ドライイメージングフィルムへのゴム材料の適用

塚田 芳久^{*1}・都築 博彦^{*2}・吉岡 康弘^{*3}

Rubber Materials for Dry Imaging Films

Yoshihisa TSUKADA, Hirohiko TSUZUKI, Yasuhiro YOSHIOKA (Fuji Photo Film, 210, Nakanuma, Minamiashigara-Shi, Kanagawa, 250-0193, Japan)

Dry imaging film DI-HL (hereafter Film A) has been developed for a new medical imaging system that is distinguished from conventional film systems by digitization and no waste water. This film is produced with a water-based emulsion coating technology that is much eco-friendly. SBR latex is used for a binder of light-sensitive layer in Film A where images are formed of silver. This SBR latex was especially designed for Film A to give excellent image archivability in comparison with our old type SBR latex. Besides SBR latex, layer structures and image formation mechanism of Film A, and a water-based emulsion coating technology are described.

Key Words : SBR Latex, Dry Imaging Film, Image Archivability, Image Formation Mechanism, Water-based Emulsion Coating Technology

1. はじめに

医療用画像の分野において、従来の感光材料であるX線フィルムからは、アナログ画像情報が得られるのみであったが、富士コンピューテッドラジオグラフィー技術(FCR)などにより、X線画像情報のデジタル化は進行した。さらにX線投影像のみならず、コンピューター断層撮影(CT)や磁気共鳴画像(MRI)などにより、得られた断層像のデジタルデータの画像出力する機会も、ますます増加してきている。このように医療の現場では、デジタル情報の出力メディアとしてドライイメージングフィルムの重要性が高まっており、検査・診断になくてはならない存在となっている(図1)。

このようなデジタル化という観点だけではなく、感光材料を取り巻く状況は、環境という視点でも変化してきている。従来の湿式型の感光材料は、現像・定着・水洗という液による処理が必要なため、大量の廃液やその臭気といった問題を抱えていた。1993年の「廃棄物その他の投棄による海洋汚染

の防止に関する条約」付属書改訂を契機に、我が国では1996年1月1日から湿式写真材料の処理廃液の海洋投棄が全面的に禁止されることになり、写真処理液の使用量低減¹⁾、処理廃液の無害化技術の研究^{2, 3)}が数多く進められた。

このようなすう勢のなかで脚光を浴びることになったドライイメージングフィルムは、Minnesota Mining and Manufacturing社で発明されたものであり^{4, 5)}、有機銀塩

図1 デジタル化された医療用画像

を利用した処理液が不要な感光材料である。1994年には海外で乾式熱現像方式の医療用レーザーイメージャー感材が発売され、従来型湿式写真からの廃液による環境負荷の低減にとどまらず、地震などの災害時の水が不足する状況下でも、現像機を稼働させられることから大きく注目された。

この有機銀塩を利用したドライイメージングフィルムは、大量の有機溶媒塗布により製造されるため、有機溶媒の回収・再利用に伴うプロセスには多くのエネルギーと経費が必要であった。有機溶媒塗布のドライイメージングフィルムでは、脱写真処理廃液化により画像出力以降での環境負荷を低減しても、従来の湿式写真方式に対して製造時には、環境負荷を増大させる側面を有していた。脱写真処理廃液のみならず、製造時の環境負荷も従来の湿式写真方式と同様にする必要が認識され、水溶媒で塗布・製造できるドライイメージングフィルムが開発された。

本稿では、水系で製造されるドライイメージングフィルムの概要、およびその画像形成原理、ドライイメージングフィルムの感光層用に新たに開発したゴム材料のひとつであるスチレン-ブタジエンゴムラテックス(以下、SBRラテックス)の適用、そして水溶媒塗布について紹介する。

2. ドライイメージングフィルム

2.1 ドライイメージングフィルムの層構成と使用材料

弊社ドライイメージングフィルムである富士ドライ画像記録用フィルム DI-HL(以後、フィルム A と略す)の層構成の模式図(図2)とフィルム断面の電子顕微鏡写真(図3)を示す。感光層側は保護層、中間層、感光層の3層から構成され、裏面側はアンチハレーション(AH)層と保護層の2層から構成される。感光層には光センサーとなる超微粒子ハロゲン化銀乳剤のほか、非感光性脂肪酸銀塩(銀供給体)、熱現像剤(還元剤)、銀イオン輸送剤、カブリ防止剤、画像安定剤などが含まれ、SBRラテックスからなるバインダーにより、画像形成の中核を担う層を形成している。感光層側の保護層には、マット剤のほか、熱現像反応を補助する化合物が含まれており、画像形成面の耐傷性や耐接着性などの物理性を向上させるとともに現像反応にも寄与している。裏面側のAH層にはアンチハレーション色素が含まれ、画像の鮮鋭度を向上させている。裏面側の保護層は感光層側と同様に物理性に寄与している。

