感光性イオン橋カケ高分子を用いた 写真的な像の増幅と印刷的な像の増幅

杉 田 和 之*

1. 写真的な像と印刷的な像

入力として光信号を用い画像を形成するシステムを材料面からながめてみると、入力側には感光性物質が使用され、出力側には(狭義の)画像形成材料——たとえば、発色材・染料・印刷インキ・粉末インキなど——が用いられている。しかし、システムによっては単一物質で感光性物質としての機能と画像形成材料としての機能とを兼ね備えた物質を使用する場合と、感光性物質と全く別個の画像形成材料とを組み合わせ使用する場合がある。観点を考えて考えれば、

1. 感光性物質が画像形成システムとしての最終像を形成する場合、と
2. 感光性物質は画像形成システムの中間像を与えるに過ぎぬ場合

とに分類される。(図-1 参照)

情報伝達の目的として

- A. 時間を超越して記録を保存すること
- B. 距離を超越して瞬時に伝送すること
- C. 情報を複製し、多くの対象に頒布すること

の三つを考えるならば、画像形成システム1では一つの光信号に基づいて形成される画像はAの目的にしか利用できない。一方、画像形成システム2ではその中間像に転写・伝送などの処理を行ないいろいろなタイプの最終

像に変換することによって、A, B, C のいずれの目的にもかなった画像を形成することができる。このように中間像をいかに処理してどのような最終像を形成するかということも重要な問題ではあるが、ここでは感光性物質によってどのようなタイプの画像ができるかという問題に限定して議論する。

感光性物質の上に形成された画像は

- a. 画像を消去すると感光性物質がそこなわれる不可逆的な像である場合、と
- b. 感光性物質をそこなうことなしに可逆的に像の形成——消去を繰り返すことのできる場合

とに分類することも可能である。1a の典型例はハロゲン化銀であり、1b としてはメモリー用材料として最近注目されているフォトクロミック物質、2a としては従来から印刷用に使われてきた多くの感光性物質(重クロム酸塩コロイド系やポリケイ皮酸ビニルなど)、また2b としては電子写真の分野で複写に活用されているセレンや酸化亜鉛などを挙げることができる。

ここで筆者は、1a, 1b, 2a および 2b の画像をそれぞれ Photographic Image, Memographic Image, Lithographic Image および Duplographic Image と仮りに名づけることにする。これらの画像を形成する場合に感光性物質は光信号によってどのように変化するか、またそのような感光性物質の例としては何があるかを表-1 に記す。

2. 現像における画像の増幅

これら4つの場合に各感光材料の内部あるいは外部において、画像情報がどのように処理されて行くかを考慮したのが図-2 である。

図-2 より明らかなように、1b および 2b の可逆的な像の場合にはイメージングの操作がない。また、当然のことながら、1a および 1b ではシステムとしての最終像が感光性物質上に形成された訳であるから、後処理(可視像への変換)の操作が不要である。銀塩写真の場

図-1 光信号に基づく画像形成システム

昭和 46.7.5 受理

Amplification of Photographic Image and Lithographic Image on Photosensitive Ionomer
Kazuyuki SUGITA

* 千葉大学工学部 印刷工学科

千葉市弥生町 1-33

表-1 感光性物質上に形成される画像

画像の分類	画像部の特性	感光性物質の例
1a) Photographic Image (不可逆的な最終像)	選択的光吸収 光透過 光散乱	ハロゲン化銀 ジアゾ化合物 ジアゾ化合物
1b) Memographic Image (可逆的な最終像)	選択的光吸収 光透過 発光	スピロピラン スピロピラン ZnS
2a) Lithographic Image (不可逆的な中間像)	選択的不溶性 親油性 親水性 接着性	PVA-重クロム酸塩 卵白-重クロム酸塩 キノンジアジド アクリレートモノマー
2b) Duplographic Image (可逆的な中間像)	選択的電導性 分極効果 起電力効果 電子放射	Se, CdS ZnO Ge-Si, ZnO Sb-Cs

図-2 感光性物質上に形成された画像の処理と後処理

合には、感光性物質内における物性像への変換（露光による核形成）ののち、イメージング（定着）の前に現像による入力信号の増幅が行なわれるが、他のほとんどすべての画像形成システムではこれに対応する操作が見られない。しばしば印刷版の水洗現像のことや、電子写真における粉末インキの散布のことを“現像”という呼び方をすることがあるが、これは銀塩写真の現像とは全く異質の操作であり、感光性物質内における画像強度の増幅ではない。ここでは“感光性物質にある処理を施すことによって実際に与えた露光量の何倍かの露光に対応する光化学変化が引き起こされる場合”を“現像”と呼ぶことにする。

