

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小尾直紀

本論文は、ピリジニウム塩を用いる新規な硬調画像形成技術に関するもので、全九章からなる。

第1章は序論で、研究の背景と目的、すなわちグラフィックアーツ用写真感光材料における硬調画像の必要性、既存の硬調画像形成技術、新規な硬調画像形成技術に関する研究の重要性などについて述べている。

第2章では実用硬調化技術であるリスシステム、ヒドラジン誘導体による造核現像システムおよびテトラゾリム塩誘導体による選択現像システムに関し、硬調画像の発現メカニズムを概説している。

第3章は、シアニン色素またはメロシアニン色素による硬調化作用の発見に関する。これら色素の存在下、ハロゲン化銀感光材料をメトールおよびアスコルビン酸を含む現像液で現像することにより、グラフィックアーツ用感光材料に適した硬調画像が形成された。特性曲線が二段階になる特異現象をもとに、硬調画像は色素による現像の促進・抑制という既知の現象ではなく、色素が造核反応等に直接関与して生じる可能性を見出している。

第4章はピリジニウム塩による硬調画像の形成に関する。ある種の色素が硬調化作用を示す事実（前章）の機構解明を目的に、複素環化合物をスクリーニングしたところ、構造が単純なピリジニウム塩に硬調化作用があった。モデル化合物として1-ベンジル-3-カルバモイルピリジニウムクロリド (BNA^+) および BNA^+ の二電子還元体 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH) を用いたところ、いずれの化合物も硬調画像を与えた。サイクリックボルタンメトリーから BNAH はメトールの酸化体に酸化されると推測しており、ピリジニウム塩による硬調画像形成では還元体のジヒドロピリジン誘導体が造核反応の中間体となることを明らかにし、硬調化メカニズムを提案している。また実用面の評価を行い、現行のヒドラジン造核現像システムと同等の写真感度、高品質な網点を得ている。

第5章では、表面潜像型と内部潜像型の乳剤を用い、BNAHによる造核反応の可能性について検討している。BNAHはヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムに酸化される時ハロゲン化銀結晶を還元し、カブリ核を形成した。これは前章で提案している反応機構に合う。カブリ核は、表面潜像型乳剤では結晶表面に、内部潜像型乳剤では結晶内部にできた。写真感度とカブリ度に相関があり、感度が高いほど造核によるカブリも高かった。以上より、BNAHによる造核はBNAH由来の造核活性種からハロゲン化銀結晶への電子注入によると結論している。

第6章では硬調画像形成における現像液中のホウ酸塩の役割を調べている。ホウ酸ナトリウムやフェニルホウ酸は硬調画像を与えたが、現像液のpHが同じ場合、炭酸塩やリン酸塩は与えなかった。以上の結果と、ホウ酸塩がカテコールなどジオールと錯形成する事実より、錯形成が硬調画像形成に関与してことを推定している。

第7章では、前章の結果をもとに、ホウ酸塩とアスコルビン酸の錯形成を分光学的手法で検討している。その結果、アスコルビン酸はホウ酸塩と錯形成するとわかり、平衡定数を求めている。アスコルビン酸の場合、3位・5位のヒドロキシル基と錯体を形成する可能性を見出している。

第8章はピリジニウム塩によるダイレクトポジ画像の硬調化に関する。ピリジニウム塩として1-ブチル-4,4'-ビピリジニウムプロマイド塩酸塩を用いた結果、これまで知られていない硬調なダイレクトポジ画像が得られた。写真特性およびサイクリックボルタンメトリーの結果を検討したところ、1-ブチル-4,4'-ビピリジニウムプロマイド塩酸塩は、露光時には塩酸塩の状態が存在するため電子吸引性化合物としてカブリ核を漂白(酸化)する一方、現像時には中和されて電子吸引性を失い、造核剤として機能すると推測している。

第9章では研究結果を総括し、残された課題についても述べている。

以上のように本研究は、グラフィックアーツ用写真感光材料に望まれる特性すなわち硬調画像形成につき、従来のシステムをしのぐ新規な物質系を見出して実用化につなげるとともに、反応メカニズムも詳細に解明したものであり、画像工学および工業物理化学の進展に資するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。