

# 高性能, 高堅牢, 昇華転写 (D2T2) 方式用色素の開発

御子柴 尚\*

## Development of High Performance and High Light-fast Dyes for D2T2 System

Hisashi MIKOSHIBA\*

### Abstract

We have developed a three primary color dye set for D2T2 (Dye Diffusion Thermal Transfer) systems, featuring good transfer nature, high color purity as well as light fastness, etc.

As the yellow dye, we chose an aminopyrazole azo dye (APA-dye), which has excellent transfer nature, high light-fastness and color purity. It was found that introduction of an electron-withdrawing group into an APA-dye can improve light fastness and also optimize the absorption maximum wavelength.

As the magenta dye, pyrazolotriazole azomethine dye (PT-dye) was chosen, which is used in photographic color printing papers. We have found that, with the higher oxidation potential of a PT-dye, the higher is its light fastness, and further that its bulkiness positively correlates with light-fastness. Practically useful light-fast PT-dyes were developed by the application of the know-how on the magenta dyes for photographic color paper with respect to the light stabilization mechanism with consideration of the difference in the two systems.

As the cyan dye, phenol indoaniline dyes (PI-dyes) were chosen, which are also used in photographic color printing papers. By optimizing the substituent group of the acyl group in the coupler part of the phenol indoaniline dye, we have developed a cyan dye with excellent light-fastness.

### 1. 初めに

昇華転写方式 (D2T2 方式: Dye Diffusion Thermal Transfer system の略: 以後, D2T2 方式と表記する) は, 今日非常に普及した, 簡便, 高精彩のフルカラー画像形成法であり, 家庭用カラープリンター, 店頭即時用プリンター, ID カード作製機, アミューズメント用プリンターなどに採用されている<sup>1)</sup>。当社は, D2T2 プリンターの黎明期から本方式に使用される画像形成用色素の開発, 実用化を行ってきた<sup>2)</sup>。現在は, 色素自体の外販を目的として色素の開発を継続している。

当社の D2T2 用色素は, 銀塩写真の技術を活かし, D2T2 方式用に発展させたもので, 数々の特長を有している。本報告では, 当社色素の科学技術的な背景, 特長, 開発時に見出した知見について解説する。

### 2. D2T2 方式

#### 2.1 D2T2 方式の画像形成原理

D2T2 方式の熱転写の原理を示す<sup>1)</sup> (Fig. 1)。色素とバインダーとから成る色素供与層を, 薄手のシートに塗設したインクシートと, 転写してくる色素を受容するポリマーから成る受像層をシート上に塗設した受像紙を重ね合わせ, インクシートの背面からサーマルヘッドを当てて熱を印加する。サーマルヘッドの発熱により, 色素供与層, 色素受像層ともに高温になり, 色素の拡散係数が急激に増加し, 色素の濃度勾配をドライビングフォースとして, 色素が分子状態で色素供与層から色素受像層へ熱拡散転写する。

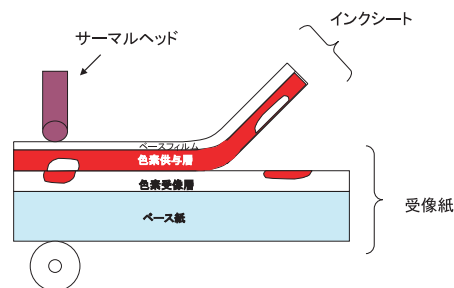


Fig. 1 Image formation in D2T2 System.

本誌投稿論文 (受理 2007 年 1 月 18 日)

\*富士フイルム (株) R&D 統括本部

有機合成化学研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*Synthetic Organic Chemistry Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

## 2.2 D2T2用色素に求められる機能と物性

上記の記録メカニズムから、優れたD2T2用色素として要求される性能項目を以下に挙げる。かっこの中は、関連する色素の物性である。

- ① 画像濃度が高いこと（熱転写性）
- ② 画像形成時間が短いこと（熱転写性）
- ③ 画像がボケないこと（定着性）
- ④ 画像の保存性に優れること（光，熱堅牢性）
- ⑤ 高彩度（分光吸収特性）
- ⑥ インク化適性（溶解性）

これらの要求項目を、高いレベルで満足する3原色の色素の開発が必要とされている。必要とされる物性をすべて満足させることは簡単ではない。例えば、熱転写性を向上させる目的で色素の分子量を低下させた場合、画像の定着性は低下する傾向にある。本報告では、紙面の制限があり、すべての項目に関して報告することができない。今回は特に、上記の中でも達成が困難であり、中心的な議題となっている色素の光堅牢性に焦点を当てて報告する。

## 3. 当社D2T2用色素の開発

当社の開発した3原色（イエロー，マゼンタ，シアン）の色素に関して、順に解説を行なう。3原色の色素の外観，構造（一般式），酢酸エチル中の希薄溶液での吸収特性を示す<sup>2)</sup> (Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4)。



Fig. 2 Appearance of the Fuji dye sets for D2T2 system.

