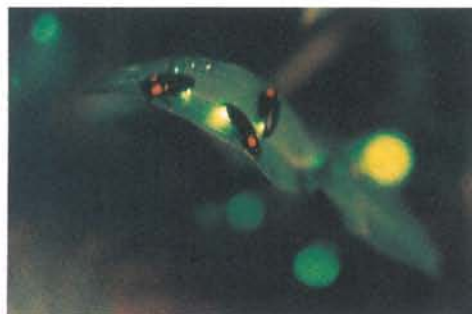


コニカに於ける カラー感材・処理の開発動向

Konica Silver Halide Color Photographic Nega-Posi Technology

小板橋 洸夫
感材生産本部
第1開発センター



コニカGX3200撮影例
南 康幸氏 撮影

Abstract:

The silver halide color photographic nega-posit system has long provided the highest quality color pictorial prints possible, conveniently and inexpensively.

But fairly recently, other technologies in particular, electronic imaging have attempted to challenge this position. Initially, this was a shock, but it was beneficial, for it caused the industry to increase the rate at which the nega-posit system was being improved.

Today, the components of the nega-posit system — color negative film, color paper, and color processing — continue to be improved at that high and constant rate and there is small chance that the system will be equalled in the foreseeable future.

Still, excellence is never the product of complacency. The nega-posit system must achieve even higher speed color films, finer quality prints, greater image stability, faster customer service, and lower costs : in short, new and higher standards that users will come to appreciate and demand.

This paper reports on three major areas in which Konica is making progress toward those standards. In color negative film, Konica has introduced GX3200, the highest speed color negative film in history, and GX100, the sharpest negative film in the world. In color paper, Konica continues to improve its Konica Color PC Paper Type SR, the well-known "Century Print", which was the first color paper to offer image stability that outlasts a century. And in washless color processing, Konica continues to lead in the technology it pioneered, a technology that has made the recent decentralization of labs possible.

Koitabashi, Takeo

Development Center Section No. 1
Photo Production Headquarters

1

まえがき

カラー写真にたいするニーズは、目に見えるあらゆる被写体が簡単に撮影出来、より美しい、いつまでも画像が安定なカラープリントを、より安く、より早く入手出来る事に尽きるであろう。

現在、市販されているカラーネガフィルムとカラーペーパーを使ったシステムはこれらの要求に応えるもので、最も簡便で安価にピクトリアルカラー静止画を与えるものとして、当分他の追随を許さないとと思われる。特に、一枚ずつ異なったカラー静止画を、これほど高画質で安価に提供出来るシステムはない。ちなみに他のシステムとの情報容量に於ける比較をすると、**図1**に示されるようになり、その容量の大きさが際立っている事は明確である。

しかしながら、いくら情報容量が大きくても、もはや人間の眼でその差が検知出来ないレベルでは過剰品質となって意味が無い。心理物理的な画像評価研究の結果、ピクトリアルカラー静止画として要求される情報容量の下限値は、画素数1M、階調段数赤緑青各色8ビットで容量で3Mバイト程度といわれている。又、鑑賞用途と

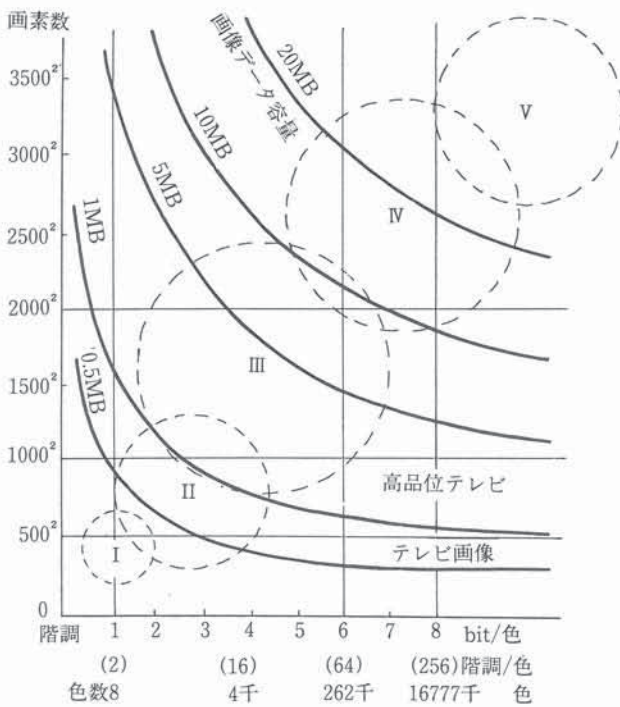
しては画素数で10M、階調段数赤緑青各色10ビットで、最低情報容量40Mバイト程度が要求されることがシミュレーション実験から明らかになってきた。

この高画質化のニーズを適正なコストと簡便な操作性で満たすものとして、カラーネガポジシステムは一般に受け入れられているが、更に高い要求が一部のユーザーから出されている。このシステムの各構成部に期待される役割を特定すれば、カラーネガフィルムには、あらゆる光源下で撮影可能な高感度化、及び被写体の持つ膨大な情報量の固定化、カラーペーパーには美しい色再現性とその画像の堅牢性、現像処理としては迅速性と無公害性となるであろう。

一方、問題点として以下のような事があげられる。即ち、ユーザーが撮影したフィルムを小売店に一度戻し、ラボでの加工を経た後に初めてカラープリントが入手出来るという、回りくどいプロセスが必要である。アクセスタイムという観点から考えると、撮影終了後から少なくとも数日は要しているし、撮影済みフィルムを手渡した時点からでさえ数時間から数日かかっているのが現状である。この欠点を解決する目的の商品にインスタントカラー写真があるが、カメラが大きい事や画質に難点がある事、及び高価格である等で特殊なマーケットセグメントを占めるに留まっている。

この問題点の解決手段の第一歩は、ラボの分散化である。ラボの分散化の為には高品質を維持しつつ、現像処理やプリンター操作が簡単で自現機の設置場所に制約条件がない事、及び廃液処理システムが完備されている事が必要となるであろう。幸いにして、感材各メーカーから発売されているカラーフィルムやカラーペーパーの処理は、一部の地域を除いて全世界で共通である為、障害を少なくしている。

以上のような現状認識のもとに、この論文の中で紹介するのは、カラーネガフィルムとしては最近当社で発売したコニカカラーGXシリーズのうち、世界初のISO3200を達成した高感度化技術、及び世界最高の高鮮鋭性を達成したGX100の技術、カラーペーパーについては100年プリントを達成した画像保存技術、カラー処理では最近の爆発的なミニラボ急増のきっかけとなった無水洗処理技術について報告する。



- I：パソコン用カラーハードコピー、II：同(高級)、
- III：ピクトリアルカラーハードコピー、
- IV：カラー印刷(A4判程度)
- V：銀塩カラーフィルム

図1 画像データ容量と画素数
Fig.1 Image data capacity and number of pixels

2

より高感度、より高画質な カラーネガフィルムの開発

2.1 世界最高感度を有するGX3200の開発

2.1.1 序

カラーネガフィルムの高感度化の歴史は**図2**に示され

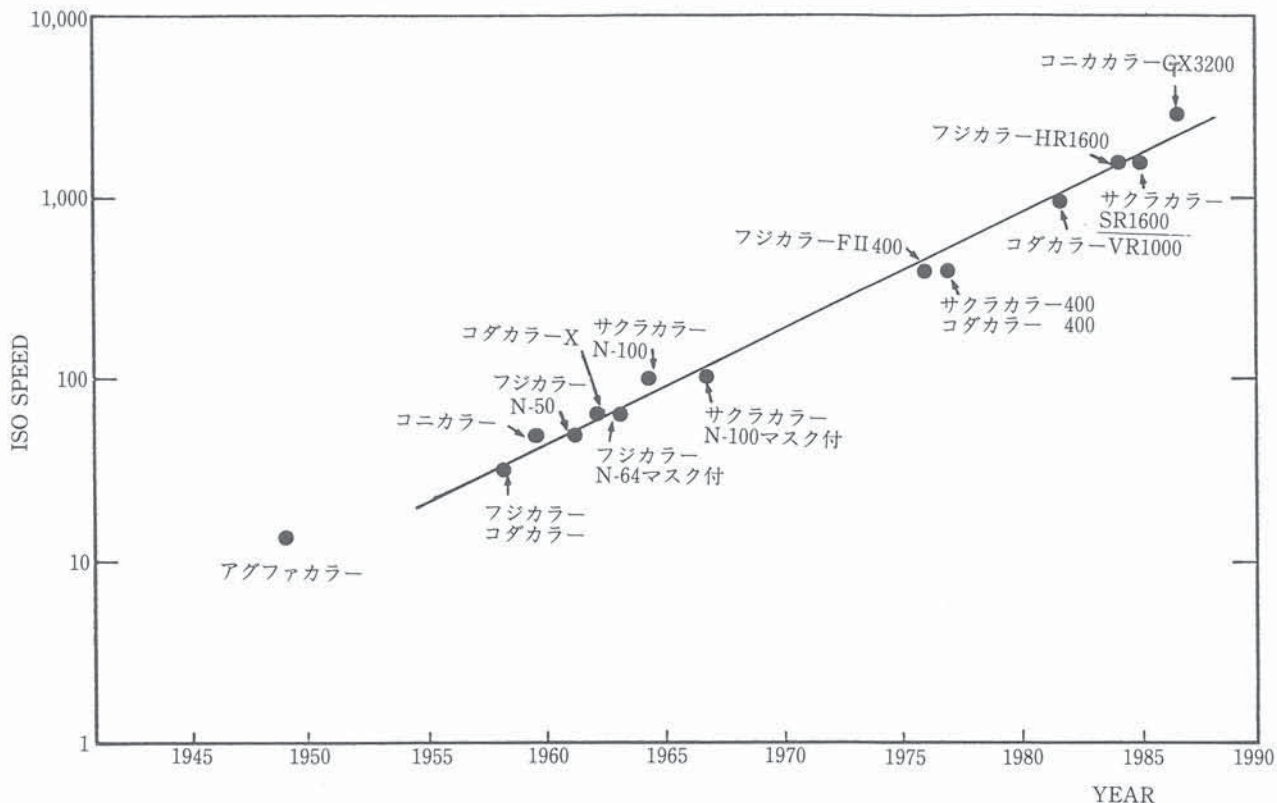


図2 カラーネガフィルムの感度の変遷
 坪井當昌：日写誌 46 49(1983)筆者加筆修正
 Fig.2 Trend of color negative film speed.