2.2 画像形成原理

フィルム A の画像形成原理を図4で説明する。レーザー光で露光されたハロゲン化銀粒子が現像の活性中心となる潜像(Ag^0)を形成する。続く約120℃の熱現像過程で、共存する非感光性脂肪酸銀塩は相転移温度以上に熱されるため、分子運動が活発に

なる。この脂肪酸銀塩から銀イオン輸送剤を経由して銀イオンがハロゲン化銀粒子近傍に輸送され、潜像に銀イオンが供給される。ここで潜像が触媒として働き、熱現像剤が作用して銀イオンは金属銀に還元される⁶⁾。この現像銀に対し、銀イオン輸送剤が銀イオンを輸送し、金属銀のフィラメントが成長し、現像銀が形成される。

未露光のハロゲン化銀では速やかな熱現像反応は起こらず、一部のハロゲン化銀にカブリ銀の形成がゆっくり進行する。ここでカブリ防止剤がカブリ銀の形成を抑制し、カブリの低い高画質の画像が形成される。熱現像は14秒で終了し、フィルムが室温まで冷却されると、有機銀塩は結晶状態に再び戻り、分子運動は抑制される。同時に現像反応に関与した化合物の活性も低下し、安定した画像が形成される。

また、熱現像過程の後には特別な定着過程が設けられておらず、反応性素材がそのままフィルム中に残存しており、フィルムに強い光が露光された場合や熱がかかるような保管条件では、カブリの上昇や変色などの画質の劣化を招く可能性を高めてしまう。しかし、記録材料から除去される物質がなく、廃液、廃材を出さないメリットであり、このメリットを保ちながら、現像活性の向上と画像保存性の両立を満たすことが、ドライイメージングフィルムの最大の課題ともいえる。

図2 フィルム A の層構成

図3 走査型電子顕微鏡によるフィルム A の断面写真

図4 フィルムAの画像形成原理

3. ドライイメージングフィルムにおけるゴム材料

3.1 ドライイメージングフィルム感光層バインダーの選択

有機溶媒塗布で製造されるドライイメージングフィルムには、感光層のバインダーとしてポリビニルブチラールを使用している。これは画像形成に必要な疎水性化合物を溶解・保持でき、またカブリの原因となる水分を排除できるという観点で行ったポリマーの選択と考えることができる。また、通常の有機溶媒への溶解性も十分であり、有機溶媒塗布により十分な成膜性を確保できていることも選択の重要な要件となっている。

ドライイメージングフィルムは熱による現像を利用したシステムのため、ポリマーの熱物性は重要であり、なかでもガラス転移温度(T_g)はポイントとなる物性である。ポリビニルブチラールの T_g は室温以上の約70℃を有しており、100℃以上で熱現像されるときには、感光層のバインダーとしてのポリマーの運動性が向上し、熱現像反応が促進されやすくなる。逆に室温付近の保存時ではポリマーの運動性が低下し、不必要な反応が進行しにくくなる。このようにポリマーの T_g には、熱現像時と保存時の熱的な環境の差別性を助長しているという側面がある。

前述のような有機溶媒に関連する製造時の問題を解決するには、このポリマーと同様の疎水性皮膜を水溶媒塗布で実現する必要があった。塗布までは水溶媒で扱え、塗布乾燥後には十分に疎水性となるバインダーの開発を開始し、水性ペイントなどで活用されている水性ラテックスに着目した。このラテックスの必須特性としては、感光層を保持するため製品状態で膜を形成することと、最低造膜温度(MFT)が現像温度より十分低いことが挙げられる。現像温度では各種素材が溶融して現像を開始する状態となるため、製造工程の温度は現像温度より十分低い必要がある。

SBRのモノマー構成

図5 SBRモノマーの機能

更に、有機溶媒塗布で製造されるドライイメージングフィルムとは異なり、水溶媒塗布で乳化物であるラテックスを含む塗布液を用いるため、塗布したフィルムの面状に影響の出る凝集物やラテックス粒子の粗大粒子が非常に少ないことも必要である。このような物性や特徴をもち、ドライイメージングフィルムに適した疎水的な膜を形成するバインダーとして、種々の水性ラテックスを検討した結果、SBRラテックスを見出した。