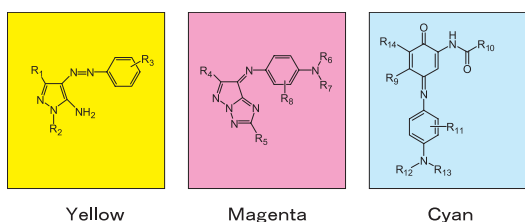


Fig. 3 Chemical formulas of the Fuji dyes for D2T2 system.

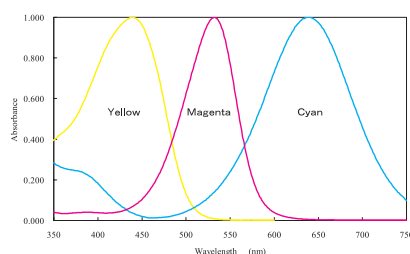


Fig. 4 Absorption spectra of the Fuji dyes for D2T2 system (ethyl acetate solution).

## 3.1 イエロー色素の開発

D2T2用の色素のイエロー色素として、アゾ系，メロシアン系，キノフタロン系，ジシアノスチリル系が上市されている<sup>1)</sup>。イエロー色素は共役系が短いため、一般的な傾向として、マゼンタおよびシアン色素と比較してモル吸光係数が低く、十分な転写濃度を得ることがむずかしい。そのため、高い転写濃度を得るためには、熱転写性が高いことが重要である。

われわれは、アゾ系色素に属するアミノピラゾールアゾ (aminopyrazole azo) 色素 (以後、APA-色素と略す) を選択した (Fig. 5)<sup>3)</sup>。イエロー領域に吸収を有するアゾ色素は種々の構造の色素が知られているが、それらの中でも、APA-色素は長波側の吸収帯のすそ引きがシャープで優れており、また、熱転写性も優れている。開発の課題は、吸収極大の長波長化と光堅牢性の両立であった。

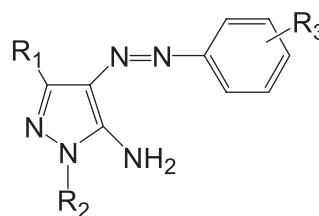


Fig. 5 Chemical formula of the Fuji yellow dye for D2T2 system.

### 3.1.1 APA-色素のp-位の置換基と吸収極大波長の関係

まず、APA-色素の構造と吸収特性の関係を検討した。APA-色素のジアゾ成分の置換基 (G) と酢酸エチル希薄溶液中での吸収極大波長の関係を示す (Fig. 6)。横軸は、置換基の電子的性質の尺度としてHammettの置換基定数 $\sigma_p$ 値を用いた。APA-色素のジアゾ成分上の置換基が電子吸引性であるほど、吸収極大波長が長波長化する。最も電子吸引性が大きなニトロ基 (-NO<sub>2</sub>) を選択すれば、APA-色素はイエロー色素として最適な波長まで長波長化することがわかった。

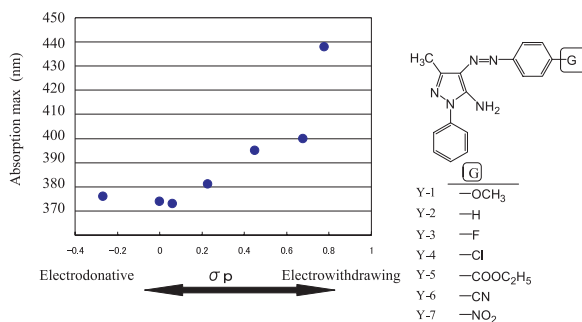


Fig. 6 Absorption maxima of APA-dyes in ethyl acetate.