ている。この図に見られるように、一定の速度で高感度化が進んでいる事は明らかである。

フィルム感度と人間の目の感度を比較する場合は、撮影条件を加味する必要があり、ISO400でカメラレンズの絞り値 f 1.9、シャッタースピード 1/30 の撮影が人間の眼に匹敵する感度を与える。手ブレや被写界深度の不足によるピンボケ防止を考慮すると、人間の眼で捉えられる外界総てが簡単に撮影可能になるには ISO 10,000 以上の感度が必要である為、GX3200 はあくまでその一里塚でしかないが、少なくともその理想を実現する為に一歩近付いた事は確かであろう。

高感度を達成する為には、感光体であるハロゲン化銀微結晶のリファインが最も重要である。何故ハロゲン化銀乳剤が高感度な材料であるかについて付言しておく、

- 1) 可視部に吸収を有している。
 - 2) 光還元反応によって生成する潜像のソースとなる格子間銀イオンが充分結晶中に存在する。
 - 3) 集中原理が働く事。
 - 4) 現像処理が 10^8 倍程度の増幅が可能である。
- 以上が主な理由である。

ISO 1000 以上の高感度カラーネガフィルムに採用されていた主な技術を表-1 に示した。

表1 超高感度化技術
 Table 1 Ultra-high-speed film technology

技術	プロセス	光吸収過程	潜像形成過程	現像過程
T粒子 (特に色増感) コダック社		○ (表面積増大)		
単分散 Core/shell 乳剤 フジフィルム、コニカ		○ (AgI 含量 up 吸収大)	○ (AgI ホールトラップ、 電荷分離) (表面 AgBr 化学増感適)	○ (表面 AgBr に よる現象促進)
平板晶 フジフィルム		○ (T 粒子と同じ)		
層構成 コニカ		○		○
A-Coupler フジフィルム				○

この表で分かるように高感度化を達成した主な技術は、ハロゲン化銀結晶に関するものが多い。GX3200 は SR1600 の層構成を採用し、ハロゲン化銀粒子を更に改良する事によって完成したものであった。

GX3200 の特性曲線を SR1600 との比較で図3 に示した。SR1600 と比べて 2 倍以上の感度を有している事が明らかである。

2.1.2 高感度化を可能にした多重構造ハロゲン化銀結晶 (MSC) の開発

表1に記載してあるコアシェル乳剤は、その以前の乳剤に比べて高感度化に有利な設計がなされている。この乳剤は、各ハロゲン化銀結晶の内部が高沃化銀含量(10~30mol%)の沃臭化銀で、表面はほぼ純臭化銀という構造であった。内部の高沃化銀部は、光吸収強度の増大とホールトラップとしての機能を有し、吸収強度の増加は光電子量の増大を生み、ホールトラップは潜像形成反応の副反応である再結合過程を抑える。一方、表面の純臭化銀層は、感光核をつくる為の化学増感の効率化と現像促進の効果を有する為、これらの各層の働きによって高感度化が達成されていると推測されていた。

良く知られているように、ハロゲン化銀乳剤には活性硫黄化合物や金イオンのような増感剤によって、更に有

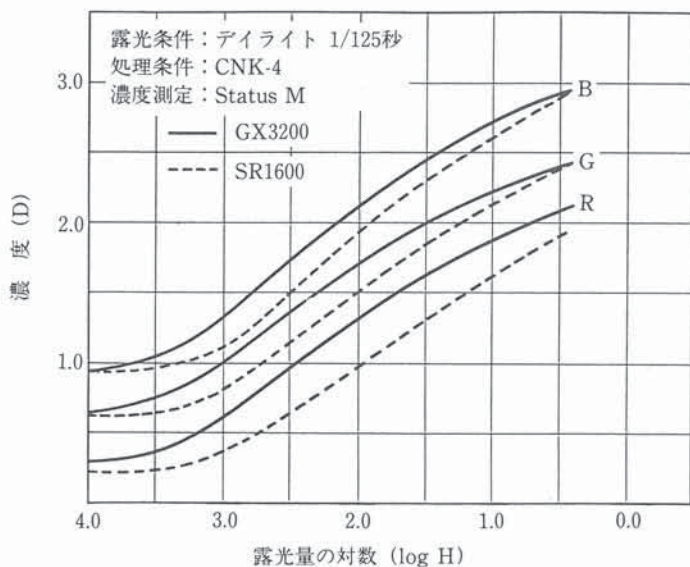


図3 特性曲線
Fig.3 Characteristic curves.

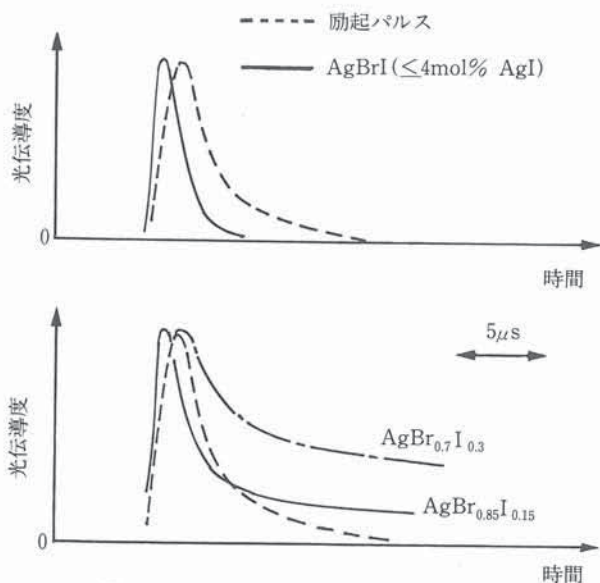


図4 マイクロ波シグナル減衰カーブ
Fig.4 Transient curves of micro-wave signals.

効な感光核を施される化学増感と呼ばれているプロセスや、感光波長域を可視光全域に広げる分光増感と呼ばれているプロセスの両方が与えられる。

カラーネガフィルムの場合、ハロゲン化銀粒子の表面の写真性能が最も重要である。基礎研究によって両増感プロセスは、ハロゲン化銀粒子表面の沃化銀量によって大きく影響を受ける事が明らかになった。残念ながら化学増感は沃化銀含量の少ない領域に、分光増感が多い領域に適点があった。従来の単純なコアシェル乳剤では、特に分光増感に難点があった。最近の分光増感過程のESRを用いた基礎研究の知見によれば、色素正孔の寿命は室温で秒オーダーもあるほど安定である。この為分光増感過程の再結合反応は、ハロゲン化銀粒子表面に吸着している色素正孔と光電子の間で起こると考えるのが、最も自然である。一方、光電子の寿命や数を測定出来るマイクロ波光伝導シグナルの解析により、以下の事が判明した。

- 1) 純臭化銀乳剤とコアシェル乳剤の室温での光伝導シグナルを比べると、コアシェル乳剤にだけ特有な著しい長寿命の成分(半減期: $1/2 \sim 25 \mu\text{sec}$)が観測される。(図4)
- 2) 通常シグナル強度は測定温度と共に減少するが、この長寿命成分はある温度領域で増大した。(図5)

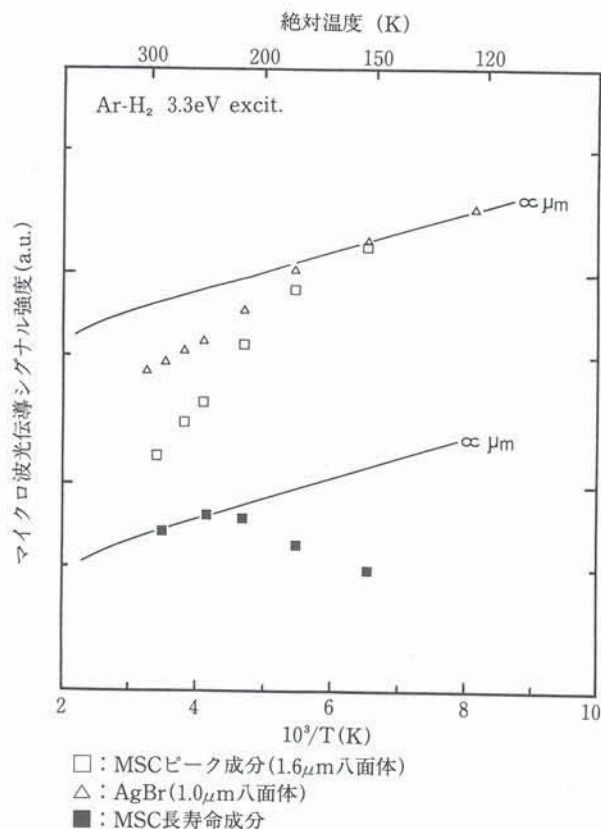


図5 マイクロ波光伝導シグナル強度の温度依存性
Fig.5 Temperature dependence of photo conductivity as measured by the strength of micro-wave signals.