3.2 新開発SBRラテックス

1) モノマーの機能

ドライイメージングフィルムに用いるSBRラテックスは図5のようなモノマーにより構成され、室温付近に T_g を有したものである。スチレンはポリマーの高 T_g パートに相当し、乳化重合適性のある疎水性モノマーである。ブタジエンはポリマーの低 T_g パートであり、疎水性かつ架橋性のモノマーである。このスチレンとブタジエンの組成比により、ポリマーの T_g を適宜に設定でき、さらに架橋度も調整できることから、フィルムの膜質のコントロールが可能である。また、アクリル酸はごく少量を共重合することでラテックス表面を親水性化し、ラテックスの分散安定性を付与している。このアクリル酸由来のカルボキシル基の効果は、SBRラテックスの合成時だけでなく、感光層塗布液の調製時や塗工時のpH変化への緩衝能も与えている。このようにモノマー構造由来の機能は、感光層としてのバインダーだけではなく、ラテックス本体としての製造適性、感光層塗布液調整時の安定性付与、フィルム塗工時の面状等の機能へ影響を及ぼしている。

2) SBRラテックスの重合処方設計と性能

従来SBRラテックスは乳化重合により合成され、重合のためにモノマー以外には乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤などを添加している。これまで紙塗工用など様々な用途に適したSBRラテックスが種々上市されている。これらのラテックスには分散安定性や防腐蚀性などのために種々の添加剤が含有され、個々の用途に適切なラテックス液物性や、ラテックスから形成されるポリマーフィルムの膜物性を確保しているのが、一般的である。ドライイメージングフィルムには画像形成のための銀を含んでおり、銀が上記のようなラテックスの添加剤と反応する場合がある。ドラ

SBRラテックス添加剤を必要最小限にする重合処方

図6 ドライイメージングフィルム用SBRラテックス開発指針

イイメージングフィルムのカブリの上昇する原因の一つは、この銀とラテックスの添加物との副反応であった。そこで、ラテックスの製造適性を両立しながら徹底的に銀への影響を排除したドライイメージングフィルム専用SBRラテックスを設計した(図6)。種々の添加剤を可能な限り除去し、乳化重合が可能で、かつ目標とする感材性能・膜物性を確保できる必要十分な重合乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤、電解質で構成した重合処方を構築し、ドライイメージングフィルムに最適なSBRラテックスの合成を可能とした。その結果、以前から使用していたSBRラテックスに比較して、ドライイメージングフィルムの重要な課題である画像保存性を図7のように改良できることがわかった。

今回の新開発したSBRラテックスの重合処方の主要因が、フィルムAに採用した処方値から変動した場合のラテックス物性およびドライイメージングフィルム性能変化についての関係を表1にまとめた。最高の性能と製造適性を兼ね備えるため、様々な処方因子をドライイメージングフィルム専用へ徹底的に最適化する過程で得られた知見である。

4. 水 溶 媒 塗 布

フィルムAは、図8のように多層を水系の同時重層塗布して製造される。まず、塗布液は塗布ダイ上部のスライド面を積層して流される。次いで、塗布液はバックアップロール上を高速で通過する支持体に移し換えられる。この

図7 高温・暗保存時の新開発SBRラテックスの画像保存性改良効果

とき、塗布液は狭い塗布ビード(液溜部)内で高速に搬送される支持体で引き伸ばされ、強いせん断を受ける。さらに、支持体に載った塗布液は風で乾燥されドライイメージングフィルムとなる。この乾燥の時には塗布液の引き伸ばしは強くせん断は弱い。

この塗布ダイから支持体に移る塗布ビードと乾燥では、好適な物性が異なる。具体的には、せん断が強い塗布ビードではビード自体を安定化するため粘度が低いことが好ましく、乾燥においては高風量に耐えるため粘度が高い必要がある。

水性ラテックスバインダーを用いた際にも、ゼラチン同様に高風量の乾燥に耐える機構が必要となる。有機銀塩と水性ラテックスを混合する実験により、弱いせん断では粘度が高く、強いせん断では粘度が低くなるチキソトロピー性を発現することを見出した。このチキソトロピー性は、水性ラテックスと有機銀塩は弱い荷電相互作用により軟凝集体を形成し、強いせん断で容易に解けるためと考えている(図9)。

このように塗布液にチキソトロピー性を発現させたことで、原理的には高速塗布可能な液を見出した。しかしながら、チキソトロピー流体を先に述べたような高速同時重層した例は世の中になかった。チキソトロピー性の制御、つ