### 3.1.2 p-位の置換基と光堅牢性の関係

APA-色素のジアゾ成分上の置換基と転写画像の光堅

牢性の関係を検討した (Fig. 7)。必ずしも相関は良くないが、ジアゾ成分上の置換基の電子吸引力が大きいほど、光堅牢性が高くなる傾向があることがわかった。光褪色反応が、酸化的反応であるためと考えている。

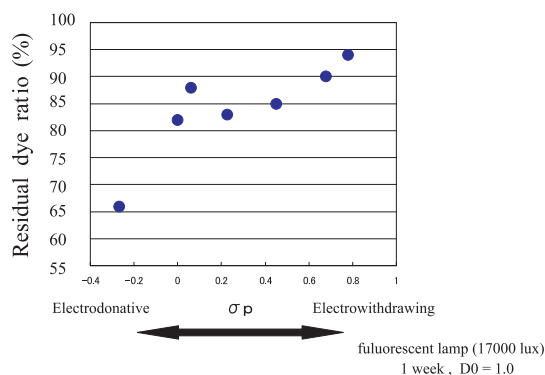


Fig. 7 Light-fastness of APA-dyes.

### 3.1.3 APA-色素の実用化

以上の検討から、ジアゾ成分の置換基としてp-ニトロ基を選択すれば、幸運なことに色素の吸収極大の最適化と高い光堅牢性を両立できることがわかった。さらに、溶解性、転写性も加味して、ほかの置換基の最適化を行ない実用色素を選定した。D2T2方式では、複数の色素の混合によるインクシート中からの色素の析出防止や、複数の色素の混合比の選択による色味の微調整が行なわれる。そのため、複数のAPA-色素を開発、実用化している。

## 3.2 マゼンタ色素の開発

D2T2用マゼンタ色素として、ヘテロアゾアニリン系色素、アントラキノン系色素が知られている<sup>1)</sup>。われわれは、銀塩写真で培った技術を活かし開発を行なうことにした。D2T2用マゼンタ色素として、当社カラー印画紙で実用化されている吸収波形がシャープなピラゾロトリアゾールアゾメチン (pyrazolotriazole azomethine) 色素 (以後、PT-色素と略す) を選択した<sup>4), 6)</sup>。PT-色素の構造を示す (Fig. 8)。

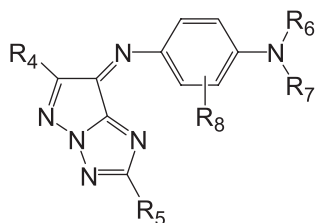


Fig. 8 Chemical formula of the Fuji magenta dye for D2T2 system.

カラー印画紙では、感光材料に含有されているカプラーと、処理液に含有されているカラー現像主薬がカラー現像工程で発色反応を起こし、その結果、PT-色

素を形成する (Fig. 9)。そのため、銀塩写真では、カプラー部、主薬部とも発色反応における反応性を付与するために大きな制約があり、PT-色素の構造は限定されている。一方、これに対して、D2T2方式では、予め、カプラーと現像主薬を反応させて製造したPT-色素自体を利用する。従って、銀塩写真の場合とは異なり、D2T2方式でのPT-色素は、分子設計の自由度が広がる。この自由度を原資に、性能向上を図ることにした。

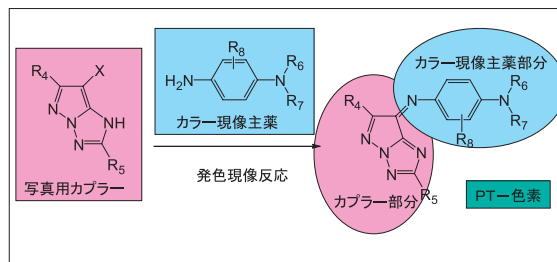


Fig. 9 Formation of a PT-dye via chromogenic development in photographic color printing paper.

### 3.2.1 光堅牢性の向上

銀塩感光材料で用いられている単純な構造のPT-色素について、D2T2方式での評価を行なったところ、優れた転写性を示した。しかし、光堅牢性は予想外に低いものであった。そのため、PT-色素の実用化には、光堅牢性の改良が最大の課題となった。

#### (1) PT-色素の酸化電位と光堅牢性の関係

まず、PT-色素の酸化電位と光堅牢性の関係について検討した。構造の点で多様な置換基を有する多数のPT-色素を合成し (Table 1)、その光堅牢性を評価した。そして、PT-色素の酸化電位とD2T2受像紙上での光堅牢

Table 1 Structure of the PT-dyes Investigated in the Study.