以上の結果は、コアシェル乳剤にはコア部高活化銀部又はコア部とシェル部の境界領域に、浅いエレクトロントラップが多数存在すると思えるのが妥当である。

これらの考察により、従来とは全く逆の再結合防止機構を仮説として、最適な乳剤設計を試みた。この結果、単純なコアシェル構造ではなく、中間に適当な活化銀含有層を設ける事により、増感色素吸着による光伝導シグナルの減少が少なく(図6)、それに対応して写真感度の上昇が見られた。我々はこの乳剤をMSCと名付けた。

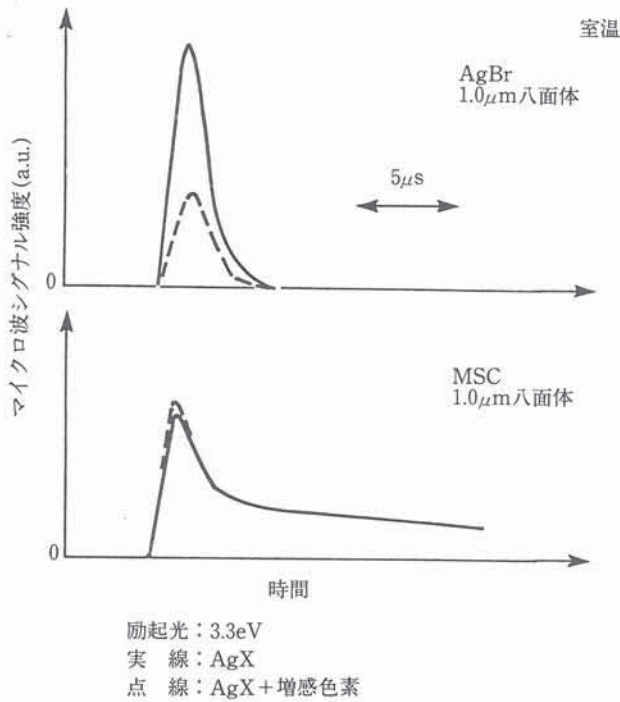


図6 マイクロ波シグナル減衰カーブ
Fig.6 Transient curves of micro-wave signals.

MSCは0.3~2 μmの微結晶の中にハロゲン組成の異なる層が3層以上存在しており(図7)、結晶成長過程は数nm(数10格子)程度の精度で制御する必要がある。この為には、ハロゲン化銀結晶の晶析反応の精密な制御が不可欠である。ハロゲン化銀結晶の成長反応の解析は、Wey⁽⁸⁾とStrong⁽⁹⁾や松坂等によって行われた。これらの結果、各成長条件下での律速段階が明らかにされてきた。

MSCをつくる為にはまず単分散性を高める必要があり、その為には拡散律速の成長条件で製造しなければならない

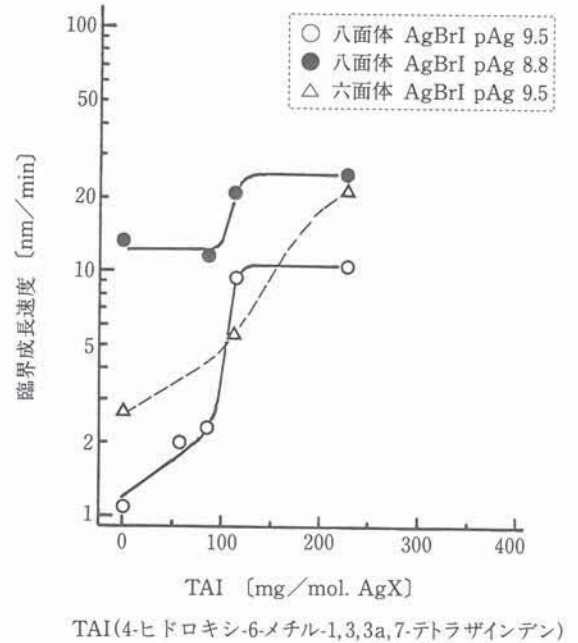


図8 TAI添加による臨界成長速度の変化
Fig.8 Critical growth rate vs amount of TAI added.

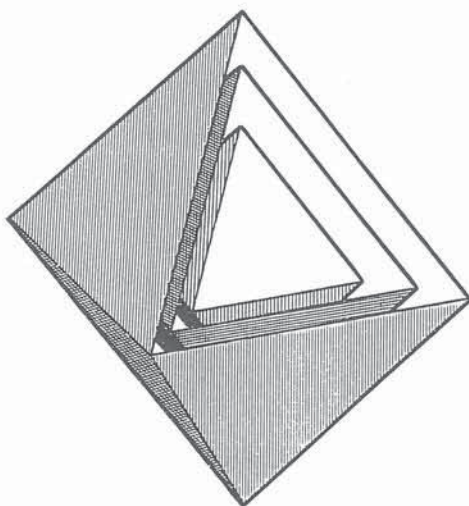
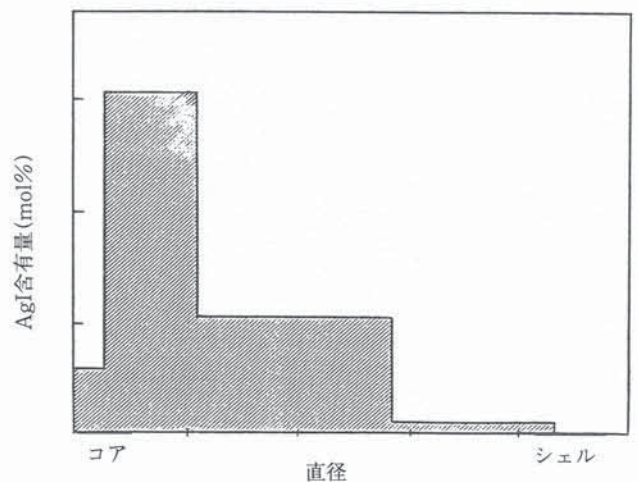


図7 MSC(多重構造結晶)概念図
Fig.7 Schematic structural distribution of AgI in MSC.



い。しかしながら、高沃化銀含量の沃臭化銀の成長で種々のメリットがある(111)晶癖面の成長に於いては、表面反応律速になり単分散乳剤は得にくい。松坂等は、ハロゲン化銀感光材料の安定剤として良く知られているテトラザインデン化合物を成長過程に存在させる事により、表面反応が促進される事を見出し(図8)、拡散律速に転じさせる事が出来た。この技術により、(図9)のような単分散性の高い八面体乳剤を得る事が出来た。

MSCのような微細構造を有した結晶を大量生産する為には、新たな生産技術の開発が必要であったが、それと並んで新しい結晶構造解析技術の開発も必要であった。なぜなら、従来から良く知られているX線回折法では分解能が不十分で、検出不能であった。しかし、シンクロトロン放射X線(SOR)を用いた単色性の優れたX線回折法を応用する事によって、沃化銀濃度差1 mol%以下の検出が可能になった。図10はその一例であり、多重構造がはっきりと分離されている。この解析法によって、MSC製造上、非常に有用な知見を得る事が出来た。

ハロゲン化銀乳剤の感度は、ハロゲン化銀粒子径の2乗か3乗に比例して上昇していくが、径が1 μm 以上になると粒径を大きくしていても、感度の増加が鈍ってくる事が従来から知られていた。しかしながら、MSCでは感度の飽和する粒径の値が大粒径側に広がっていく事、及び小粒径側の感度も従来の乳剤に比べて、同粒径で約1.5倍高い事が分かった。

以上のように、我々の新たに提出した電荷分離機構によってMSCの増感能が高められていると思われる。しか

しながら何故、大粒子側の感度が増加するのは理由は不明である。

2.1.3 まとめ

GX3200を達成した技術について紹介してきたわけであるが、最後にGX3200の特徴についてもう一項目付け加えたい。

ハロゲン化銀感光材料には、露光強度の強弱によって相反則不軌が見られる事は良く知られている。超高感度フィルムの主な使用条件下では、低照度の光源が多くなる筈である。しかしながら、普通ハロゲン化銀乳剤の高感度化を追及すると、低照度不軌は強調される傾向にある。GX3200はISO測定条件下で比べた場合、従来の超高感度カラーフィルムに対し2倍の感度を有しているが、低照度露光ではおよそ3~5倍の実質感度を示した。この結果が図11の天体写真に示してある。GX3200はSR1600の露光時間の1/2で撮影されているが、写っている星の数、星雲の描写及び下部の森の濃度等で、実質感度が2倍以上ある事が理解して戴ける筈である。

2.2 世界最高の高鮮鋭性を達成したGX100の開発

2.2.1 序

カラーネガフィルムは前述したように、常に高画質化を要望され不断の改良が成されてきた。

カラーネガポジシステムの発展過程に於いて、カラーフィルムが有している高情報容量を携帯の簡便さ等に還元する試みが、イーストマンコダック社によって行なわれている。即ち、35mmからポケットインスタマチック及