画像形成システム全体からみれば画像強度の増幅は現像によって行なわなければならないという必要はない。現に Duplographic Image の一部は電気信号に変換されたのち、適当な増幅系によって増幅されている。また

ある場合には印刷インキを厚く盛り上げたり、カバーリングパワーの大きな粉体インキを使用することによって原稿の画像強度よりも大きな強度をもつ画像を最終像として形成することも可能である。しかし、これらはいずれも感光性物質の上に形成された中間像をいかに処理して画像形成システムとしての最終像に変換するかという問題であり、ここでは割愛させていただく。

“現像”により画像強度の増幅を行なうということはいわゆる感度を向上させることと等価である。あるいは感光性物質内で起こる光化学変化の量子収率が増大したことに等価である。ハロゲン化銀でさえ、現像を行なわない場合にはその感度は低く、量子収率も 0.02~1 程度であるが、現像が可能であるために見掛けの量子収率は $10^6 \sim 10^8$ にも達し、最も感度のすぐれた感光性物質なのである^{1,2)}。

したがって、高感度の感光性物質を開発するためには現像による画像の増幅が可能であるような物質系を選択するのが一つの方法である。

3. 印刷的な像の増幅

銀塩写真は現像が可能で高感度であるから広汎に活用されている——ということ、鉄塩を用いた青写真、あるいはジ

アゾ化合物を用いたジアゾ写真などと比較することにより自明である。一方、Lithographic Image を形成する感光性物質の分野ではどうであろうか。現在知られている感光性物質の感度はハロゲン化銀のそれとは比較にならないほど小さく、青写真やジアゾ写真の感度とはほぼ同程度である³⁾。

図-3 に製版・印刷システムの一例とその各工程においてどのような感光材料を使用し、どのような性質の画像を形成しているかを図示する。図-3 より明らかなように、Photographic Image から取り出される光像は、レンズ・プリズム・スクリーン・フィルターあるいは色修正マスクなどを透過させることによって変調される。つまり、画像情報を変調するためには光像が都合よく、そのために Photographic Image が何度も利用されている。そして版焼きの工程で初めて Lithographic Image が形成される。しかし、網分解によって得られた Photo-

図-3 製版・印刷システムにおける Photographic Image と Lithographic Image

graphic Image は変調されることなく、そのまま次の版焼き工程への入力信号として利用されており、網分解で Photographic Image を形成する意味が少ない。

感光性物質を塗布したプレートにコンタクトスクリーンをかぶせて露光を行ない、一挙に網分解と版焼き工程を行なうことはできないだろうか。ここで Lithographic Image を形成する感光性物質は現像不可能で低感度である——という現状に行き当たる。そこで、この欠点を補うためにリソ型フィルムを用いて網分解を行なっているのである。将来、Lithographic Image を形成し、かつ現在のリソ型フィルムの特性をも兼ね備えた感光性物質——つまり現像による画像の増幅が可能であり、その上網点形成に利用しうるような高いガンマー値を有する感光性物質——が開発されたならば、製版・印刷システム中の一工程を省略することが可能であろう。

高感度の感光性物質がもたらすであろうと予想されるもう一つの恩恵は——電子計算機を応用して製版・印刷システムを自動化・省力化することである。その試みは活発に行なわれており、現在すでに電子色分解機・電子色修正機および電子刻版機などが実用化されている。しかし、前二者が作業能率の向上に役立っているのに反して、電子刻版機は刻版に長時間を要するためにこの工程だけに限ってみれば必ずしもスピードアップとはなっていない。この点も、将来高感度で Lithographic Image を形成する感光性物質が開発されれば、直ちに解決できる問題である。つまり、電子計算機の出力として発信される微弱な光信号をそのような感光性物質に与えこれを

現像したのち、イメージスグを行なって Lithographic Image を形成する。したがって、現在の写真フィルム用の自動現像機とダウ式腐食機とを組み合わせたような装置によって製版の全工程を自動化・迅速化することが可能なのである。