Dye No.	R4	R5	R6	R7	R8 <sup>*)</sup>
M-1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
M-2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>
M-3	-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H
M-4	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOOCH <sub>3</sub>	-H
M-5	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-H
M-6	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-H
M-7	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-H
M-8	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-H
M-9			-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-H
M-10	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-F
M-11	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-NHCOOCH <sub>3</sub>
M-12			-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CN
M-13			-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-H

\*) : アゾメチン基のo-位に置換している。

性の関係をまとめた (Fig. 10)。その結果、酸化電位が貴である色素ほど光堅牢性が高いことがわかった<sup>5)</sup>。このことは、受像紙中のPT-色素の光褪色反応が酸化的な反応であることを示唆しており、カラー印画紙中で生成するPT-色素が酸化的な褪色であることを示唆する報告と合致している<sup>6)</sup>。色素の酸化電位を向上させるためには、現像主薬部分に電子吸引性基を導入することが有効であった<sup>5b)</sup>。しかし、電子吸引性基の導入は、吸収極大波長の短波長化を招いた。そのため、短波長化を打ち消すためにカプラー部分 (R<sub>4</sub>) にフェニル基を導入することによって、所望の吸収極大波長へ調整することができた<sup>8)</sup>。

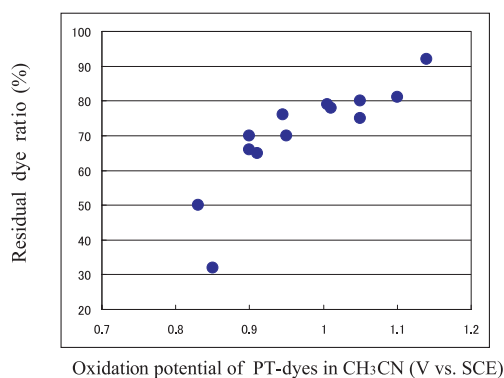


Fig. 10 Relationship between the light-fastness and oxidation potential of PT-dyes (on the image-receiving sheet, exposed to a fluorescent lamp (17000 lux) for 1 week at D<sub>0</sub> = 1.0).

## (2) PT-色素の立体障害性と光堅牢性の関係

D2T2方式における、PT-色素の置換基の立体障害の程度と光堅牢性について検討した。その結果、相関が認められ、ほぼ同電位の色素間では、カプラー部置換基 (特にR<sub>4</sub>) の立体障害の程度が大きいほど、光堅牢性が高いことがわかった<sup>4)</sup>, <sup>5a)</sup>。

また、この検討の際、置換基がフェニル基である場合に、結合位のo-位に置換基を導入すると、吸収がシャープ化する現象を得た<sup>7)</sup>。われわれは、この知見を利用し、実用PT-色素のカプラー部の置換基として、嵩高く光堅牢性に優れ、吸収波形がシャープなo-塩化フェニル基を選択した<sup>8)</sup>。

### 3.2.2 PT-色素への光褪色防止剤連結の効果

カラー印画紙では、PT-色素専用の有効な光褪色防止剤が開発され、実用化されている (Fig. 11)<sup>6)</sup>, <sup>10)</sup>。われわれは、この知見をD2T2方式に応用することを目的に、受像層への光褪色防止剤の添加実験を行なった<sup>9)</sup>。しかし、褪色防止効果は低いものであった。これは、カラー印画紙では、光褪色防止剤とPT-色素とが高濃度で高沸点有機溶剤に溶けた油滴中に存在するのに対して、D2T2方式の受像層中では、色素と相互作用するに十分な量の褪色防止剤を添加できないためであると考えた。われわれは、簡単な構造の褪色防止基 (メトキシフェノキシ基) をPT-色素の分子内に共有結合で連結することを検討した (Fig. 12)。その結果、効率の良い

褪色防止効果が発現することを確認した<sup>9)</sup>。その後、詳細な検討から、褪色防止基の褪色防止効率は、①色素の酸化電位と褪色防止基の酸化電位の差が大きいほど高くなること、②色素部-褪色防止基間距離が短いほど褪色防止効率が高くなることを明らかにした。さらに、分光学的解析から、作用機序について考察を行なった<sup>9)</sup>。すでに、PT-色素の光褪色は色素励起2量体からの反応であることが提唱されている<sup>10)</sup>。D2T2方式においても、光褪色防止基連結PT-色素の場合も同様に、褪色防止基が励起2量体を消光することによって光褪色防止効果が発現していると考えている。

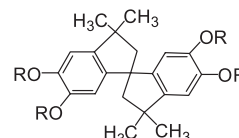


Fig. 11 Chemical formula of the light stabilizer for PT-dyes used in photographic color printing paper.