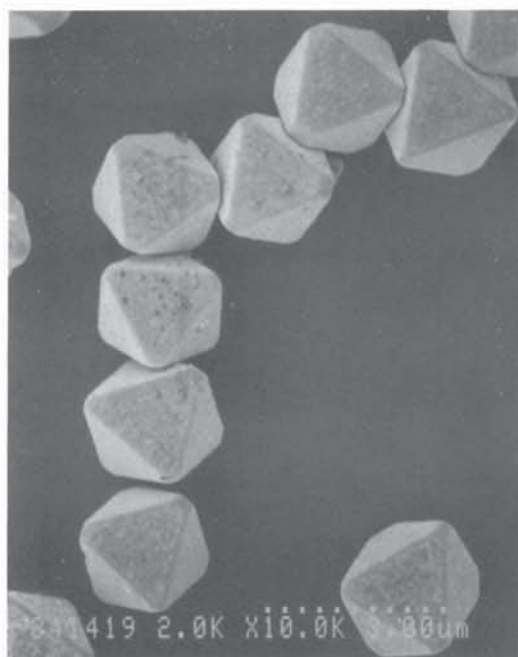


図9 コニカGX3200に使用の乳剤粒子
Fig.9 Silver halide crystals used in konica GX3200.

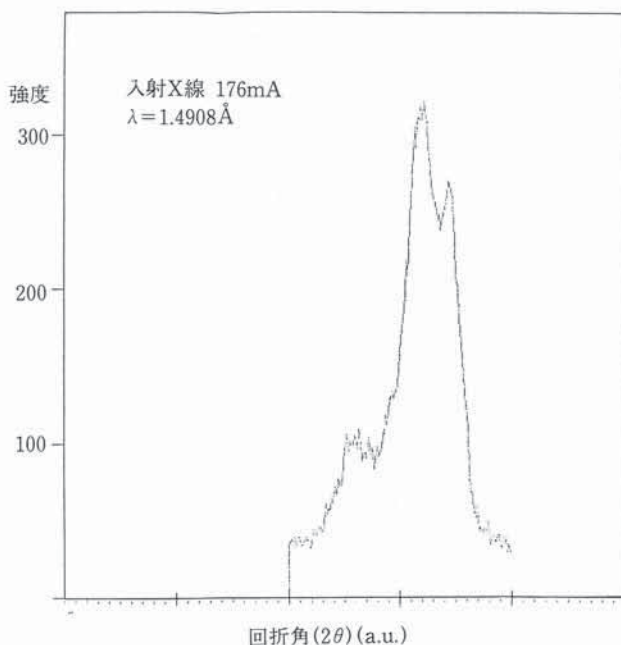


図10 SORによるMSCのX線回折
Fig.10 X-ray diffraction pattern of MSC using SOR.
(synchrotron orbit radiation)



(a) 撮影条件：コニカカラーGX3200
f28mm F:2.0絞り開放30' 露光固定撮影



(b) 撮影条件：サクラカラーSR1600
f28mm F:2.0絞り開放60' 露光固定撮影

図11 天体写真例(低照度露光条件における撮影)
Fig.11 Astronomical photos (low-intensity exposure conditions)

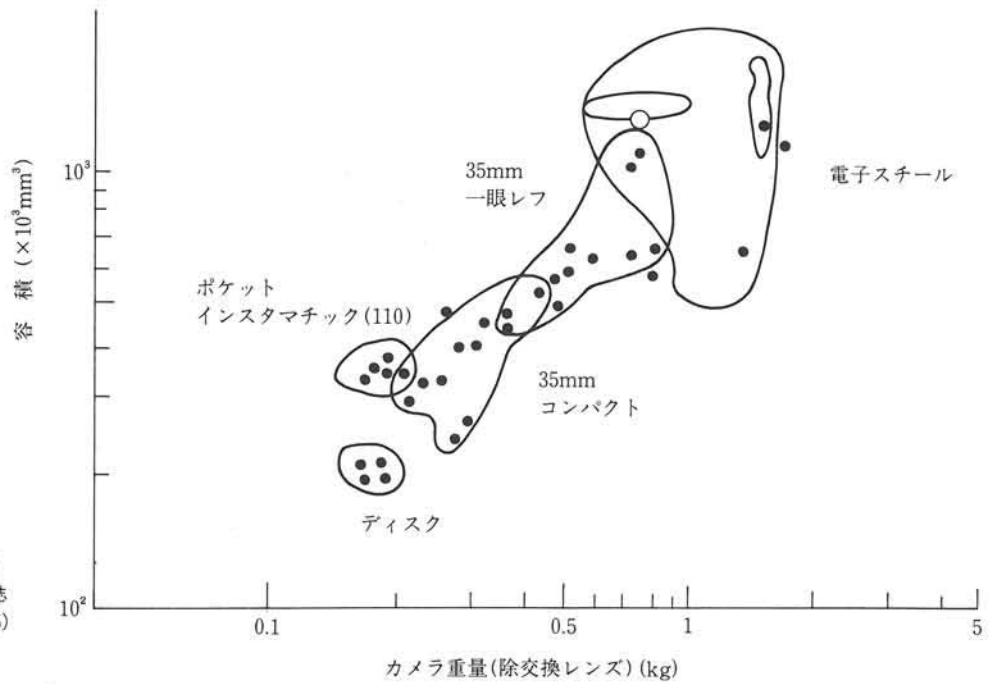


図12 カメラの重量-容積
(1985現在)
村上敬之助：テレビジョン学会誌
39 760(1985)

Fig.12 Camera size vs. camera weight.

びディスクシステムと、順次商品化されてきた。ネガフィルムの画面サイズは各々1.0 : 0.3 : 0.1とスモールフォーマット化されてきており、カメラの重量、容量も⁽¹²⁾図12に見られるように、非常に小型化された。特にディスクシステムは簡便性から見れば画期的な商品であったが、予期通りには普及しなかった。その主な原因は、画面サイズが35mmの1/10になった為プリント品質が劣化している事、及びユーザーの要求する画質のレベルも年々向上している事が、予想したほど市場で受け入れられなかった原因であると思われる。35mm判で800~900万画素を持つISO100のカラーフィルムでも、更に高画質化する必要性がここにも現れている。ちなみにディスクシステムで最も劣化が目立つのは鮮鋭性であった。

新製品のGX100は、従来のカラー感材の持つ鮮鋭性がMTF値で約20%向上されており、世界最高の性能を有する。⁽¹³⁾ (図13)

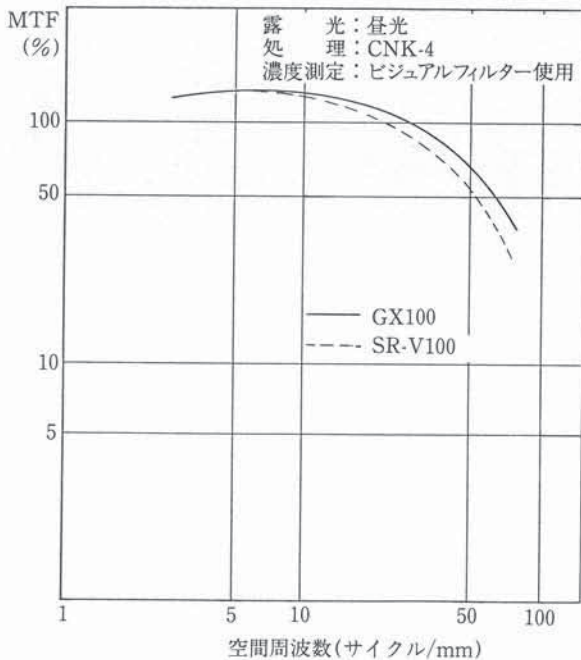


図13 MTF曲線
Fig.13 MTF curves.

この高鮮鋭性を達成した技術は、

- 1) タイミングDIR化合物の使用
- 2) 感光層薄膜化の為のカップラーの選択
- 3) 光散乱を減少させたハロゲン化銀粒子の採用であった。

2.2.2 タイミングDIR (Development Inhibitor Releasing) 化合物 (t-DIR)

1972年、初めてイーストマンコダック社がコダカラーIIにDIRカップラーを実用化した。目的は粒状性改良と、エッジ効果を高めた鮮鋭性向上であった。DIR化合物とし

て最初に開発されたものは図14に示されたように、カップラーの活性点に現像制御剤が置換された構造をもっていた。

コニカでは同様の機能を発揮する化合物として、発色現像主薬の酸化体と反応しても、無色の物質が生成するような構造のものを開発していた。⁽¹³⁾ (図14)

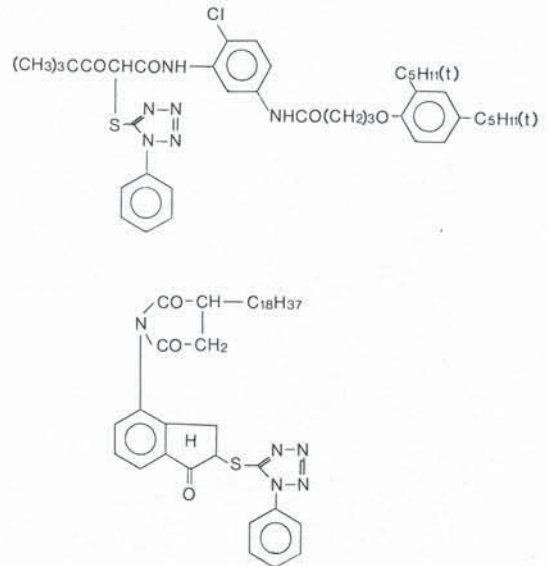


図14 従来のDIRカップラーの例
Fig.14 DIR couplers formerly used.

