム中の吸収スペクトルを示した。2 波長の光源にジャストフィットした吸収特性であることがわかる。また短いメチン鎖 (トリメチン) でシアン染料が開発でき、迅速消色・流出の点でも非常に有利であった。

Dye-4 より目標をすべて満足する AHU 染料を開発することができた。

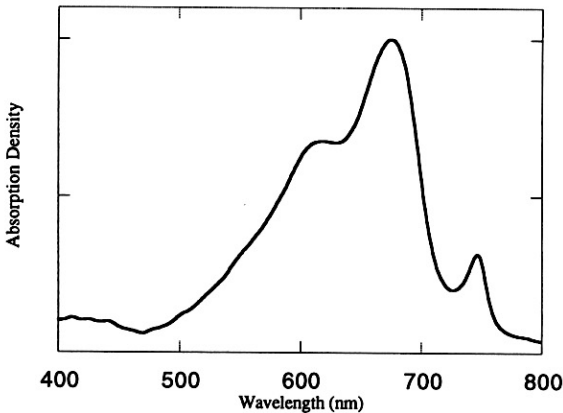
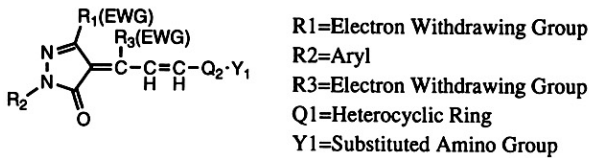


Fig. 5 Dye-4 の構造とスペクトル特性

5 ヒドラジン造核剤

印刷製版用各種フィルムに用いられる処理システムとして当社では、テトラゾリウム化合物による選択現像技術を進展させて開発した「New RST システム」を発表している⁶⁾。しかし、近年低 pH 領域でも硬調化できるヒドラジン造核剤の伝染現象を利用した処理システムが広く普及してきており、当社でも安定な仕上がりによる高い生産性と、地球環境に配慮した低補充システムである「Ecostige システム」を展開している⁷⁾。ヒドラジン造核剤は硬調化素材におけるコア・テクノロジーであり現在なお各社で熾烈な開発競争が繰り広げられている。

ヒドラジン化合物による造核現象は、伝染現象を用いる特性上、高感度化を図ると、画像拡大等の影響で網点の再現性が劣化する傾向にある。我々はこのジレンマの解決を図るために検討を重ねた。検討のベースとなったヒドラジン造核剤(1)の構造を Fig. 6 に示す。

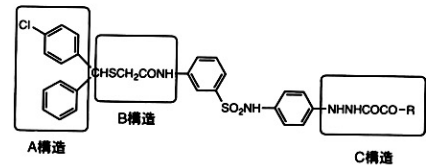


Fig. 6 ヒドラジン造核剤 (1) の構造

高感度化と網点再現性を両立させる手段として以下の 2 点を考察した。

(1) 高感度化

B 構造が高感度化の鍵を握っていると捉え、B 構造の中心の S 原子の電子密度の向上と周囲の立体障害 (主に A 構造のフェニル基) の排除を分子設計に反映することを検討した。

(2) 網点再現性

ヒドラジン造核剤分子の感材中での拡散を押さえることで画像拡大を防止し、網点再現性を向上できうと考えた。そこで A 構造のバラスト部に着目し、アルキル基への変換による疎水化と耐拡散性向上を検討した。

検討の結果、B 構造において S 原子とカルバモイル基の間隔を炭素原子 2 個分とすることで最も高感度化できることが判明した。予想に反して 3 以上にした場合、感度が低下した。また A 構造においてシクロアルキル基を導入したものが、感度、網点再現性において最も良好な結果を得た。分子量をさらにアップしたものは感度が低下し、好ましくなかった。開発したヒドラジン造核剤(2)の構造を Fig. 7 に、感度と網点再現性の関係を Table 1 に示す。