Dye No.	Ra	R5	Oxidative potential of LS-group in CH <sub>3</sub> CN *	Residual dye rate ** (%)
M-14	-H	-CH <sub>3</sub>	—	30
M-15	-H		> 1.8	32
M-16	-H		1.75	32
M-17	-H		1.25	85
M-18	-H		1.15	86
M-19		-CH <sub>3</sub>	1.25	86
M-20			1.25	87

L =

\*: V vs. SCE  
 \*\*: fulluorescent lamp (17000 lux) 1 week, D<sub>0</sub> = 1.0

Fig. 12 Effect of light stabilizing groups introduced in the dye molecule.

### 3.2.3 PT-色素の分子設計と実用化

これまでに述べたPT-色素の光堅牢性に関する知見を活かし、実用化PT-色素を開発した。実用化PT-色素の分子設計の考え方をまとめた (Fig. 13)。PT-色素の場合も、褪色防止基を導入したタイプと褪色防止基を持たないタイプを含め、複数の色素を実用化している。

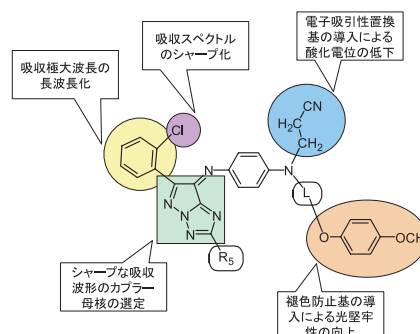


Fig. 13 Molecular design of PT-dye.

### 3.3 シアン色素の開発

シアン色素としては、主に、アントラキノ系色素、フェノールインドアニリン系色素、ナフトールインドアニリン色素が用いられている<sup>1)</sup>。われわれは、カラー印画紙で実用化されている、画像形成用シアン色素であるフェノールインドアニリン (phenol indoaniline) 色素 (以後、PI-色素と略す) をD2T2方式に展開する方針で開発に着手した<sup>11)</sup>。PI-色素の構造を示す (Fig. 14)。カラー印画紙のPI-色素とは異なり、大きな構造修飾が可能である点は、PT-色素の場合と同じである。

#### 3.3.1 PI-色素

PI-色素は、写真用カプラーの合成中間体を用いて短工程かつ安価に製造が可能であり、当社はバラエティー豊かな中間体を社内に保有しているといったメリットがある (Fig. 14)。PI-色素の技術課題は、①高い光堅牢性の確保、②多数の置換基 (R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>) の選択による溶解性、転写性の両立と、色相の微調整である。PI-色素の構造修飾を幅広く行ない、光堅牢性、吸収波形、溶解性など、特長のある多数の色素を開発した。

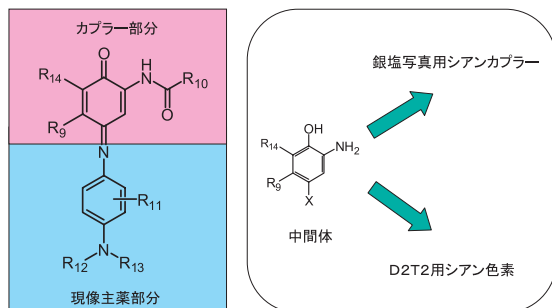


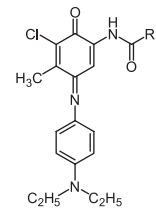
Fig. 14 Relationship among the Fuji cyan dye for D2T2 system, the cyan coupler and the dye resulting from chromogenic development thereof for photographic color printing paper.