これらの化合物が示すエッジ効果は程度の弱いものであったが、⁽¹⁴⁾図15のような構造を有するDIR化合物が非常に大きなエッジ効果を有する事が見出された。(図16)

これらの化合物は⁽¹⁴⁾図15に表されているような反応機構で、二段目の反応により抑制剤を放出する。MTF値向上効果は第一段目の発色現像主薬の酸化体であるキノンジイミン (QDI) の反応点から、二段目の抑制剤放出が生ずる間の拡散距離と大きな相関があった為、感光層の膜物性のコントロールがポイントとなった。

2.2.3 光散乱の少ないハロゲン化銀粒子の選択

ハロゲン化銀は屈折率がバインダーであるゼラチンと大きく異なる為、光を散乱する性質がある。この光散乱現象は定性的にはMieの理論によって推定出来る。光散乱の粒子径依存性を見ると、可視光領域では0.3~0.6 μ mの範囲が最も大きな散乱を示す。

従来のISO100のカラーネガフィルムのハロゲン化銀粒子径はこの範囲の粒子径が使用されていたが、GX100はMSC粒子を使用し、極力この範囲の粒子径をさけて設計されている。

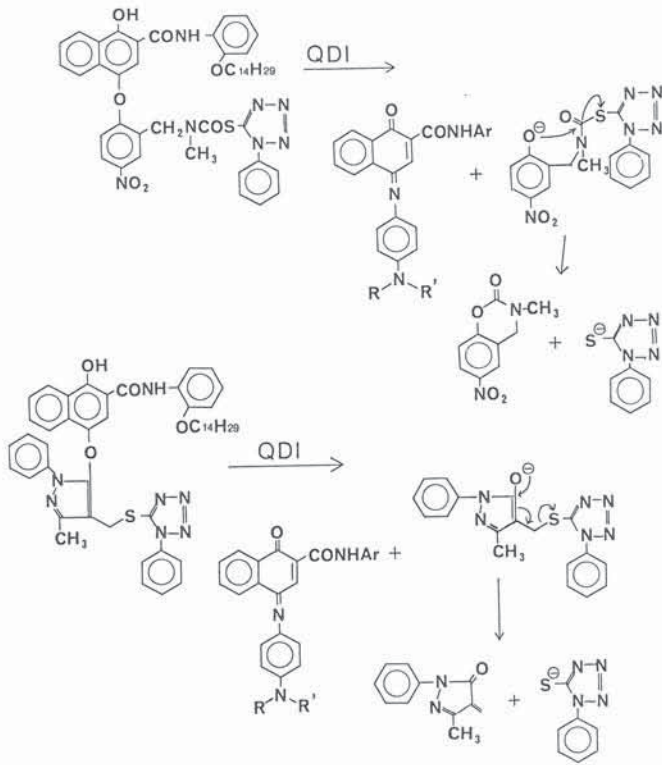


図15 タイミングDIRカップラーの例
Fig.15 Timing DIR couplers

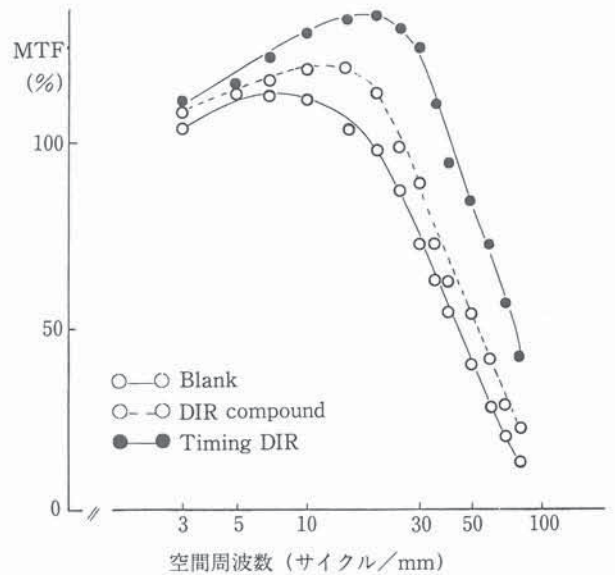


図16 DIRカップラーのシャープネスに及ぼす効果
Fig.16 Effect of DIR couplers on sharpness.

2.2.4 薄膜化を達成したカップラーの選択

周知のようにカラーネガフィルムは、20 μ m前後のドライ膜厚の中に10層以上の多層構成より成り立っている。鮮鋭性は下層になればなるほど劣化するが、その原因の一つは2.2.3で述べたハロゲン化銀粒子による光散乱が増加する為であり、もう一つの原因は、その層の上に設置された膜厚が厚くなるほど劣化する。

感光層の薄膜化と一口に言っても、従来からその努力は続けられてきており、余地は少ない。GX100はカップラーとその溶剤の容量に着目してカップラーの選択をした。

カップラーの役割は定められた条件下で、必要な濃度を持つ色素を与える事である為、体積（カップラーと溶剤）と発色濃度の関係を調べ、最小の体積で最大濃度を得るようにイエローカップラーを選択した。(図17)

主にこのカップラーの選択により約20%の薄膜化が達成出来た。

2.2.5 まとめ

GX100の鮮鋭性改良技術について紹介した。GX100は従来のカラーネガフィルムに比べれば約20%の鮮鋭性を達成したが、一般ユーザーは更に高いレベルを要求している。特にディスクシステムを考えると、現状の35mmの画質を得るためには10倍の情報容量が必要とされる為、まだまだ達成する課題は大きい。

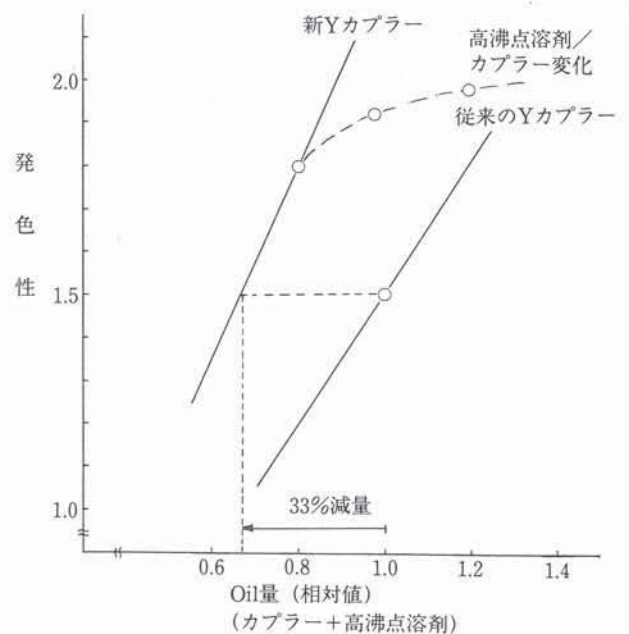


図17 イエローカップラーのOil量と発色性
Fig.17 Blue density vs. amount of oil (yellow coupler and HBS)

3

画像保存性に優れた カラーペーパーの開発

3.1 序

カラーペーパーに望まれる性能は、より美しく、より安く、より使いやすく、より安定にという事であろう。特に高画質のカラープリントの美しさをいつまでも残しておきたいという願望は最も強いものである。

1984年に開発されたコニカカラー（旧称 サクラカラーPCペーパータイプSR）はこの要望を満たすもので、愛称「100年プリント」として広く知られている。「画像が100年変化しない」条件は、暗所に自然な状態で保存された場合にかざられるが、従来のカラーペーパーの画像保存性を飛躍的に向上させた。同時に光による退色も改良されている。

カラープリントの暗退色性を求めるといっても、退色反応自体が極めてゆっくりと進行するものである為、推測手法に頼らざるを得ない。前述の「カラー画像100年」の保存性を推定する為に、広く用いられているアレニウス法を採用した。

カラープリントが発色現象反応の結果として、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各色素からなっている事は良く知られている。これらの色素は程度の差こそあれ、化学物質の宿命として分解反応を受ける。この分解反応の速度はアレニウスの式で書き表して、ほぼ間違いのない事が明らかになった。アレニウスの式は、

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

で表される。

ここにkは反応速度定数、Rは気体定数、Tは絶対温度であり、AとE_aは反応に固有の定数で各々頻度因子、及び見掛けの活性化エネルギーである。これから、

$$\log k = \log A - 2,303(E_a/R)(1/T)$$

となる。

多くの反応に於いて、反応速度定数kと、ある量xまで進むに要する時間t_xとの間には

$$k \propto 1/t_x$$

の関係が成立するから、上式は更に

$$\log t_x = C_0 + C_1(1/T)$$

と書き直す事が出来る。C₀、C₁は各々定数である。

カラープリントの暗退色のように通常の温度では緩慢にしか進まない反応で、その反応時間を求めるのにこの関係を使う事が出来る。即ち、比較的高い温度数点で反応を加速的に行なって反応時間を求め、低い温度に外挿