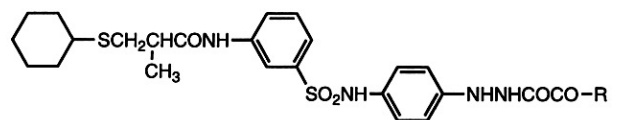


Fig. 7 ヒドラジン造核剤(2)の構造

Table 1 感度と網点再現性の関係

構造	相対感度	相対網点品質
	± 0	± 0
	+0.1 0	+0.1 0
	+0.3 0	+0.2 5
	+0.0 7	+0.2 0

ヒドラジン造核剤(2)は、「Ecostige システム」における各種のフィルムに適用することができたが、感度に関しては未だ満足するレベルとは言い難く、我々はヒドラジン造核剤のさらなる高活性化を目指して検討を重ねた。



Fig. 10 アミン造核促進剤 (1) の構造

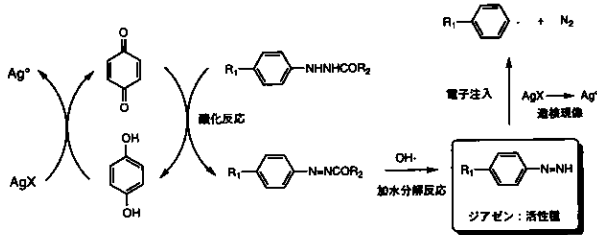


Fig. 8 ヒドラジン造核剤の反応メカニズム

Fig. 8 に示すように、ヒドラジン造核剤の活性を向上させるためには、ヒドラジン造核剤の活性種であるジアゼンを生成する過程での酸化反応あるいは加水分解反応の速度を高めて、活性種を単位時間あたり高濃度に発生させることが必要である。我々はC構造部に着目し、ブロック基であるオキザリル基 (EWG) をより加水分解活性である強い電子吸引性の基に変えることにより (Fig. 9) ヒドラジン造核剤の活性を飛躍的に向上させることができた。

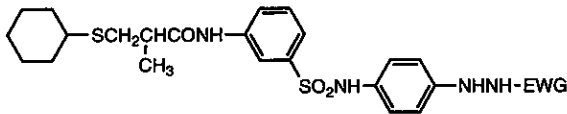


Fig. 9 ヒドラジン造核剤(3)の構造

6 アミン造核促進剤

ヒドラジン造核剤の活性を最大限に引き出すためには最適なアミン造核促進剤が必要である。アミン化合物の促進機能は以下のように考えられている。

- (1) ヒドラジン造核剤と現像主薬酸化体とのクロス酸化速度の向上
- (2) フェニルラジカルをトラップし、造核現像活性種であるジアゼンの失活を防止

特に重要なのは(2)であると考えられている。我々はラジカルトラップ能力の観点からいくつかの3級アルキルアミン化合物に注目して詳細な検討を行なった。

その結果、Fig. 10 に示す環状3級アミン(1)が最も優れた造核現像促進効果を示すことがわかった。

しかし、この構造では拡散性、揮発性が高すぎるため現像液に流出、蓄積して現像性の変化を引き起こしたり刺激臭が発生するなどの重大な問題を抱えていることがわかった。さらに活性の点でも、もう1段の向上が要求されていた。我々は、活性を落とさずに耐拡散性を向上させるためにはビス型とすることが好ましいと考察した。検討の結果、Fig. 11 に示すアミン(2)を用いることにより優れた造核促進効果を発現することがわかった。さらに現像液への蓄積性、刺激性も大幅に低減することができた。



Fig. 11 アミン造核促進剤(2)の構造

7 まとめ

医療用 X 線フィルム及び印刷製版用フィルムに用いられる機能性素材について概説してきた。感光材料開発における最も重要な課題である高画質化と高感度化に大幅に寄与する材料の開発をいくつか成功させることができた。今後もさらなる性能向上を目指して新規素材の開発に注力していきたい。

●参考文献

- 1) 佐久間晴彦: Konica Tech. Rep., 8, 45 (1996)
- 2) 西脇州: Konica Tech. Rep., 9, 117 (1996)
- 3) USP 4, 092, 168
- 4) WO 88/04794
- 5) 特開平 6-175286、USP 5, 340, 707
- 6) 神国夫: 日本印刷学会誌, 24 (4), 24(1987)
- 7) 伊藤博英: 1997 年度日本印刷学会予稿集 173 頁