Lithographic Image を形成する感光性物質の感度が低いということは何度も繰り返して述べてきたが、量子収率という点に限ってみると、この表現は厳密には正しくない。いわゆる感光性樹脂は光分解型・光重合型および光橋カケ型の3種類に分類されている。このうち光重合型の感光性樹脂は、光化学反応によって重合が開始されたのち引き続いて数百～数千回の重合反応が連鎖的に進行して高分子が生成する⁹⁾。したがって、

$$\frac{(\text{画像形成にあづかった材料物質の分子数})}{(\text{吸収光量子の数})} = \text{量子収率}$$

と定義すれば、この値はかなり大きな値となる。しかし銀塩写真の場合には、ハロゲン化銀が還元（光還元および現像による還元）されて析出する銀粒子の数に比例して露光部の光吸収が強くなるのに比べ、Lithographic Image の形成に必要な溶解性——不溶性または親水性——親油性への物性変化は、高分子の重合度に比例するほど急激には変化してくれない。また、たとえ不溶性になったとしても膨潤などの現象を示し、画像形成に必要な物性変化にまでは到達し得ない場合がかなり多い。したがって、量子収率が大きいからといって直ちに感度の良い感光性物質であるとはいえない。光重合型感光性樹脂が銀塩と比較しても一つ劣っている点は、露光量を考慮しつつ重合の連鎖反応（銀塩写真の場合の現像条件に対応する）をコントロールできない点にある。

4. 感光性イオン橋カケ高分子

光重合型感光性樹脂は量子収率の大きな割には露光による物性の変化が小さく、見掛けの感度が小さい。一方光橋カケ型感光性樹脂は、光化学反応を行なった分子あたりの物性変化が比較的大きい。しかし、光橋カケ型感光性樹脂といえども、現在のポリケイ皮酸ピニルや重クロム酸塩コロイド感光液にみるように、その感度はハロゲン化銀に比較すると著しく低い。その原因の一つは、現像による画像の増幅が不可能なためである。光化学反応によって線状高分子鎖間に共有結合に基づく橋カケを形成しようとする物質系に固執する限り、画像強度の増幅（橋カケ密度の増幅）をはかることは不可能である。そこで、イオン結合に基づく橋カケを線状高分子鎖間に形成した場合には、あるいは橋カケ密度の増幅が可能ではないだろうか——と筆者は考えた。

イオン橋カケ高分子は、1964年にDu Pont社により開発された高分子であり、高温時における可塑性を残しながら、常温付近では三次元構造の熱硬化性樹脂に匹敵するすぐれた機械的性質（抗張力、かたさ、耐摩耗性など）をもっている。その構造は、図-4に示すようなタイプのもの、あるいは正イオンの側鎖をもつ線状高分子鎖間に負イオンの存在するタイプのものである。図-4のタイプのイオン橋カケ高分子の場合には、イオン橋カケの強度が金属イオンの原子価によって異なり、一価の金属イオンによる橋カケの強度よりも二価の金属イオンによるその方が大きいことが知られている⁴⁾。

図-4 イオン橋カケ高分子

そこで、露光によって原子価の変化する金属イオンを用いてイオン橋カケ高分子を合成すれば、新しいタイプの感光性物質となるであろう。露光によって原子価が増加する金属イオンを用いた場合には、露光によって不溶性となりレリーフ像を与えるであろう。露光後酸化剤で処理することによって、光化学変化を起こさなかった未反応の金属イオンを酸化させれば、——さらに、もしこの酸化反応が露光部においのみ選択的に進行するならば——現像が可能となり、さきに定義した量子収率を上げることができるはずである。つまり、Lithographic Imageの増幅が可能となる。

5. ビニルアルコール-アクリル酸共重合体 第一水銀塩

一価のイオンと二価のイオンとが存在し、かつ露光によってこれらのイオン状態間の光化学変化が起こる金属の一つに水銀がある。酢酸第一水銀は、次式に示すように露光によって不均化反応を行ない、酢酸第二水銀と金属水銀とに変化して黒化することが知られている⁵⁾。

このうち、第一水銀イオンの光還元によって金属水銀を生ずる反応は、銀イオンの場合と類似しており、Photographic Imageの形成に利用できそうである。また、光酸化によって生ずる第二水銀イオンを、前述のイオン橋カケに用いるとレリーフ像の形成を期待することがで

きる。そこで側鎖としてカルボキシル基をもつ線状高分子の第一水銀塩を合成すれば、この高分子は露光によってPhotographic ImageとLithographic Imageの両方を同時に形成するばかりでなく、イオン結合に基づく橋カケという特徴を生かしてLithographic Imageの増幅が可能であるかも知れない。

この際に用いる線状高分子としては、側鎖のカルボキシル基に金属イオンを結合させる関係上、水溶性であることが望ましい。このような考え方に基づいて、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体を選択した。

目的の共重合体について研究を行なうに先だって、そのモデル化合物として、ポリビニルアルコールとアクリル酸第一水銀塩との混合物について、感光性および写真的性質などを検討した。その結果、

1. このモデル乳剤は 250~340 mμ の近紫外光に対して感光性があり、焼き出し法によって約 0.6 の濃度増加を伴って暗カッ色の Photographic Image を形成する。
2. 潜像はヒドロキノンやメトールなどの還元剤によって現像することが可能である。
3. 第一水銀イオンの光還元によって析出する金属水銀が Photographic Image の形成に寄与している。などの知見を得た⁶⁾。