#### 3.3.2 カプラー部の置換基の検討

写真用シアンカプラーの研究において、カプラー部6位の置換基 (R<sub>14</sub>) は、塩素原子であるものが、水素原子であるものと比較して光堅牢性が優れることが知られている。同様の検討をD2T2方式で行なったところ、D2T2方式でも同様の結果が得られたことから、PI-色素開発はカプラー部6位塩素原子置換型色素に絞り込んで開発研究を行なった。

カプラー部のアシル基は、PI-色素の吸収波形に大きく影響する。アシル基がアルキルカルボニル基であるPI-色素は、吸収極大波長が短波長であり、印刷色調の色再現に向く。また、アリールおよびヘテロ環カルボニル基のものは、吸収極大波長が長波長であり、写真の色調の色再現に適した吸収波長である (Fig. 15)。

カプラー部のアシル基の構造とPI-色素の光堅牢性について検討したところ、フリル基、ピリジル基のようなヘテロ環基が、光堅牢性に優れていることを見出した (Fig. 15)。



Dye No.	Rb	Absorption max* (nm)	Residual dye ratio**
C-1		636	91
C-2		638	91
C-3	-CH <sub>3</sub>	625	88

\*) in AcOEt

\*\*): fluorescent lamp (17000 lux)  
1 week, D0 = 1.0

Fig. 15 Light-fastness of IP-dyes.

#### 3.3.3 PI-色素の実用化

以上の技術的知見から、ユーザーの要望に応えるために分子設計を行ない、複数の色素を開発、実用化している。

## 4. まとめ

本報告では、フルカラープリンターとして普及が著しい、D2T2方式用の3原色色素に盛り込んだ技術、開発途上に見出した技術的知見について解説した。写真分野で培った分子設計技術、有機合成技術を活かし、新規なD2T2用色素を開発した。特に、カラー印画紙の色素技術は、D2T2方式との技術の類似性より、多くの知見を活かすことができた。一方、D2T2方式は、銀塩写真と異なり、化学変化させずに色素自体を転写させて使用するため、発色工程が必須のカラー印画紙のカプラー開発と比較し、色素分子設計の自由度が大きく、その自由度を原資として色素の性能向上を達成することができた。

社外ユーザーの要望に対応するため、化成品事業部と共同開発を行ない、特長ある多数の色素を開発し外販活動を行なっている。

富士フイルムは、写真技術で培った色素技術を他分野に展開し、ユーザーに満足していただける製品を提供し、社会に貢献し続けることができると確信している。

## 参考文献

- 1) a) 石津和紀. 日本写真学会誌. **68** (5), 357 (2005).  
b) 家重宗典, 坂本健司, 林雅史. 日本写真学会誌. **68** (5), 363 (2005).
- 2) フジックスビデオグラフィック VP-8000, 8100 シリーズのインクシート (1992年発売) に採用した。御子柴尚, 田中貢, 臼井英夫, 久保寺征一. 第9回色彩光学コウファレンス要旨集. 9-3 (1992年10月29, 30日, 日本青年館・中ホール)。

- 
- 3) 田中貢, 久保寺征一. 富士写真フイルム(株). 感熱転写材料. 特公平7-94182号. 1988-3-4.
- 4) 佐藤幸藏, 中峯猛, 久保寺征一. 富士写真フイルム(株). 感熱転写材料. 特公平7-94180号. 1987-9-3.
- 5) a) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 1997年度日本写真学会年次大会要旨集. C-31 (1997年5月27, 28日, アルカディア市ヶ谷).
- b) 田中貢, 久保寺征一, 御子柴尚. 富士写真フイルム(株). 感熱転写材料. 特許第2542921号. 1989-2-8.
- 6) a) 佐藤忠久. 日本写真学会誌. **52** (2), 162 (1989).
- b) 佐藤忠久, 川岸俊夫, 古館信生. 有機合成協会誌. **49** (6), 541 (1991).
- 7) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 富士写真フイルム(株). 感熱転写色素供与材料. 特許第2747848号. 1990-8-3.
- 8) 御子柴尚, 臼井英夫. 富士写真フイルム(株). 感熱転写色素供与材料. 特開平5-286268号. 1992-4-8.
- 9) a) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 2000年度日本写真学会年次大会要旨集. C25 (2000年5月22, 23日, 機械振興会館).
- b) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 日本写真学会誌. **63** (6), 322 (2000).
- 10) a) N. Furutani; T. Sato; K. Furuya; H. Naruse. Proceeding of the International IS&T East-West Symposium III. C-1 (1992).
- b) K. Furuya et. al.. J.Chem. Soc. Perkin trans.. **2**, 531 (1994).
- 11) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 富士写真フイルム(株). 感熱転写色素供与材料. 特公平7-94185号. 1988-10-5.

(本報告中にある“フジックス”は富士フイルム(株)の商標です。)