することによって常温での反応時間を推測する。

3.2 コニカカラーPCペーパータイプSR⁽¹⁵⁾の性能

カラープリントの強制劣化テストの結果を図18に示す。これは、シアン⁽¹⁵⁾の単色発色プリントについて初濃度1.0から退色していく様子を、種々の温度条件下(相対湿度60%一定)で測定して求めたものである。さらにアレニウスプロットをし、常温(24℃)で外挿して常温における退色カーブをもとめたのが図19である。比較の為に従来タイプのそれも同時に示す。カラープリントの寿命を決めていたのは、従来はシアン色素であったが、このカラーペーパーではシアンカップラーの改良により寿命が3~4倍と大幅に向上し、カラーバランスのズレが非常に小さくなった事が分かる。即ち退色率20%で約60年、30%で約120年の暗所保存性があると推定される。

一方、カラープリントの暗所保存性に関するモニターテストの結果から、退色率25~30%がほぼ許容される退色の範囲であるとの結果を得ている。

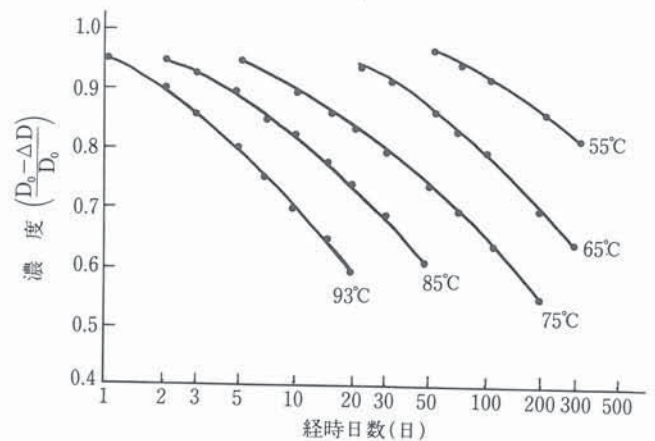


図18 カラープリントの強制劣化テスト(シアン)
Fig.18 Test results forced degradation of color prints (red density).

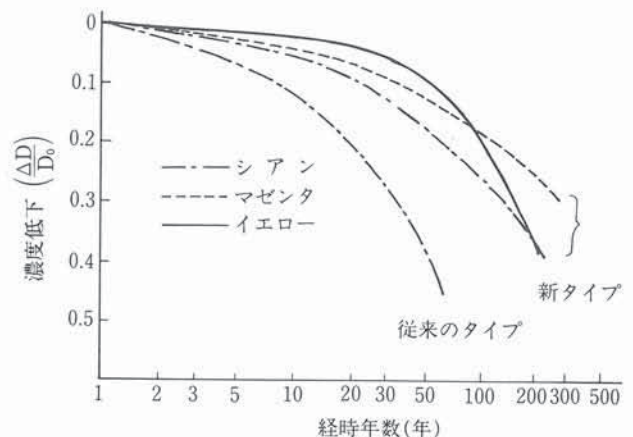


図19 カラープリントの暗所保存性(推定、24℃、60%RH)
Fig.19 Dark keeping property of color prints

以上の事から、このカラープリントは通常の状態では保存されれば、約100年間美しいプリントを保つものと期待されている。しかし保存温度を高くすると色素の退色は促進されるし、湿度(RH)が高くなっても同様に退色が促進される為、極端な温・湿度条件での保存は避ける事が望ましい。

このカラーペーパーの優れた暗所保存性は、主として新しいシアンカップラーによっている。

カラーペーパーのシアン色素像は、図20に示す反応により、無色のシアンカップラーから形成される。このシアン色素は従来のシアンカップラーでは、保存時に図21に示すような反応で退色していく。新しく採用した新型カップラー図22は、この反応が極めて起こりにくいタイプのものである。従来このタイプのカップラーは光に対する安定性が低い事、色相が不適当である事等の欠点を有していた為、これまではカラーペーパーに実用されるには至っていなかった。

コニカカラーPCペーパータイプSRでは、色相の問題については周到的なカップラーの分子設計と分散技術及び乳化剤技術により、耐光性の問題については、色素が特に紫

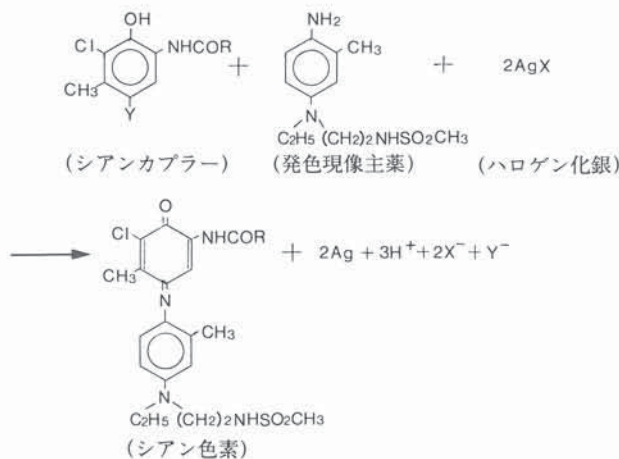


図20 シアン色素の形成反応
Fig.20 Cyan dye forming reaction.

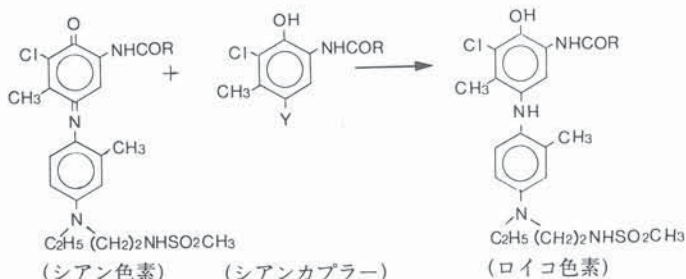


図21 シアン色素の暗退色反応
Fig.21 Chemical reaction of cyan dye dark fading.

外線に弱い点に注目した多層構成技術の採用とHP(ヒンダードフェルノール)化合物の採用により、いずれも克服することが出来た。この技術により、現在でも暗退色のみならず光退色も世界で最も優れたカラーペーパーの一つとなっている。

4

無水洗処理を達成した カラー現像処理

4.1 序

コニカが1984年に最初に開発した無水洗処理は、現在のミニラボ急増の発端となった。

これまで述べてきたように、ハロゲン化銀カラーネガポジシステムは、現存するシステムの中で最も手軽に、最も美しく、最も安価にビクトリアルカラープリントが得られるシステムである。しかしこのシステムは現像処理を要する為、カラープリントを得るアクセスタイムが長い事や、水を必要とする等の欠点を抱えている。

理想的には自家処理が可能になる事がアクセスタイムの短縮には望ましいが、現像処理場所の分散化が現状を改良する第一歩となるであろう。アクセスタイムの短縮のみならず、集配コストの上昇からもミニラボが急増した事は当然の結果であった。

ミニラボが急伸した事と無水洗処理の関係について触れておく。無水洗処理は現像処理に従事する人に水を感じさせない、簡易なシステムを旨として到達した技術であった。従来の自動現像機が水洗水の為に給排水管、ボイラーや廃液処理設備を必要とし、工業生産設備的イメージで設置場所に大きな制限があったが、無水洗処理ではこれらの周辺設備が不要で、移動出来るほど手軽になり、コピーマシンのような感覚で取り扱えるようになった。これがミニラボ急増のきっかけとなったと思われる。

無水洗処理は機器のコンパクト化とは別に、水資源の節約が出来るのも大きな特徴である。今まで日本では無限と言われた水も有限の時代となり、節水型社会の形成が必要になりつつあると言われている。大量に水を使う事が許されていた写真の処理も、いずれ制限されるとき

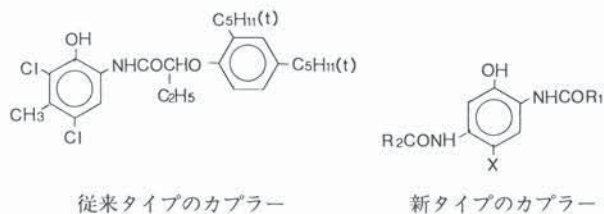


図22 シアンカップラーの構造
Fig.22 Structure of cyan couplers.