表1 SBRラテックスの重合処方因子とラテックス物性・感材性能への影響

乳化重合処方因子	配合	ラテックス物性	感材性能
スチレン/ブタジエン組成比	大	高 T_g 化	画像保存性良化 成膜性悪化
	小	低 T_g 化	画像保存性悪化 成膜性良化
重合乳化剤	多	小粒径化 高粘度化	画像保存性悪化
	少	大粒径化 低粘度化	画像保存性良化
重合開始剤	多	小粒径化 ゲル分増加	画像保存性良化
	少	大粒径化 残存モノマー増加	画像保存性悪化
連鎖移動剤	多	ゲル分減少	加工脆性悪化 画像保存性悪化
	少	ゲル分増加	成膜性悪化
電解質 ハロゲンイオン アンモニア(中和塩基)	多	低粘度化	画像保存性悪化
	多	pH上昇	画像色調 青味増加

図8 感光材料の塗布

まり弱いせん断から強いせん断の広範囲に渡って粘度を変更できる技術の確立，さらに塗布液の流れの観察とシミュレーションによる最適な塗布ダイ設計により，ドライイメージングフィルム塗布技術として我々独自のものを開発できた。

5. お わ り に

これまで写真感光材料の分野において，SBRラテックスのようなゴム材料は，重要だが補助的な役割である支持体への下塗りに主に使用されてきた。上述してきたドライイメージングフィルム用SBRラテックスのように，感光層という感光材料の中心機能を発現する層に，ゴム材料が用いられることはなかった。ドライイメージングフィルム用に極限までSBRラテックスの可能性を引き出すことにより，フィルムAに新開発SBRラテックスを導入できた。SBRラテックス以外にも超微粒子高感度ハロゲン化銀乳剤技術・迅速熱現像技術・色調調整技術・画像安定化技術を新たに開発導入し，ドライイメージングフィルムの高速・大量処理と高画質化の達成を可能とした。さらに水塗布ドライイメージングフィルムとして，フィルムの使用環境や製造環境の改善以外にも，有機溶媒の削減のみならず20%の銀量低減化を達成し，省資源の観点でも環境への寄与に貢献できた。

弊社のこれまでの水系塗布ドライイメージングフィルムの技術に対し，第33回日化協技術賞，第1回GSC賞(グリーン・サステナブル・ケミストリー)，第52回日本化学会化学技術賞を受賞した⁷⁾。今後もさらに，環境に配慮した感材技術開発のなかで，ゴム材料の可能性をさらに追求していきたい。

References

- 1) Suzuki, T., Murase, S., Nanami, M., Saotome, S., Arai, N., Itoh, T.: *Fuji Medical Review*, **3**, 32 (1994)

図9 有機銀塩とラテックスのせん断による粘度変化

- 2) Miyazaki, H.: *Nippon Shashin Gakkaishi*, **63**, 28 (2000)
- 3) Tsuzuki, H., Miyazaki, H.: *Nippon Shashin Gakkaishi*, **57**, 240 (1994)
- 4) Owen, R.: US Patent 2910377 (1959)
- 5) Morgan, D. A.: Jpn. Tokkyo Koho 1968-4924 (1968)
- 6) Maekawa, T., Yoshikane, M., Fujimura, H., Toya, I.: *J. Imaging Sci. Technol.*, **45**, 365 (2001)
- 7) Tsuzuki, H.: *Chem. Rec.*, **3**, 322, (2004)

日本語表記参考文献

- 1) 鈴木俊昭，村瀬正一，名波昌治，早乙女滋，新井直樹，伊藤忠：富士メディカルレビュー，**3**，32 (1994)
- 2) 宮崎英男：日本写真学会誌，**63**，28 (2000)
- 3) 都築博彦，宮崎英男：日本写真学会誌，**57**，240 (1994)
- 5) Morgan, D. A.: 特公昭43-4924

*1富士写真フィルム(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)，主任研究員。昭和63年 東京工業大学総合理工学研究科生命化学修士課程修了。同年，富士写真フィルム(株)入社，現在に至る。専門は，高分子化学

*2富士写真フィルム(株)R&D統括本部先端コア技術研究所(〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577)，主任研究員。昭和63年，東京大学大学院工学系研究科修士課程修了。昭和63年，富士写真フィルム(株)入社，現在に至る。専門は，電気化学，分析化学

*3富士写真フィルム(株)メディカル開発センター(〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210)部長。昭和55年，東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了。同年富士写真フィルム(株)入社，現在に至る。専門は，写真感光材料，有機化学