このモデル乳剤についての実験結果より、感光性および現像性などの点で見通しがついたので、次に目的のビニルアルコール-アクリル酸共重合体の第一水銀塩について検討した。まず初めに、共重合体の性質（組成および分子量など）が感光性物質におよぼす影響を調べるために、モノマーの仕込み比と重合に際して用いる溶剤の量を変えて、いく種類かの共重合体を合成した。これらの共重合体を第一水銀塩としたのち、ガラス板上に塗布・乾燥して得られた乾板について、その画像形成を検討した結果、

1. 250~325 mμ の近紫外光に感光し、焼き出し法によって暗カッ色の Photographic Image を形成する。
2. 焼き出し像を酢酸溶液に浸すことによって未露光部のみが溶け去り、レリーフ像が得られる。

3. 潜像をヒドロキノンなどによって還元現像を行なうと灰黒色の可視像となり, Photographic Image の増幅が可能である。
4. 定着不能の潜像を臭素水または過マンガン酸カリウムなどによって酸化現像を行なうと定着可能となってレリーフ像が得られ, Lithographic Image の増幅が可能である。
5. 露光の際, 第一水銀イオンは不均化反応によって金属水銀と第二水銀イオンとに変化し, これらがそれぞれ Photographic Image および Lithographic Image の形成に寄与している。
6. 還元現像の際には, 露光時に未反応であった第一水銀イオンが, 露光部のみにいて選択的に還元され, Photographic Image の増幅が行なわれる。
7. 酸化現像の際には, 露光時に未反応であった第一水銀イオンが, 露光部のみにいて選択的に酸化され, Lithographic Image の増幅が行なわれる。

などの知見を得た^{7), 8)}。これらの画像形成プロセスを図-5 に図示する。

図-5 ビニルアルコール-アクリル酸共重合体
第一水銀塩による画像形成プロセス

6. む す び

ここにご紹介したビニルアルコール-アクリル酸共重合体の第一水銀塩は感光性イオン橋カケ高分子の一例にすぎない。現像が可能であるといっても増幅率はせいぜい数十倍の程度である点, および現在公害問題の元凶として白眼視されている水銀を利用する点など未解決の問題は山積している。Photographic Image 形成に用いるハロゲン化銀に比較すれば, 現在 Lithographic Image の形成に用いられている感光性物質の性能は非常に劣

り, 青写真あるいはゼラチンが使用されなかったころのハロゲン化銀の程度と考えられる。銀塩写真の発展史と照らし合わせてみると約百年前の技術に対応するのではないかと思う。これらの点を考えると Lithographic Image の形成に用いられる感光性物質についての研究を押し進める余地はまだ多く残されていると考えられる。この小文がそのような問題提起の一助ともなれば, 筆者の身に余る光栄と考える次第である。

なお, 執筆にあたり多くの成書・総説⁹⁻¹²⁾を参照させていただいた。ここでそれらの著者の諸先生方に謝意を表したいと思う。また, 本稿1~2の部分に関しては, 千葉大学工学部近藤厚実教授ならびに東海大学工学部高橋恭助助教授の両先生に少なからざる御教示をいただいたことを深く感謝する。さらに終始御激励・御援助賜った本学工学部鈴木伸教授にも御礼申し上げる。

文 献

- 1) 菊池真一, 写真化学 (共立全書 21, 共立出版, 1968 年) p. 30.
- 2) 本多健一, 鋤柄光則, 化学工業, 21, No. 6, 775 (1970)
- 3) 角田隆弘, 化学工業, 21, No. 6, 749 (1970)
- 4) 井手文雄, 長谷川 章, 高分子, 18, 616, 712 (1969)
- 5) G. Brauer, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (Academic Press Inc., London, 1965) p. 1120.
- 6) S. Suzuki, K. Sugita, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 641 (1971)
- 7) K. Sugita, S. Suzuki, Polymer J., 2, 283 (1971)
- 8) S. Suzuki, K. Sugita, Photogr. Sci. Eng., 15, No. 6 (1971), (in press)
- 9) 井上英一ら編: 印写工学 I, II および III (共立出版, 1969~1970)
- 10) 坂田俊文ら, 画像の科学 (写真工業別冊, 写真工業出版社, 1970)
- 11) 鈴木伸編, 画像工学の進歩と課題 (別冊化学工業, 化学工業社, 1968)
- 12) 菊池真一ら, 画像形成材料の話題 (化学工業特集, 化学工業社, 1970)