が来ると考えなければならない。表2に示したように、ここ数年を見ても国内の何処かでは、必ずと言って良いほどの頻度で異常渇水による給水制限が行われている。飲料水や洗濯水にもこと欠くような給水制限の中で、自動現像機に用いる水洗水を確保することはかなり難しいであろう。一方、図23に上水道の給水原価を示したが、水資源の開発費も上昇の一途をたどっており、世界的に見ても水は極めて貴重な資源となっている。例えばその殆どを輸入か海水の淡水化に頼っている国もあり、オーストラリアの中央部のように、千メートル以上も地下を掘らないと水が得られない所もある。今までこういった地域では写真処理そのものが相当制限されてきた事と思われるが、このような国では勿論、一般の地域でも無水洗処理は想像以上に有望な技術になると考えられる。

以上のように無水洗処理という概念は多くのメリットを有するが、予想される最も大きな問題点は画像保存性であった。カラー画像耐久性は、多量の水で洗う事によって維持されてきたという常識があったし、又それが真実であった。この問題点を解決する為の道程について紹介したい。

4.2 無水洗処理の技術内容

4.2.1 序

一般にカラー写真の保存中の退色の原因としては、

- 1) 生物的退色
- 2) 色素の化学的退色

3) 物理的な画像破壊

が挙げられる。

1) は、カビや細菌による画像退色である。通常カラー画像の安定性を考える時には、まず色素の化学的退色を問題としがちであるが、一般にカラー画像の色素が1~2年で目に見えて退色することはなく、短期間で色素画像が退色するケースは、このカビによる場合が多い。

2) は、色素画像自身の光退色や暗退色であるが、外的要因が加わらない理想条件では退色は非常に遅いものである。退色速度が早まる場合としては、光や熱、湿度などの物理的条件の変化及び膜中に残存する処理薬品等による化学変化が考えられる。

3) は、スリキズ、ヒビワレ、クツキ等である。

これらは処理によるゼラチンの特性の変化及び残留薬品による膜面のベタツキ等が原因となる。従来は徹底的に水洗することにより、これらの画像破壊から色素を守ってきた。無水洗処理ではスーパースタビライザーという画像安定化液で処理することにより、画像退色から色素を守っている。以下、無水洗処理の画像安定化技術について述べていく。

4.2.2 無水洗処理に於けるカラー画像安定化技術⁽¹⁶⁾

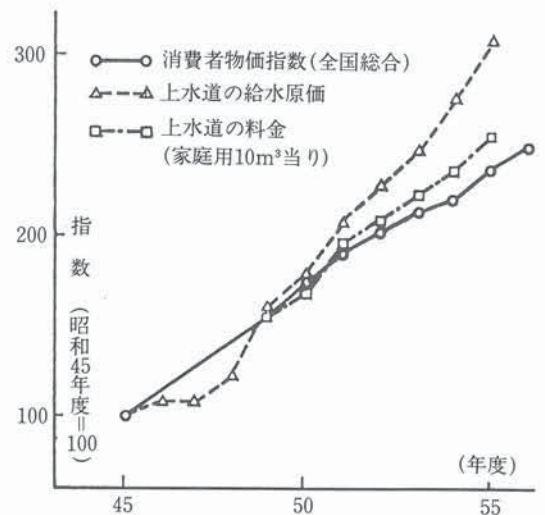
従来からカラーペーパーの現像処理の水洗工程の効果は、定着液に含まれる残留ハイポを除去し、カラー画像を安定化すると信じられていた。

我々は定着剤としてのチオ硫酸イオンの対イオンを変

表2 既往の著名な都市渇水
Table 2 Major water shortages in various cities

年次	都市名	給水制限期間	節水率×日数累計 (%・day)	備考
昭和39年	東京都	84日間	2,700	最大節水率50% 東京オリンピック渇水 最大節水率88%
42	長崎市	72日間	5,000	
"	北九州市	130日間	1,450	
"	筑紫野市	22日間	1,450	福岡県
48	松江市	135日間	3,930	最大節水率40%
"	高松市	58日間	2,390	最大節水率60%
"	大竹市	40日間	1,600	広島県
"	福山市	49日間	2,460	最大節水率78% 工水節水、上水へ転用
"	淀川	97日間	1,100	
"	小瀬川	49日間	1,600	工水最大節水率40%
"	広島	52日間	1,334	工水最大節水率40%
52	淀川	134日間	1,500	
"	沖縄	167日間	2,401	隔日給水
"	小瀬川	115日間	4,820	工水最大節水率50%
53	福岡市	287日間	8,160	最大節水率48%
"	北九州市	171日間	2,090	最大節水率20%
"	淀川	159日間	1,800	上水 16市84町2村 工水 3工水
"	小瀬川	62日間	2,330	工水最大節水率55%
56	沖縄	326日間	6,210	隔日給水 202日

(資料) 建設省調による。



(資料) 総理府「消費者物価指数年報」および厚生省「水道統計」による。

図23 消費者物価指数と上水道給水原価
上水道料金家庭用の推移

Fig.23 Transitions of consumer price index,
cost of supplying water, and consumer
water rates.

化させ、水洗工程を短縮していく実験を行なった。その結果、Na⁺やK⁺では画像保存性は劣化していくが、NH₄⁺では逆に充分水洗した試料よりも画像保存性が向上していく事を見出した。NH₄⁺存在下で水洗工程を短縮する際の問題点は、イエローステインの増加であった。(図24)

カラーペーパーの発色色素はpH 4～5の弱酸性で安定である事が知られていた。水洗処理では、乳剤膜面pHは中性から弱アルカリ性領域に変化するが、むしろNH₄⁺が感光層に存在する場合は、膜面pHは最適値pH 4～5に保たれている事が分かった。恐らく下記の反応によって、徐々に水素イオンを放出する効果を有していると考えられる。



水洗工程短縮によるイエローステインの上昇の原因は、解析により、漂白剤として使用されているEDTA-Feがカラーペーパーに残存し、未反応のマゼンタカップラーを酸化分解して、黄色ステインを生成していることが分かった。更に酸素を遮断する事により、黄色ステインは急激に減少する為、第一鉄錯塩が再酸化され、触媒になっていると推察された。(図25) 又、EDTA-Fe錯塩はそれ自身が赤褐色をしている事も、ステイン増加の要因であろう。

水洗による除去に代わる方法としては、EDTA-Fe塩を不活性な別のFe錯体にする事が最も良い解決手段と思わ

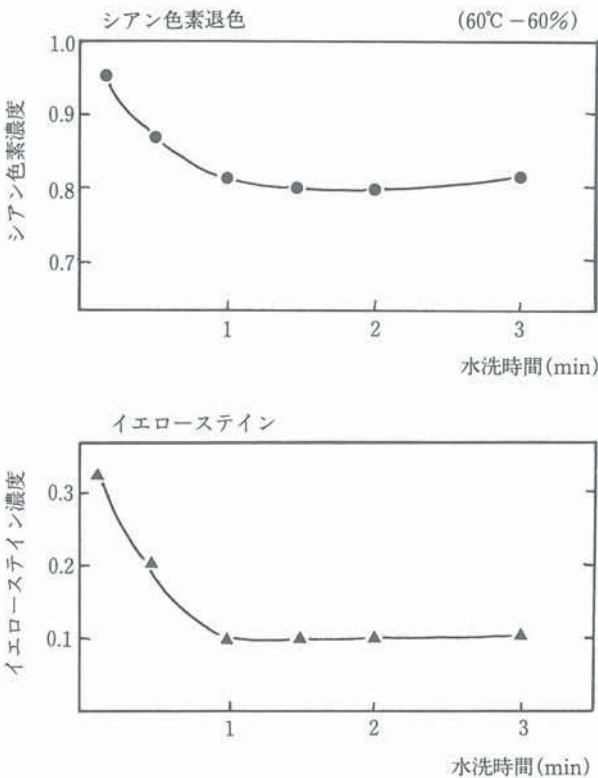
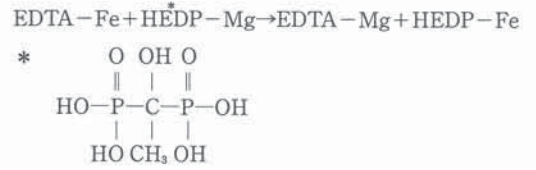


図24 水洗時間と画像耐久性の関係(カラーペーパー処理)
Fig.24 Red density of cyan dye and blue density of yellow stain vs. washing time.

れるが、EDTA-Feのキレート安定度定数は10²⁵以上もある為、1～2分以内の短時間処理で配位子交換を行なわせるのは難しかった。しかしながら、第二金属、例えばMg⁺⁺を存在させる事により、下式のような配位子交換が完全に進行する事を発見した。



EDTA-Feは不活性な化合物であり、上式の右辺の化合物はいずれも無色の化合物である為、イエローステインの発生を防止する事が出来た。(図26)

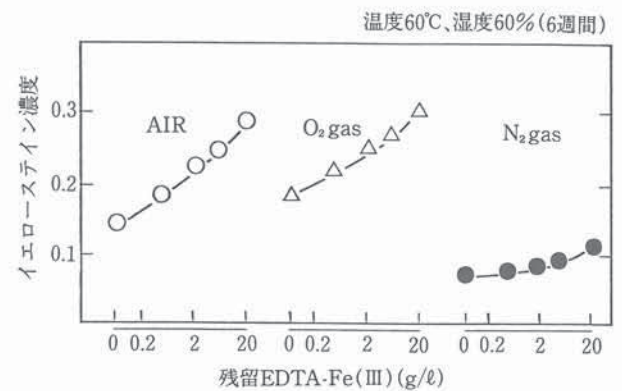


図25 残留EDTA-Fe塩によるイエローステインに及ぼす酸素の効果
Fig.25 Effects of oxygen on yellow stain density induced by residual EDTA-Fe salt.

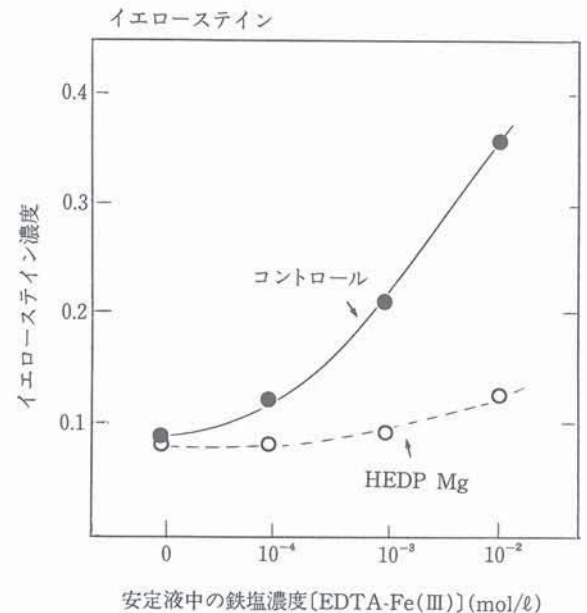


図26 金属イオン効果によるイエローステインの防止効果
Fig.26 Effect of HEDP-Mg in preventing yellow stain.

以上のような知見から、

1. 漂白定着液の定着剤として、チオ硫酸アンモニウムを用いること。

2. 最終処理液としてアンモニウム塩、HEDP-Mg及び少量の安全な防カビ剤の添加（後述）水溶液を用いて、少量の補充（水洗水量の約1/100）を行なっていくこと。によって無水洗処理が達成された。

我々は2.の処理液をスーパースタビライザーと名付けた。

4.2.3 無水洗処理の画像安定性

カラー画像の保存安定性は弱酸性で高められる為、従来の水洗直前の最終処理液は有機酸を用いていた。この有機酸は良好なカビの栄養となる為、カラープリントがカビで破壊される事故が起こり易かった。

スーパースタビライザーは防カビ剤の殺菌効果の強い弱アルカリ性とし、カビの栄養を含まない構成にした。この結果、**図27**のように無菌状態を長期維持する事が出来た。

又、**図28**、**29**にあるように水洗されたカラープリントに比べ発色色素の保存性も、イエローステインも共に優

れている事がカラーペーパーの項で述べたアレニウスプロットにより予測出来た。

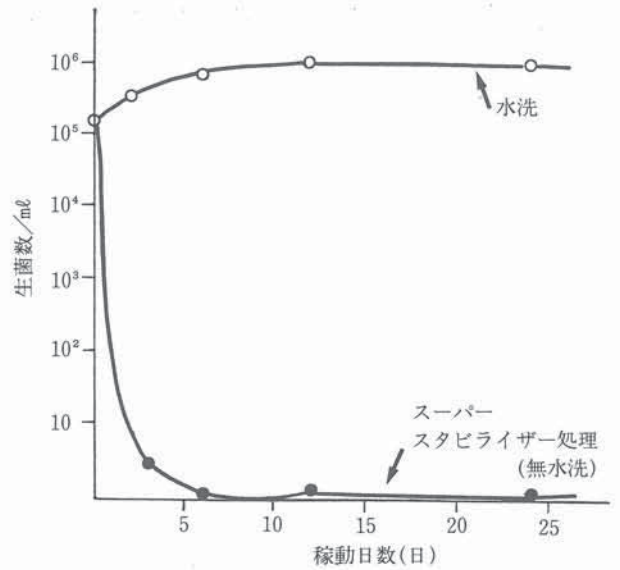


図27 無水洗安定液の防カビ性
Fig.27 Anti-mold effect of washless stabilizer.

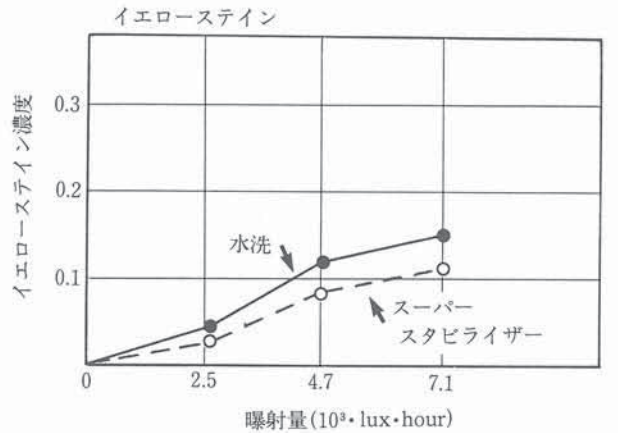
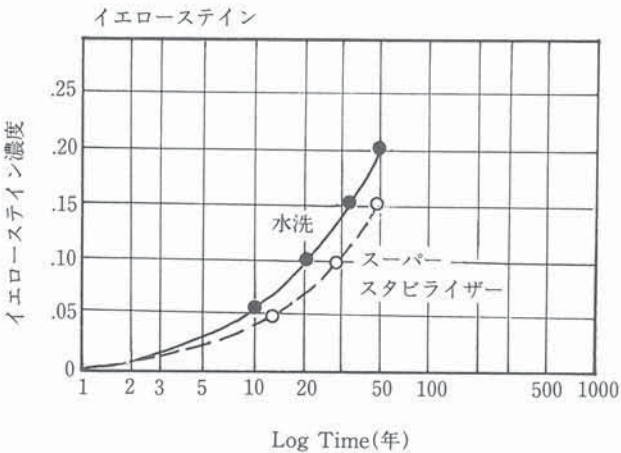
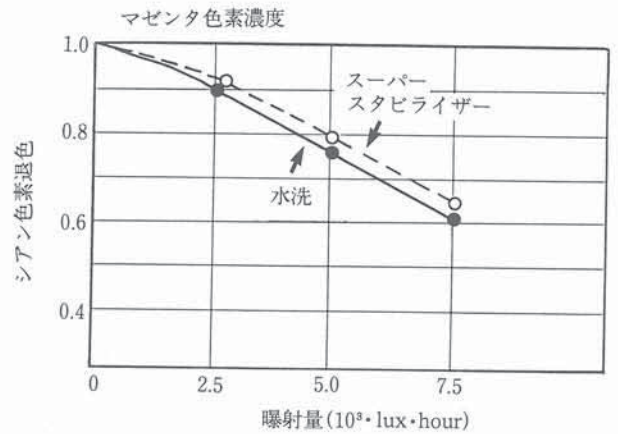
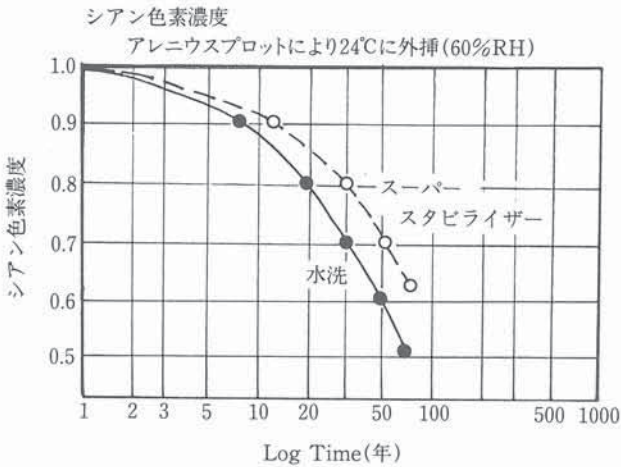


図28 アルバム保存性の室温保存長期予想
Fig.28 Long-term predictions of color print dark keeping.

図29 明所保存性(光退色性)
Fig.29 Light fading properties.

4.3 まとめ

これまで述べてきたように無水洗処理技術は、カラー画像保存性を犠牲にせず、処理システムの大きな変革をもたらしている。

しかしカラー処理という観点から見れば、アクセスタイムの大幅な短縮はされても、店頭でその場で手渡しが可能になるまでには至っていない。次は現像処理そのものの工程の短縮が、最も大きな課題になっていくであろう。

5

終わりに

以上、コニカが世界に先駆けて開発したカラーネガポジシステムに於ける、ここ数年の重要な新製品、新技術について概説した。

文中に再三記載したように、ここで報告した内容は進歩、改良されていく過程の一里塚にすぎない。

今後もより美しく、より簡単に、より安定に、より早く、より安くというユーザーニーズを充たすように開発を進めていくつもりである。更にエレクトロニックイメージングの進歩が我々の開発動向に大きな影響を与えるであろう。

アナログ系であったカラーネガポジシステムが画像のデジタル化にどう対応していくかは、特に大きな課題であると思われる。開発スピードは従来よりも更に上げていくつもりである。

●参考文献

1. 月見里礼次郎 他 : 化学と工業 38 422 (1985)
2. 大石恭史 : 日写誌 49 26 (1986)
3. W.T.Hanson Jr. : PSE 21 293 (1977)
4. J.L.Thomas : Tokyo Symposium on advances in photography Reprint p215 (1980)
5. Shinsuke Bando, : J.Imagi.Sci.29 193 (1985)
et al.
6. T.Harada, et al. : PSE 26 137 (1982)
7. 中山知是 他 : 日本写真学会春季大会講演 (1987)
8. J.S.Wey, et al. : PSE 20 1 (1976)
9. 松坂昌司 他 : ICPS Reprint p107 (1978)
10. 松坂昌司 他 : 日本写真学会春季大会講演 (1985)
11. 山中高光 他 : 日本写真学会秋季大会講演 (1987)
12. 村上敬之助 : テレビジョン学会誌 39 760 (1985)
13. Charles R.Barr, : US 3,227,554 (1966)
et al.
藤原光人 他 : 特公昭 51-16141 (1976)
14. P.T.S.Lau : US 4,248,962 (1981)
植村盛人 他 : 特開昭 57-154234 (1982)
15. 坂本謙郎 : 化学と工業 37 483 (1984)
16. 樽松雅行 他 : 日本写真学会秋季大会講演 (1982)